

## 7 Zusammenfassung

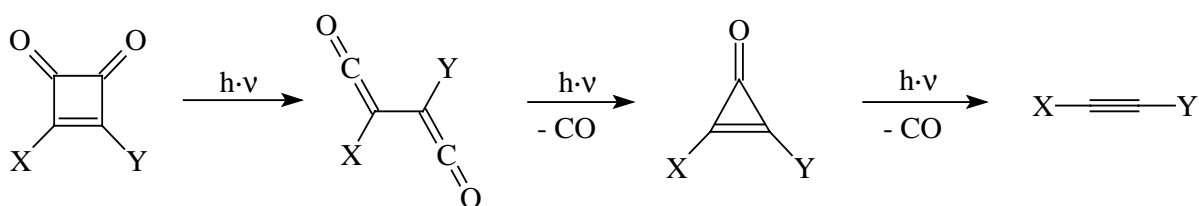
Das Ziel dieser Arbeit war es, das Photolyseverhalten verschiedener Quadratsäure-Derivate im Hinblick auf ihre Eignung als Vorläufer für die Erzeugung Donor-substituierter Acetylene zu untersuchen. Bisher sind nur drei derartige Systeme mit Hilfe der Matrix-Isolationstechnik untersucht worden: Semiquadratsäure (**1**) von HOCHSTRASSER und WIRZ<sup>[2]</sup> 1989, Quadratsäure (**5**) von MAIER und ROHR<sup>[3]</sup> 1996 und im selben Jahr Quadratsäuredichlorid (**13**) von MINCU et al.<sup>[5]</sup>.

Alle drei Systeme haben die Gemeinsamkeit, daß sich bei ihnen über zwei Zwischenstufen - das jeweilige Bisketen und das entsprechende Cyclopropenon-Derivat – unter zweifacher Kohlenmonoxid-Abspaltung das entsprechende Acetylen bildet. Zusätzlich gibt es noch Neben- und Weiterreaktionen, die durch die Art der Substituenten am Cyclobutendion-Ring bestimmt werden.

Obwohl durch diese bereits beschriebenen Photoreaktionen ein Muster zu erkennen war, gestaltete sich die Analyse der Spektren sehr schwierig. Schon bei der Untersuchung der Photochemie von Quadratsäure (**5**) deutete sich ein prinzipielles Problem an, nämlich die Bildung von Komplexen der Photolyse-Produkte mit Kohlenmonoxid.

Die Komplexbildung der Fragmente führt zu deutlich anderen Spektren, was sich besonders im Bereich zwischen 2200 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  beobachten läßt. Dort werden sehr viel mehr Banden beobachtet, als mit den nicht-komplexierten Verbindungen erklärt werden können.

Trotzdem ist es gelungen, das Reaktionsschema, das die bisher untersuchten Systeme nahe gelegt haben, in der vorliegenden Arbeit zu bestätigen: Cyclobutendione reagieren unter Photolyse zunächst zu den Bisketenen, von denen - je nach Substituenten – ein oder zwei Konformere existieren. Durch zweifache Kohlenmonoxid-Abspaltung bildet sich über das entsprechende Cyclopropenon das gewünschte Acetylen.



X	Y	Cyclobutendion-System
H	H	Cyclobutendion ( <b>19</b> ) (Kap. 2)
H	OH	Semiquadratsäure ( <b>1</b> ) <sup>[2]</sup>
H	NH <sub>2</sub>	Semiquadratsäureamid ( <b>48</b> ) (Kap. 4)
H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid ( <b>57</b> ) (Kap. 6)
OH	OH	Quadratsäure ( <b>5</b> ) <sup>[3]</sup>
Cl	Cl	Quadratsäuredichlorid ( <b>13</b> ) <sup>[5]</sup>
OH	Cl	Quadratsäuremonochlorid ( <b>26</b> ) (Kap. 3)
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Methyl-Semiquadratsäureamid ( <b>53</b> ) (Kap. 5)

## 8 Berechnete Geometrien und Schwingungsspektren

Dieses Kapitel enthält ergänzende Daten wie Strukturen und Schwingungsfrequenzen von Molekülen, die in den vorherigen Kapiteln erwähnt wurden, auf deren Abbildung jedoch im Interesse einer besseren Lesbarkeit verzichtet wurde.

