

# Strukturen und Konformationseigenschaften einiger fluorierter Verbindungen

## Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

**Frank Trautner**

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.04

Dekan:  
1. Berichterstatter Prof. Dr. Probst  
2. Berichterstatter Prof. Dr. Oberhammer  
Prof. Dr. D. Christen

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Oberhammer, danke ich sehr herzlich für die umfangreiche Aufgabenstellung, die hilfreichen Anregungen, die stete Unterstützung und das Interesse, sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Allen Kollegen und Kolleginnen danke ich sehr herzlich für das gute Arbeitsklima und ihre Unterstützung.

Herrn Sieber danke ich im besonderen für seine stete Hilfsbereitschaft und die vielen arbeitsbezogenen Tipps.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Christen, der mir in den angrenzenden Gebieten der Spektroskopie mit wertvollen Hilfestellungen und Literatur zur Seite stand.

Zuletzt danke ich Herrn PD Dr. H.-G. Mack, der auf die verschiedensten Fragestellungen mit größter Kompetenz einging und mir den praktischen Zugang zu vielen rechnerbasierten Problemen ermöglichte.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	2
2.1 Theorie der Elektronenbeugung	2
2.2 Die Theorie der Intensitätsverteilung bei der Elektronenstreuung	2
2.2.1 Streuung am starren Molekül	3
2.2.2 Streuung am schwingenden Molekül	7
2.3 Zur Strukturanalyse	9
2.3.1 Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion	11
2.3.2 Die Radialverteilungsfunktion	12
2.4 Molecular Mechanics	13
2.5 Quantenmechanik	16
2.5.1 Born Oppenheimer Näherung	17
2.5.2 Hartree Fock Näherung	17
2.5.3 LCAO Näherung	18
2.5.4 Rothaan Hall Gleichungen	18
2.6 Korrelierte Modelle	19
2.6.1 Möller Plesset Modelle	20
2.6.2 Dichtefunktionalmodelle	21
2.7 Verwendete Rechenprogramme	23
3.1 OC(NS(O)F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25
3.1.1 Einleitung	25
3.1.2 Quantenchemische Berechnungen	25
3.1.3 Elektronenbeugung	27
3.1.4 Diskussion	30
3.2 FC(O)NSFCF <sub>3</sub>	32
3.2.1 Einleitung	32
3.2.2 Quantenchemische Berechnungen	32
3.2.3 Elektronenbeugung	33
3.2.4 Diskussion	39
3.3 CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	42
3.3.1 Einleitung	42
3.3.2 Quantenchemische Berechnungen	43
3.3.3 Elektronenbeugung	45
3.3.4 Diskussion	47
3.4 CHF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F, CHF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl	54
3.4.1 Einleitung	54
3.4.2 Quantenchemische Berechnungen	55
3.4.3 Elektronenbeugung	55

CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F	55
CHF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F	56
CHF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl	58
3.4.4 Diskussion	63
3.5 CF <sub>3</sub> NSF <sub>2</sub>	65
3.5.1 Einleitung	65
3.5.2 Quantenchemische Berechnungen	65
3.5.3 Elektronenbeugung	66
3.5.4 Diskussion	70
3.6 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=CH <sub>2</sub> , (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCF=CF <sub>2</sub>	71
3.6.1 Einleitung	71
3.6.2 Quantenchemische Berechnungen	73
3.6.3 Elektronenbeugung	73
3.6.4 Diskussion	81
3.7 ((CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN) <sub>3</sub>	85
3.7.1 Einleitung	85
3.7.2 Quantenchemische Berechnungen	85
3.7.3 Elektronenbeugung	86
3.7.4 Diskussion	89
3.8 (CF <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CO	91
3.8.1 Einleitung	91
3.8.2 Quantenchemische Berechnungen	91
3.8.3 Elektronenbeugung	92
3.8.4 IR Matrix Spektren	95
3.8.5 Diskussion	96
3.9 FC(O)OOCF <sub>3</sub>	98
3.9.1 Einleitung	98
3.9.2 Quantenchemische Berechnungen	99
3.9.3 Elektronenbeugung	99
3.9.4 Diskussion	101
4. Zusammenfassung	105
5. Literatur	109

## ***1 Einleitung***

Die Analyse der chemischen Struktur ist fester Bestandteil der Charakterisierung von chemischen Verbindungen. Dies geschieht oft durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen. Festkörperstrukturen werden nachhaltig durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen und Kräfte beeinflusst. Deshalb sind Gasphasenstrukturen derselben Substanzen von so großem Interesse, da diese nur durch elektrostatische Wechselwirkungen beeinflusst werden. Gerade durch die Wahl der Substituenten und Gruppen kann man ein Wechselspiel intramolekularer Kräfte genau in die Richtung eines gewünschten Effektes beeinflussen und die Wirkung eines gewünschten Effektes genau abschätzen. So bilden Gasphasenstrukturen eine wichtige Grundlage für die Entwicklung und Verfeinerung von Modellen der chemischen Bindung (z. B. das VSEPR-Modell). Nur durch die Kenntnis von Gasphasenstrukturen ist es überhaupt möglich zu beurteilen, wie gut die Ergebnisse von ab initio Rechnungen, Dichtefunktionalrechnungen, semiempirischen Methoden usw. sind. Durch den Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen ist es teilweise möglich, die Rechenmethoden weiterzuentwickeln. Der überwiegende Teil von Gasphasenstrukturen wurde aus Elektronenbeugungsintensitäten ermittelt. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Struktur in der Gasphase ist die Messung von Rotationskonstanten, die mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie oder der hochauflösenden Infrarotspektroskopie zugänglich sind. Wie jede Methode hat die Elektronenbeugung an Gasen ihre Beschränkung. In vielen Fällen können ähnliche Bindungsabstände oder ähnliche Bindungswinkel nicht aufgelöst werden. Deshalb wurde, sobald Elektronenbeugungsintensitäten und Rotationskonstanten vorlagen, eine gemeinsame Auswertung dieser experimentellen Daten genutzt. Auch wurde die Elektronenbeugung mit ab initio Rechnungen kombiniert. Für geometrische Parameter die im Experiment nicht zuverlässig bestimmbar waren, wurden theoretische Resultate als Beschränkung beider Strukturanalysen eingesetzt.

*N,N*-carbonylbis(schwefeloxiddifluoridimid) war aufgrund seiner geminalen N=OSO<sub>2</sub>F-Gruppen ein interessanter Vertreter zur Bestimmung der intramolekularen Konformation. Das Iminoschwefeldisulfid, FC(O)N=SF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> war ebenfalls aufgrund seiner Konfiguration am Iminoschwefel interessant. Bei CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, einem kovalenten Sulfonat vom Typ XOSO<sub>2</sub>Y war von größerem Interesse vor allem die

Länge der S-O Einfachbindung und die Orientierung der O-X Bindung relativ zur SO<sub>2</sub>Y-Gruppe. Bei CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F und CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl wurde ebenfalls das Konformerenverhältnis in der Gasphase bestimmt. Bei CF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub> waren die Bindungsparameter rund um die Iminoschwefelgruppe von besonderem Interesse. Bei (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH=CH<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF=CF<sub>2</sub> war vor allem die Konfiguration am Stickstoff und der Einfluss der Fluorierung auf diesen Parameter von besonderem Interesse. ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PN)<sub>3</sub> gehört zu den wenigen Strukturen, die sowohl im festen Zustand, als auch in der Gasphase untersucht werden konnten. Bei (CF<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO konnte der Einfluss der Konjugation eines Elektronenpaares in einem p-Orbital des Sauerstoffs mit einer π-Bindung auf die Struktur des Moleküls beobachtet werden. Bei FC(O)OOCF<sub>3</sub>, einem Peroxid war die interessanteste Eigenschaft der Diederwinkel δ (XOOX) sowie die O-O Bindungslänge.

## ***2 Allgemeiner Teil***

### **2.1 Theorie der Elektronenbeugung**

Bei der Elektronenbeugung wird ein paralleler monochromatischer Elektronenstrahl an den Atomen gasförmiger Moleküle gestreut. Aus der relativen Intensität der Elektronen, die eine Funktion des Streuwinkels ist, erhält man Informationen über die Struktur der streuenden Moleküle. Die resultierenden Interferenzen werden durch die Molekülstruktur und das intramolekulare Schwingungsverhalten bestimmt.

### **2.2 Die Theorie der Intensitätsverteilung bei der Elektronenstreuung**

In diesem Abschnitt soll die Theorie der Elektronenbeugung in einer kurzen Übersicht dargestellt werden. Ausgehend vom Modell der unabhängigen Moleküle, geht man davon aus, daß die Atome eines Moleküls unabhängig voneinander streuen. Damit ergibt sich für die Amplitude der am i-ten Atom gebeugten Welle folgender Zusammenhang:

$$\Psi_i(R) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} f_i(\vartheta) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_i)} \quad (1)$$

$R$  = Abstand zwischen streuendem Molekül und der Photoplatte

$A$  = Normierungsfaktor

$f_i(\vartheta)$  = Streuamplitude für die Elektronenstreuung am  $i$ -ten Atom bei einem Streuwinkel  $\vartheta$ .

$\underline{r}_i$  = Ortsvektor des  $i$ -ten Atoms.

$K$  =  $2\pi m_e^2 / h^2 \epsilon_0$

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

$m_e$  = Masse und Ladung des Elektrons

$i$  = imaginäre Einheit, wenn sie im Exponenten steht

$\underline{s}$  =  $\underline{k}_0 - \underline{k}$   $|\underline{s}| = (4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)$

$\underline{k}_0$  = Wellenvektor des einfallenden Elektronenstrahls

$\underline{k}$  = Wellenvektor des gestreuten Elektronenstrahls

$\lambda$  = Elektronenwellenlänge

Summiert man die Einzelamplituden in einem  $N$ -atomigen Molekül auf so erhält man die Gesamtamplitude der gestreuten Welle:

$$\Psi(R) = \sum_{i=1}^N \Psi_i(R) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} \sum_{i=1}^N f_i(\vartheta) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_i)} \quad (2)$$

Die Intensität der gestreuten Elektronen ergibt sich aus  $I(\underline{s}) = \Psi \Psi^* =$

$$I(\underline{s}) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(\underline{s}) f_j^*(\underline{s}) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_{ij})} \quad (3)$$

### 2.2.1 Streuung am starren Molekül

Betrachtet man ausgehend vom Einzelatom einen Atomverband, so erhält man die Gesamtamplitude der Streuwelle aus der Interferenz der von jedem Atom ausgehenden Kugelwellen. Das Modell unabhängiger Atome beruht auf folgenden Voraussetzungen.

Die Atome sind auf ihren Plätzen starr fixiert.

Unabhängig von der Art der Bindung besitzen die Atome kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Es werden die Streuamplituden der isolierten Atome übernommen. Die Moleküle sind beliebig im Raum orientiert. Die Moleküle streuen unabhängig voneinander.

Es werden zunächst Moleküle mit fester Orientierung betrachtet. Man definiert die Intensität der Elektronenstreuung als Stromdichte:

$$I = \frac{\hbar}{4\pi m} \{ \Psi'^*(R) \text{grad} \Psi'(R) - \Psi'(R) \text{grad} \Psi'^*(R) \} \quad (4)$$

Die Intensität ist wie der Streufaktor eine Funktion von  $\vartheta$  und  $s$ . Nach Verwendung der vorherigen Gleichungen erhält man für die Intensität  $I$  folgendes:

Es gelte  $r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$  mit

$$I_0 = \frac{\hbar k_0}{2\pi m} |A^2| \quad (5)$$

Wenn man zugrunde legt, daß die Moleküle in der Gasphase zufällig orientiert sind, wobei alle Orientierungen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, dann erhält man für die Streuintensität folgenden Ausdruck:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (6)$$

Somit hängen die Interferenzen von den Atomabständen  $r_{ij}$  ab. Die Intensität  $I(s)$  läßt sich in einen molekularen und einen atomaren Beitrag unterteilen.

$$I(s) = I_m(s) + I_a(s) \quad (7)$$

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (8)$$

$$I_a(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2 \quad (9)$$

Setzt man voraus, daß die inelastische Streuung vollständig inkohärent ist, kann man den strukturunabhängigen Teil  $I_{at}(s)$ , den man normalerweise als Untergrund bezeichnet, in folgende Anteile zerlegen:

$$I_{at}(s) = I_a(s) + I_{ink}(s) \quad (10)$$

$I_{ink}(s)$  wird als inkohärenter, inelastischer Beitrag der Streuintensität bezeichnet.

Für die Berechnung der winkelabhängigen, atomaren Streuamplitude  $f_i(s)$  sollen folgende Voraussetzungen gelten: Atomare Streuamplituden ergeben sich nach der Born'schen Näherung<sup>1</sup>, wenn schnelle Elektronen ( $E_{kin} > 40$  keV) an Molekülen gestreut werden, die nur leichte Atome ( $Z < 10$ ) enthalten. Bei dieser Näherung nimmt man an, daß kein Energieaustausch zwischen Elektronenstrahl und streuenden Molekülen stattfindet, und daß die Elektronenverteilung im Atom nicht beeinflusst wird.

Man erhält folgenden Ausdruck für die atomare Streuamplitude:

$$f(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \frac{Z - F(s)}{s^2} \quad (11)$$

Mit dem Formfaktor, –

$$F(s) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (12)$$

der die Elektronenverteilung im Atom berücksichtigt.

Verwendet man die Partialwellenmethode<sup>2</sup> zur Berechnung der Streuamplitude, erhält man eine bessere Näherung. Dabei wird die einfallende Welle als Überlagerung von Partialwellen mit unterschiedlichen Bahndrehimpulsen dargestellt. Man berücksichtigt also die Verteilung der Elektronen auf die verfügbaren Eigenzustände. Durch Wechselwirkung der unterschiedlichen Phasen der Partialwellen mit dem elektrostatischen Potential des Atoms werden diese verändert. Der Betrag der Phasenverschiebung  $\delta_l$  nimmt mit zunehmender Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Für die winkelabhängige Streuamplitude erhält man folgenden Zusammenhang:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) [e^{2i\delta_l} - 1] P_l(\cos \vartheta) \quad (13)$$

$P_l(\cos \vartheta)$  sind die Legendre-Polynome.

Da Partialwellen mit sehr großen Bahndrehimpulsen aufgrund ihrer geringen Phasenverschiebung keinen nennenswerten Beitrag zu Gesamtwelle liefern, muß die Summenbildung in Gleichung (13) nur bis zu einem endlichen  $l$ -Wert durchgeführt werden. Die berechneten Streuamplituden sind komplex und man schreibt sie üblicherweise folgendermaßen:

$$f(s) = |f(s)| e^{i\eta(s)} \quad (14)$$

$|f(s)|$  und  $\eta(s)$  sind Betrag und Phase der Streuamplitude.

J. Haase<sup>3</sup> hat für alle Elemente die Werte  $f(s)$  und  $\eta(s)$  unter Verwendung von Hartree-Fock bzw. Thomas-Fermi-Dirac-Atompotentialen berechnet und die  $s$ -Abhängigkeit der Beträge und Phasen durch analytische Ausdrücke angenähert:

$$|f(s)| = e^{a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + a_3 s^3 + a_4 s^4} \quad (15)$$

$$\eta(s) = b_0 + b_1 s + b_2 s^2 + b_3 s^3 + b_4 s^4 \quad (16)$$

Damit gilt für den Molekularen Anteil der Intensität eines starren Moleküls

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j(s) \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (17)$$

## 2.2.2 Streuung am schwingenden Molekül

Das obige Modell, mit dem in erster Näherung die molekularen Streuintensitäten für ein starres Molekül berechnet werden, gilt nur mit groben Vereinfachungen. Um es zu verfeinern, soll nun der Einfluss der Molekülschwingungen auf den molekularen Anteil der Streuintensitäten untersucht werden. Die Wechselwirkungszeit zwischen einfallendem Elektron und dem streuenden Molekül ist mit  $10^{-17}$ s im Vergleich zu den bekannten Schwingungsdauern von Molekülen ( $10^{-13}$ - $10^{-14}$ s) äußerst kurz. Deshalb kann man davon ausgehen, daß sich der Schwingungszustand während der Streuung nicht ändert. Darum kann man die Gleichungen (7)-(9) und (17) verwenden, um die Streuintensitäten für jeden Streuprozess mit einer starren Molekülsymmetrie zu berechnen. Bei jedem Beugungsexperiment wird eine sehr große Zahl von Streuvorgängen erfasst. Die experimentelle Gesamtintensität spiegelt darum die statistische Verteilung der Moleküle auf die erlaubten Schwingungszustände gut wieder. Deshalb verwendet man für jedes Atompaar anstatt eines festen Abstandes  $r_{ij}$  eine Abstandsverteilung  $P_{ij}(r)$ . Um die Gleichung (9) vom starren zum schwingenden Molekül anzupassen, ersetzt man den Ausdruck

$\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$  durch das Integral der Form

$$\int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (18)$$

Damit ergibt sich für den molekularen Beitrag der Streuintensität folgender Ausdruck.

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)] \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{r} dr \quad (19)$$

Unter Verwendung der Schwingungseigenfunktionen  $\psi_v(x)$  für einen zweiatomigen harmonischen Oszillator kann man die Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $p_v(r)$  des Schwingungszustandes  $v$  wie folgt definieren:

$$P_v(x) = |\Psi_v(x)|^2 \quad (20)$$

Mit

$$x = r - r_e \quad (21)$$

$r_e$  = Gleichgewichtskernabstand

Als Wahrscheinlichkeitsverteilung des zwei-atomigen harmonischen Oszillators im Grundzustand findet man eine Gauss-Funktion.

$$P_0(x) = \frac{1}{(2\pi l_\alpha^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}\right) \quad (22)$$

$l_\alpha^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu c \tilde{\nu}}$  ist die mittlere quadratische Schwingungsamplitude des harmonischen

Oszillators im Grundzustand;  $\tilde{\nu}$  ist die Schwingungswellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

Nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei der Temperatur T, ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung aus der Besetzung der einzelnen Schwingungszustände. Mit Hilfe der Boltzmannverteilung kann man diese wie folgt beschreiben:

$$P_T(x) = \frac{\sum_{v=0}^{\infty} |\Psi_v(x)|^2 \exp(-E_v / kT)}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-E_v / kT)} \quad (23)$$

$P_T(x)$  besitzt ebenfalls die Form einer Gauss-Funktion:

$$P_T(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} l_h^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2l_h^2}\right) \quad (24)$$

$l_h^2 = l_\alpha^2 c t h \left(\frac{hc \tilde{\nu}}{2kT}\right)$  ist die mittlere quadratische Schwingungsamplitude des harmonischen

Oszillators bei der Temperatur T. Setzt man  $P_T(x)$  in Gleichung (18) ein, ergibt sich für den molekularen Beitrag der Streuintensität eines zweiatomigen Moleküls folgender Ausdruck:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} g_{12}(s) \frac{1}{(2\pi)^{1/2} l_h^2} \int \exp\left(\frac{x^2}{2l_h^2}\right) \frac{\sin[s(r_e + x)]}{s(r_e + x)} \quad (25)$$

$$\text{mit: } g_{12}(s) = |f_1(s)| |f_2(s)| \cos [\eta_1(s) - \eta_2(s)] \quad (26)$$

Die Reihenentwicklung von  $1/(r_e + x)$  unter Berücksichtigung der ersten zwei Glieder ergibt:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} g_{12}(s) \exp(-1/2 l_h^2 s^2) \frac{\sin[s(r_e - l_h^2/r_e)]}{s r_e} \quad (27)$$

In dem obigen Ausdruck lässt sich die Einheit  $(r_e - l_h^2/r_e)$  mit dem aus der Elektronenbeugung erhältlichen Abstand  $r_a$  vergleichen. Erweitert man die Beziehung auf mehrere Atome und berücksichtigt man die Anharmonizität, erhält man für  $r_a$ :

$$r_a = (r_e - \Delta z^2/r_e) + \langle \Delta z \rangle + (\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle) / 2r_e \quad (28)$$

$\langle \Delta x^2 \rangle$  und  $\langle \Delta y^2 \rangle$  sind senkrechte Schwingungsamplituden, die bei mehratomigen Molekülen berücksichtigt werden müssen.  $\langle \Delta z \rangle$  beschreibt die Anharmonizität und steht mit  $l_h^2$  in folgendem Zusammenhang:

$$\langle \Delta z \rangle = 3/2a \langle \Delta l_h^2 \rangle \quad (29)$$

$a$  ist dieselbe Konstante, wie im Morsepotential.

### 2.3 Zur Strukturanalyse

Die verwendeten Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktographen Balzers KD-G2 mit Kameraabständen von 25cm bzw. 50cm durchgeführt. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 60 kV für das Experiment verwendet. Vor den Beugungsaufnahmen wurde für beide Kameraabstände eine Eichbeugung mit Zinkoxid durchgeführt. Bei den benötigten Photoplatten kamen die von Kodak bereitgestellten "Kodak electron image" (18 X 13) zum Einsatz. Bei beiden Kameraabständen wurden jeweils 2

Platten ausgewertet. Zur Bestimmung der Transmissionen wurde ein modifizierter Elscan E-2500 Mikrodensitometer<sup>4</sup> der Firma Optronics International verwendet. (Schrittweite = 0.1 mm). Bei dieser Arbeit konnte uns die Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Dakkouri unterstützen. Die Auswertung der Photoplatten erfolgte nach den üblichen Methoden<sup>5</sup>. Die gesamten Streuintensitäten  $I_{\text{tot}}$  erhält man, wenn man die optischen Dichten  $D$  korrigiert ( $I_{\text{tot}} = D + a D^2$   $a = 0.05$ ). Anschließend wurden die Intensitäten mit dem Korrekturterm  $g(s)$  (siehe vorherige Ausführung) modifiziert und geglättet. Zusätzlich wurde die Zahl der Datenpunkte von ungefähr 700 auf 136 bzw. 81 (25 cm und 50 cm Kameraabstand) durch Interpolation reduziert. Man erhält so ein größeres  $\Delta s$ , wobei sich gleichzeitig der eindeutige Bereich der Radialverteilung verkleinert. ( $\Delta s = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , eindeutiger Bereich: ca.  $15.7 \text{ \AA}$ ). Für die Bereiche des Streuparameters  $s$  erhielt man so für den kurzen Kameraabstand das Intervall zwischen  $8$  und  $35 \text{ \AA}^{-1}$  und für den langen Kameraabstand das Intervall zwischen  $2$  und  $18 \text{ \AA}^{-1}$ . Für die Streuphasen und Streuamplituden dienten uns die von Haase berechneten Werte<sup>3</sup>. Um aus den unbearbeiteten Daten die Funktion  $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$  zu erhalten, wurde ein vorläufiger Untergrund  $I_u(s)$  graphisch entsprechend dem Verlauf von  $I_{\text{tot}}$  am Bildschirm eingegeben. Um die Intensitäten für eine Strukturbestimmung zu benutzen, wird für ein vorerst unbestätigtes Molekülmodell die Funktion  $s M^{\text{theo}}(s)$  berechnet. Das angestrebte Ziel ist es, die Differenz zwischen  $s M^{\text{exp}}(s)$  und  $s M^{\text{theo}}(s)$  zu minimieren, bzw. das Molekülmodell optimal anzupassen. Man kann hier auf 2 verschiedene Arten vorgehen: Man variiert mit Hilfe von Parametern und Schwingungsamplituden das Molekülmodell und verlässt die ursprüngliche Funktion  $s M^{\text{theo}}(s)$  oder man versucht durch Modifizierung des Untergrundes  $I_u(s)$  eine bessere Anpassung durch Veränderung von  $s M^{\text{exp}}(s)$  zu erreichen. Beide Möglichkeiten werden entsprechend der Problematik der augenblicklichen Situation eingesetzt. Die Korrektur des Untergrundes wird durch Fourier-Transformation der Bereiche der Radialverteilung, in der keine interatomaren Abstände auftreten, berechnet. Da keine vollständige Fourier-Transformation vorliegt, ist diese Prozedur mehrmals notwendig. Zur Verbesserung des Molekülmodells wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet<sup>6,7</sup>. Hier kommt eine diagonale Gewichtsmatrix zum Einsatz, mit der die experimentellen Intensitäten derart multipliziert werden, daß die Randbereiche, in denen der größere experimentelle Fehler zu erwarten ist, weniger stark gewichtet werden. Die Güte der Strukturanpassung wird mit Hilfe des Gütefaktors (R-Faktor) ermittelt, welcher wie folgt definiert ist:

$$R = \frac{\sum_i [s_i M(s_i)^{\text{exp}} - s_i M(s_i)^{\text{theo}}]^2}{\sum_i [s_i M(s_i)^{\text{theo}}]^2} \quad (30)$$

### 2.3.1 Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

Bei der Strukturanalyse wird anstelle der totalen Intensität  $I_{tot}(s)$  die sogenannte modifizierte molekulare Intensitätsfunktion verwendet:

$$sM^{theo}(s) = s \frac{I_{tot}^{theo}(s) - I_{at}(s)}{I_{at}(s)} = s \frac{I_{mol}(s)}{I_{at}(s)} \quad (31)$$

Diese wird für ein bestimmtes geometrisches Modell berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Durch die Einführung von  $sM(s)$  anstelle von  $I_{tot}(s)$  wird der steile Intensitätsabfall von  $I_{tot}(s)$  unterdrückt. Diese Glättung wird durch die Subtraktion und anschließende Division durch  $I_{at}(s)$  erreicht. Es entsteht eine um Null oszillierende Funktion. Die experimentelle modifizierte Intensitätsfunktion setzt sich neben  $I_{at}^{exp}$  und  $I_{exp}^{mol}$  noch zusätzlich aus den Größen  $I_{Stör}^{exp}(s)$  und  $K(s)$  zusammen. In  $I_{Stör}^{exp}(s)$  gehen alle Streuprozesse ein, die nicht durch das Molekül hervorgerufen werden. Dies sind z. B. Streuungen am Sektor, Tubus etc., Mehrfachstreuungen oder Streuungen an Restgasen. Da  $I_{at}$  einen sehr steilen Intensitätsabfall aufweist, ergibt sich ein sehr großer Unterschied zwischen den Intensitäten im Inneren und im Randbereich der Photoplatte. Die Photoplatte kann dieses große Intervall der Belichtungsstärken nicht kontinuierlich wiedergeben, deshalb verwendet man zum Intensitätsausgleich einen rotierenden Sektor über der Photoplatte. Die Öffnung des Sektors wird durch die Funktion  $K(s) = const \cdot s^3$  beschrieben. Damit ergibt sich für die Gesamtintensität folgenden Ausdruck:

$$I_{tot}^{exp}(s) = K(s) \left( I_{mol}^{exp}(s) + I_{at}^{exp}(s) + I_{Stör}^{exp}(s) \right) \quad (32)$$

$I_{at}^{exp}(s)$  und  $I_{Stör}^{exp}(s)$  werden zu  $I_{unt}^{exp}(s)$  zusammengefasst. Die experimentellen Daten werden durch die experimentellen Streuintensitäten von Xenon dividiert und mit den theoretischen Streuintensitäten von Xenon  $f_{Xe}^2$  multipliziert, um die Sektorfunktion auszugleichen.  $I_{tot}^{exp}(s)$  wird zusätzlich auf die atomaren Streuanteile  $\sum f_i^2$  reduziert. Alle diese Beiträge werden zu einer Funktion  $g(s)$  zusammengefasst. So erhält man für die Streuintensität folgenden Ausdruck:

$$I_{tot}^{exp}(s) = g(s) I_{mol}^{exp}(s) + g(s) I_{unt}^{exp}(s) \quad (33)$$

Diese wird dann wiederum in die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion eingesetzt:

$$sM(s)^{exp} = s \frac{I_{tot}^{exp} - g(s) I_{unt}^{exp}(s)}{g(s) I_{unt}^{exp}(s)} = s \frac{I_{mol}^{exp}(s)}{I_{unt}^{exp}(s)} \quad (34)$$

Aus der Gleichung (34) ist klar zu sehen, daß das Ergebnis völlig unabhängig von der Wahl der Korrekturfunktion ist. Da  $I_{unt}^{exp}(s)$  sich nicht theoretisch ermitteln läßt, wird dieser Term graphisch ermittelt. Jetzt ist es auch möglich die modifizierten Intensitätsfunktionen unter Einbeziehung eines Skalenfaktors zu vergleichen.