Die  $C_2H_3N$ -Hyperfläche wurde insgesamt auf drei verschiedenen Niveaus berechnet. Die Daten, die in den nachstehenden Tabellen und Formelabbildungen genannt werden, sind alle aus QCISD/6-31++G\*\*<sup>\*</sup>-Berechnungen. Sie bilden die Grundlage für die Abbildung der Hyperfläche in Kapitel 4.

### 8.1 Acetonitril (32)

Tab.18. Berechnetes IR-Spektrum von Acetonitril (32) (QCISD/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
C-H <sub>as-str</sub>	e	3165 (23)
C-H <sub>as-str</sub>	e	3165 (23)
C-H <sub>s-str</sub>	a1	3082 (51)
C≡N <sub>str</sub>	a1	2334 (21)
C-H <sub>def</sub>	e	1502 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	e	1502 (100)
C-H <sub>def</sub>	a1	1434 (7)
C-H <sub>def</sub>	e	1075 (5)
C-H <sub>def</sub>	e	1075 (5)
C-C <sub>str</sub>	a1	928 (28)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	362 (3)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	362 (3)

[a] Absolute Intensität: 10 km/mol

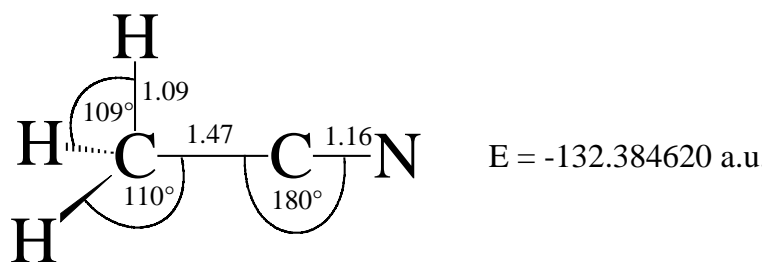
**32**

Abb.27. Berechnete Geometrie von Acetonitril (**32**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe  $C_{3v}$ .

8.2 Methyisonitril (**33**)

Tab.19. Berechnetes IR-Spektrum von Methyisonitril (**33**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-H <sub>as-str</sub>	e	3168 (5)
C-H <sub>as-str</sub>	e	3168 (5)
C-H <sub>s-str</sub>	a1	3082 (14)
C≡N <sub>str</sub>	a1	2219 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	e	1519 (6)
C-H <sub>def</sub>	e	1519 (6)
C-H <sub>def</sub>	a1	1480 (5)
C-H <sub>def</sub>	e	1166 (1)
C-H <sub>def</sub>	e	1166 (1)
C-N <sub>str</sub>	a1	968 (1)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	267 (1)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	267 (1)

[a] Absolute Intensität: 154 km/mol

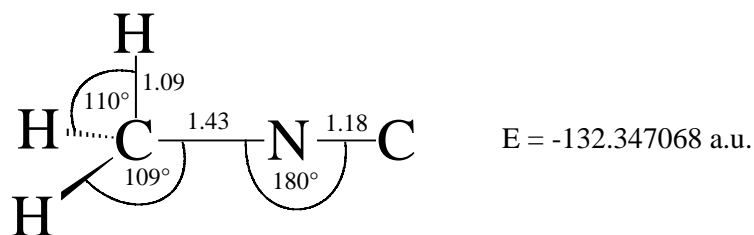
**33**

Abb.28. Berechnete Geometrie von Methylisonitril (**33**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe  $C_{3v}$ .

8.3 Ketenimin (**34**)

Tab.20: Berechnetes IR-Spektrum von Ketenimin (**34**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>str</sub>	a'	3515 (4)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3291 (0)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3193 (2)
C=C <sub>str</sub>	a'	2098 (100) <sup>[a]</sup>
N=C=C <sub>str</sub>	a'	1459 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	1146 (8)
C-H <sub>def</sub>	a'	1059 (51)
C-H <sub>def</sub>	a''	1012(0)
C-H <sub>def</sub>	a''	919 (15)
C-N <sub>str</sub>	a'	696 (27)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	445 (5)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	408 (1)