### 2.3.2 Die Radialverteilungsfunktion

Der Zusammenhang zwischen den Beugungsintensitäten und den interatomaren Abständen wird durch die Fouriertransformation gegeben.

$$f(r) = \int_0^{\infty} sM(s) \sin sr \, ds \quad (35)$$

Die Radialverteilungsfunktion ist bei Berücksichtigung der ersten Born'schen Näherung und unter Vernachlässigung des Formfaktors  $F(s)$  eine Summe von Verteilungen interatomarer Abstände:

$$f(r) = \frac{1}{I_{at}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} P_{ij}(r) \quad (36)$$

Wird für das Molekül das Modell eines schwingenden Oszillators angenommen, entspricht der Beitrag jedes Atompaars der Radialverteilungsfunktion einer Gaußkurve. Die Fläche  $A$  ist der Funktion  $Z_i Z_j / r_{ij}$  proportional. Die mittlere quadratische Schwingungsamplitude bestimmt hier die Halbwertsbreite.

Da für die Fouriertransformation von  $sM(s)^{\text{exp}}$  nur der eingeschränkte Bereich zwischen  $s_{\text{min}}$  und  $s_{\text{max}}$  zur Verfügung steht, ist diese nicht exakt. Im Bereich zwischen  $s = 0$  und  $s = s_{\text{min}}$  wird die Fouriertransformierte von  $sM(s)^{\text{theo}}$  eingesetzt. Für den Bereich, der oberhalb  $s_{\text{max}}$  liegt, führt man einen Dämpfungsfaktor  $\exp(-\gamma^2 s^2)$  ein. Für  $\gamma$  wird üblicherweise ein Wert gewählt, der folgende Bedingung erfüllt:  $\exp(-\gamma^2 s_{\text{max}}^2) = 0.1$ . Dieser Dämpfungsfaktor bewirkt eine künstliche Vergrößerung der experimentellen Schwingungsamplituden. Wie vorher hergeleitet wurde, lautet die Radialverteilungsfunktion wie folgt:

$$f(r)^{\text{exp}} = \int_0^{s_{\text{min}}} sM(s)^{\text{theo}} \exp(-\gamma^2 s^2) \sin sr \, ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} sM(s)^{\text{exp}} \exp(-\gamma^2 s^2) \sin sr \, ds \quad (36)$$

## 2.4 Molecular Mechanics

Molekularmechanik beschreibt Moleküle in der Art von verknüpften Molekülen und Molekulargeometrie in der Art von Störungen der idealen Bindungsabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel, wobei nichtbindende van der Waals- und Coulombwechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Eine Prämisse für die Molekulardynamik ist der hohe Grad der Übertragbarkeit der geometrischen Parameter von einem Molekül auf ein anderes, sowie die voraussagbare Abhängigkeit der Parameter aufgrund der atomaren Hybridisierung. Zum Beispiel fallen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen im allgemeinen in den schmalen Bereich zwischen 1.45 und 1.55 und Zunahme der Länge bedeutet zunehmenden p-Charakter des Kohlenstoffhybrides. Daher ist es möglich eine ziemlich genaue Schätzung der molekularen Geometrie abzugeben, was die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel betrifft, vorausgesetzt, das Molekül wurde schon mit einer bestimmten Bindungsstruktur dargestellt.

Die Energie eines Moleküls wird hier als Summe von Beiträgen, die sich aus der Störung idealer Bindungslängen, idealer Bindungswinkel und idealer Diederwinkel ergibt, zusammen mit Beiträgen aufgrund von nichtbindenden (Coulomb- und van der Waals-) Wechselwirkungen beschrieben.

$$E^{total} = \sum_i^{Bindung} E_i^{streck} + \sum_i^{Bindungswinkel} E_i^{beugung} + \sum_i^{Diederwinkel} E_i^{torsion} + \sum_i \sum_j^{nichtgebundene Atome} E_{ij}^{nichtgebunden} \quad (37)$$

Die ersten drei Summationen in (37) sind über alle Bindungen, alle Bindungswinkel und alle Diederwinkel, während die letzte Summation über alle Atompaaire geht, die nicht miteinander gebunden sind.

Streck- und Knickterme werden am einfachsten in quadratischer Form wiedergegeben. (Hook's Law)

$$E^{streck}(r) = \frac{1}{2} k^{streck} (r - r^{eq})^2 \quad (38)$$

$$E^{beugung}(r) = \frac{1}{2} k^{beugung} (\alpha - \alpha^{eq})^2 \quad (39)$$

Hier sind  $r$  und  $\alpha$  die Bindungsabstände und -winkel,  $r_{eq}$  und  $\alpha_{eq}$  sind die Gleichgewichtsbindungsabstände und -winkel, die man entweder aus dem Experiment oder aus quantenchemischen Rechnungen erhält und  $k_{streck}$  sowie  $k_{knick}$  sind sogenannte Streck- und Knickschwingungskraftkonstanten. Praktische Methode der Molekularmechanik sollten Beiträge von kubischer oder höherer Ordnung miteinschließen, ebenso wie Kreuzterme, um der Korrelation zwischen Streck- und Knickschwingungen Folge zu leisten.

Die sauberere Beschreibung von Torsionspotentialen erfordert eine Form die ihre geschlossene Periodizität wiedergibt.

Die dreigliedrige Periodizität der Rotation um eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in Ethan könnte durch folgendes Funktional beschrieben werden:

$$E^{torsion}(\omega) = k^{torsion3} [1 - \cos 3(\omega - \omega^{eq})] \quad (40)$$

Hier ist  $\omega$  der Diederwinkel,  $\omega_{eq}$  ist der Gleichgewichtsdiederwinkel und  $k^{torsion}$  wird hier als Parameter behandelt. Die Beiträge zur Bindungstorsion für die Gesamtenergie müssen ebenfalls Terme einschließen die ein- oder zweifach periodisch sind.

$$E^{torsion}(\omega) = k^{torsion1} [1 - \cos(\omega - \omega^{eq})] + k^{torsion2} [1 - \cos 2(\omega - \omega^{eq})] + k^{torsion3} [1 - \cos 3(\omega - \omega^{eq})] \quad (41)$$

Hier sind  $k^{\text{torsion1}}$  und  $k^{\text{torsion2}}$  zusätzliche Parameter. Hier berücksichtigt der einfach symmetrische Term die Energie zwischen cis – und trans- Konformeren und der zweifach symmetrische Term die Energiedifferenz zwischen planaren und senkrechten Konformeren. Praktische Methoden der Molekularmechanik könnten auch Terme höherer Ordnung miteinschließen, ebenso wie Terme für unsymmetrische Umgebungen.

Nichtgebundene Wechselwirkungen schließen meist van der Waals-Bindungen und Coulomb-Wechselwirkungen mit ein.

$$E^{\text{nichtgebunden}}(r) = E^{\text{vdW}}(r) + E^{\text{Coulomb}}(r) \quad (42)$$

Üblicherweise werden van der Waals-Wechselwirkungen durch eine Summe eines abstoßenden und eines anziehenden Termes dargestellt.

$$E^{\text{vdW}}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r^0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r^0}{r} \right)^6 \right] \quad (43)$$

Hier ist  $r$  der nichtgebundene Abstand und  $\varepsilon$  und  $r^0$  weitere Parameter. Diese Funktion führt zu einer steilen Energiebarriere innerhalb der Summe der van der Waals Radien für zwei Atome und einer schwachen Energie für größere Abstände und begründet daher den bloßen Platzbedarf der Atome ebenso wie die schwachen anziehenden Kräfte zwischen den getrennten Atomen.

Der Coulombterm bezieht sich auf die Wechselwirkung der Ladungen:

$$E^{\text{Coulomb}}(r) = \frac{q q'}{r} \quad (44)$$

Wiederum ist hier  $r$  der nichtgebundenen Abstand und die atomaren Ladungen können entweder als Parameter behandelt werden oder man kann sie aus quantenchemischen Berechnungen erhalten. Im zweiten Fall wird die Summe der atomaren Ladungen der totalen molekularen Ladung entsprechen, wobei sie im Falle eines neutralen Moleküls Null ist.

## 2.5 Quantenmechanik

Quantenmechanik beschreibt Moleküle mit Hilfe von Wechselwirkungen zwischen Kernen und Elektronen und die molekulare Geometrie mit Hilfe von Anordnung der Kerne mit minimaler Energie. Alle quantenmechanischen Methoden beruhen letztlich auf der Schrödingergleichung, die für den speziellen Fall des Wasserstoffatoms exakt gelöst werden kann.

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{r} \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (45)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer repräsentiert die kinetische und potentielle Energie eines Elektrons der Masse  $m$  im Abstand von einem Kern mit der Ladung  $Z$ ;  $\hbar$  ist die Planck'sche Konstante und  $e$  ist die Ladung des Elektrons.  $E$  ist die Energie des Elektrons und  $\psi$ , eine Funktion der Koordinaten, ist eine Wellenfunktion, die die Bewegung des Elektrons so vollständig wie möglich beschreiben soll. Die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms sind die  $s$ ,  $p$ ,  $d$  Orbitale, die jedem bekannt sind. Das Quadrat der Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron in einem kleinen Volumen zu finden. Dies wird die totale Elektronendichte genannt und korrespondiert mit der Elektronendichte, die in Röntgenbeugungsexperimenten gemessen wird.

Man kann die Schrödingergleichung für ein Mehrkern-Mehrelektronensystem verallgemeinern.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (46)$$

Hier ist  $\psi$  eine Mehrelektronenwellenfunktion und  $H$  ist der sogenannte Hamiltonoperator.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_A^{\text{kern}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_a^{\text{elektronen}} \nabla_a^2 - e^2 \sum_A^{\text{kern}} \sum_a^{\text{elektronen}} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + e^2 \sum_A^{\text{kern}} \sum_{>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + e^2 \sum_a^{\text{elektronen}} \sum_{>b} \frac{1}{r_{ab}} \quad (47)$$

Die ersten zwei Terme beschreiben die kinetische Energie der Kerne A und der Elektronen a und die letzten drei Terme beschreiben die Coulombwechselwirkungen zwischen den Partikeln. M sind die Kernmassen und  $R_{AB}$ ,  $r_{AB}$  und  $r_{Aa}$  sind die Abstände, die die Kerne, Elektronen sowie Kerne und Elektronen auseinanderhalten. Unglücklicherweise kann die Mehrelektronen-Schrödingergleichung nicht exakt gelöst werden. Dies gilt auch für das einfachste Mehrelektronensystem. Es müssen Näherungen eingeführt werden, um praktische Methoden zu liefern.

### 2.5.1 Born-Oppenheimer Näherung

Eine Möglichkeit, die Schrödingergleichung für molekulare Systeme zu vereinfachen, ist anzunehmen, daß sich die Kerne nicht bewegen. Dies wird als Born-Oppenheimer Näherung bezeichnet und führt zu einer elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el} \quad (48)$$

$$\hat{H}^{el} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_a^{\text{elektronen}} \nabla_a^2 - e^2 \sum_A^{\text{ker}} \sum_a^{\text{nelektronen}} \frac{Z_A}{r_{Aa}} - e^2 \sum_a^{\text{elektronen}} \sum_{>b} \frac{1}{r_{ab}} \quad (49)$$

Der Term in (47), der die kinetische Energie der Kerne beschreibt, fehlt in (49) und der Coulombterm zwischen den Kernen ist konstant. Man muß nun die elektronische Energie  $E^{el}$  hinzufügen, um eine totale Energie E für das System zu erhalten.

$$E = E^{el} + e^2 \sum_A^{\text{kern}} \sum_{>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (50)$$

## 2.5.2 Hartree Fock Näherung

Die offensichtlichste Vereinfachung der Schrödingergleichung ist eine Separation der Variablen, das heißt eine Vielelektronenwellenfunktion wird durch ein Produkt von Eielektronenwellenfunktionen ersetzt. Die einfachste Ersetzung ist die Hartree Fock Funktion oder auch eine Eindeterminantenwellenfunktion und beschreibt eine einfache Determinante von Produkten von Eielektronenfunktionen, sogenannten Spinorbitalen. Jedes Spinorbital wird als Produkt aus einem Raumanteil  $\psi$ , der eine Funktion der Koordinaten des einzelnen Elektrons ist und als Molekularorbital bezeichnet wird und zwei möglichen Spinanteilen  $\alpha$  oder  $\beta$  beschrieben. Die Hartree-Fock-Näherung führt zu einem Satz gekoppelter Differenzialgleichungen, den Hartree-Fock-Gleichungen, welche sich jede auf ein einzelnes Elektron bezieht. Um sie numerisch zu lösen ist es vorteilhaft eine weitere Näherung einzuführen

## 2.5.3 LCAO Näherung

Diese folgt aus der Tatsache, daß die Eielektronenlösungen für Moleküle mit vielen Elektronen die Eielektronenlösung für das Wasserstoffatom widerspiegeln wird. Dies erscheint ganz sinnvoll. Wenn Moleküle aus Atomen bestehen, warum sollten dann molekulare Lösungen nicht aus atomaren Lösungen bestehen? Praktisch werden die Molekularen Orbitale als Linearkombination einer begrenzten Satzes fester Funktionen beschrieben, die als Basisfunktionen bezeichnet werden.

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{Basisfunktionen} c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (51)$$

$c_{\mu i}$  sind die molekularen Orbital-Koeffizienten, welche oft als Molekularorbitale bezeichnet werden. Da  $\phi$  üblicherweise auf den Kernpositionen lokalisiert sind, nennt man sie Atomorbitale und die Erweiterung wird durch die LCAO Näherung definiert.

### 2.5.3 Roothaan–Hall Gleichungen

Nimmt man die Hartree Fock und die LCAO Näherung zusammen und wendet sie auf die elektronische Schrödingergleichung an, gelangt man zu den Roothan-Hall Gleichungen.

$$\sum_v^{\text{basisfunktionen}} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (52)$$

Hier sind  $\varepsilon_i$  die Orbitalenergien, S ist die Überlappungsmatrix und F ist die Fock Matrix, die dem Hamiltonoperator in der Schrödingergleichung analog ist. In atomaren Einheiten ist sie wie folgt gegeben:

$$F_{\mu\nu} = (\Phi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right| \Phi_\nu + \sum_\lambda \sum_\sigma^{\text{basisfunktionen}} P_{\lambda\sigma} [(\Phi_\mu \Phi_\nu | \Phi_\lambda \Phi_\sigma) - \frac{1}{2} (\Phi_\mu \Phi_\nu | \Phi_\lambda \Phi_\sigma)]) \quad (53)$$

Der erste Term in (53) steht für die kinetische und potentielle Energie der einzelnen Elektronen, während der zweite Term für die Wechselwirkungen unter den Elektronen steht. P ist die sogenannte Dichtematrix, deren Elemente das Quadrat der molekularen Orbital-Koeffizienten, summiert über alle besetzten Molekularorbitale, einschließen.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{besetzte Molekülorbitale}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (54)$$

Methoden die sich von der Lösung der Roothaan-Hall Gleichungen ableiten, werden als Hartree Fock oder ab initio Modelle bezeichnet. Die entsprechende Energie für einen kompletten Basissatz wird Hartree Fock-Energie genannt. Die Hartree Fock-Energie entspricht nicht der experimentellen Energie.

## 2.6 Korrelierte Modelle

Hartree Fock Modelle behandeln die Bewegungen der einzelnen Elektronen als unabhängig voneinander. Deshalb begegnen sich die Elektronen in einem größerem Ausmaß, als sie dies tun sollten. Dies führt zu einer Überbewertung der Elektronen-Elektronen Abstoßungsenergie und zu einer zu hohen totalen Energie. Die Elektronenkorrelation sorgt, sobald man sie verwendet, für eine Kopplung der Elektronenbewegungen und bewirkt eine Erniedrigung der Elektron-Elektron Abstoßungsenergie und zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie. Die Korrelationsenergie ist definiert als die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie und der experimentellen Energie.

### 2.6.1 Möller-Plesset Modelle

Es wurde eine Zahl von Methoden entwickelt, um der Elektronenkorrelation gerecht zu werden. Mit Ausnahme der sogenannten Dichtefunktionalmethoden mischen sie im allgemeinen die Wellenfunktion des Grundzustands (Hartree Fock) mit Wellenfunktionen angeregter Zustände. Dies schließt implicit oder explicit die Anregung von Elektronen von molekularen Orbitalen, die in der Hartree Fock Wellenfunktion besetzt sind, in unbesetzte molekulare Orbitale mit ein.

Unter den einfachsten praktischen Vorlagen sind Möller Plesset Modelle, die mit Hilfe eines allgemeinen elektronischen Hamiltonoperators formuliert werden.

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (55)$$

$H_\lambda$  ist so definiert, daß verschiedene Zustände nicht wechselwirken. Die Störung  $\lambda V$  ist wie folgt definiert:

$$\lambda \hat{V} = \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0) \quad (56)$$

$H$  ist der korrekte Hamiltonoperator und  $\lambda$  ist ein dimensionsloser Parameter.  $\psi_\lambda$  und  $E_\lambda$  die Wellenfunktion und die Energie eines Systems, daß mit dem Hamiltonoperator beschrieben wird, können wie folgt entwickelt werden.

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (57)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (58)$$

Die Möller Plesset Energie des ersten Grades entspricht der Hartree Fock Energie. Die Möller Plesset Energie der zweiten Ordnung erhält man wie folgt:

$$E^{(2)} = \sum_i^{\text{gefüllte Molekülorbitale}} \sum_{<j} \sum_a^{\text{leere Molekülorbitale}} \sum_{<b} (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_i + \varepsilon_j)^{-1} [(ij||ab)]^2 \quad (59)$$

$\varepsilon_i, \varepsilon_j$  sind die Energien der gefüllten Molekülorbitale,  $\varepsilon_a, \varepsilon_b$  die der leeren Molekülorbitale. Die integrale  $ij\ ab$  sind zuständig für Änderungen der Elektron- Elektron Wechselwirkungen als Resultat der Anregung. Die Möller Plesset Theorie der zweiten Ordnung oder auch MP2 ist vielleicht das einfachste Model das auf Anregung von Elektronen basiert und zu einer Verbesserung der Hartree Fock Theorie führt. Modelle höheren Grades wurden formuliert, sind aber in der Praxis auf sehr kleine Systeme beschränkt.

## 2.6.2 Dichtefunktionalmodelle

Dichtefunktionalmodelle liefern einen anderen Zugang zu Behandlung der Korrelation in Vielelektronensystemen. Sie folgen einem Theorem, nachdem die minimale Energie einer Gesamtheit von Elektronen unter dem Einfluß eines externen Coulombfeldes dem einheitlichen Funktional der Elektronendichte entspricht. Um zu sehen, wie diese Theorem praktisch verwendet wird, betrachten wir zuerst die Energie eines Vielelektronensystems, daß durch die Hartree Fock Theorie gegeben ist.

$$E^{HF} = E^{Kern} + E^{Hülle} + E^{Coulomb} + E^{Austausch} \quad (60)$$

Hier steht  $E^{Kern}$  für die Coulombabstoßung der Kerne,  $E^{Hülle}$  sowohl für die kinetische Energie der Elektronen, wie auch die Coulombanziehung zwischen der Elektronen und den Kernen und  $E^{Coulomb}$  für die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen.  $E^{Austausch}$  schließt Elektron-Elektronwechselwirkungen mit ein und reduziert die Größe des Coulomb Terms.

Die Energie der Dichtefunktionaltheorie schließt die selben Terme für Kern, Elektronenschale und Coulombkräfte mit ein, wie die Hartree Fock Energie. Jedoch ist die Hartree Fock Austauschenergie durch ein Austauschfunktional  $E^X(\rho)$  ersetzt und es wird ein Korrelationsfunktional  $E^C(\rho)$  hinzugefügt.

$$E^{DFT} = E^{Kern} + E^{Hülle} + E^{Coulomb} + E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (61)$$

Die beiden letzten Terme sind Funktionen der Elektronendichte. Die einfachsten Modelle dieser Art heißen lokale Spindichtemodelle oder lokale Dichtemodelle und werden als SVWN (Slater, Vosko, Wilk, Nusair) Modelle bezeichnet. Hier entspricht die Form des Austausch und Korrelationsfunktionals der exakten Lösung eines Vielelektronengases einheitlicher Dichte als Funktion der Elektronendichte, wobei  $E^{Hülle}$  und  $E^{Coulomb}$  von der totalen Energie abgezogen werden. Man sollte erwarten, daß das SVWN Modell nicht befriedigende Ergebnisse liefert für molekulare Systeme, in denen die Elektronendichte nicht einheitlich ist. Das Modell kann verbessert werden, indem man eine Abhängigkeit vom Gradienten der Elektronendichte einführt, zusätzlich zu der Elektronendichte selber. Solche Verfahren heißen gradienten korrigierte oder nicht lokale Dichtefunktionalmodelle. Dies ist zum Beispiel möglich mit der langsam variierenden Funktion einer Potenzreihe. Unglücklicherweise führt solch eine Annäherung zu divergentem Verhalten bei großen Dichtegradienten. Eine Alternative ist die sogenannte allgemeine Gradienten-Annäherung von Becke und Perdew. Im Becke-Perdew Modell wird anstelle des lokalen Potentials des self consistent field ein neues Potential verwendet. Dieses umfasst einen lokalen Teil und eine Gradientenkorrektur. Die letztere muss bei jeder SCF Iteration neu berechnet werden. Als Alternative und computertechnisch einfachere Lösung wird eine Gradientenkorrektur nach der Konvergenz eingeführt, die nur auf dem lokalen Potential beruht. Dieses Verfahren, das Störungs-Becke-Perdew Modell genannt wird bietet deutliche Vorteile über die korrespondierende self consistent Methode.

## 2.7 Verwendete Rechenprogramme

### Das Programm Intsec

Das von H. Oberhammer, V. Typke und H.-G. Mack entwickelte Programm wandelt die Rohdaten der mikrodensitometrischen Vermessung in Schwärzungswerte um und glättet die erhaltene Transmissionskurve. Zusätzlich wird die Funktion  $g(s) \cdot I_{\text{tot}}(s)$  errechnet, und die somit erhaltenen Funktion sowie die ungeglättete und geglättete Transmissionskurven werden geplottet.

### Das Programm Welle

Dieses Programm wurde von M. v. Carlowitz entwickelt und wird zur Berechnung der Elektronenwellenlänge aus den Meßdaten der Eichbeugung am ZnO-Pulver verwendet.

### Das Programm Untergrund

Das von R. Haist entwickelte Programm dient zur graphischen Eingabe des ersten Untergrundes bzw. von neuen Untergründen aus einer Untergrundverbesserung. Hierzu werden die Transmissionswerte, der alte, der neu errechnete Untergrund sowie der Korrelationsuntergrund (dies ist der Untergrund der sich ergäbe, wenn das theoretische Modell vollständig richtig wäre) auf dem Bildschirm graphisch dargestellt.

### Das Programm Elektronenbeugung

Dieses u. a. von H. Oberhammer entwickelte Programm erfüllt folgende Aufgaben:

- *Modell*: Hiermit wird die theoretische Radialverteilungsfunktion  $RVF^{\text{theo}}(r)$  aus den kartesischen Koordinaten eines Moleküls berechnet.
- *Radial*: In diesem Modus werden die experimentellen und theoretischen  $s \cdot M(s)$  errechnet.
- *Struct.*: Damit wird die Verbesserung der Molekülstruktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der Funktion  $s \cdot M(s)$  berechnet.
- *Simplo*: Dieses Programm dient zur Ergänzung der obigen Elektronenbeugungsausdrucke mit Grafiken der experimentellen und theoretischen  $s \cdot M(s)$  und  $RVF(r)$  sowie deren Differenzkurven.

## Das Programm Koneu

Das von D. Kaess und H. Oberhammer entwickelte Programm hat die gleiche Funktion wie das Programm Elektronenbeugung, jedoch lassen sich hiermit Gemische aus bis zu drei Molekülkonformeren oder Moleküle mit Verunreinigungen analysieren.

## Die Programme Intplot/Radplot

Beide Programme wurden von R. Haist entwickelt. Intplot dient zum Plotten der experimentellen und theoretischen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$  und  $s \cdot M^{\text{theo}}(s)$  sowie der Differenzkurven. Mit Radplot wird die experimentelle Radialverteilungsfunktion  $RVF^{\text{exp}}(r)$  sowie die Differenzkurve  $RVF^{\text{theo}}(r)$  ausgedruckt. Für ein Konformerengemisch wird zusätzlich die  $RVF^{\text{theo}}(r)$  der einzelnen Konformere geplottet.

### 3.1 *N,N*-carbonylbis(schwefeloxiddifluoriddiimid), $O=C(NS(O)F_2)_2$

#### 3.1.1. Einleitung

*N,N*-carbonylbis(schwefeloxiddifluoriddiimid) wurde erstmals 1969 von Glemser et al.<sup>8</sup> synthetisiert. Dabei wurde  $FC(O)N=S(O)F_2$  in einer Stahlbombe unter Anwesenheit von  $HgF_2$  erhitzt. 10 Jahre später fanden Sundermeyer et al.<sup>9</sup> eine alternative Methode der Darstellung und stellten fünf weitere Vertreter der Schwefeloxiddifluoridimide, zu denen das Molekül gehört, vor. Da *N,N*-carbonylbis(schwefeloxiddifluoriddiimid) der einzige Vertreter dieser Gruppe mit geminalen  $N=S(O)F_2$ -Gruppen ist, schien es uns vielversprechend, die Struktur und Konformation aufzuklären. Alle Verbindungen vom Typ  $RN=SF_2$  ( $R = Cl^{10}, CF_3^{11}, FC(O)^{12}, SF_5^{13}$ ) die bisher in der Gasphase untersucht wurden, besitzen eine Konfiguration mit syn-Stellung des Restes R zur Gruppe  $SF_2$ . In ähnlicher Art weisen Verbindungen des Typs  $RN=S=O$  ( $R = H^{14}, Cl^{15}, SiH_3^{16}, SiMe_3^{17}, CF_3S^{18}, FC(O)S^{19}$ ) eine syn-Konfiguration auf. Die beiden Verbindungen vom Typ  $RN=S(O)F_2$  von denen in der Literatur bereits eine Gasphasenstruktur vorgestellt wurde, besitzen Strukturen in denen die  $SF_2$ -Gruppe syn und die  $S=O$  Bindung anti zum Rest R stehen<sup>20,21,22</sup>.

#### 3.1.2 Quantenchemische Berechnungen

Es wurden für *N,N*-carbonylbis(schwefeloxiddifluoriddiimid) ab initio Rechnungen auf den Stufen HF/3-21G\* und B3LYP/6-31G\*<sup>23</sup> durchgeführt. Durch die Kombination von je 2 Strukturparametern der beiden  $N=S(O)F_2$ -Gruppen, die sich durch die Stellungen der  $N=S$  Doppelbindung zur  $C=O$  Doppelbindung und der  $S=O$  Doppelbindung zur  $C-N$  Einfachbindung ergeben, erhält man 11 theoretisch denkbare Konformationen. Aus vorangegangener Überlegung wurden zunächst nur Konformere, deren  $S=O$  Doppelbindungen anti zur  $C-N$  Bindung stehen, berücksichtigt. Da eine anti Konformation beider  $N=S$  Bindungen aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden kann, standen zunächst als wahrscheinliche Minima die beiden Konformere mit den Stellungen syn-syn bzw. syn-anti (bezogen auf die  $S=N$  Stellung) die hier kurz SS und SA genannt werden sollen zur Auswahl. Die experimentellen Ergebnisse ließen eine Bestätigung dieser Abschätzung zu. Zusätzlich durchgeführte Rechnungen

für SS bzw. SA mit einer oder beiden S=O Bindungen in syn-Stellung ergaben zwei bzw. drei weitere Konformere, die in der Energie um 2-3 kcal (HF) oder 4-7 kcal (B3LYP) über SS bzw. SA lagen. Ergänzend wurden für alle 7 Konformere die Frequenzen berechnet (B3LYP, HF), um zu beweisen, daß es sich um Minima bzw. stabile Strukturen handelt. Durch die Anwesenheit einer imaginären Frequenz lassen sich alle 5 weiteren Strukturen bis auf SS und SA als instabile Zustände ausschliessen. Mit Hilfe der kartesischen Kraftkonstanten (HF), wurden über die Symmetriekonstanten mit dem Programm ASYM40<sup>24</sup> die Werte der Schwingungsamplituden berechnet

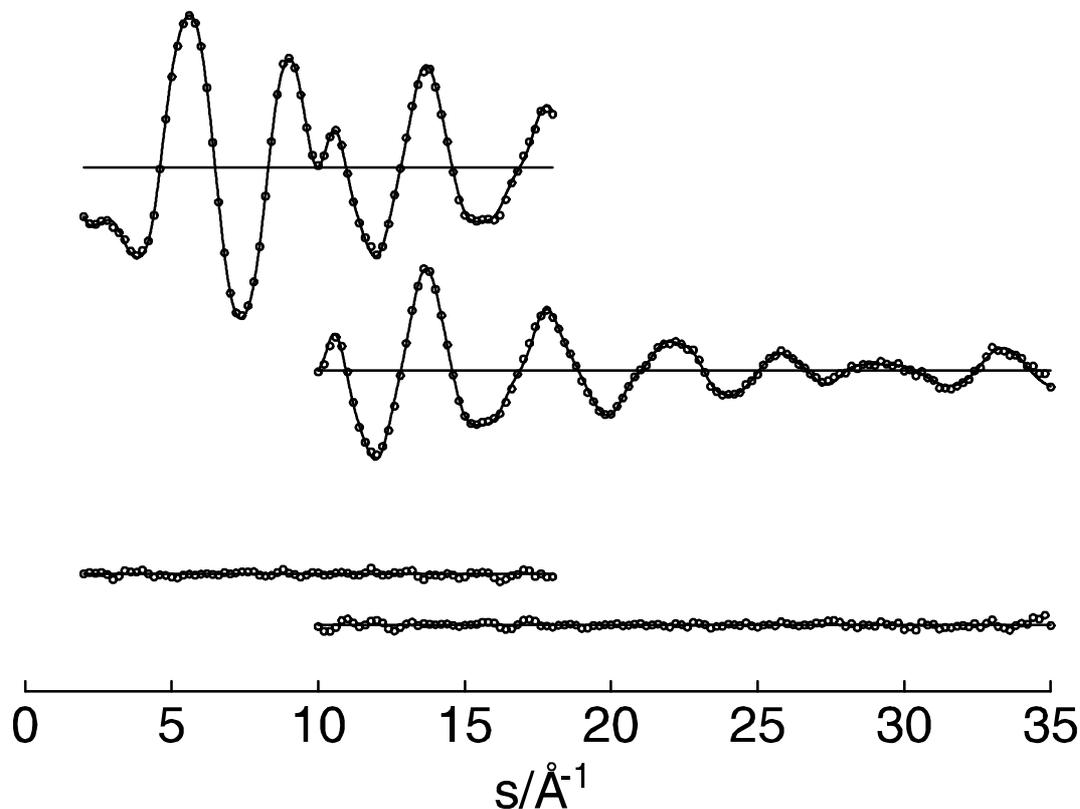


Abbildung 1: *N,N-carboxylbis(schwefeloxiddifluoridimid)* experimentelle (ooo) und theoretische (—) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurve

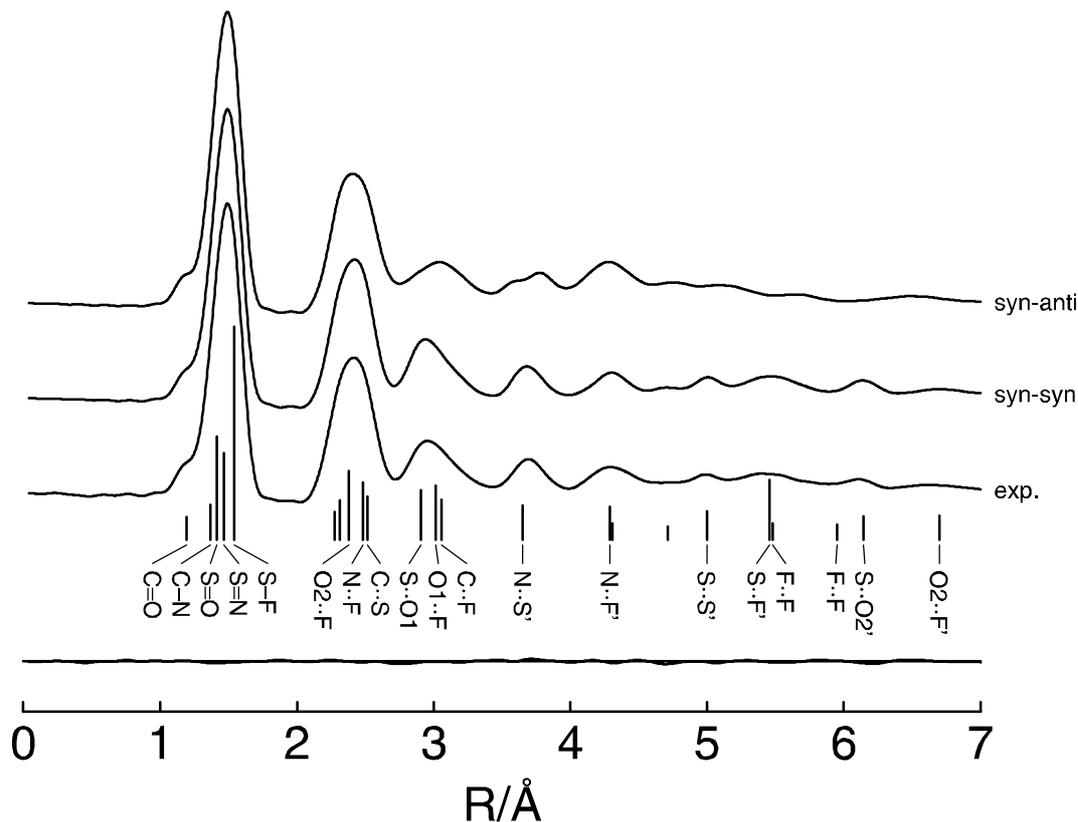


Abbildung 2: *N,N*-carboxylbis(schwefeloxiddifluorid)diimid). Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Theoretische Kurven für die syn/syn und die syn/anti-Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung. Die Lagen einiger wichtiger atomaren Abstände im syn/syn-Konformer sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet

### 3.1.3 Elektronenbeugung

Die experimentelle Radialverteilungsfunktion (RDF) wurde durch Fouriertransformation der Molekularen Intensitäten erhalten. Es wurde eine Dämpfungsfunktion  $\exp(\gamma s^2)$  mit  $\gamma = 0.0019 \text{ \AA}^2$  angewendet. Die berechneten Radialverteilungsfunktionen der syn-syn und syn-anti Konformere unterscheiden sich bemerkenswert für interatomare Distanzen, die größer als 2.8 sind. Der Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Radialverteilungsfunktionen zeigt, daß das überwiegende Konformer syn-syn Struktur besitzt. Bei der least squares Verfeinerung wurden die Intensitäten mit einer diagonalen Gewichtungsmatrix multipliziert. Die Geometrie des syn-syn Konformers wurde an eine  $C_{2v}$  Symmetrie angepasst und wird mit 10 geometrischen Parametern beschrieben. Die theoretischen Berechnungen sagen für das syn-anti Konformer eine  $C_s$  Symmetrie voraus mit bemerkenswert unterschiedlichen  $O1=C-N$  und  $C-N=S$  Winkeln für die syn und anti

orientierten N=S(O)F<sub>2</sub> Gruppen. Die berechneten Unterschiede dieser Winkel hängen stark von der verwendeten Rechenmethode ab. Für die Unterschiede der beiden O1=C–N Winkel,  $\Delta\text{OCN} = (\text{O1}=\text{C}-\text{N}) - (\text{O1}=\text{C}-\text{N}')$ , sagt die HF Rechnungen einen Wert von nur 0.2° voraus, während die B3LYP Methode ein Resultat von 5.2° aufweist. Alle anderen geometrischen Parameter der syn und anti orientierten Gruppen sind annähernd gleich. Da die Parameter des weniger häufigen syn-anti Konformers in der GED Analyse nicht verfeinert werden können, wurden die Differenzen zwischen diesen Parametern und jenen der syn-syn Form auf den Werten der B3LYP Rechnungen festgehalten. 10 geometrische Parameter  $p_i$  und 9 Schwingungsamplituden  $l_k$  des syn-syn Konformers wurden in der least squares Analyse gleichzeitig verfeinert.

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter sowie Zusammensetzung aus den Konformeren syn/syn und syn/anti.

	syn-syn			syn-anti		
	GED	HF/ 3-21 G*	B3LYP/ 6-31 G*	GED	HF/ 3-21 G*	B3LYP/ 6-31 G*
C=O1	1.193 (9) p1	1.210	1.215	1.184	1.197	1.206
C-N	1.365 (9) p2	1.381	1.408	1.371	1.394	1.414
S=N	1.466 (5) p3	1.457	1.519	1.463	1.457	1.516
S=O2	1.413 (4) p4	1.400	1.432	1.414	1.400	1.433
S-F	1.540 (2) p5	1.536	1.592	1.541	1.535	1.593
O1-C=N	125.1 (6) p6	124.3	126.2	124.8	124.1	125.9
O1-C=N'				119.6	123.9	120.7
C-N=S	125.3 (10) p7	131.9	120.7	126.1	131.8	121.5
C-N'=S				131.9	135.1	127.3
N=S=O2	119.2 (11) p8	120.7	118.2	119.8	120.7	118.8
N=S-F	111.7 (6) p9	110.8	112.0	111.8	110.8	112.1
F-S-F	97.7 (13) p10	94.5	94.2	97.7	94.5	94.2
% (GED)	76(12)	29	92	24(12)	71	8
% (IR)	68(5)			32(5)		

<sup>a</sup>  $r_a$  Werte in Å und Grad. Fehlergrenzen sind 3 $\sigma$  Werte.

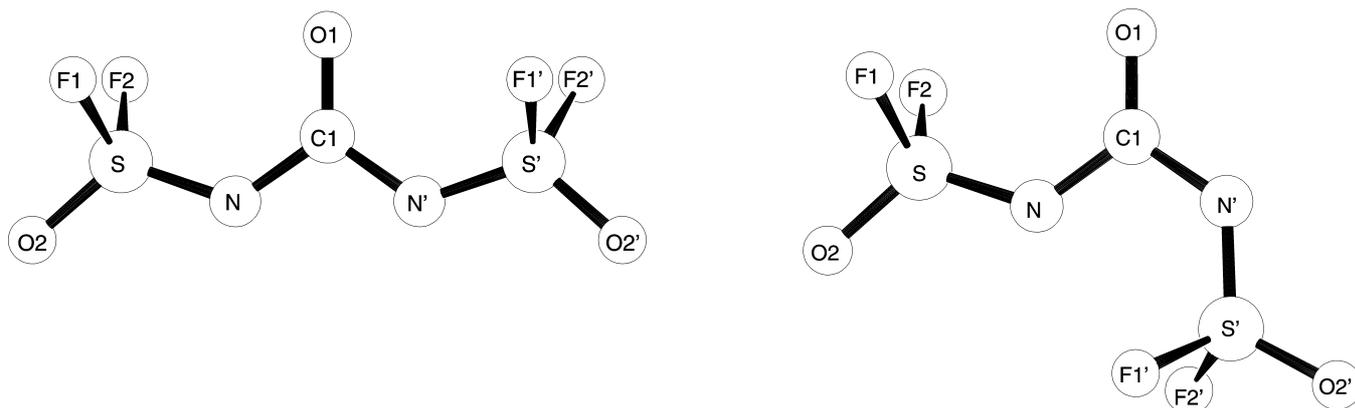


Abbildung 3: Molekülmodell des syn/syn- und des syn/anti-Konformers von N,N-carboxylbis-(schwefeloxiddifluoridimid) mit Atomnummerierung.

Tabelle 2: Interatomare Abstände, experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden.

	distance	amplitude		amplitude		distance	amplitude		amplitude
		GED		HF			GED		HF
C=O	1,19	0,039 (3)	<i>l</i> 1	0,038	C...F	3,08	0,156	<sup>b</sup>	0,156
C-N	1,36	0,047	<sup>b</sup>	0,047	N...S'	3,65	0,054 (12)	<i>l</i> 6	0,055
S=O	1,42	0,039 (3)	<i>l</i> 1	0,034	C...O2	3,78	0,054 (12)	<i>l</i> 6	0,063
S=N	1,46	0,039 (3)	<i>l</i> 1	0,039	N...F'	4,30	0,183 (34)	<i>l</i> 7	0,140
S-F	1,54	0,039 (3)	<i>l</i> 1	0,039	O1...O2	4,31	0,077 (8)	<i>l</i> 4	0,121
N...N'	2,23	0,057	<sup>b</sup>	0,057	N...O2'	4,71	0,088	<sup>b</sup>	0,088
N...O1	2,25	0,054	<sup>b</sup>	0,054	S...S'	5,00	0,079 (13)	<i>l</i> 8	0,060
F1...F2	2,34	0,067 (13)	<i>l</i> 2	0,064	S...F'	5,48	0,192 (22)	<i>l</i> 9	0,185
O2...F	2,37	0,067 (13)	<i>l</i> 2	0,061	F1...F1'	5,53	0,307	<sup>b</sup>	0,307
N...F	2,48	0,067 (13)	<i>l</i> 2	0,065	F1...F2'	6,07	0,329	<sup>b</sup>	0,329
N...O2	2,50	0,054	<sup>b</sup>	0,054	S...O2'	6,14	0,082	<sup>b</sup>	0,082
C...S	2,52	0,083 (14)	<i>l</i> 3	0,068	O2...F'	6,72	0,192 (22)	<i>l</i> 9	0,183
S...O1	2,91	0,077 (8)	<i>l</i> 4	0,131	O2...O2'	7,15	0,183 (34)	<i>l</i> 7	0,156
O1...F	3,05	0,204 (33)	<i>l</i> 5	0,292					

<sup>a</sup> Werte in Å, Fehlergrenzen sind 3σ Werte. Für die Atomnummerierung siehe Abbildung 1.

<sup>b</sup> nicht verfeinert.

Die Amplituden der syn-anti Form wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Die Beträge folgender Korrelationskoeffizienten waren größer als  $|0.60|$ :  $p_2/p_6 = 0.82$ ,  $p_3/p_4 = -0.64$ ,  $p_3/p_7 = -0.63$ ,  $p_6/p_7 = -0.76$ ,  $p_8/p_9 = -0.77$ ,  $p_7/l_2 = -0.69$ ,  $p_{10}/l_2 = 0.85$ . Es wurden Verfeinerungen mit verschiedenen Zusammensetzungen der Konformere durchgeführt und die Qualität der Anpassung wurde mit dem R-Faktor gemessen. Den niedrigsten R-Faktor erhält man für 76(12)% syn-syn. Der Fehler wurde mit dem Hamilton Test<sup>25</sup> auf dem 1% significance level gemessen. Die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden des syn-syn Konformers stehen in Tabelle 1 und 2. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 1 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion und das Molekülmodell aus dem die Atomnummerierung hervorgeht sind in Abbildung 2 und 3 zu sehen.

### 3.1.4 Diskussion

Die experimentellen Daten konnten mit nur einem Konformer nicht in allen Bereichen angepasst werden. Es ergab sich schliesslich eine Mischung der beiden Konformere syn-syn und syn-anti, die im Verhältnis 76(12)% zu 24(12)% das ganze Profil der Radialverteilung am besten wiedergaben. Das Auftreten zweier Konformere ist zudem durch die IR-Spektren dokumentiert. Die C=O Schwingung ist in zwei Banden aufgetrennt; bei der symmetrischen ( $1270\text{ cm}^{-1}$ ) und antisymmetrischen ( $1426\text{ cm}^{-1}$ ) N=S=O Streckschwingung erscheinen Schultern, die zu höheren bzw. tieferen Frequenzen verschoben sind. Die beiden sauber getrennten C=O-Schwingungen bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  und  $1762\text{ cm}^{-1}$  wurden benutzt, um die Anteile der zwei Konformere in der Mischung zu bestimmen. Die intensivere Bande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  wurde dem Hauptkonformer syn-syn zugeordnet, was in Übereinstimmung mit den Rechnungen mit beiden Verfahren, HF wie auch B3LYP, geschah. Die aus dem Spektrum bestimmte Auftrennung der beiden CO-Banden von  $37\text{ cm}^{-1}$  wird durch die B3LYP Methode mit  $\Delta\nu=43\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C=O})$   $1769$  und  $1812\text{ cm}^{-1}$ ) sehr gut wiedergegeben, während die HF Rechnungen mit  $83\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C=O})$   $1866$  und  $1949\text{ cm}^{-1}$ ) die Lücke zu groß werden lassen. Um die Zusammensetzung der Konformeremischung aus dem Intensitätsverhältnis zu bestimmen, müssen die Übergangsmomente berücksichtigt werden. Beide Rechenverfahren hatten Werte zum Ergebnis, die im Verhältnis syn-syn

: syn-anti mit 1.40 (B3LYP) und 1.39 (HF) sehr ähnlich waren. Werden die Übergangsmomente bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt, erhält man für das Konformerenverhältnis syn-syn zu syn-anti 68(5)% : 32(5)%. Aus dem Konformerenverhältnissen von 76(12)% und 68(5)% erhält man für  $\Delta G^0 = G^0(\text{syn-anti}) - G^0(\text{syn-syn}) = 0.69(32)$  und  $0.45(11)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Wird für die Entropien ein übereinstimmender Wert für beide Konformere angenommen und werden nur die unterschiedlichen Multiplizitäten von beiden berücksichtigt, erhält man  $\Delta H^0 = H^0(\text{syn-anti}) - H^0(\text{syn-syn}) = 1.11(32)$  und  $0.87(11)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Innerhalb der Fehlergrenzen lassen sich die beiden Ergebnisse mit guter Übereinstimmung vergleichen. Hier sollte die syn-anti Struktur den HF Berechnungen entsprechend etwas stabiler sein, als das syn-syn Konformer ( $\Delta E = -0.11$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die B3LYP Methode bestätigt das syn-syn Konformer als Hauptkonformer und gibt eine etwas größere Differenz, als experimentell bestimmt, an ( $\Delta E = 1.85$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die HF Rechnungen bestimmen die Bindungslängen und Bindungswinkel mit einer Abweichung von  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  bzw.  $\pm 3^\circ$  von den experimentellen Werten relativ zuverlässig. Nur der C-N=S Winkel ist um  $6^\circ$  größer als der angepasste Wert. Mit den B3LYP Rechnungen erhält man Bindungslängen, die 0.02 bis 0.05 Å über den experimentellen Werten liegen. Dies betrifft vor allem die C-N, S-N und S-F Bindungen. Auch der C-N=S Winkel ist hier um  $4^\circ$  zu klein berechnet worden.

## 3.2 *N*-Fluorformyliminotrifluormethylschwefelfluorid, $FC(O)N=S(F)CF_3$

### 3.2.1 Einleitung

Alle Iminoschwefeldisulfide vom Typ  $RN=SF_2$ , was in vorausgegangenen Untersuchungen für  $R= Cl^{26}$ ,  $CF_3^{27,28}$ ,  $SF_5^{29}$ ,  $CN^{30}$ ,  $FCO^{31}$  und  $FSO_2^{32}$  als Substituent zuläßt, weisen bei ihrer Gasphasenstruktur die Gemeinsamkeit auf, daß sie an der  $N=S$  Doppelbindung eine cis-Konfiguration annehmen. Es stehen der Substituent R und die  $SF_2$ -Gruppe cis zueinander. Gleichzeitig sind auch die beiden freien Elektronenpaare am Stickstoff und am Schwefel cis zueinander orientiert.  $CF_3N=S(Cl)_2^{33}$  und  $CIN=S(CF_3)_2^{34}$  nehmen eine analoge Gasphasenstruktur ein. Bisher wurde in der Literatur keine Verbindung von diesem Typ vorgestellt, die eine trans-Konfiguration aufweist. Im Fall von  $CF_3N=SF_2$  wurden auch quantenchemische Rechnungen für das trans Konformer durchgeführt, wobei die B3LYP/6-31G\*-Methode zu einer stabilen Struktur führt, die eine um  $5,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Energie besitzt, als die cis-Form und die MP2/6-31G\* -Methode eine imaginäre Frequenz für diese Struktur voraussagt, was auf einen Übergangszustand hindeutet. In Fluorformyliminoschwefelfluorid sind zwei Konformationen denkbar, wobei die  $C=O$  Bindung entweder syn oder anti zu  $S=N$  Bindung steht. Im Elektronenbeugungsexperiment wurde nur die syn-Form beobachtet und ausgehend von den Schwingungsspektren wurde geschätzt, daß der Anteil des anti-Konformers geringer wie 3% sei. HF/6-31G\*- Rechnungen sagen voraus, daß die anti-Form eine um  $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Energie besitzt. Bei  $FC(O)N=S(F)CF_3$  wird im Raman-Spektrum und im IR-Gasspektrum<sup>35</sup> eine Aufspaltung der  $C=O$ -Schwingung beobachtet, die bei ungefähr  $50 \text{ cm}^{-1}$  liegt und auf das Vorliegen zweier Konformere in dieser Verbindung hinweist.

### 3.2.2. Quantenchemische Berechnungen

Die Strukturen von allen vier möglichen Konformeren von  $FC(O)N=S(F)CF_3$  (Schema 2) wurden mit ab initio- (MP2/6-31G\* und HF/6-31G\*) und Dichtefunktionalmethoden (B3LYP/6-31G\*) optimiert. Alle 4 Konformere beschreiben stabile Strukturen. Die relativen Energien, die mit den drei Methoden

berechnet wurden, stehen in Tabelle 3 und die geometrischen Parameter des stabilsten Konformers, der trans-syn-Form, sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Schwingungsfrequenzen wurden mit der B3LYP-Methode berechnet und keines der Konformere besitzt eine imaginäre Frequenz. Die Berechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98<sup>36</sup> durchgeführt. Die Schwingungsamplituden wurden aus den berechneten Kraftkonstanten mit Hilfe des Programms ASYM40<sup>24</sup> berechnet. Darüber hinaus wurden die Konformationseigenschaften weitere Iminoschwefelverbindungen mit R=CF<sub>3</sub> oder FC(O) und Fluoratomen oder CF<sub>3</sub>-Gruppen, die an den Schwefel gebunden sind, mit der B3LYP/6-31G\*-Methode berechnet. Die Ergebnisse stehen im Diskussionsteil.

Tabelle 3: Berechnete Energien (kcal mol<sup>-1</sup>) für die verschiedenen Konformere von FC(O)N=S(F)CF<sub>3</sub> relativ zu der trans-syn-Form.