[a] Absolute Intensität: 348 km/mol

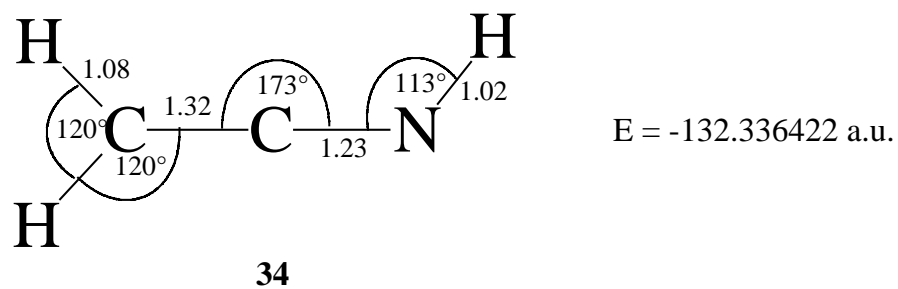
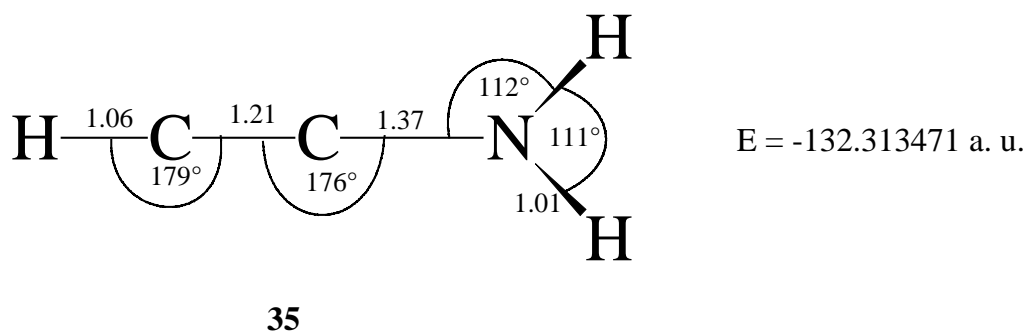


Abb.29. Berechnete Geometrie von Ketenimin (**34**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.4 Aminoacetylen (**35**)Tab.21: Berechnetes IR-Spektrum von Aminoacetylen (**35**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>as-str</sub>	a''	3670 (15)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	3578 (6)
C-H <sub>str</sub>	a'	3501 (38)
C $\equiv$ C <sub>str</sub>	a'	2226 (44)
N-H <sub>def</sub>	a'	1661 (15)
N-H <sub>def</sub>	a''	1229 (0)
C-N <sub>str</sub>	a'	1062 (6)
N-H <sub>def</sub>	a'	731(100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a''	670 (21)
C-N <sub>str</sub>	a'	515 (49)
H-C $\equiv$ C <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	350 (4)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	319 (2)

[a] Absolute Intensität: 206 km/mol

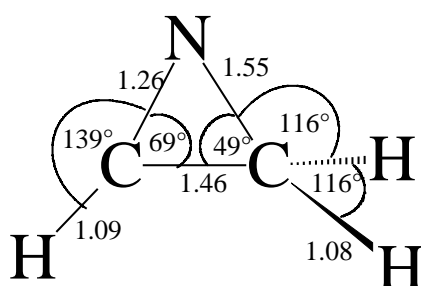
Abb.30. Berechnete Geometrie von Ketenimin (**35**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 8.5 2-H Aziren (36)

Tab.22. Berechnetes IR-Spektrum von 2-H-Aziren (36) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a''	3261 (0)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	3223 (44)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3131 (42)
C=N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1730 (24)
C-H <sub>def</sub>	a'	1536 (0)
C-C <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1290 (19)
C-H <sub>def</sub>	a''	1131 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1061 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1021 (100) <sup>[a]</sup>
C-N <sub>str</sub>	a''	999 (1)
C-H <sub>def</sub>	a''	794 (38)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	731 (28)

[a] Absolute Intensität: 47 km/mol



E = -132.305681 a. u.