	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
trans-syn	0.00	0.00	0.00
trans-anti	3.67	1.47	1.20
cis-syn	2.41	0.64	0.28
cis-anti	5.82	1.83	1.50

### 3.2.3 Elektronenbeugung

Die experimentelle Radialverteilungsfunktion (RDF) wurde durch Fouriertransformation aus den molekularen Intensitäten erhalten, wobei ein Dämpfungsfaktor  $\exp(-\gamma s^2)$  mit  $\gamma = 0.019 \text{ \AA}^2$  zum Einsatz kam. Der Vergleich der Berechneten RDF's für die vier möglichen Konformere mit der experimentellen Kurve zeigte, daß das trans-syn Konformer das überwiegende ist. Nur dieses Konformer gibt

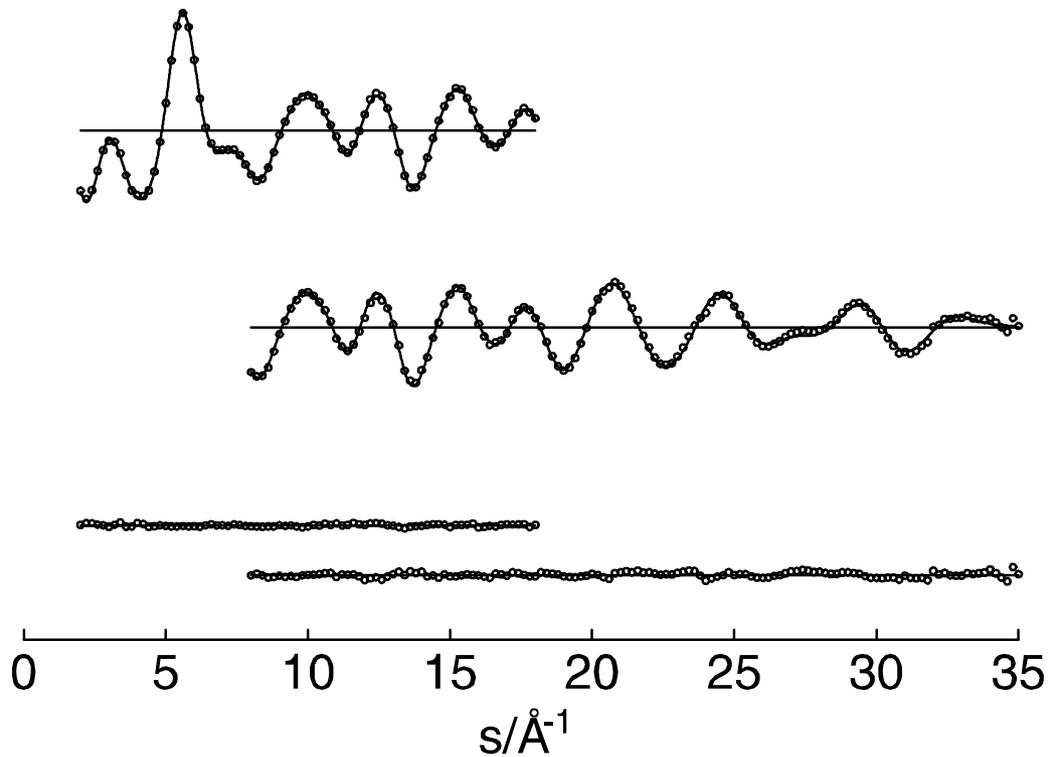


Abbildung 4 :  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{---}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

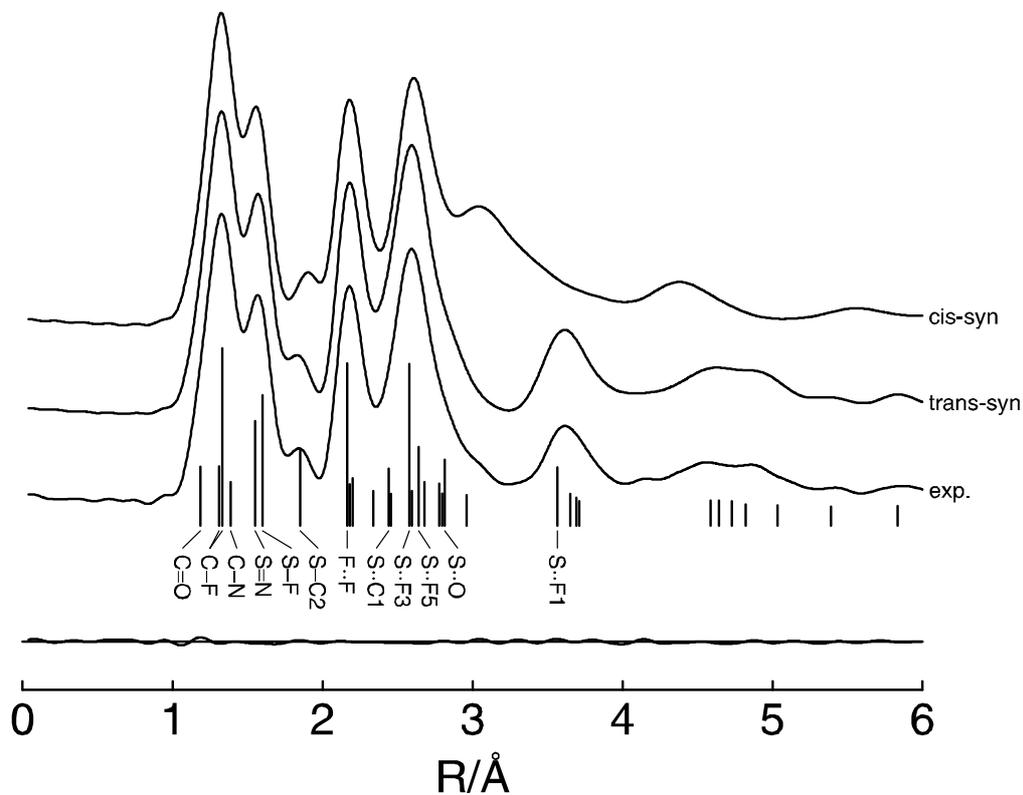


Abbildung 5:  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$ . Experimentelle Radialverteilungsfunktion und theoretische Kurven für die cis/syn und cis/anti-Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung. Die Lage einiger wichtiger atomaren Abstände im cis/syn-Konformer sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

die experimentelle Radialverteilungsfunktion ausreichend gut wieder. Die verbleibenden Differenzen können einem geringen Beitrag der cis-syn Form zugerechnet werden.

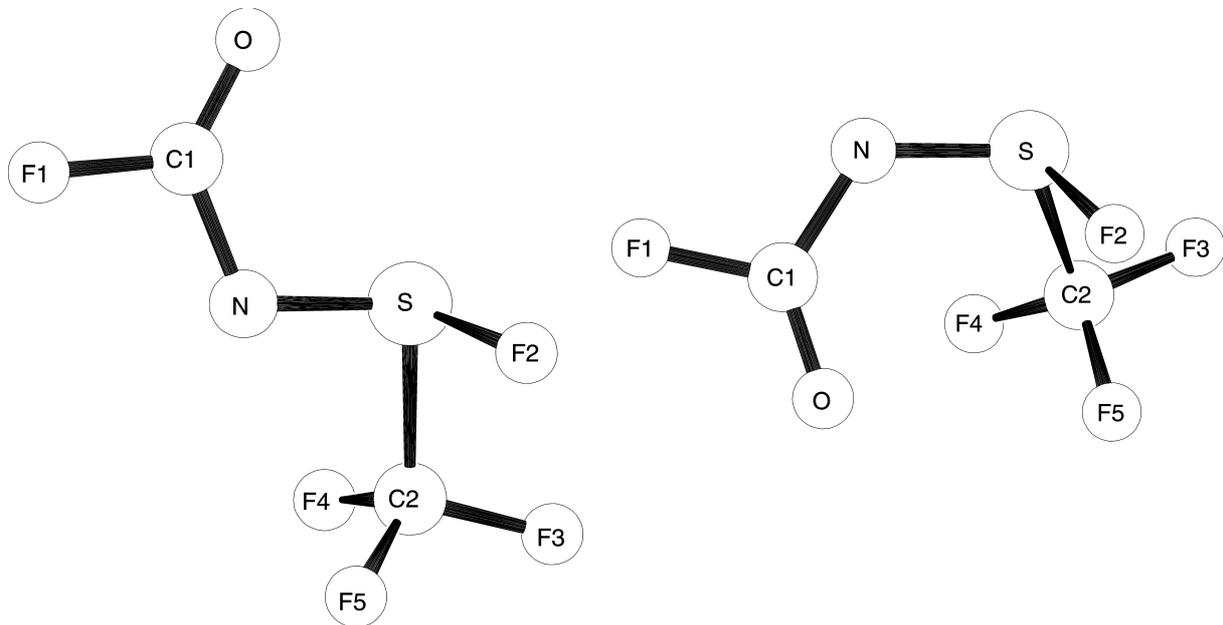


Abbildung 6: Molekülmodell der trans/syn und der cis/syn-Form von  $\text{FC(O)NSFCF}_3$  mit Atomnummerierung.

In den least squares Anpassungen wurde bei den Intensitäten eine Diagonale Gewichtungsmatrix angewendet. Für die  $\text{FC(O)}$ -Gruppe wurde Planarität und für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie angenommen. Der Tiltwinkel zwischen der  $\text{C}_3$ -Achse der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und der Richtung der S-C Bindung sowie der Torsionswinkel der  $\text{FC(O)}$ -Gruppe um die N-C-Bindung,  $\Phi(\text{S}=\text{N}-\text{C1}-\text{F1})$  wurden auf die Werte der MP2-Berechnungen gesetzt. Schwingungsamplituden, die hohe Korrelationen verursachten oder im Experiment schlecht bestimmt waren, wurden auf die berechneten Werte gesetzt (B3LYP). Der Fit der Molekularen Intensitäten verbesserte sich merklich, nachdem 20% des cis-syn Konformers zugegeben wurden. Die berechnete RDF für diese Form wird in Abbildung 5 gezeigt. Die Differenzen zwischen den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln des im geringere Anteil enthaltenen cis-syn Konformers und der trans-syn Struktur wurden auf den theoretischen Werten festgehalten. Least squares Verfeinerungen in denen Anteile des trans-anti oder des cis-anti Konformers

Tabelle 4: Berechnete (B3LYP/6-31G\*) Energien in kcal mol<sup>-1</sup> der cis-Konfiguration relative zu der trans-Konformation einiger Iminoschwefelverbindungen

Verbindung	E(cis)	E(trans)
CF <sub>3</sub> N=SF <sub>2</sub>	-5.6	0.0
CF <sub>3</sub> N=S(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.0	0.0
CF <sub>3</sub> N=S(F)CF <sub>3</sub>	-0.5	0.0
FC(O)N=SF <sub>2</sub>	-4.5	0.0
FC(O)N=S(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1.0	0.0
FC(O)N=S(F)CF <sub>3</sub>	+0.3	0.0

mit dem überwiegenden trans-syn Konformer gemischt wurden, führten zu keiner befriedigenden Anpassung der molekularen Intensitäten. Mit den obigen Annahmen wurden 15 geometrische Parameter und 7 Schwingungsamplituden für das überwiegende trans-syn Konformer gleichzeitig verfeinert. Nur ein Korrelationskoeffizient hatte einen Werte größer als  $|0.7|$  :  $p7/p12 = -0.72$ . Es wurden least squares Analysen für verschiedene fixierte Anteile der cis-syn Form ausgeführt und die Qualität der Anpassung wurde mit dem agreement Faktor für den langen ( $R_{50}$ ) und den kurzen ( $R_{25}$ ) Plattenabstand gemessen. Die beste Anpassung wurde für eine Mischung von 79(12)% trans-syn und 21(21)% cis-syn Konformer erhalten ( $R_{50}=0.031$ ,  $R_{25}=0.103$ ). Die Fehlergrenzen der Anteile wurden mit Hilfe des Hamiltontests<sup>25</sup> auf dem 1% significance level ermittelt. Die Zusammensetzung entspricht  $\Delta G^0 = \Delta G^0(\text{cis-syn}) - \Delta G^0(\text{trans-syn}) = 0.79(36)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsanalyse werden in Tabelle 6 (geometrische Parameter) und Tabelle 5 (Schwingungsamplituden) wiedergegeben. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 4 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion und das Molekülmodell aus dem die Atomnummerierung hervorgeht sind in Abbildung 5 und 6 zu sehen.

Tabelle 5: Experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden der trans/syn-Form von FC(O)N=S(F)CF<sub>3</sub>. Für die Atomnummerierung siehe Abbildung 6.

	distance	amplitude		amplitude		distance	amplitude		amplitude
		GED		B3LYP			GED		B3LYP
C1=O	1.19	0.034		0.034	N...F5	2.79	0.206 (48) /4		0.174
C-F	1.32-1.33	0.046		0.046	N...F4	2.96	0.206 (48) /4		0.186
C1-N	1.39	0.049		0.049	C1...F2	3.47	0.082 (13) /3		0.128
S=N	1.55	0.044		0.044	S...F1	3.60	0.065		0.065
S-F	1.60	0.049		0.049	F2...F4	3.65	0.085		0.085
C2-S	1.85	0.057		0.057	N...F3	3.71	0.078		0.078
F...F	2.16	0.061 (3) /1		0.059	O...F2	3.73	0.221		0.221
N...F1	2.19	0.061 (3) /1		0.061	C1...C2	3.85	0.085		0.085
F1...O	2.21	0.061 (3) /1		0.054	C1...F4	4.08	0.177		0.177
N...O	2.34	0.061 (3) /1		0.056	C1...F5	4.18	0.170		0.170
C1...S	2.45	0.069		0.069	C2...O	4.49	0.167 (31) /5		0.113
C2...F2	2.46	0.099		0.099	F1...F2	4.56	0.167 (31) /5		0.135
C2...N	2.56	0.085		0.085	F1...C2	4.66	0.167 (31) /5		0.113
S...F3	2.58	0.072 (4) /2		0.078	F1...F4	4.73	0.254		0.254
S...F4	2.58	0.072 (4) /2		0.080	F1...F5	4.74	0.241		0.241
F2...N	2.59	0.089		0.089	O...F4	4.77	0.184		0.184
S...F5	2.64	0.072 (4) /2		0.074	C1...F3	4.91	0.103 (28) /6		0.086
F2...F3	2.67	0.189		0.189	O...F5	5.03	0.124 (41) /7		0.151
F2...F5	2.79	0.206 (48) /4		0.243	O...F3	5.37	0.124 (41) /7		0.144
S...O	2.80	0.082 (13) /3		0.118	F1...F3	5.87	0.103 (28) /6		0.095

Tabelle 6: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter der trans/syn-Form von FC(O)N=S(F)CF<sub>3</sub>. Für Atomnummerierung siehe Abbildung 6.

	GED <sup>a</sup>		MP2/6-31G* <sup>b</sup>	B3LYP/6-31G* <sup>b</sup>
N=S	1.549 (5)	p1	1.563	1.573
N-C1	1.391 (8)	p2	1.401	1.395
S-F2	1.599 (4)	p3	1.658	1.660
S-C2	1.852 (6)	p4	1.838	1.874
C=O	1.186 (5)	p5	1.206	1.202
(C-F) mean	1.323 (1)	p6	1.336	1.333
Δ CF = (C1-F)-(C2-F)	0.010 <sup>c</sup>		0.010	0.010
C1-F	1.331 (1)		1.341	1.338
C2-F	1.321 (1)		1.331	1.328
S=N-C1	112.4 (11)	p7	111.1	111.9
N=S-F2	108.8 (33)	p8	112.0	111.4
N=S-C2	97.4 (12)	p9	97.0	97.5
F-C2-F	109.7 (4)	p10	109.9	110.1
Tilt (CF <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	2.8 <sup>e</sup>		2.5	2.8
F2-S-C2	90.3 (14)	p11	90.8	91.8
N-C1=O	129.9 (12)	p12	129.6	129.6
N-C1-F1	108.2 (12)	p13	108.3	108.6
Φ (C1-N=S-C2)	158 (8)	p14	167.8	168.3
Φ (C1-N=S-F2)	-110 (9)		-98.5	-96.7
Φ (S=N-C1-F1)	166 <sup>c</sup>		163.9	166.3
Φ (N=S-C2-F3)	169 (5)	p15	173.1	172.1
% trans-syn (GED)	79 (12)		74 <sup>e</sup>	61 <sup>e</sup>
% trans-syn (IR)	86 (8)			

<sup>a</sup> r<sub>a</sub> Werte in Å und Grad. <sup>b</sup> Durchschnittswerte für Parameter, die nicht nur einmal vorkommen.

<sup>c</sup> nicht verfeinert. <sup>d</sup> Tiltwinkel zwischen C<sub>3</sub> Achse und S-C Bindung, weg von der N=S Bindung. <sup>e</sup> Wert wurde aus den berechneten relativen Energien geschätzt.

### 3.2.4 Diskussion

Im Ramanspektrum der Flüssigkeit und im IR-Spektrum der Gasphase von  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$  werden im Bereich der C=O-Schwingung zwei Banden beobachtet. Im IR-Spektrum in der Gasphase erscheint eine starke Bande bei  $1796\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande bei  $1864\text{ cm}^{-1}$ .

Die entsprechenden Schwingungsfrequenzen, die mit der B3LYP-Methode für das trans-syn und das cis-syn Konformer berechnet wurden, sind  $1843\text{ cm}^{-1}$  und  $1862\text{ cm}^{-1}$ . Aus den relativen Intensitäten der beiden Banden im IR-Spektrum der Gasphase und aus dem berechneten Verhältnis der Übergangsmomente,  $\mu(\text{trans-syn})/\mu(\text{cis-syn})=1.13$ , erhält man eine Zusammensetzung von 86(8)%:14(8)%. Die Fehlergrenzen wurden aus den Fehlern des gemessenen Verhältnisses der Intensitäten und der berechneten Übergangsmomente abgeschätzt. Dieses Verhältnis entspricht  $\Delta G^0=1.09(35)\text{ kcal mol}^{-1}$ , was in guter Übereinstimmung zum Ergebnis der Elektronenbeugung steht.

Die Analyse der Elektronenbeugung für  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$  ergibt eine Mischung des trans-syn und des cis-syn Konformers. Das Bestehen einer Mischung von Konformeren in der Gasphase wird auch durch die IR-Spektren in der Gasphase bestätigt. Alle drei quantenmechanischen Rechenmethoden bestimmen das trans-syn Konformer als Konformer mit der niedrigsten Energie (Tabelle 1). Die Energiedifferenz  $\Delta E=E(\text{cis-syn})-E(\text{trans-syn})$  wird mit der HF-Methode auf  $2.41\text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet und ist größer als die experimentellen  $\Delta G^0$  Werte. Die Ergebnisse der MP2 und B3LYP Methode resultieren in Energiedifferenzen, die mit  $0,64$  und  $0,28\text{ kcal mol}^{-1}$  kleiner sind, als  $\Delta G^0$ . Die Unterschiede zwischen  $\Delta E$  und  $\Delta G^0$  werden auf weniger, als  $0.2\text{ kcal mol}^{-1}$  geschätzt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum der Flüssigkeit bei  $-60^\circ\text{C}$  zeigt keine Aufspaltung aufgrund der Anwesenheit zweier Konformere. Das weist auf eine schnelle Interkonversion der trans-syn und der cis-syn Form bezüglich der NMR Messung aufgrund interner Rotation um die N=S Doppelbindung hin. Diese

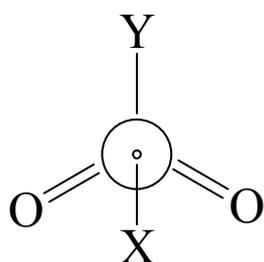
Rotationsbarriere wird auf  $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) und  $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (MP2) berechnet. Die experimentellen geometrischen Parameter des trans-syn Konformers werden in Tabelle 6 mit den berechneten Werten verglichen. Zieht man die experimentellen Fehler und die systematischen Differenzen zwischen den experimentellen  $r_a$ - und berechneten  $r_e$ -Werten in Betracht, so geben die MP2 und B3LYP-Rechnungen alle Bindungslängen und Winkel mit befriedigender Genauigkeit wieder, mit Ausnahme der S-F Bindungslänge. Beide Rechenmethoden geben sie um etwa  $0.06 \text{ \AA}$  zu lang wieder. Die Diederwinkel  $\Phi(\text{C1-N=S-C2})$  und  $\Phi(\text{C1-N=S-F2})$  sind durch das Elektronenbeugungsexperiment nicht gut bestimmt und die Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten könnte durch den Effekt großer Schwingungsamplituden verursacht werden. Man sollte auch darauf hinweisen, daß die N=S Bindung in der trans-Konfiguration mit  $1,549(5) \text{ \AA}$  wesentlich länger ist, als alle diese Bindungen in den anderen Iminoschwefeldifluoriden ( $1,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ), die cis-Konfiguration besitzen. Die Konformationseigenschaften für  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$ , daß trans-Konfiguration um die S=N Bindung besitzt, sind unerwartet. Wie schon oben erwähnt wurde, besitzen alle Iminoschwefelverbindungen, deren Strukturen in der Gasphase bestimmt wurden, cis- Konfiguration. Es ist nicht möglich eine unmittelbare Erklärung für diesen Wechsel der Konformation zu geben. Um mehr Informationen über den Einfluß der verschiedenen Substituenten am Stickstoff und/oder am Schwefel auf die Konformationseigenschaften der Iminoschwefelverbindungen zu gewinnen, wurden zusätzliche theoretische Berechnungen für  $\text{CF}_3\text{N=SF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{N=S(CF}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{N=S(F)CF}_3$ ,  $\text{FC(O)N=SF}_2$  und  $\text{FC(O)N=S(CF}_3)_2$  ausgeführt. Diese Verbindungen unterscheiden sich durch ihre Substituenten am Stickstoff ( $\text{CF}_3$  oder  $\text{FC(O)}$ ) und durch ihre Substituenten am Schwefel ( $\text{F}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2$  oder  $(\text{F})\text{CF}_3$ ). Die geometrischen Parameter für cis und trans Konfigurationen um die N=S Bindung wurden voll optimiert. In allen Fällen wird die syn-Konfiguration der  $\text{FC(O)}$ -Gruppe bevorzugt ( $\text{C=O}$  syn zu  $\text{N=S}$ ). Die Energien der cis-Form relativ zur trans Form sind in Tabelle 4 aufgelistet. Falls die  $\text{CF}_3$ -Gruppe am Stickstoff durch eine  $\text{FC(O)}$ -Gruppe ersetzt wird, nimmt die relative Energie der cis-Form um etwa  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  zu. Ein größerer Effekt auf die Energiedifferenz wird für verschiedenen Substituenten am Schwefel beobachtet. Ersetzt man die beiden Fluoratome durch  $\text{CF}_3$  Gruppen, nimmt die Energie des cis-Konformers um  $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  gegenüber dem trans-Konformer zu. Dennoch ist bei den beiden Verbindungen  $\text{CF}_3\text{N=S(CF}_3)_2$  und  $\text{FC(O)N=S(CF}_3)_2$  das

cis-Konformer laut Voraussage niedriger in der Energie. Gemischte Substitution mit einem Fluoratom und einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe führt zu einer zusätzliche Vergrößerung der Energiedifferenz um etwa  $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der kombinierte Substitutionseffekt der  $\text{FC(O)}$ -Gruppe am Stickstoff und der gemischten Substitution am Schwefel führt zur Bevorzugung der trans Konfiguration entlang der  $\text{N=S}$  Doppelbindung in  $\text{FC(O)N=S(F)CF}_3$ . Dies steht qualitativ in Übereinstimmung mit den Experimenten welche zu  $\Delta G^0$ -Werten führen, die um  $0.79(36)$  und  $1.09(35) \text{ kcal mol}^{-1}$  größer sind.

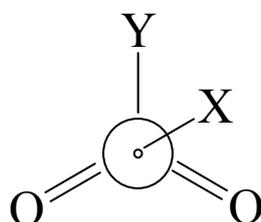
### 3.3 Trifluormethansulfonat, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$

#### 3.3.1 Einleitung

Es wurden bisher die Gasphasenstrukturen von nur einer kleinen Zahl kovalenter Sulfonate vom Typ  $\text{XOSO}_2\text{Y}$  veröffentlicht. Von größerem Interesse sind bei den Strukturen dieser Verbindungen vor allem die Länge der S-O Einfachbindung und die Orientierung der O-X Bindung relativ zur  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppe. Aus sterischen Gründen erwartet man staggered Konformationen, wobei X entweder trans ( $\text{X-O-S-Y} = 180^\circ$ ) oder gauche ( $\text{X-O-S-Y} = 60^\circ$ ) zu Y stehen kann.



trans



gauche

Innerhalb dieser Gruppe weisen die einzelnen Verbindungen z. T. sehr unterschiedliche Konformationseigenschaften auf. Aus Elektronenbeugungs- und IR-Matrixuntersuchungen geht hervor, daß bei den beiden Fluorsulfonaten  $\text{FOSO}_2\text{F}$  und  $\text{ClOSO}_2\text{F}$  nur eine gauche-Form mit einem Diederwinkel von etwa  $70^\circ$  auftritt<sup>37</sup>. Eine Untersuchung von Methylchlorsulfonat mit Hilfe der Elektronenbeugung führte zu einer Mischung, die sich zu 89(8)% aus dem gauche Konformer und zu 11(8)% aus dem trans Konformer zusammensetzt<sup>38</sup>. Andererseits gibt es eine Mikrowellenuntersuchung von Methylfluorsulfonat,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ , deren Interpretation auf eine trans Struktur mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie schließen läßt<sup>39</sup>. Dennoch lassen die Ergebnisse der Elektronenbeugung wiederum auf eine Mischung aus gauche und trans Konformer schließen<sup>39</sup>. Für beide Verbindungen sagen die theoretischen Untersuchungen kein zweites Minimum in der Potentialkurve für trans Konfiguration voraus und imaginäre Schwingungsfrequenzen zeigen, daß es sich hierbei nicht um stabile Strukturen handelt.

Für  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  (Trifluormethansulfonsäure) wurde ebenfalls eine durch Elektronenbeugung ermittelte Struktur veröffentlicht, die aber keinen Aufschluss über die Existenz von gauche und trans Konformeren gibt, da die Orientierung der OH-Gruppe in diesem Experiment nicht bestimmt werden konnte. Es wurde trans-Orientierung angenommen<sup>40</sup>. In einer Röntgenbeugungsuntersuchung des Hemihydrates der Säure ( $2\text{HOSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) fand man eine gauche Orientierung der OH-Bindung bestätigt<sup>41</sup>. Wegen der starken interatomaren Wasserstoffbrückenbindungen jedoch sollte sich die Konformation in der festen Phase von der der freien Säure unterscheiden. Theoretische Berechnungen für das freie Molekül sagen für die OH-Bindung eine gauche Orientierung der OH-Bindung mit einem Diederwinkel von  $(\text{HOSC})=110^\circ$  voraus<sup>42</sup>. Diesen schon untersuchten Sulfonaten schließt sich die vorliegende Strukturbestimmung von  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (methyl triflate) unter Verwendung der Elektronenbeugung und quantenchemischen Berechnungen an.  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  ist eine weit verbreitete Syntheschemikalie, die vor allem zur Methylierung von Kaliumenolaten eingesetzt wird<sup>43</sup>. Die Auswertung von IR und Ramanspektren gelang unter Anwendung einer  $\text{C}_s$ -Symmetrie auf das Molekül, d.h. die Methylgruppe wäre trans orientiert<sup>44</sup>. Zu den erwähnten Molekülen, d.h.  $\text{FOSO}_2\text{F}$ ,  $\text{ClOSO}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  und  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  wurden zusätzlich theoretische Berechnungen angestellt.

### 3.3.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrie von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CF}_3$  wurde für verschiedene, feste Diederwinkel (COSC) optimiert (HF/3-21G\* und B3LYP/6-31G\*), wobei das Programm Gaussian 94<sup>23</sup> zum Einsatz kam. Die HF Näherung sagt zwei verschiedene Minima für innere Rotation bei  $\phi=94.8^\circ$  und  $\phi=133.3^\circ$  voraus. Das zweite Minimum liegt  $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Grundzustand. Die B3LYP Rechnungen sagen jedoch nur ein einziges Minimum in der Potentialkurve mit entsprechender Struktur voraus. Wo das Potential der HF-Rechnungen ein Minimum aufweist, läßt die sich bei der B3LYP Rechnung eine leichte Schulter erkennen. Die Potentialkurven beider Methoden weisen jedoch bei

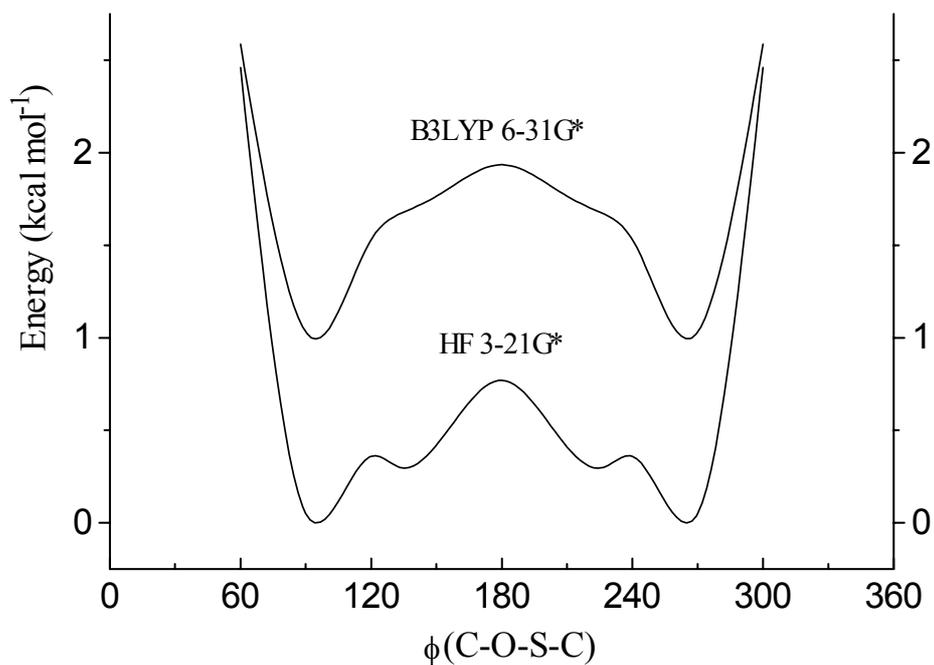


Abbildung 7: Berechnete Potentialfunktion für Rotation um die S-O Bindung in  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Die B3LYP-Kurve ist um  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  verschoben.