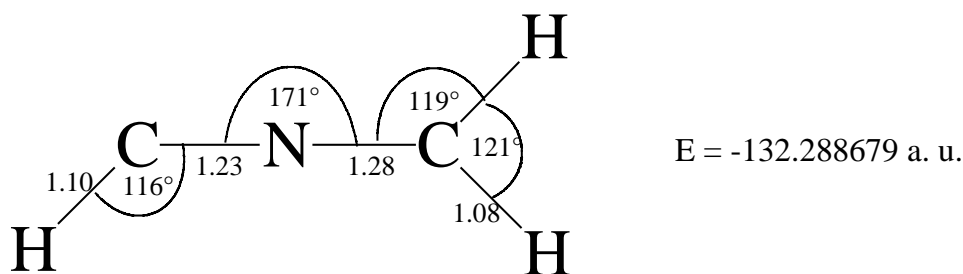
**36**Abb.31. Berechnete Geometrie von Nitrilylid (37); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.



8.6 Nitrilylid (**37**)Tab.23. Berechnetes IR-Spektrum von Nitrilylid (**37**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3283 (1)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3169 (1)
C-H <sub>str</sub>	a'	3092 (5)
C=N <sub>str</sub>	a'	1959 (55)
C-H <sub>def</sub>	a'	1519 (0)
C=N=C <sub>str</sub>	a'	1212 (3)
C-H <sub>def</sub>	a''	1158 (2)
C-H <sub>def</sub>	a''	960 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	930 (100) <sup>[a]</sup>
C-N <sub>str</sub>	a'	715 (21)
C=N=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	458 (7)
C=N=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	333 (1)

[a] Absolute Intensität: 398 km/mol

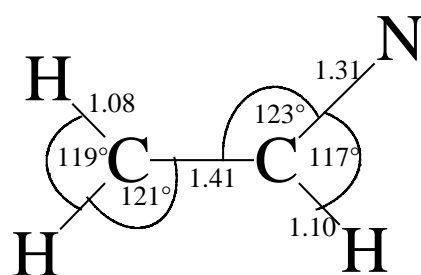
**37**Abb.32. Berechnete Geometrie von Nitrilylid (**37**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 8.7 Vinylnitren(38)

Tab.24. Berechnetes IR-Spektrum von Vinylnitren (38) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-H <sub>as-str</sub>	a'	3288 (5)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3177 (5)
C-H <sub>str</sub>	a'	3087 (17)
C-H <sub>def</sub>	a'	1499 (9)
C-H <sub>def</sub>	a'	1380 (27)
C-H <sub>def</sub>	a'	1224 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1144 (11)
C-H <sub>def</sub>	a'	987 (3)
C-H <sub>def</sub>	a''	868 (44)
C-N <sub>str</sub>	a''	718 (21) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a''	525 (0)
C-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	446 (32)

[a] Absolute Intensität: 46 km/mol



E = -132.283630 a. u.

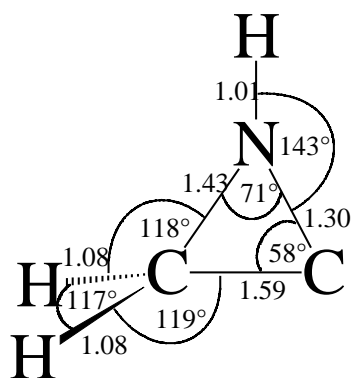
38

Abb.33. Berechnete Geometrie von Vinylnitren (38); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.8 Aziridinylden (**39**)Tab.25. Berechnetes IR-Spektrum von Aziridinylden (**39**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>str</sub>	a'	3632 (81)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3230 (28)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3131 (20)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1610 (50)
C-H <sub>def</sub>	a'	1505 (19)
N-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a'	1244 (16)
C-H <sub>def</sub>	a''	1162 (1)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1060 (64)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	991 (2)
C-H <sub>str</sub>	a''	973 (16)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	734 (18)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	439 (100) <sup>[a]</sup>