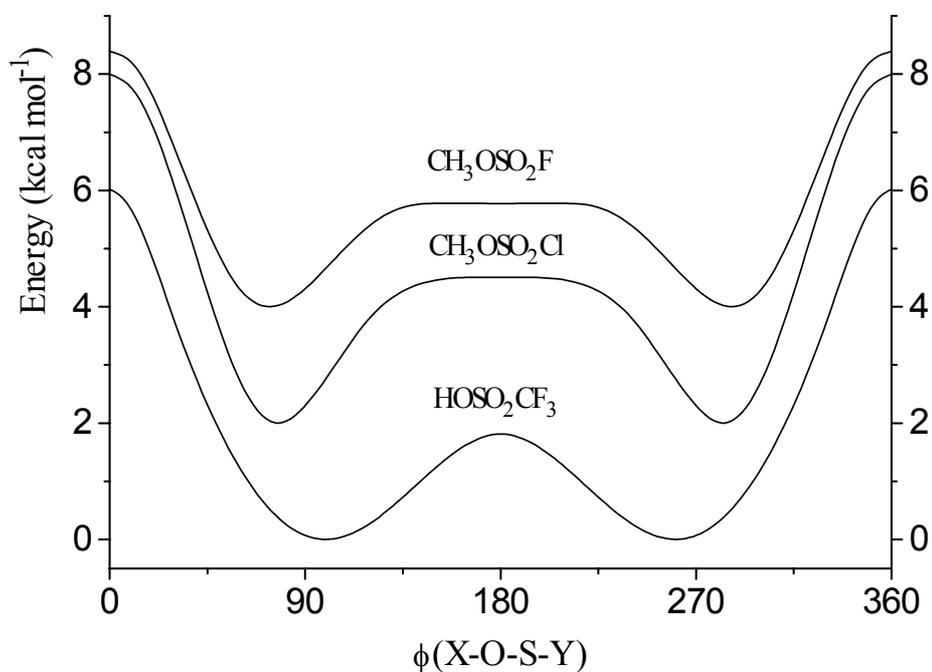


Abbildung 8: Berechnete Potentialfunktionen (B3LYP/6-31G\*) für die Rotation um die S-O Bindung in  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  (untere Kurve),  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$  (mittlere Kurve um ca.  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  verschoben), und  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (obere Kurve um ca.  $4 \text{ kcal mol}^{-1}$  verschoben).

$\phi$  (COSY)= $0^\circ$  und  $180^\circ$  ein Maximum auf. Dabei steht die Methylgruppe eclipsed zur  $\text{CF}_3$  Gruppe ( $\phi=0^\circ$ ) oder staggered ( $\phi=180^\circ$ ) zu den beiden S=O Doppelbindungen. Die Höhe der Energiebarrieren für die innere Rotation wurde bei  $\phi=0^\circ$  mit  $7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF) und  $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) bzw. bei  $\phi=180^\circ$  mit  $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF) und  $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) angegeben.

Die Schwingungsamplituden wurden mit dem Programm ASYM 40<sup>24</sup> ermittelt. Dazu wurden die berechneten kartesischen Kraftkonstanten (HF/3-21G\*) mit dem Faktor 0.85 skaliert und in ein symmetrisches Kraftfeld verwandelt.

### 3.3.3 Elektronenbeugung

Die Radialverteilungsfunktion ließ sich im Bereich  $r > 3 \text{ \AA}$  unter Verwendung einer gauche-Struktur sehr gut anpassen. Die Geometrie der  $\text{CF}_3$  und  $\text{CH}_3$  Gruppen entspricht einer lokalen  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie. Der Tilt- und die Torsionswinkel für beide Gruppen wurde auf den theoretischen Werten festgehalten, wobei der Mittelwert von HF und B3LYP Ergebnissen verwendet wurde. Darüberhinaus wurde die C-H Bindungslänge und der H-C-H Bindungswinkel nicht verfeinert.

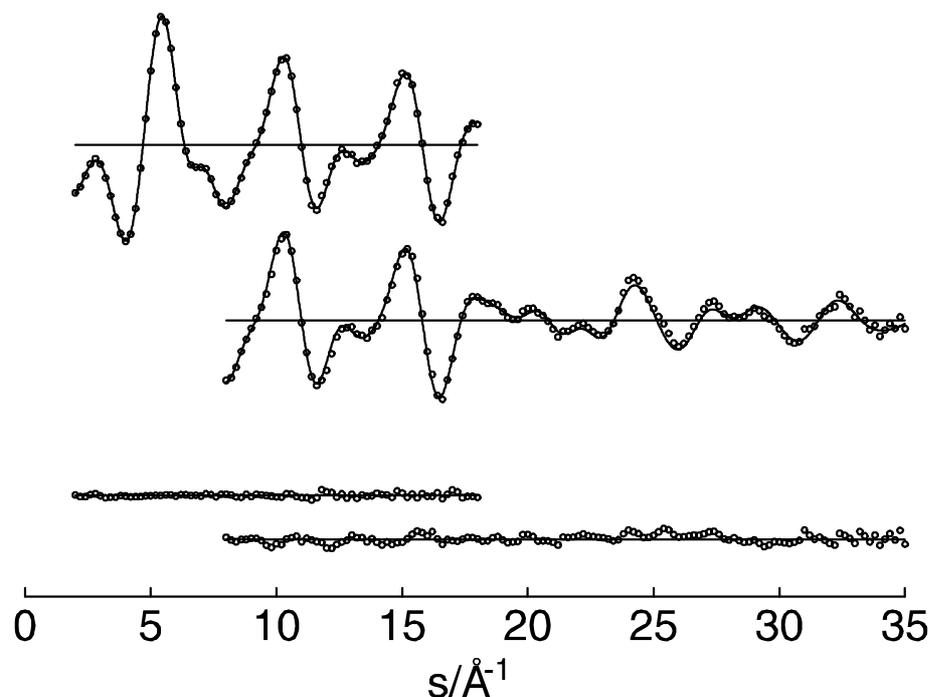


Abbildung 9:  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Experimentelle (o o o) und theoretische (—) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

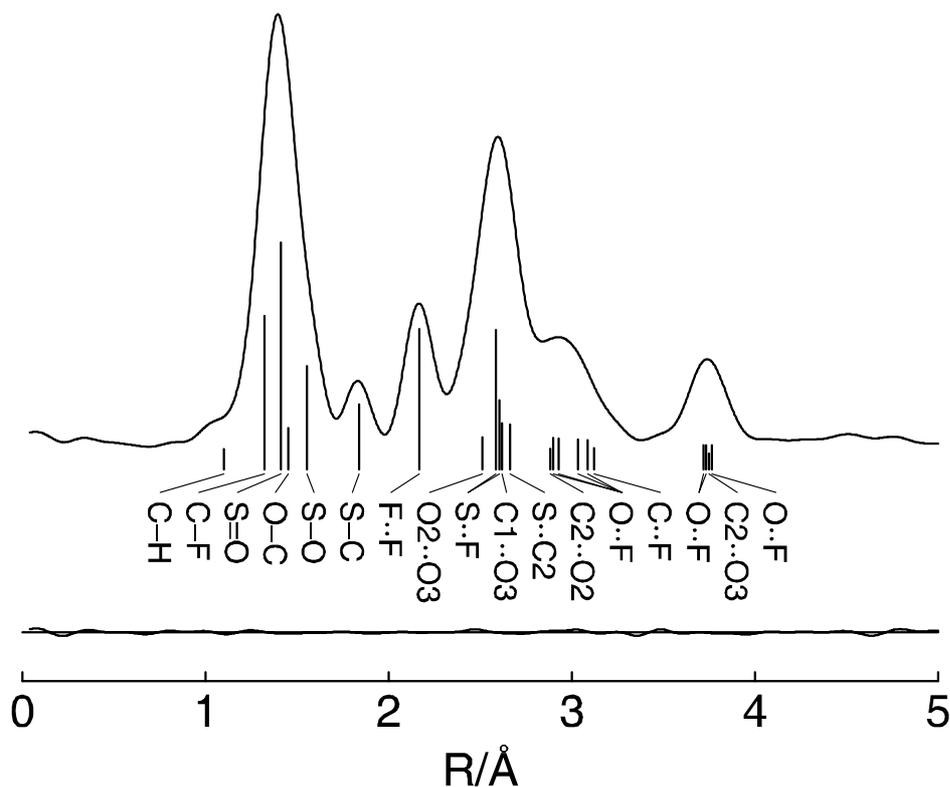


Abbildung 10: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Die Lage einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

In Hinsicht auf die Berechnungen wurde die S=O Bindungslängen und die C-S=O Winkel der  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  Gruppe gleichgesetzt. Die Unterschiede dieser Parameter waren entsprechend der Rechnungen kleiner als  $.005 \text{ \AA}$  bzw.  $1^\circ$ . Da der CSO-Winkel große Korrelationen mit anderen Parametern verursachte, musste er auf dem berechneten Wert festgehalten werden. Für diesen Winkel wurde ein geschätzter Fehler von  $\pm 1^\circ$  im Rahmen der experimentellen Fehler der verfeinerten Parametern angesetzt. Amplituden, die entweder große Korrelationen mit anderen Parametern aufwiesen oder die durch das Experiment schlecht bestimmt waren, wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Mit diesen Annahmen wurden 10 geometrische Parameter  $p_k$  und sechs Amplituden  $l_k$  gleichzeitig verfeinert. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten Werte größer als 0.6 :  $p_1/p_2=0.61$ ,  $p_2/p_4=0.89$ ,  $p_3/p_9=0.69$ ,  $p_7/p_8=-0.62$ ,  $p_5/p_9=0.66$ ,  $p_2/l_{100.73}$ ,  $p_4/l_1=-0.81$ . Die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden des syn-syn Konformers stehen in Tabelle 6 und 7. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 10 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion und das Molekülmodell aus dem die Atomnummerierung hervorgeht, sind in Abbildung 11 und 12 zu sehen.

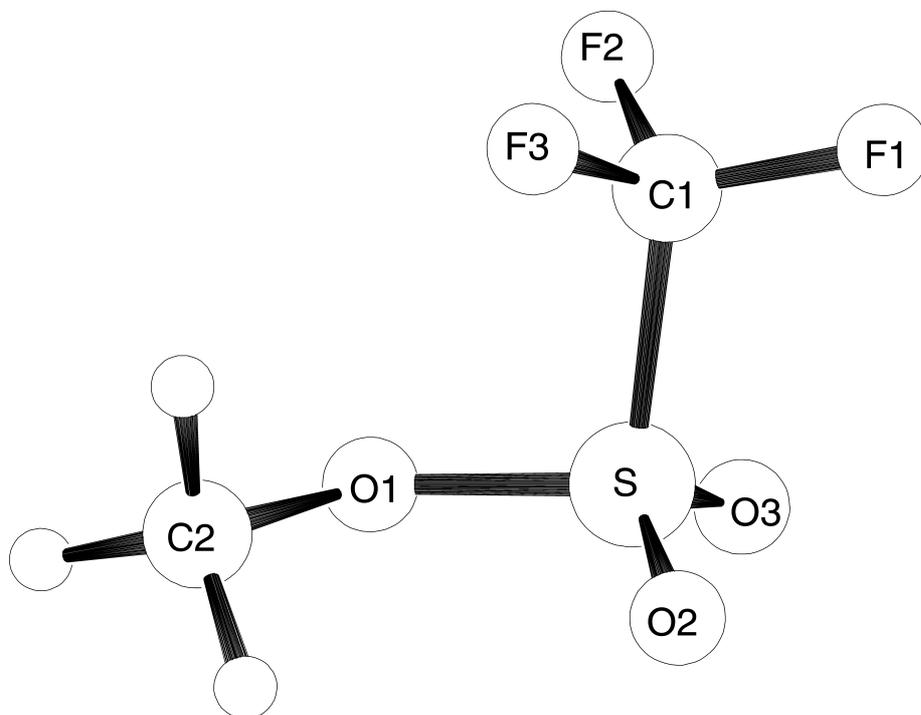


Abbildung 11: Molekülmodell mit Atomnummerierung von  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ .

### 3.3.4 Diskussion

Die experimentellen Intensitäten von Methyltriflate konnten sehr gut mit einem einzelnen Konformer, das eine gauche Orientierung der Methylgruppe mit  $\phi(\text{COSC})=89(7)^\circ$  aufweist, angepasst werden. Die Anpassung der Intensitäten wurde nicht besser, wenn ein kleiner Anteil eines zweiten Konformers mit einem Winkel  $\phi(\text{COSC})$  von  $130^\circ$  zugegeben wurde. So kann eine zweite Form, wie sie von den HF-Berechnungen vorausgesagt wird, im Experiment nicht bestätigt werden. Die Potentialfunktionen für innere Rotation, die mit beiden Rechenmethoden erstellt wurden (HF, B3LYP) besitzen ein Maximum bei  $\phi=180^\circ$  und daher kann die Existenz einer trans Konformation ausgeschlossen werden. Die Bindungslängen werden von beiden Rechenmethoden nicht befriedigend wiedergegeben. Die HF Näherung bestimmt den S-C Bindungsabstand um  $0.07 \text{ \AA}$  zu kurz und den O-C Bindungsabstand um  $0.04 \text{ \AA}$  zu lang. Die B3LYP Methode berechnet alle Bindungslängen zum Schwefel um  $0.03$  bis  $0.07 \text{ \AA}$  zu lang. Beide Methoden geben die experimentellen

Tabelle 7: Experimentelle und berechnete Parameter für CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

	GED <sup>a</sup>		HF3-21 G* <sup>b</sup>	B3LYP/6-31G* <sup>b</sup>
S=O	1.413 (3)	p1	1.416	1.453
S-O	1.555(4)	p2	1.542	1.622
S-C	1.838 (5)	p3	1.769	1.871
O-C	1.451(22)	p4	1.490	1.455
C-F	1.323 (2)	p5	1.341	1.333
C-H	1.100 <sup>c</sup>		1.075	1.091
C-S-O	99.1 [10] <sup>d</sup>		98.4	99.8
C-S=O	106.6 (9)	p6	106.9	107.0
O-S=O	108.1 (6)	p7	109.7	108.6
Δ (O-S=O)	2.0 <sup>c</sup>		0.1	3.8
O=S=O	125.3 (23)		122.4	123.3
S-O-C	124.5 (21)	p8	123.4	118.4
(F-C-F)	109.9 (9)	p9	109.0	109.6
Tilt (CF <sub>3</sub> )	0.8 <sup>c</sup>		1.1	0.7
(H-C-H)	111.5 <sup>c</sup>		112.0	110.6
Tilt (CH <sub>3</sub> )	3.5 <sup>c</sup>		2.9	4.2
φ(O1-S-C1-F1)	182.0 <sup>c</sup>		183.9	180.4
φ(S-O1-C2-H)	166.2		163.5	169.5
φ(C2-O1-S-C1)	89(7)	p10	94.8	92.7

<sup>a</sup> r<sub>a</sub> Werte in Å and Grad. Fehlergrenzen sind 3σ Werte. Wegen der Atomnummerierung siehe Abbildung 10.

<sup>b</sup> Es werden Mittelwerte für Parameter angegeben, die nicht nur einmal vorkommen.

<sup>c</sup> nicht verfeinert

<sup>d</sup> nicht verfeinert aber innerhalb der in den Klammern angegebenen Werte variiert.

Bindungswinkel mit einer Übereinstimmung von +/- 3° wieder mit Ausnahme des SOC-Winkels, der mit der B3LYP Methode um 6° zu klein berechnet wird. Die berechneten Diederwinkel φ(COSC) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten überein. In Tabelle 9 werden die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> mit den Eigenschaften bereits untersuchter

Tabelle 8: Interatomare Abstände und experimentelle sowie berechnete Schwingungsamplituden von CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Ohne Abstände, die Wasserstoffatome mit einbeziehen.

	Abstand	Amplitude GED	Amplitude HF		Abstand	Amplitude GED	Amplitude HF
C-F	1.32	0.043	0.043	O3...F2	2.88	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.127
S=O	1.41	0.035 (3) <sup>11</sup>	0.035	C2...O2	2.88	0.164 (26) <sup>15</sup>	0.128
C-O	1.45	0.052	0.052	O1...F2	2.90	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.145
S-O	1.56	0.041	0.041	O2...F3	2.93	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.131
C-S	1.84	0.038 (7) <sup>12</sup>	0.047	O2...F1	3.00	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.138
F...F	2.17	0.052 (3) <sup>13</sup>	0.058	O3...F1	3.09	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.134
O3... O1	2.39	0.061	0.061	C2...F3	3.12	0.219	0.219
O2... O1	2.42	0.060	0.060	C2...C1	3.43	0.164 (26) <sup>15</sup>	0.142
O3... O2	2.51	0.055	0.055	O3...F3	3.72	0.076 (2) <sup>16</sup>	0.068
S...F	2.59	0.067	0.067	O2...F2	3.73	0.076 (2) <sup>16</sup>	0.067
C1... O1	2.59	0.077	0.077	C2...O3	3.75	0.076 (2) <sup>16</sup>	0.080
S1... F1	2.60	0.070	0.070	O1...F1	3.76	0.076 (2) <sup>16</sup>	0.070
C1... O3	2.62	0.072	0.072	C2...F2	3.91	0.218	0.218
C2... S1	2.66	0.066	0.066	C2...F1	4.61	0.138	0.138
O1... F3	2.86	0.130 (13) <sup>14</sup>	0.140				

<sup>a</sup> Werte in Å. Fehlergrenzen sind 3σ Werte. Wegen der Atomnummerierung siehe Abbildung 10.

kovalenter Sulfone vom Typ XOSO<sub>2</sub>Y gegenübergestellt. Dabei wurden die Konformationseigenschaften und die S-O Bindungslängen, die sich aus dem Experiment sowie aus der Rechnung ergeben, berücksichtigt. Ähnlich wie bei CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> wurden für die Fluorosulfonate FOSO<sub>2</sub>F und ClOSO<sub>2</sub>F<sup>37</sup> nur ein gauche Konformer mittels der Elektronenbeugung nachgewiesen. Die Auswertung von IR-

Matrixspektren läßt auf einen Beitrag der trans-Form auf weniger, als 5 % schätzen. Die theoretischen Berechnungen für die beiden Substanzen sagen jeweils ein Minimum für die gauche- und die trans-Form voraus. Die Potentialkurve für innere Rotation um die S-O Bindung von FOSO<sub>2</sub>F wurde in Ref. 37 auf der Grundlage von HF/6-31G\* Berechnungen angegeben. Um einen systematischen Vergleich zwischen anderen Sulfonaten zu ermöglichen, wurden zusätzlich B3LYP-Rechnungen

Tabelle 9: Experimentelle und berechnete Konformationseigenschaften und S–O Bindungslängen einiger kovalenter Sulfonate vom Typ XOSO<sub>2</sub>Y.

compound	conformational properties						S–O	
	experiment			B3LYP			exp.	B3LYP
	% gauche	$\phi$ (XOSY)	% trans	% gauche	$\phi$ (XOSY)	% trans		
FOSO <sub>2</sub> F <sup>a</sup>	>95	73(3)	<5	97	68.6	3	1.606(8)	1.676
ClOSO <sub>2</sub> F <sup>a</sup>	>95	69(7)	<5	95	71.0	5	1.589(10)	1.654
HOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-	-	100	100	99.4	-	1.558(7)	1.633
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> Cl <sup>c</sup>	89(8)	74(4)	11(8)	100	77.3	-	1.562(4)	1.611
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> F	-	-	100 <sup>d</sup>	100	73.9	-	-	-
	70 <sup>e</sup>	127/100	30 <sup>e</sup>	100	73.9	-	1.558(7)	1.600
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>f</sup>	100	89(7)	-	100	92.7	-	1.555(4)	1.622

<sup>a</sup> Referenz 1. <sup>b</sup> Referenz 4. <sup>c</sup> Referenz. <sup>d</sup> MW Ergebnis von Referenz 3. <sup>e</sup> GED Ergebnis von Referenz 3. <sup>f</sup> diese Arbeit.

durchgeführt. Auch hier erhielt man Minima für gauche und trans Orientierung. Die trans-Form von FOSO<sub>2</sub>F liegt gemäß den Berechnungen um 2.8 kcal mol<sup>-1</sup> (HF) bzw. 1.6 kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP) höher, als der Grundzustand. Für die Chlor-Verbindung liegt

sie um  $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF) bzw.  $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) höher. Der Anteil des trans-Konformeren wurde aus der Energie der B3LYP-Rechnung berechnet. Die Potentialfunktion entspricht mit der Lage der Minima den Erwartungen, die sich aus den Überlegungen auf Grundlage einfacher sterischer Wechselwirkungen ergeben. Die Minima bestehen für staggered orientation der O-F und O-Cl Bindung in Hinblick auf die  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppe. Die gauche Orientierung, bei der der Substituent zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung liegt, wird gegenüber der trans-Orientierung, bei der der Substituent zwischen zwei Doppelbindungen liegt, bevorzugt. Die Potentialfunktion, die für die Trifluorsulfonsäure ( $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ ) berechnet wurde, zeigt für eine gauche-Orientierung bei  $\phi=99.4^\circ$  ein Minimum und bei trans Orientierung ein Maximum, daß  $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der Energie des Grundzustandes liegt. In einer früher veröffentlichten theoretischen Untersuchung wurde mit der HF/3-21G\* Methode ein Minimum bei  $\phi=110.4^\circ$  und eine Rotationsbarriere von  $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei  $\phi=180^\circ$  gefunden. Die Existenz eines Maximums bei trans-Orientierung scheint sich aus den sterischen Verhältnissen nicht unmittelbar zu ergeben. Eine mögliche Erklärung für diese ungewöhnliche Lage des Maximums kann die Überlagerung sterischer Effekte wie sie zum Beispiel auch in den beiden Fluorsulfonaten herrschen mit einer intramolekularen O-H...O Wasserstoffbrückenbindung sein. Dies führt zu einer Verschiebung des Minimums zu einem größeren Diederwinkel, was zu einer Orientierung von O-H und S=O Bindung führt, die näher bei eclipsed, als bei gauche liegt. Die theoretischen Rechnungen für das freie Molekül, die eine gauche Konformation voraussagen, werden auch für die Kristallstruktur bestätigt und legen damit nahe, daß die Annahme einer trans-Orientierung der O-H Bindung, die der Elektronenbeugungsanalyse zugrunde gelegt wurde, nicht gerechtfertigt war.

Für die drei methylsubstituierten Sulfonate  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  und  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  weisen die Potentialfunktionen für innere Rotation entlang der S-O Bindungsachse sehr große Ähnlichkeit auf. Diese Funktionen besitzen Minima für gauche Orientierung ( $\phi$  zwischen  $74^\circ$  und  $89^\circ$ ) und breite Maxima für trans-Orientierung. Für die trans-Konformere aller drei Verbindungen existiert jeweils eine negative Schwingungsfrequenz. Entsprechend dieser Berechnungen sollten in der Gasphase nur gauche-Strukturen beobachtet werden, was z. T. im Widerspruch mit den experimentell bestimmten Konformationseigenschaften steht. Die Intensitäten von

$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$  ließen sich mit einem Gemisch von 89(8)% gauche und 11(8)% trans anpassen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen, die ein trans Konformer völlig ausschließen, da der Anteil des trans Konformers nur leicht größer ist, als sein experimenteller Fehler. Der experimentelle Diederwinkel der gauche-Form,  $\phi=74(4)^\circ$  stimmt mit dem berechneten Wert von  $\phi=77.3^\circ$  überein. Das Maximum der berechneten Potentialfunktion für die trans-Orientierung liegt  $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der Energie des Grundzustandes. Die Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Konformationseigenschaften ist jedoch bei  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  größer. Wie schon erwähnt führt die Interpretation der MW-Spektren für Methylfluorsulfonat zu einer trans Konfiguration mit  $C_s$ -Symmetrie<sup>39</sup>. Diese Ergebnis beruht auf dem experimentell gefundenen Dipolmoment in c-Richtung. Bei der trans-Form ist die c-Achse senkrecht zur Symmetrieebenen und  $\mu_c$  ist null. Von dem experimentellen Wert ( $\mu_c=0.02\pm 0.02\text{D}$ ) wurde auf die  $C_s$  Symmetrie geschlossen. Wenn der experimentelle Fehler mit seiner Genauigkeit angezweifelt würde, müßte aus dem Ergebnis eine andere Schlußfolgerung gezogen werden. In der Elektronenbeugungsanalyse, die gleichzeitig mit der MW-Analyse für diese Verbindung durchgeführt wurde führte ein Gemisch von 70% des gauche-Konformeren und 30% des trans-Konformeren zur Aufklärung der Struktur. Für die gauche Form lassen sich etwa gleich gute Anpassungen mit Werten für  $\phi$  um  $127^\circ$  und um  $100^\circ$  finden. Beide Werte sind kleiner wie der theoretisch vorausgesagte mit  $74^\circ$ . Die Autoren der Elektronenbeugungsanalyse machen darauf aufmerksam, daß die molekularen Intensitäten relative unempfindlich gegenüber der Konformation (gauche oder trans) und damit auch gegenüber der Zusammensetzung des Gemisches sind. Daher scheint es wahrscheinlich, daß die Intensitäten der Elektronenbeugung auch mit einer einfachen gauche-Struktur angepasst werden könnten, was mit den theoretischen Berechnungen in Einklang stehen würde. Die S-O Bindungslängen in Trifluorsulfonsäure und in den methylsubstituierten Sulfonaten sind innerhalb ihrer experimentellen Fehler gleich lang (um  $1.558 \text{ \AA}$ ). Die Bindungen sind in Fluor- und Chlorsulfonaten mit  $1.606(8) \text{ \AA}$  und  $1.598(10) \text{ \AA}$  bemerkenswert länger. Dieser Trend kann durch die verschiedenen Polaritäten dieser Bindung erklärt werden. Im Fall der Säure und der methylsubstituierten Sulfonate trägt das Sauerstoffatom eine starke elektronegative Ladung. Dies führt zu einer starken Polarität der S-O Bindung und zu einer kürzeren Bindungslänge aufgrund der elektrostatischen Anziehung. Sobald die

Elektronegativität des Substituenten zunimmt (mit F oder Cl) wird die Ladungsverteilung am Sauerstoffatom reduziert. Dies führt zu einer Abnahme der Polarität und Verlängerung der S-O Bindung. Die B3LYP Rechnung gibt die S-O Bindung dieser Verbindung grundsätzlich um 0.04 bis 0.07 Å zu lang an.