[a] Absolute Intensität: 83 km/mol



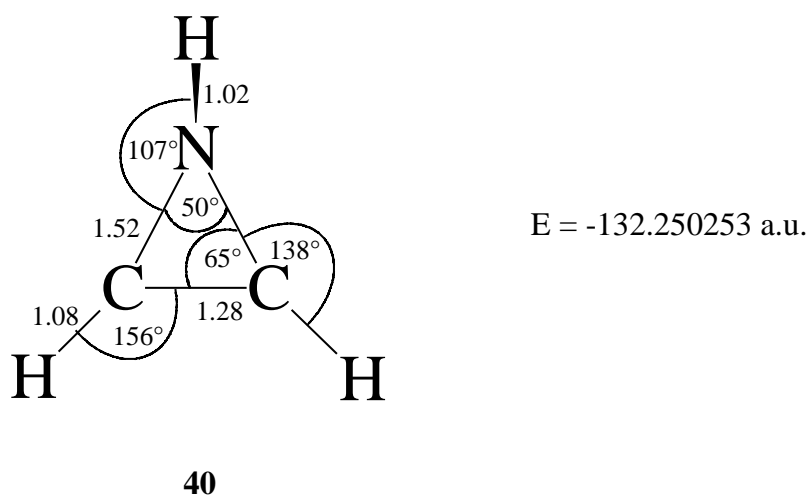
E = -132.260491a. u.

**39**Abb.34: Berechnete Geometrie von Aziridinylden (**39**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.9 1-H-Aziren (**40**)Tab.26. Berechnetes IR-Spektrum von 1-H-Aziren (**40**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>str</sub> + C-H <sub>s-str</sub>	a'	3381 (19)
N-H <sub>str</sub> + C-H <sub>s-str</sub>	a'	3379 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3319 (17)
C=C <sub>str</sub>	a'	1753 (11)
N-H <sub>def</sub>	a'	1358 (12)
N-H <sub>def</sub>	a''	1160 (47)
C-H <sub>def</sub>	a'	1092 (6)
C-H <sub>def</sub>	a''	989 (15)
C-H <sub>def</sub>	a'	907 (28)
C-H <sub>def</sub>	a''	743 (8)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	586 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	439 (100) <sup>[a]</sup>

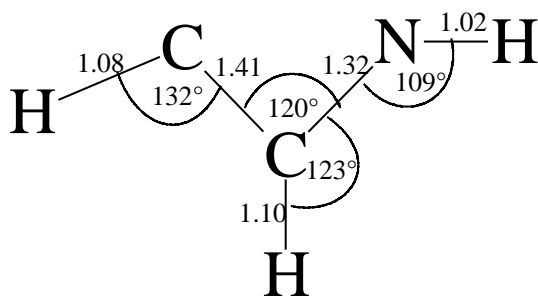
[a] Absolute Intensität: 89 km/mol

Abb.35. Berechnete Geometrie von 1-H Aziren (**40**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.10 Iminocarben (**41**)Tab.27. Berechnetes IR-Spektrum von Iminocarben (**41**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>str</sub>	a'	3481 (1)
C-H <sub>str</sub>	a'	3249 (2)
C-H <sub>-str</sub>	a'	3108 (32)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1479 (8)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	1355 (25)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1250 (12)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1106 (38)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	1044 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	934 (3)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	711 (48)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	556 (100) <sup>[a]</sup>
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	447 (36)

[a] Absolute Intensität: 81 km/mol



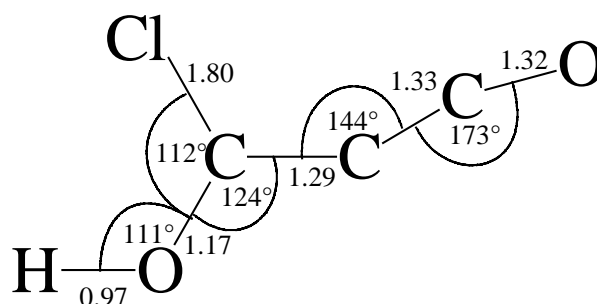
E = -132.246382 a. u.

**41**Abb.36. Berechnete Geometrie von Iminocarben (**41**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.11 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**)Tab.28. Berechnetes IR-Spektrum von 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**) (B3LYP/6-31G\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
O-H <sub>str</sub>	a'	3711 (7)
C=C=O <sub>str</sub>	a'	2272 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>str</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	1843 (19)
O-H <sub>def</sub>	a'	1364 (3)
O-H <sub>def</sub>	a'	1282 (34)
C-H <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	941 (10)
C=C=O <sub>def</sub>	a''	610 (2)
C-O-H <sub>def</sub>	a''	586 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	583 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	536 (4)
O-H <sub>def</sub>	a''	436 (7)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	432 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	388 (2)
C=C <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a''	140 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	71 (0)

[a] Absolute Intensität: 1639 km/mol

Abb.37. Berechnete Geometrie von 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**); B3LYP/6-31G\* Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.