### 3.4 *Difluormethansulfonylfluorid, Difluormethansulfonylchlorid, CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl.*

#### 3.4.1 Einleitung

Die Gasphasenstrukturen von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F und CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung und quantenchemischen Berechnungen (HF/6-31G\* und B3LYP/6-31G\*) untersucht. Es war das Ziel, die Strukturen dieser Verbindungen aufzuklären und das Konformerenverhältnis in der Gasphase zu bestimmen. Von besonderem Interesse war die Länge des S-C Bindungsabstandes, der mit der Länge anderer Sulfonylderivate verglichen werden soll. Die S-C Bindungslänge der S(II) Verbindungen ändert sich nur sehr wenig aufgrund der CH<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>-Substitution, wohingegen diese Bindungen mit S in der Oxidationstufe (IV) und (VI) eine drastische Verlängerung aufweisen. So ist die S-C Bindungslänge in (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>45</sup> mit 1.819(3) Å nur ein wenig länger, als die in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>46</sup> mit 1.807(2) Å. Hingegen ist diese Bindung im Sulfoxide (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sup>47</sup> (1.885(4) Å) und im entsprechenden Sulfon (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub><sup>48</sup> (1.858 (5) Å) um etwa 0.08 Å länger, als die der nicht fluorierten Verbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sup>49</sup> (1.808(4) Å) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub><sup>50</sup> (1.771(4) Å). Dieser starke Effekt der CH<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub> Substitution kann durch polare Wechselwirkungen erklärt werden<sup>51</sup>. Die Potentialladung am Schwefelatom in S(II) Verbindungen sollte erwartungsgemäß klein sein und polare Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle in der protonierten und der fluorierten Verbindung. In Verbindungen mit S(IV) und S(VI) besitzt der Schwefel eine hohe positive Ladung. In den Methylderivaten besitzt das Kohlenstoffatom eine kleine, vermutlich negative Ladung und die polaren Wechselwirkungen sind zu vernachlässigen oder leicht anziehend. In den fluorierten Verbindungen besitzt das Kohlenstoffatom eine große positive Ladung, was zu einer starken elektrostatischen S-C Abstoßung und so zu einer Verlängerung der Bindung führt. Um zu überprüfen, ob sich dieses einfache elektrostatische Modell auch auf andere S(VI) Verbindungen mit anderen Substituenten übertragen läßt, wurden die Gasphasenstrukturen von zwei Verbindungen mit partiell fluorierten Methylgruppen, CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F und CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl und von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F, in der eine CF<sub>3</sub>-Gruppe des Bis(trifluomethyl)sulfons durch ein Fluoratom ersetzt ist, untersucht.

### 3.4.2 Quantenchemische Berechnungen

Die geometrischen Strukturen der drei aufgeführten Verbindungen wurden mit der HF/6-31G\* Methode und der Dichtefunktionalmethode B3LYP/6-31G\* unter Verwendung des Programmes Gaussian 94<sup>23</sup> optimiert. Im Fall der beiden partiell fluorierten Sulfonylderivate CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>X (X=F oder Cl) existieren zwei verschiedene Konformere. Dabei kann das Wasserstoffatom trans oder gauche zum Atom X stehen. Schwingungsamplituden wurden aus den kartesischen Kraftkonstanten mit dem Programm ASYM 40<sup>24</sup> berechnet.

### 3.4.3 Elektronenbeugung

#### CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F

Für das Gesamtmolekül wurde C<sub>s</sub>-Symmetrie angenommen, die Symmetrie der CF<sub>3</sub>-Gruppe entsprach lokaler C<sub>3v</sub>-Symmetrie. Acht geometrische Parameter und acht Schwingungsamplituden wurden gleichzeitig verfeinert. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten Werte, die größer, als 0.7 waren: CF/FCF=-0.8, CSO/OSO=-0.80, CSO/CSF=-0.72, SO/l1=-0.82, CSF/l9=0.70, CSF/l11=0.88, CSO/l9=-0.76, CSO/l11=-0.76, l9/l11=0.78.

Tabelle 10: Experimentelle und berechnete Parameter von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F.

	GED <sup>a</sup>	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*
S-C	1.835 (5)	1.818	1.873
S=O	1.410 (3)	1.405	1.445
S-F	1.543 (3)	1.549	1.612
(C-F) <sub>mean</sub>	1.325 (2)	1.303	1.327
C-S-F	95.4 (7)	96.2	95.7
C-S=O	108.5 (6)	108.9	109.0
O=S=O	124.1 (10)	123.9	124.1
F-C-F	109.8 (3)	109.9	110.2
Φ (F-S-C-F1)	180 <sup>b</sup>	180	180

<sup>a</sup> r<sub>a</sub>-Werte in Å and Grad. Fehlergrenzen sind 3σ Werte. Molekülmodell ist in Abbildung 13 zu sehen. <sup>b</sup> nicht verfeinert

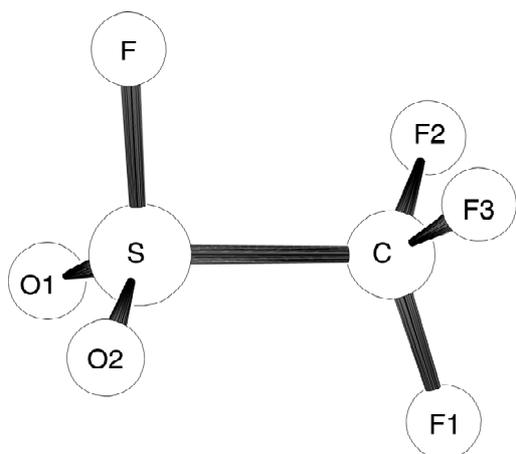


Abbildung 12: Molekülmodell von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  mit Atomnummerierung.

### **$\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$**

Die berechneten Radialverteilungsfunktionen des trans- und des gauche-Konformerer unterscheiden sich hauptsächlich im Gebiet um  $2.9 \text{ \AA}$ , was durch die F...F gauche und die O...F gauche Abstände bedingt wird (Abbildung 15). Der Vergleich mit der experimentellen Kurve zeigt, daß das gauche Konformer überwiegt. Im geometrischen Model wurde  $C_s$ -Symmetrie für die  $\text{SO}_2\text{F}$  Gruppe angenommen. Die Differenzen zwischen den SCF-Winkeln ( $\Delta\text{SCF} = \text{SCF1} - \text{SCF2}$ ) und den SCH-Winkeln wurden den berechneten Werten (B3LYP) gleichgesetzt. Es konnten 10 geometrische Parameter und 6 Schwingungsamplituden gleichzeitig verfeinert werden. Die Differenz zwischen den geometrischen Parametern des trans- und des gauche-Konformerer und die Schwingungsamplituden der trans-Form wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Es wurden für verschiedene Konformationsverhältnisse Anpassungen durchgeführt und die Qualität des Fits wurde durch den Gütefaktor gemessen. Die beste Anpassung wurde für 84(17)% gauche- und 16(17)% trans-Konformer gefunden. Der Fehler der einzelnen Anteile im Gemisch wurde mit dem Hamilton Test<sup>25</sup> auf dem 1% significance level bestimmt.

Tabelle 11: Experimentelle und berechnete Parameter des gauche Konformeren von CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F.

	GED <sup>a</sup>	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*
S–C	1.822 (5)	1.807	1.862
S=O	1.400 (2)	1.408	1.447
S–F	1.542 (3)	1.556	1.619
(C–F) <sub>mean</sub>	1.344 (7)	1.320	1.340
C–H	1.100 <sup>b</sup>	1.077	1.094
C–S–F	95.2 (14)	95.9	95.1
(C–S=O) <sub>mean</sub>	109.9 (8)	109.6	109.7
O=S=O	123.8 (17)	123.5	123.9
(S–C–F) <sub>mean</sub>	107.2 (6)	106.7	108.1
ΔSCF=(S–C–F <sub>2</sub> )-(S–C–F <sub>1</sub> )	1.6 <sup>b</sup>	1.5	1.6
S–C–H	109.7 <sup>b</sup>	110.1	109.3
F–C–F	107.4 (10)	109.8	110.2
Φ(trans) <sup>c</sup>	180 <sup>b</sup>	180	180
Φ(gauche) <sup>c</sup>	65.7 (35)	61.4	57.5
% trans	16 (17)	39 <sup>d</sup>	30 <sup>d</sup>
% gauche	84 (17)	61 <sup>d</sup>	70 <sup>d</sup>
ΔH <sup>0</sup> / ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	-0.58 (66)	0.14	-0.09

<sup>a</sup> siehe Fußnote in Tabelle 9. Molekülmodell wird in Abbildung 10 gezeigt. <sup>b</sup> nicht verfeinert <sup>c</sup> Diederwinkel Φ(F–S–C–H). <sup>d</sup> geschätzt von ΔE, <sup>e</sup> ΔH<sup>0</sup> = H<sup>0</sup> (gauche) - H<sup>0</sup> (trans).

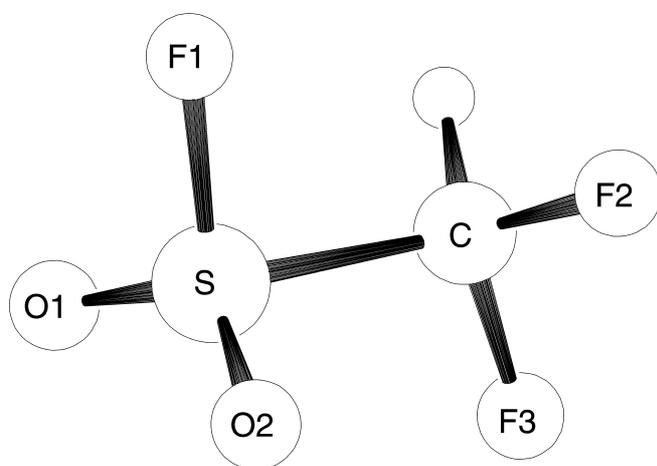


Abbildung 13: Molekülmodell von CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F mit Atomnummerierung.

## CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl

Die beiden Radialverteilungsfunktionen der trans- und der gauche- Form weisen z. T. deutliche Unterschiede auf. Während die trans-Form zwei Cl...F gauche Abstände um 3.17 Å besitzt, weist das gauche Konformer einen Cl...F Abstand bei 3.10 Å und einen Cl...F trans-Abstand bei 4.13 Å auf (Abbildung 17). Der Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Kurven zeigt, daß bei dieser Verbindung das trans-Konformer überwiegt. Für diese Konformer wurde eine übergeordnete C<sub>s</sub>-Symmetrie

Tabelle 12: Experimentelle und berechnete Parameter des trans Konformereren von CHF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl.

	GED	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*
S–C	1.846 (5)	1.817	1.882
S=O	1.417 (1)	1.417	1.456
S–Cl	2.013 (2)	2.005	2.104
(C–F) <sub>mean</sub>	1.330 (3)	1.318	1.336
C–H	1.100 <sup>b</sup>	1.079	1.095
C–S–Cl	102.2 (6)	101.3	99.8
(C–S=O) <sub>mean</sub>	107.9 (6)	107.2	107.5
O=S=O	120.4 (9)	122.2	122.7
S–C–F	107.8 (5)	108.9	108.4
S–C–H	106.7 <sup>b</sup>	107.1	106.4
F–C–F	110.5 (6)	109.7	110.5
Φ(trans) <sup>c</sup>	180 <sup>b</sup>	180	180
Φ(gauche) <sup>c</sup>	59.0 <sup>b</sup>	60.7	57.1
% trans	69 (9)	81 <sup>d</sup>	57 <sup>d</sup>
% gauche	31 (9)	19 <sup>d</sup>	43 <sup>d</sup>
ΔH <sup>0</sup> / ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	0.90 (19)	1.27	0.59

<sup>a</sup> siehe Fußnote in Tabelle 9. Molekülmodelle werden in Abbildung 10 gezeigt. <sup>b</sup> nicht verfeinert. <sup>c</sup> Diederwinkel Φ(Cl–S–C–H). <sup>d</sup> geschätzt von ΔE. <sup>e</sup> ΔH<sup>0</sup> = H<sup>0</sup> (gauche) - H<sup>0</sup> (trans).

angenommen. Neun geometrische Parameter und acht Schwingungsamplituden wurden gleichzeitig verfeinert. Die least squares Analysen wurden analog zum vorherig beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Die Differenzen zwischen den geometrischen Parametern der gauche und der trans Form und die Beträge der Schwingungsamplituden der gauche Form wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten größere Werte als 0.7:  $CSO/OSO=-0.83$ ,  $CF/l_2=0.71$ ,  $CSO/l_9=-0.84$ ,  $OSO/l_9=0.72$ . Die experimentellen und berechnete Parameter von  $CF_3SO_2F$  sind in Tabelle 10, die von  $CF_2HSO_2F$  und  $CF_2HSO_2Cl$  in Tabelle 11 und 12 zu sehen. Experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden der drei Verbindungen stehen in Tabelle 12. Die modifizierten molekularen Intensitäten von  $CH_2FSO_2F$  und  $CH_2FSO_2Cl$  sind in Abbildung 16 und 18 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion in den Abbildungen 17 und 19. das Molekülmodell aus dem die Atomnummerierung hervorgeht, sind für  $CF_3SO_2F$ ,  $CH_2FSO_2F$  und  $CH_2FSO_2Cl$  in Abbildung 13, 14 und 15 zu sehen.

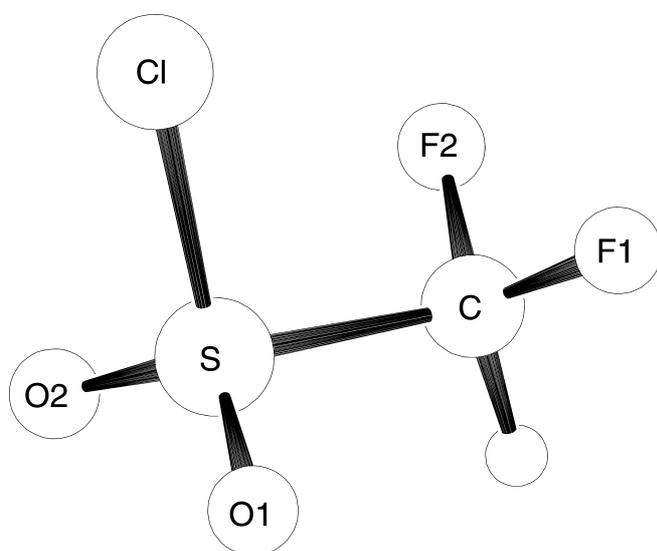


Abbildung 14: Molekülmodell von  $CHF_2SO_2Cl$  mit Atomnummerierung.

Tabelle 13: Experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden für CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>FSO<sub>2</sub>F und CH<sub>2</sub>FSO<sub>2</sub>Cl.

		CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F		CF <sub>2</sub> HSO <sub>2</sub> F		CF <sub>2</sub> HSO <sub>2</sub> Cl	
		GED <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup>	GED <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup>	GED <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup>
C–F	<i>l</i> 1	0.045 (4)	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
S=O	<i>l</i> 2	0.036	0.036	0.044 (3)	0.036	0.038 (2)	0.037
S–X	<i>l</i> 3	0.045 (4)	0.045	0.045	0.045	0.053 (2)	0.057
S–C	<i>l</i> 4	0.047 (7)	0.055	0.049 (6)	0.057	0.056 (5)	0.058
F⋯F	<i>l</i> 5	0.060 (3)	0.058	0.060	0.060	0.059	0.059
O⋯X	<i>l</i> 6	0.060 (7)	0.069	0.070 (7)	0.070	0.069 (4)	0.084
O⋯O	<i>l</i> 7	0.058	0.058	0.058	0.058	0.059	0.059
C⋯X	<i>l</i> 8	0.093	0.093	0.063 (9)	0.095	0.101	0.101
S⋯F	<i>l</i> 9	0.068 (5)	0.075	0.063 (9)	0.077	0.063 (4)	0.075
C⋯O	<i>l</i> 10	0.085	0.085	0.063 (9)	0.087	0.063 (4)	0.091
(X⋯F) <sub>gauche</sub>	<i>l</i> 11	0.116 (22)	0.226	0.096 (17)	0.213	0.229 (22)	0.219
(O⋯F) <sub>gauche</sub>	<i>l</i> 12	0.116 (22)	0.193	0.096 (17)	0.190	0.144 (28)	0.167
(Y⋯F) <sub>trans</sub>	<i>l</i> 13	0.075 (7)	0.078	0.068 (13)	0.077	0.071 (6)	0.076

<sup>a</sup> Werte Å, Fehlergrenzen sind 3σ Werte. Amplituden ohne Fehlerangaben wurden nicht verfeinert. X = F oder Cl und Y = O, F oder Cl. <sup>b</sup> Für Amplituden, die nicht nur einmal auftauchen, werden Mittelwerte angegeben.

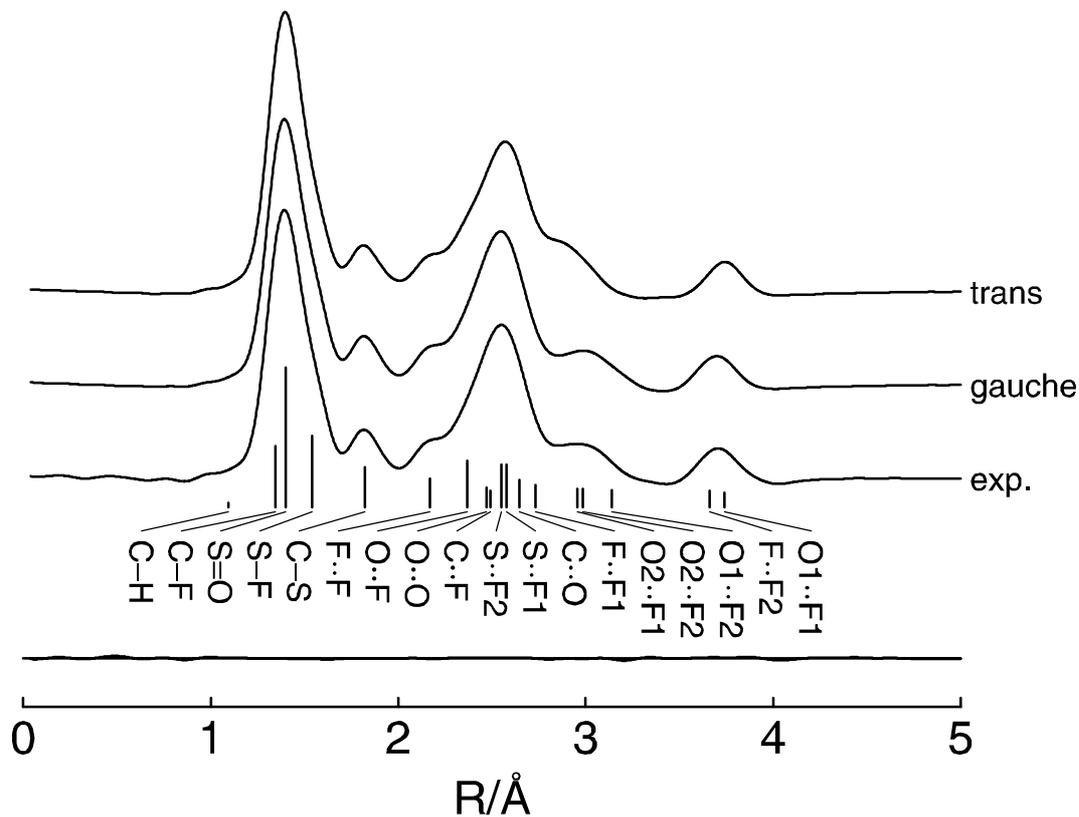


Abbildung 15:  $\text{CH}_2\text{FSO}_2\text{F}$ . Experimentelle Radialverteilungsfunktion und theoretische Kurven für die *gauche* und *trans*-Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung. Die Lage einiger wichtiger atomaren Abstände im *cis/syn*-Konformer sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

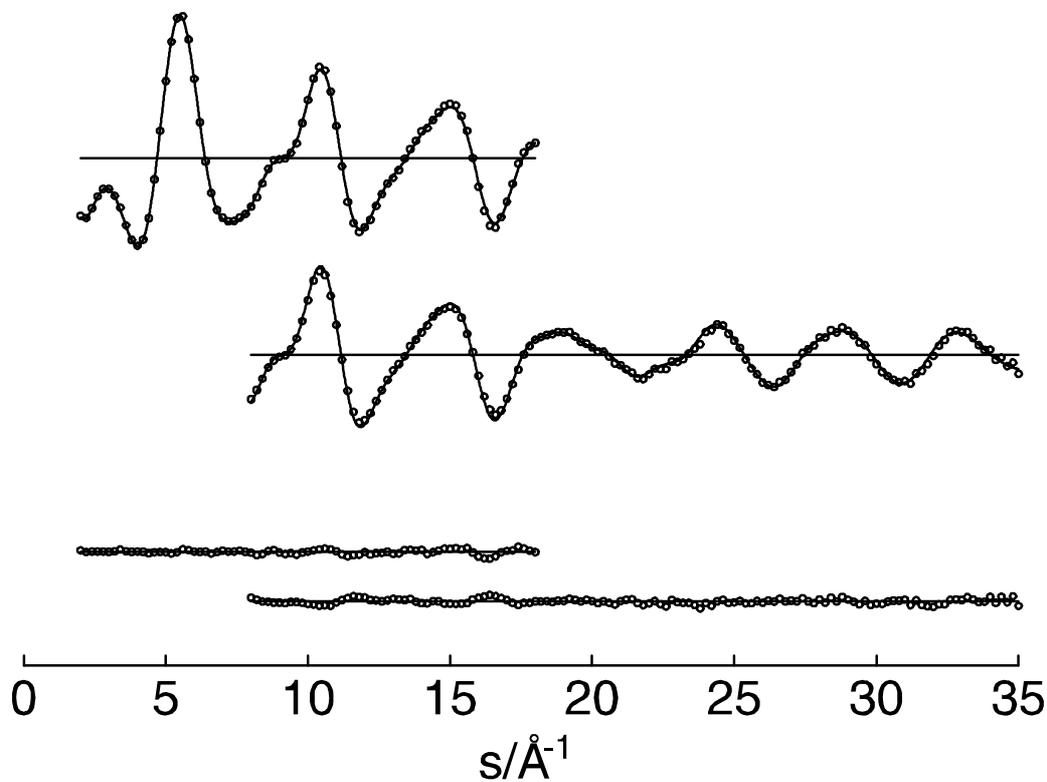


Abbildung 16:  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$ . Experimentelle (○○○) und theoretische (—) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

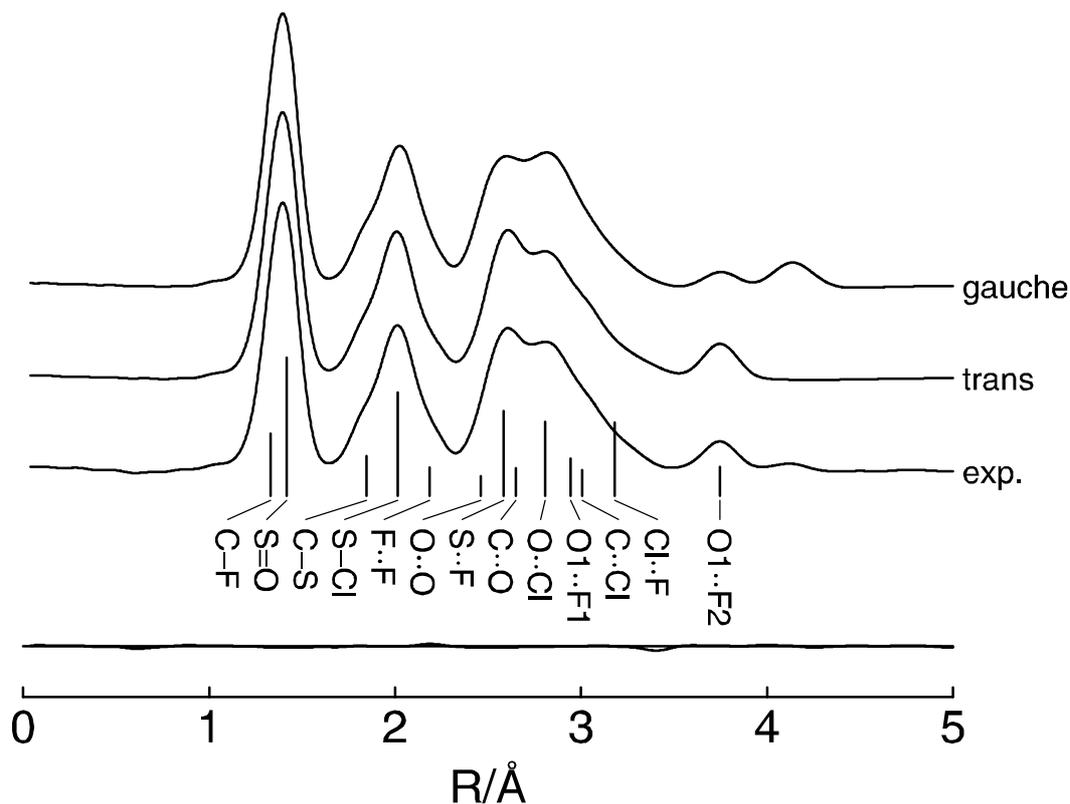


Abbildung 17:  $\text{CH}_2\text{FSO}_2\text{Cl}$ . Experimentelle Radialverteilungsfunktion und theoretische Kurven für die *gauche* und *trans*-Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung. Die Lage einiger wichtiger atomaren Abstände im *cis/syn*-Konformer sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

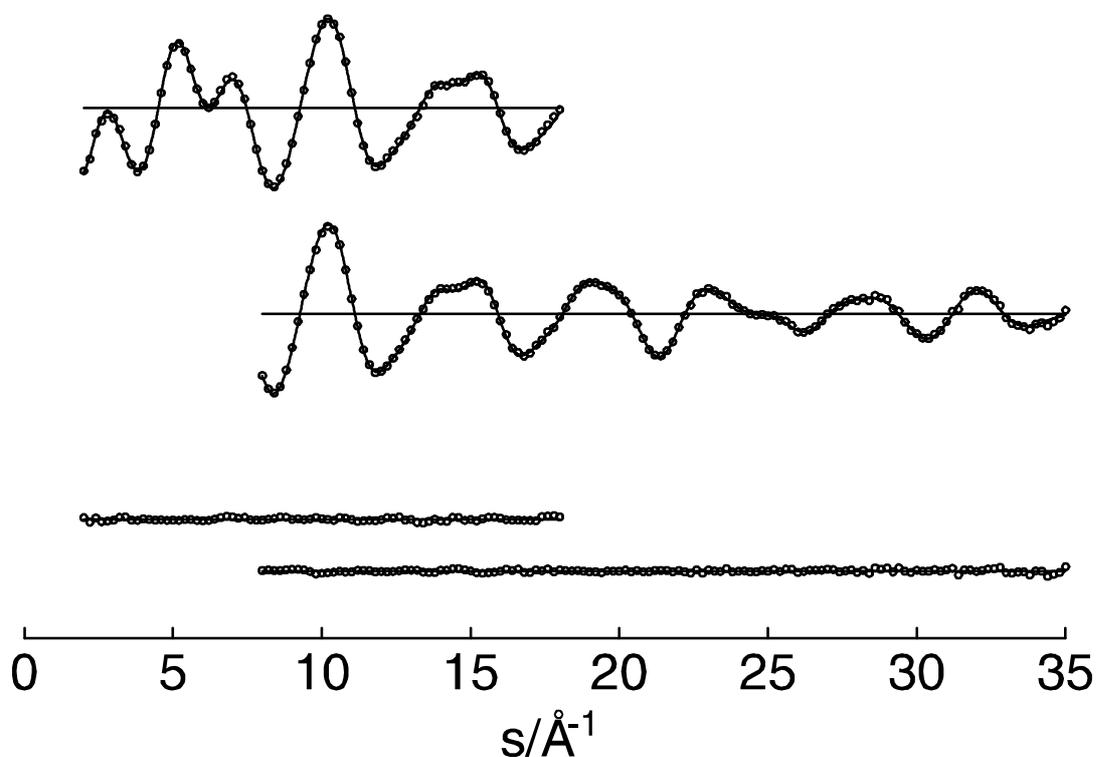


Abbildung 18:  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{—}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

### 3.4.4 Diskussion

Die Intensitäten aus der Elektronenbeugung von  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}$  oder  $\text{Cl}$ ) werden am besten mit Mischungen aus gauche- und trans-Formen wiedergegeben. Im Fall des Sulfonylfluorids  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$  liegt das gauche-Konformer im Überschuss vor. Aber die

Tabelle 14: S–C Bindungslängen in verschiedenen vierbindigen S(VI)-Verbindungen.

Verbindung	S–C	Verbindung	S–C	Verbindung	S–C
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ <sup>a</sup>	1.771 (4)			$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_3$ <sup>e</sup>	1.858 (5)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ <sup>b</sup>	1.763 (5)	$\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ <sup>d</sup>	1.846 (5)	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ <sup>f</sup>	1.856 (6)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ <sup>c</sup>	1.759 (6)	$\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$ <sup>d</sup>	1.822 (5)	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ <sup>d</sup>	1.835 (5)

<sup>a</sup> Referenz 6, <sup>b</sup> Referenz 13, <sup>c</sup> Referenz 14, <sup>d</sup> diese Arbeit <sup>e</sup> Referenz 4, <sup>f</sup> Referenz 15.

Zusammensetzung ist durch das Experiment nicht sehr gut bestimmt. Wenn man die Differenzen der Beiträge von Rotation und Schwingung zur Entropiedifferenz  $\Delta S^0$  vernachlässigt und nur die verschiedenen Multiplizitäten der gauche- und trans-Konformere berücksichtigt, erhält man aus dem Verhältnis der Konformeremischung eine Enthalpiedifferenz  $\Delta H_0 = H_0(\text{gauche}) - H_0(\text{trans}) = -0.58(66)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Innerhalb der Fehlergrenze stimmt dieser Wert gut mit den theoretisch berechneten Energiedifferenzen  $\Delta E = 0.14$  (HF) und  $\Delta E = -0.09$  kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP) überein. Im Sulfonylchlorid,  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ , dagegen überwiegt die trans-Form und man erhält eine Enthalpiedifferenz  $\Delta H^0 = H^0(\text{gauche}) - H^0(\text{trans})$  mit  $0.90(19)$  kcal mol<sup>-1</sup> aus der Elektronenbeugungsanalyse. Dieser experimentelle Wert liegt ungefähr in der Mitte zwischen den beiden theoretischen Werten  $\Delta E = 1.27$  kcal mol<sup>-1</sup> (HF) und  $0.59$  kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP). Die HF-Näherung gibt die experimentellen Bindungslängen in guter Übereinstimmung wieder ( $\pm 0.03$  Å). Bei der B3LYP-Methode jedoch werden die Bindungen zum Schwefel um  $0.04$  bis  $0.09$  Å zu lang berechnet. Ähnliche Unterschiede zwischen den S–X Bindungslängen, wie sie von den B3LYP-Rechnungen vorausgesagt werden und den experimentellen Werten existieren auch für andere S(IV) und S(VI) Verbindungen, wie z.B.  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$  und  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ <sup>52</sup>.

Die Bindungswinkel werden von beiden Methoden ohne größere Abweichungen wiedergegeben. Die Schwingungsamplituden, die in der Elektronenbeugungsanalyse angepasst wurden, weichen sehr wenig von denjenigen ab, die aus dem Kraftfeld der B3LYP-Rechnungen ermittelt wurden, wenn man von denjenigen absieht, die zu (X...F) gauche und (O...F) gauche Abständen gehören. Diese experimentellen Amplituden sind deutlich kleiner als die berechneten Werte. Da diese Amplituden im wesentlichen durch die Torsionsschwingung um die O-C Achse bestimmt werden, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die berechneten Frequenzen (B3LYP) für diese Schwingung zu niedrig sind ( $39\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ ,  $49\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$  und  $53\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ). Hauptanliegen bei dieser Strukturbestimmung war aber vor allem den Einfluß des Fluorierungsgrades der Methylgruppe und der Substituenten am Schwefel auf die S-C Bindungslänge. In Tabelle 14 sieht man einen Vergleich mit früheren Strukturbestimmungen in der Gasphase. Es können zwei Tendenzen beobachtet werden: Eine Verlängerung der S-C Bindung mit zunehmender Fluorierung der Methylgruppe und einer Verkürzung der Bindung mit zunehmender Elektronegativität des Schwefelsubstituenten. Die erste Entwicklung läßt sich mit einem einfachen elektrostatischen Modell erklären. Eine zunehmende Fluorierung von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CHF}_2$  und  $\text{CF}_3$  führt zu einer Zunahme der positiven Teilladung am Kohlenstoff und wegen der elektrostatischen Abstoßung zu einer Bindungsverlängerung. Die zweite Entwicklung kann nicht aufgrund elektrostatischer Kräfte erklärt werden. Man muß hier eine Kontraktion der Valenzschale des Schwefels in Betracht ziehen, die von der Elektronegativität der Substituenten abhängt. Diese Kontraktion führt zu einer Bindungsverkürzung.

## 3.5 $CF_3N=SF_2$

### 3.5.1 Einleitung

Die Gasphasenstrukturen einiger Verbindungen vom Typ  $RN=SF_2$  wurden in den letzten Jahren aufgeklärt. Für die Substituenten  $R=Cl$ <sup>53</sup>,  $FC(O)$ <sup>54</sup>,  $SF_5$ <sup>55</sup> und  $NC$ <sup>56</sup> sind die S=N-Bindungslängen sehr ähnlich und reichen von 1.470 (10) Å in  $SF_5N=SF_2$  bis 1.484 (3) Å in  $NCN=SF_2$ . Dies gilt unter Ausnahme von  $CF_3N=SF_2$ , das mit 1.447 (6) Å einen wesentlich kürzeren N=S-Bindungsabstand aufweist, wie aus einer Elektronenbeugungsanalyse hervorgeht. Darüber hinaus wurde eine ungewöhnlich lange N(sp<sup>2</sup>)-C Bindungslänge von 1.469 (10) Å und ein sehr kleinen F-S-F Winkel von 81.1 (16)° in dieser Verbindung berichtet. Diese Strukturparameter sind nicht repräsentativ für die allgemeinen Bindungsverhältnisse von Iminoschwefelverbindungen. Daher soll diese Verbindung nochmals in ihrer Struktur aufgeklärt werden, wobei hier die Analyse der Elektronenbeugungsintensitäten und der Rotationskonstanten aus einer mikrowellenspektroskopischen Untersuchung miteinander verbunden wird.

### 3.5.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrie von  $CF_3N=SF_2$  wurde vollständig mit der HF-, MP2-, und B3LYP-Methode optimiert, wobei der Basissatz 6-31G\* eingesetzt wurde. Als Rechenprogramm wurde das Programm Gaussian 94<sup>23</sup> verwendet. Alle drei Methoden sagen für den Grundzustand eine Struktur voraus, in der die  $CF_3$ -Gruppe zur  $SF_2$ -Gruppe syn orientiert ist und staggered zur S=N Doppelbindung liegt. Es wurden Rotationsbarrieren für die  $CF_3$ -Gruppe bestimmt, die zwischen 0.30 und 0.55 kcal mol<sup>-1</sup> liegen und damit verhältnismässig niedrig sind. Wesentlich höhere Energien zwischen 5.3 kcal mol<sup>-1</sup> (HF) und 6.2 kcal mol<sup>-1</sup> (MP2) wurden für das anti-Konformer berechnet. Gemäß der HF und B3LYP Methode sollte die anti-Struktur, bei der die  $CF_3$ -Gruppe eclipsed steht, zu einem Minimum auf der Energiehyperfläche gehören. Die kartesischen Kraftkonstanten, die aus der B3LYP-Rechnung resultierten, wurden in Symmetriekoordinaten umgeformt. Dazu wurden alle Kraftkonstanten außer

denjenigen, die zu den Torsionen um die N-C und S=N Bindung gehören mit dem Faktor 0.9 skaliert. Die Schwingungsamplituden und die Schwingungskorrekturen der interatomaren Abstände  $\Delta r = r_a - r_z$  sowie der Rotationskonstanten  $\Delta B = B_0 - B_z$  wurden aus diesem Kraftfeld mit dem Programm ASYM40<sup>24</sup> berechnet. Im Falle von Schwingungen mit großen Amplituden führt das Konzept der senkrechten Schwingungen zu unrealistisch großen Korrekturen  $\Delta r$ , bei den Abständen, die nicht von dieser Schwingung abhängen. Daher wurden die Beiträge der CF<sub>3</sub> Torsionsschwingung ( $\nu_t = 22 \text{ cm}^{-1}$  gemäß B3LYP) zu den Korrekturen der C-F, F...F und N...F Abstände vernachlässigt.

### 3.5.3 Elektronenbeugung

Die experimentelle Radialverteilungsfunktion wird durch Fouriertransformation der molekularen Intensitäten erhalten. Die Radialverteilungsfunktion konnte ohne größere Schwierigkeiten mit einer syn Konformation des Moleküls und staggered Orientierung der CF<sub>3</sub> Gruppe angepasst werden. Für das geometrische Modell des Moleküls wurde bei der CF<sub>3</sub>-Gruppe eine lokale C<sub>3v</sub>-Symmetrie mit einem Tiltwinkel zwischen der C<sub>3</sub>-Achse und der N-C Bindungsachse angenommen. Mit einem starren Modell und einer exakt staggered stehenden CF<sub>3</sub>-Gruppe (C<sub>s</sub>-Symmetrie) konnten die Intensitäten nicht ausreichend angepasst werden und zwischen der experimentellen und der berechneten Radialverteilungsfunktion traten im Bereich  $r > 3 \text{ \AA}$  größerer Differenzen auf. Die Anpassung verbesserte sich merklich, sobald ein effektiver Torsionswinkel für die CF<sub>3</sub>-Gruppe eingeführt wurde, wobei man für den Diederwinkel der CF<sub>3</sub>-Gruppe einen Winkel erhielt, der 15° von der exakten staggered Konformation entfernt war. Diese Zusammenhänge erfordern den Gebrauch eines dynamischen Modells mit einer großen Amplitude der Torsionsbewegung. Die beste Anpassung der Intensitäten und der Radialverteilungsfunktion wurde mit einem dreifachen Kosinuspotential und einer Rotationsbarriere von  $V = 0.60(24) \text{ kcal mol}^{-1}$  erreicht. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten Werte, die größer waren, wie 0.6: SN/CN = -0.71, SN/CF = -0.69, CN/CF = -0.63, CN/FSF = -0.61, CN/FCF = -0.65, CF/FCF = 0.76. Im nächsten Schritt wurden die beiden Rotationskonstanten B<sub>z</sub> und C<sub>z</sub> zur Anpassung der

Tabelle 15: CF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub>. Experimentelle und berechnete Parameter.

	GED/MW <sup>a</sup>	GED <sup>b</sup>	HF <sup>c</sup>	MP2 <sup>c</sup>	B3LYP <sup>c</sup>
S=N	1,477 (6)	1,447 (6)	1,480	1,507	1,509
S-F	1,594 (2)	1,583 (4)	1,580	1,638	1,641
N-C	1,409 (8)	1,469 (10)	1,405	1,423	1,424
C-F	1,331 (3)	1,332 (5)	1,316	1,344	1,393
C-N=S	127,2 (11)	130,4 (7)	128,1	125,5	127,3
N=S-F	112,7 (10)	112,6 (5)	109,5	110,0	110,0
F-S-F	92,8 (4)	81,1 (16)	90,7	90,0	90,6
F-C-F	108,1 (4)	108,6 (4)	107,7	108,1	108,0
Tilt (CF <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	4,0 (8)	-	2,0	1,9	2,0
V <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sup>e</sup>	0,60 (24)	-	0,30	0,55	0,43

<sup>a</sup> r<sub>g</sub>-Abstände in Å und α<sub>g</sub>-Winkel in °, Fehlergrenzen sind 3σ Werte <sup>b</sup>Referenz 5 ° 6-31G\* Basissatz. Mittelwerte für Parameter, die nicht nur einmal vorkommen. <sup>d</sup> Tiltwinkel zwischen der C<sub>3</sub>-Achse der CF<sub>3</sub>-Gruppe und der N-C Bindung für exakte staggered Orientierung. der Tilt zeigt in die Richtung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff. <sup>e</sup> Barriere der inneren Rotation der CF<sub>3</sub>-Gruppe um die N-C Bindung in kcal mol<sup>-1</sup>.

Tabelle 16: CF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub>. Experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden.

	Distance	GED	B3LYP		Distance	GED	B3LYP
C-F	1,33	0,046 <sup>a</sup>	0,046	S...C	2,59	0,051(14)	0,046
N-C	1,41	0,050 <sup>a</sup>	0,050	F2...F4	2,95	0,234(45)	0,162
S=N	1,48	0,039 <sup>a</sup>	0,039	S...F2	3,07	0,130(8)	0,110
S-F	1,59	0,047(2)	0,047	C...F4	3,17	0,140 <sup>a</sup>	0,140
F...F	2,15	0,059 <sup>a</sup>	0,059	S...F1	3,64	0,063(9)	0,058
N...F	2,20-2,28	0,052(6)	0,061	F2...F5	3,70	0,220 <sup>a</sup>	0,220
F4...F5	2,31	0,078 <sup>a</sup>	0,078	F1...F4	4,36	0,127(15)	0,138
N...F4	2,56	0,076 <sup>a</sup>	0,076				

<sup>a</sup> nicht verfeinert.

Kurven mitverwendet. Die relative Gewichtung der Rotationskonstanten wurde so lange erhöht, wie sie noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen reproduziert wurden. Die  $r_z$  Bindungslängen die sich aus dieser Analyse ergaben, wurden zu  $r_g$ -Parametern umgewandelt um einen direkten Vergleich mit den Werten von Karl und Bauer<sup>57</sup> zu ermöglichen. Die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden der Verbindung stehen in Tabelle 14 und 15. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 21 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion und das Molekülmodell, aus dem die Atomnummerierung hervorgeht, sind in Abbildung 22 und 20 zu sehen.

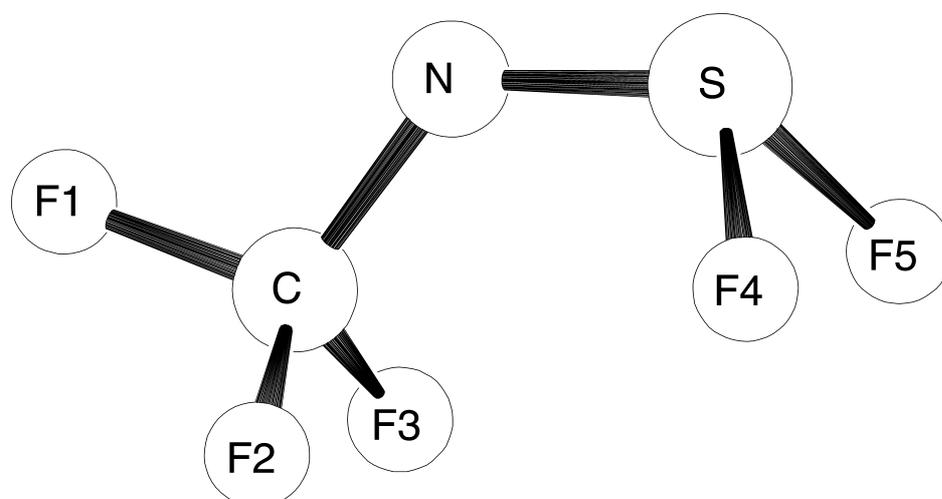


Abbildung 19:  $\text{CF}_3\text{NSF}_2$ . Molekülmodell mit Atomnummerierung.

Tabelle 17: Geometrische Parameter von  $\text{RN}=\text{SF}_2$  Verbindungen.

	N=S	N-R	S-F	R-N=S	F-S-F	N=S-F
$\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>a</sup>	1,477(6)	1,409(8)	1,594(2)	127,2(11)	92,8(4)	112,7(10)
$\text{CIN}=\text{SF}_2$ <sup>b</sup>	1,476(4)	1,703(4)	1,596(2)	120,0(2)	89,3(3)	111,2(2)
$\text{SF}_5\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>c</sup>	1,470(10)	1,679(10)	1,603(10)	141,9(1)	87,6(1)	103,4(1)
$\text{FC(O)N}=\text{SF}_2$ <sup>d</sup>	1,479(4)	1,395(6)	1,586(2)	126,7(11)	93,4(3)	110,4(8)
$\text{NCN}=\text{SF}_2$ <sup>e</sup>	1,484(3)	1,358(4)	1,593(2)	126,2(15)	90,5(3)	108,8(8)

<sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Referenz (1) <sup>c</sup> Referenz 2 <sup>d</sup> Referenz 3 <sup>e</sup> Referenz 4.

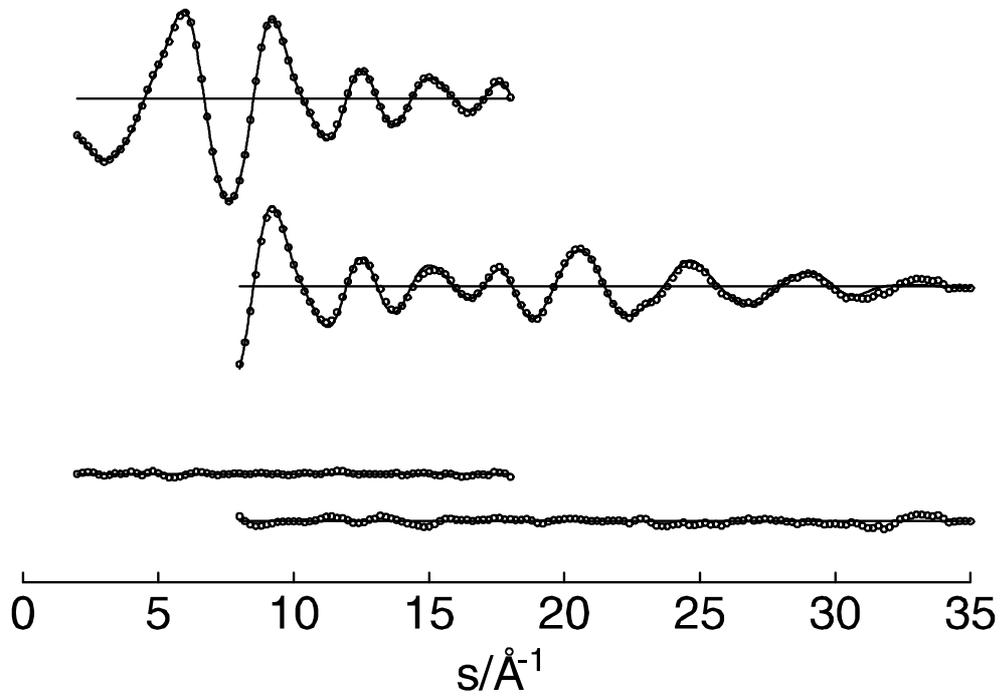


Abbildung 20:  $\text{CF}_3\text{NSF}_2$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{—}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

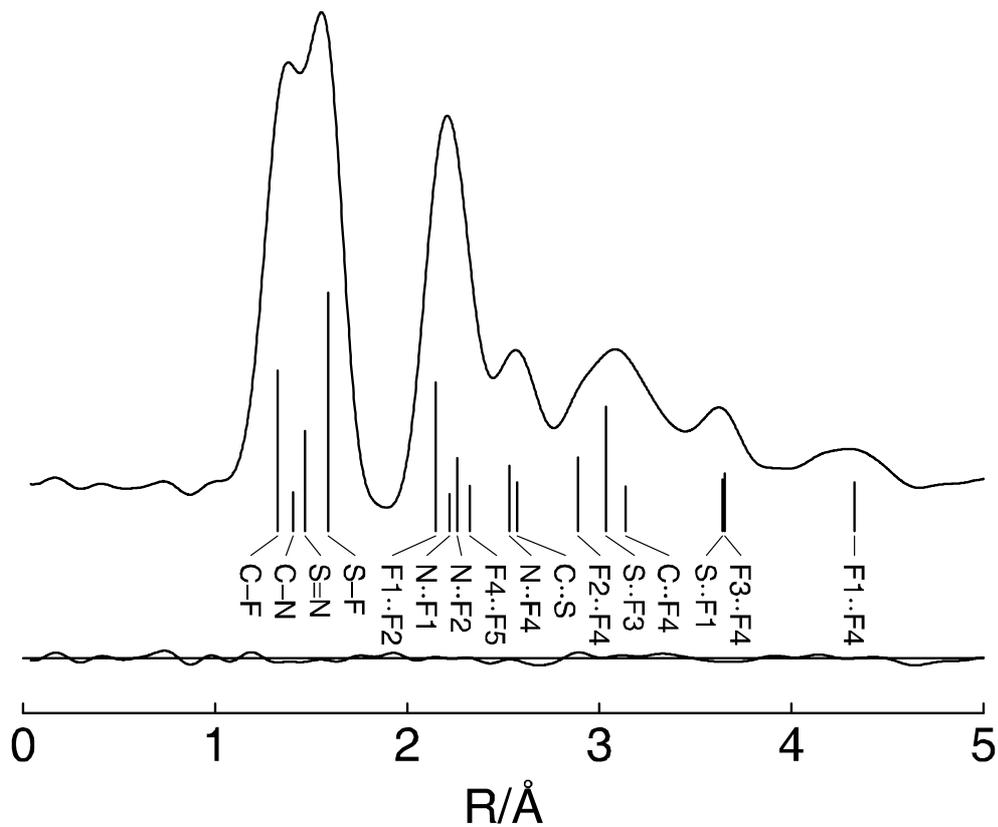


Abbildung 21: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $\text{CF}_3\text{NSF}_2$ . Die Lage einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

### 3.5.4 Diskussion

Einige geometrische Parameter der kombinierten Elektronenbeugungs-/Mikrowellenuntersuchung weichen beachtlich von den früher veröffentlichten ab. Der hier ermittelte Wert für die S=N-Bindung ist um 0.03 Å länger und der Wert der N-C-Bindung um 0.06 Å kürzer. Darüber hinaus ist der Wert für den F-S-F Winkel aus der vorliegenden Untersuchung um annähernd 12° größer, als der von Karl und Bauer. Auf Tabelle 16 kann man sehen, daß die vorliegende S=N-Bindungslänge und der F-S-F-Winkel sehr gut mit den Werten der analogen RN=SF<sub>2</sub>-Verbindungen übereinstimmt. Die S=N Bindungslängen variieren von 1.470 (10) Å in SF<sub>5</sub>NSF<sub>2</sub> bis 1.484 (3) Å in NCNSF<sub>2</sub> und die F-S-F-Winkel von 89.3 (3)° in CINSF<sub>2</sub> bis 93.4 (3) ° in FC(O)NSF<sub>2</sub>. Die N-C Bindungslänge von 1.409 (8) Å ist anderen N(sp<sup>2</sup>)-CF<sub>3</sub> Bindungslängen, wie sie in CF<sub>3</sub>NCO (1.394 Å<sup>58</sup>), CF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (1.425 (5) Å<sup>59</sup>) oder in CF<sub>3</sub>N=CHF (1.414 (7) Å<sup>60</sup>), auftreten sehr ähnlich. Die HF-Näherung gibt alle Bindungslängen innerhalb des Intervalls +/- 0.02 Å und die Bindungswinkel im Intervall +/-3° wieder. Die MP2 und B3LYP-Rechnungen dagegen bestimmen die S=N-Bindung um 0.03 Å zu lang und die S-F-Bindungen ebenfalls um 0.04 Å zu lang. Die Bindungswinkel werden bei diesen Rechnungen innerhalb der Fehlergrenzen gut wiedergegeben.

### 3.6 N,N-Dimethylvinylamin, Perfluoro-N,N-Dimethylvinylamin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH=CH<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF=CF<sub>2</sub>.

#### 3.6.1 Einleitung

Die Gasphasenstrukturen von N,N-Dimethylvinylamin (**1**) und Perfluoro-N,N-Dimethylvinylamin (**2**) wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung in der Gasphase und quantenchemischen Methoden aufgeklärt (B3LYP und MP3). Die Konfiguration um den Stickstoff ist bei beiden Verbindungen leicht pyramidal, wobei die Summe der Winkel am Stickstoff 351,2(12)° (**1**) und 354,8(6)° (**2**) betragen. In der Stammverbindung (**1**) liegt die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe annähernd in der Ebene der Vinylgruppe und das einsame Elektronenpaar (lp) am Stickstoff steht fast senkrecht zur C=C-N Ebene mit  $\phi$  (O=C-N-lp) = 98(6)°. Eine Natural-Bond-Orbital-Analyse liefert eine qualitative Erklärung für einen möglichen Konformationswechsel aufgrund der Fluorierung. Die sterisch ungünstige Orientierung der Dimethylaminogruppe in (**1**) wird durch die Konjugation zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und der C=C  $\pi$ -Bindung stabilisiert. Der anomere Effekt zwischen dem einsamen Elektronenpaar und der (C <sub>$\alpha$</sub> -F)  $\sigma$ -Bindung begünstigt die senkrechte Orientierung der (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe in (**2**) zusätzlich zum sterischen Effekt. Beide quantenchemischen Methoden geben die experimentellen Strukturen befriedigend wieder. Konjugation zwischen einsamen Elektronenpaaren und  $\pi$ -Bindungen spielen eine wichtige Rolle in der Strukturchemie. Typische Beispiele von Konjugation zwischen dem p-förmigen einsamen Elektronenpaar am Sauerstoff und einer (C=O) oder (C=C) Doppelbindung sind Methylformat, CH<sub>3</sub>OC(O)H<sup>61</sup> oder Methylvinylether, CH<sub>3</sub>OC(H)=CH<sub>2</sub><sup>62</sup>. In beiden Verbindungen führen solche orbitale Wechselwirkungen (lp(O)→ $\pi^*(C=O)$  oder lp(O)→ $\pi^*(C=C)$ ) zu sterisch ungünstigen synperiplanaren Strukturen, wobei die C(sp<sup>3</sup>)-O Bindung syn zur Doppelbindung steht. In ähnlicher Weise führt die Konjugation zwischen einem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und einer (C=O)  $\pi$ -Bindung (lp(N)→ $\pi^*(C=O)$ ) zu sterisch ungünstigen planaren oder coplanaren Strukturen wie die der Formamide<sup>63</sup>, N,N-Dimethylformamid<sup>64</sup> und N,N-Dimethylacetamid<sup>65</sup>. In diesen Verbindungen besitzt der Stickstoff eine planare Konfiguration und das einsame Elektronenpaar steht senkrecht zur C=O

Doppelbindung ( $\phi(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{lp})\approx 90^\circ$ ). Diese Orientierung erlaubt maximale Überlappung mit der  $(\text{C}=\text{O})\pi$ -Bindung. Die Energiebarriere ( $\Delta H^\ddagger$ ) für Rotation um die N-C ( $\text{sp}^2$ ) Bindung, welche als Maß für die Stärke der Konjugation gelten kann, beträgt bei N,N-Dimethylformamid<sup>66</sup> 19,7(3) kcal/mol. Die Perfluorierung dieser Verbindungen führt zur Änderung der Konformationseigenschaften. Während bei Perfluoromethylformate,  $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ , das ebenfalls eine synperiplanare Struktur besitzt<sup>67</sup>, keine Veränderung beobachtet wird, wird die Struktur des Methylvinylether durch die Fluorierung stark beeinflusst. In Perfluormethylvinylether  $\text{CF}_3\text{OC}(\text{F})=\text{CF}_2$  ist die C( $\text{sp}^3$ )-O nicht länger parallel zur Ebene der Vinylgruppe sondern annähernd senkrecht zur dieser Ebene<sup>68</sup>. Der Effekt der Fluorierung von N,N-Dimethylformamid liegt im mittleren Bereich. In Perfluoro-N,N-Dimethylformamid,  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$  ist die  $(\text{CF}_3)_2\text{N}$  Gruppe entlang der N-C( $\text{sp}^2$ ) Bindungsachse aus der planaren Konformation herausgedreht mit  $(\phi(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{lp})=57(4)^\circ$ )<sup>69</sup>. Quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6-31G\*) reproduzieren diesen Effekt der Fluorierung mit guter Übereinstimmung und sagen für die innere Rotation eine Barriere von 8 kcal/mol<sup>-1</sup> voraus, die viel niedriger ist, als der experimentelle Wert für diese Verbindung. Man weiß erst sehr wenig über die Gasphasenstrukturen und Konformationseigenschaften der Enamine, in denen Konjugation zwischen einem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und der  $(\text{C}=\text{C})\pi$ -Bindung ( $\text{lp}(\text{N})\rightarrow\pi^*(\text{C}=\text{C})$ ) auftreten kann. Von Untersuchungen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie weiß man, daß im Vinylamin,  $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ , dem einfachsten denkbaren Enamin, das einsame Elektronenpaar am Stickstoff annähernd senkrecht zur Doppelbindung steht und daß der Stickstoff pyramidale Konfiguration besitzt<sup>70</sup>. In der vorliegenden Untersuchung werden die Strukturbestimmungen von N,N-Dimethylvinylamin,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ , und dem perfluorierten Abkömmling  $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}=\text{CF}_2$  vorgestellt, wobei die Elektronenbeugung in der Gasphase zum Einsatz kam. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch quantenchemische Berechnungen unterstützt. Es gibt bisher keine experimentellen Untersuchungen für **(1)**, dem einfachsten tertiären Enamin. Die geometrische Struktur und das Potential für die innere Rotation entlang der N-C( $\text{sp}^2$ ) Bindung wurden mit der HF/6-31G\*\* Näherung berechnet<sup>71</sup>

### 3.6.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrie von N,N-Dimethylvinylamin (**1**) und Perfluoro-N,N-Dimethylvinylamin (**2**) wurden vollständig mit der MP2-, und B3LYP-Methode optimiert, wobei der Basissatz 6-31G\* eingesetzt wurde. Als Rechenprogramm wurde das Programm Gaussian 98<sup>36</sup> verwendet. Die Potentialkurven für innere Rotation entlang der N-C(sp<sup>2</sup>) Bindung erhielt man durch die Optimierung der Geometrien bei verschiedenen fixierten Diederwinkeln  $\Phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp})^1$  unter Verwendung der B3LYP Methode. Es wurden Natural-Bond-Orbital-Analysen (NBO)<sup>72</sup> für  $\Phi=0^\circ$  und  $\Phi=90^\circ$  für beide Verbindungen auf B3LYP Niveau durchgeführt. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 98<sup>36</sup> Programm ausgeführt. Die Schwingungsamplituden wurden aus den theoretischen kartesischen Kraftkonstanten berechnet (B3LYP), wobei das Programm ASYM 40<sup>24</sup> zum Einsatz kam.

### 3.6.3 Elektronenbeugung

Die experimentelle Radialverteilungsfunktion wurde durch Fouriertransformation der molekularen Intensitäten erhalten. Die experimentelle Kurve von (**1**) wird am besten mit einer leicht pyramidalen Konfiguration am Stickstoff und einer (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe, die in der Ebene der Vinylgruppe liegt, ( $\Phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp})\sim 90^\circ$ ) wiedergegeben. Die experimentelle Radialverteilung für (**2**) kann nur zufriedenstellend mit einer leicht pyramidalen Konfiguration am Stickstoff aber senkrechter Orientierung der (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe ( $\Phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp})\sim 0^\circ$ ) wiedergegeben werden. Diese vorläufigen molekularen Modelle wurden mit Hilfe des least-squares-fitting der molekularen Intensitäten verfeinert. Folgende Annahmen wurden für diese Analyse benutzt: Es wurde für die CH<sub>3</sub> und die CF<sub>3</sub> Gruppe eine C<sub>3v</sub> Symmetrie angenommen. Weiterhin wurde angenommen, daß die Vinylgruppen planar sind. Bindungslängen und Bindungswinkel, die nach der Voraussage der quantenchemischen Berechnungen um weniger als 0.005 Å oder 1° voneinander abweichen, wurden gleichgesetzt. Für Differenzen zwischen ähnlichen Parametern wurden die Werte der B3LYP-Rechnungen verwendet. Die C=C Bindungslänge der Verbindung (**2**), die im Experiment schlecht bestimmt war, wurde auf 1.320 Å festgehalten, was um 0.01 Å kürzer ist, wie der Wert der B3LYP-Rechnung. Eine solche systematische Differenz zwischen experimenteller und

Tabelle 18: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter für *N,N*-Dimethylvinylamin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(H)=CH<sub>2</sub>.

Parameter	GED <sup>b</sup>		MP2/6-31G* <sup>c</sup>	B3LYP/6-31G* <sup>c</sup>
r(C1=C2)	1.333(4)	p1	1.346	1.343
r(N-C1)	1.383(3)	p2	1.394	1.389
r(N-C3) = r(N-C4)	1.453(2)	p3	1.453	1.454
r(C-H)methyl	1.096(2)	p4	1.096	1.098
r(C1-H1)	108.7(2) <sup>f</sup>		108.9	108.9
r(C2-H2) = r(C2-H3)	108.2(2) <sup>f</sup>		108.3	108.4
α(C2=C1-N)	125.3(14)	p5	127.4	127.9
α(C1-N-C3)	117.4(15)	p6	115.0	117.1
α(C1-N-C4)	118.0(15) <sup>f</sup>		116.1	117.7
α(C3-N-C4)	115.8(10)	p7	113.8	115.4
Σα(N) <sup>d</sup>	351.2(12)		347.5	350.2
α(H-C-H)methyl	107.9(6)	p8	108.5	108.2
α(C2=C1-H1)	119.4 <sup>g</sup>		119.5	119.4
α(C1=C2-H2)	119.5 <sup>g</sup>		119.3	119.5
α(C1=C2-H3)	123.4 <sup>g</sup>		123.5	123.4
Φ(C4-N-C3-H4)	177(9)	p9	165.1	160.7
Φ(C4-N-C3-H7)	182(6)	p10	183.2	186.3
Φ(C=C-N-lp) <sup>e</sup>	98(6)	p11	107.5	103.1

<sup>a</sup> Parameter in Å und Grad. Für die Atomnummerierung siehe Abbildung 10. <sup>b</sup> r<sub>a</sub>-Parameter aus dem Beugungsexperiment mit 3σ Fehlern. Parameter p1 bis p11 wurden mit dem least-squares-Verfahren verfeinert. <sup>c</sup> Mittelwerte für Parameter, die nicht nur einmal vorkommen. <sup>d</sup> Summe der Winkel um den Stickstoff. <sup>e</sup> Diederwinkel zwischen der C=C Bindung und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff. <sup>f</sup> Die Differenz zum vorausgehenden Wert ist auf dem Wert der B3LYP-Rechnung festgehalten <sup>g</sup> nicht verfeinert

Tabelle 19: Interatomare Abstände und experimentelle sowie berechnete Schwingungsamplituden für  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2$ . (Ohne die nichtbindenden Abstände zum Wasserstoff).

	Distanz	Amplitude GED		Amplitude B3LYP
C-H	1.08-1.01	0.079 (2)	<i>l</i> 1	0.077
C=C	1.33	0.042 <sup>b</sup>		0.042
N-C1	1.38	0.042 <sup>b</sup>		0.042
N-C3	1.45	0.050 <sup>b</sup>		0.050
N...C2	2.42	0.054 <sup>b</sup>		0.054
C1...C3	2.42	0.071 (15)	<i>l</i> 2	0.069
C1...C4	2.43	0.071 (15)	<i>l</i> 2	0.071
C3...C4	2.48	0.071 (15)	<i>l</i> 2	0.072
C2...C4	2.86	0.093 (24)	<i>l</i> 3	0.105
C2...C3	3.66	0.089 (16)	<i>l</i> 4	0.084

<sup>a</sup> Werte in Å. Fehler sind  $3\sigma$  Werte. <sup>b</sup> nicht verfeinert

berechneter C=C Bindungslänge existierten auch bei Verbindung **(1)**. Schwingungsamplituden die entweder schlecht bestimmt waren oder die große Korrelationen verursachten, wurden auf die berechneten Werte gesetzt. Die Richtung der freien Elektronenpaare wurde symmetrisch zu den Winkeln am Stickstoff angenommen. Amplituden mit ähnlichen Werten wurden in Gruppen verfeinert. Mit den obigen Annahmen wurden elf **(1)** bzw. zehn **(2)** Parameter und vier **(1)** bzw. acht **(2)** Schwingungsamplituden gleichzeitig verfeinert. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten Werte größer als |0.7|. 1:  $p_1/p_2=-0.71$ ,  $p_5/p_6=-0.71$ ,  $p_6/p_7=0.72$ ,  $p_7/p_{11}=0.90$ ,  $p_6/l_2=0.78$ ,  $p_9/l_3=0.80$ ,  $p_{11}/l_2=-0.82$ . 2:  $p_3/p_4=-0.89$ ,  $p_3/p_6=0.75$ ,  $p_3/p_9=-0.75$ ,  $p_5/p_{10}=0.90$ ,  $p_6/p_7=-0.88$ ,  $l_2/l_3=0.78$ . Die endgültigen Resultate stehen in den Tabellen 17 und 19 (Geometrische Parameter) und in den Tabellen 18 und 20 (Schwingungsamplituden). Die Molekülmodelle werden in Abbildung 23 und 24 gezeigt.

Tabelle 20: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter für Perfluoro-*N,N*-Dimethylvinylamin, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(F)=CF<sub>2</sub>.

Parameter	GED <sup>b</sup>	MP2 <sup>c</sup>	B3LYP <sup>c</sup>
r(C1=C2)	1.320 <sup>g</sup>	1.334	1.331
r(N-C1)	1.386(6) p1	1.393	1.395
r(N-C3) = r(N-C4)	1.427(5) <sup>f</sup>	1.434	1.441
r(C-F)methyl	1.328(2) p2	1.342	1.340
r(C1-F1)	1.339(2) <sup>f</sup>	1.354	1.351
r(C2-F2) = r(C2-F3)	1.304(2) <sup>f</sup>	1.320	1.316
α(C2=C1-N)	119.5(15) p3	122.1	122.8
α(C1-N-C3)	117.6(12) p4	115.7	117.3
α(C1-N-C4)	119.4(12) <sup>f</sup>	117.7	119.1
α(C3-N-C4)	117.8(10) p5	117.0	117.6
Σα(N) <sup>d</sup>	354.8(6)	355.4	353.9
α(F-C-F)mean	110.8(6) p6	110.6	110.7
α(C2=C1-F1)	120.7(18) p7	119.7	119.3
α(C1=C2-F2) = α(C1=C2-F3)	125.0(18) <sup>f</sup>	123.5	123.6
Φ(C4-N-C3-F4)	164(9) p8	159.1	158.7
Φ(C4-N-C3-F7)	174(11) p9	166.4	167.2
Φ(C=C-N-lp) <sup>e</sup>	2(5) p10	4.6	1.6

<sup>a</sup> Parameter in Å und Grad. Für die Atomnummerierung siehe Abbildung 10. <sup>b</sup> r<sub>a</sub>-Parameter aus dem Beugungsexperiment mit 3σ Fehlern. Parameter p1 bis p11 wurden mit dem least-squares-Verfahren verfeinert. <sup>c</sup> 6-31G\* Basissatz. Mittelwerte für Parameter, die nicht nur einmal vorkommen. <sup>d</sup> Summe der Winkel um den Stickstoff. <sup>e</sup> Diederwinkel zwischen der C=C Bindung und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff. <sup>f</sup> Die Differenz zum vorausgehenden Wert ist auf dem Wert der B3LYP-Rechnung festgehalten <sup>g</sup> nicht verfeinert.

Tabelle 21: Interatomare Abstände und experimentelle sowie berechnete Amplituden für  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{F})=\text{CF}_2$ .

	Distance	Ampl. GED <sup>b</sup>		Ampl.B3LYP <sup>b</sup>
C-F	1.31-1.34	0.045 (2)	<i>l1</i>	0.045
C=C	1.31	0.041 <sup>c</sup>		0.041
N-C1	1.39	0.045 (2)	<i>l1</i>	0.046
N-C3	1.43	0.050 <sup>c</sup>		0.050
F...F	2.13-2.17	0.056 (5)	<i>l2</i>	0.058
N...F	2.25-2.29	0.058 (12)	<i>l3</i>	0.061
C...F	2.30-2.58	0.059 (15)	<i>l4</i>	0.057
N...C2	2.33	0.061 (17)	<i>l5</i>	0.071
N...F1	2.36	0.061 (17)	<i>l5</i>	0.068
C...C	2.41-2.45	0.061 (17)	<i>l5</i>	0.067
F...F	2.56-3.18	0.311 <sup>c</sup>		0.311
C1...F2	3.02	0.311 <sup>c</sup>		0.311
C...F	2.65-3.46	0.152 <sup>c</sup>		0.152
F1...F8	2.73	0.112 <sup>c</sup>		0.112
N...F9	2.73	0.110 <sup>c</sup>		0.110
C...F	3.03-3.22	0.204 <sup>c</sup>		0.204
C...C	3.27-3.32	0.138 <sup>c</sup>		0.138
F...F	3.28-3.47	0.400 <sup>c</sup>		0.400
C...F	3.51-3.55	0.076 (9)	<i>l6</i>	0.067
F1...F9	3.53	0.076 (9)	<i>l6</i>	0.072
N...F8	3.56	0.076 (9)	<i>l6</i>	0.069
C...F	3.55-4.13	0.255 <sup>c</sup>		0.255
F...F	3.57-5.43	0.323 (163)	<i>l7</i>	0.316
F...F	3.97-5.49	0.152 <sup>c</sup>		0.152
C...F	4.23-4.49	0.158 <sup>c</sup>		0.158
F4...F5	4.48	0.070 (33)	<i>l8</i>	0.065

<sup>a</sup> Werte in Å. Fehler sind  $3\sigma$  Werte. <sup>b</sup> Mittelwerte für Amplituden, die nicht nur einmal vorkommen. <sup>c</sup> nicht verfeinert

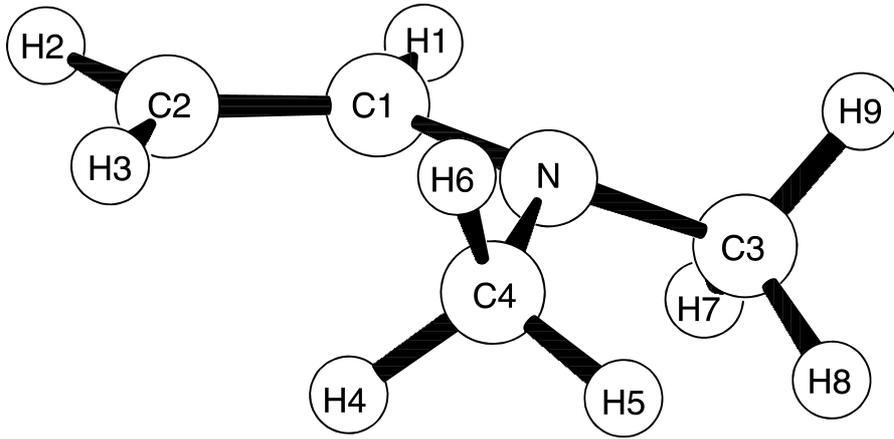


Abbildung 22: Molekülmodell mit Atomnummerierung für  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2$ .

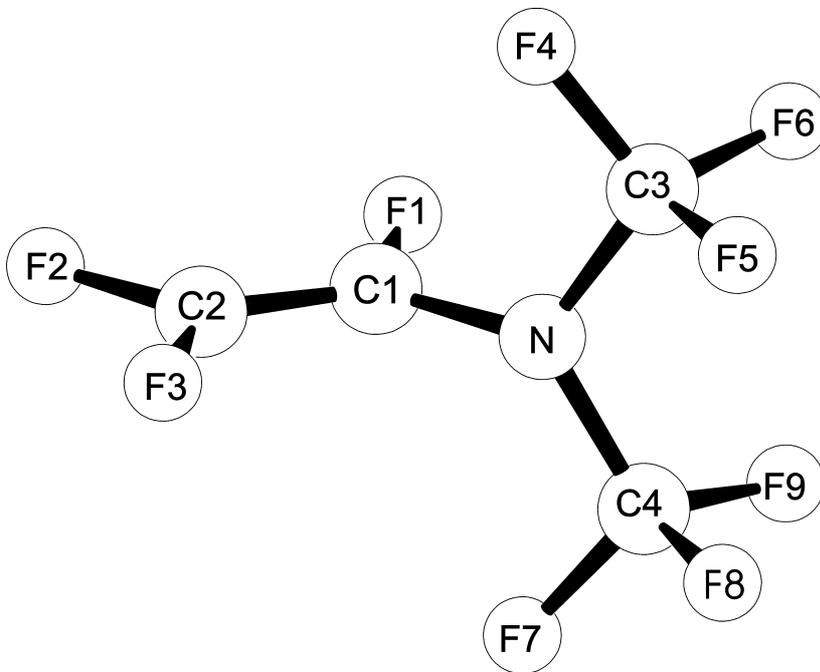


Abbildung 23: Molekülmodell mit Atomnummerierung für  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{F})=\text{CF}_2$ .

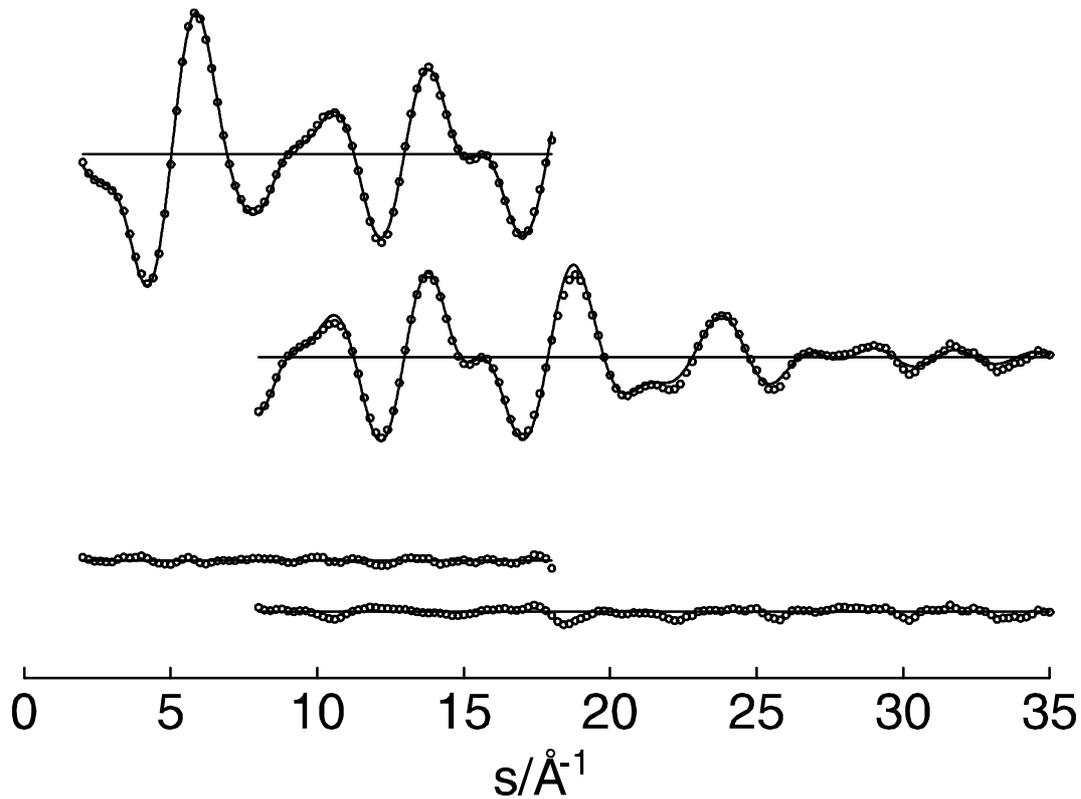


Abbildung 24:  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{—}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

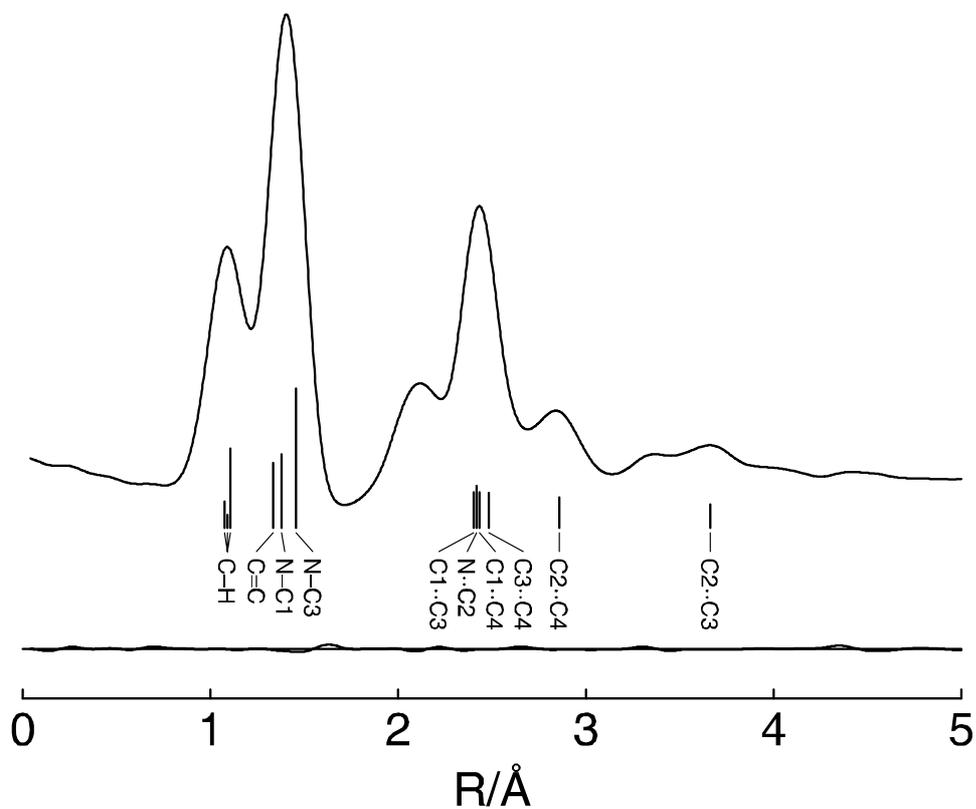


Abbildung 25: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2$ . Die Lagen einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

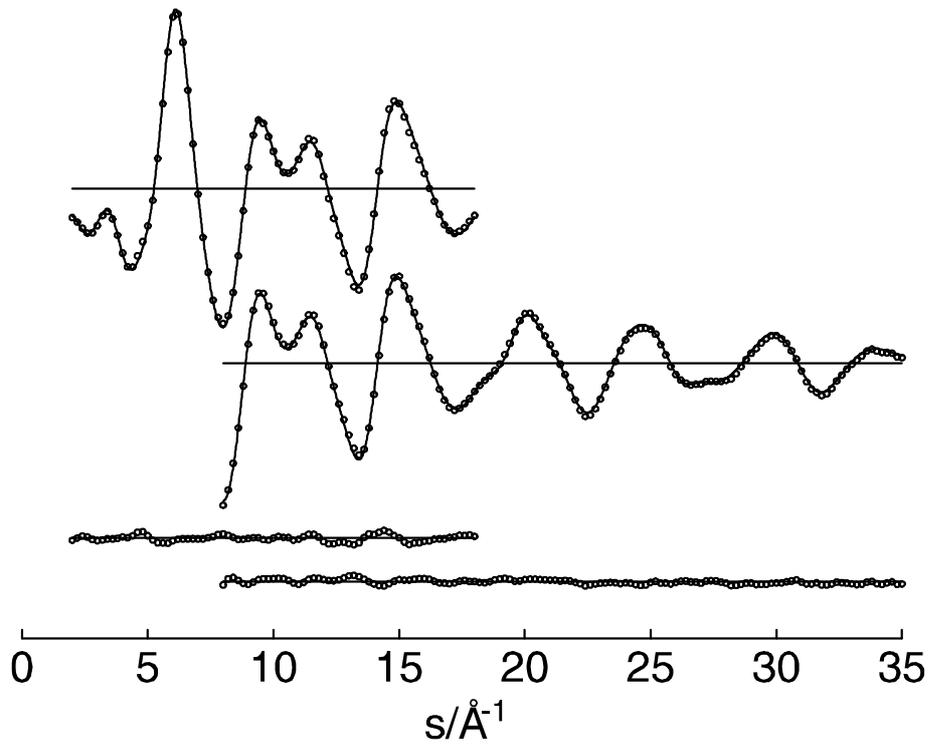


Abbildung 26:  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{F})=\text{CF}_2$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{—}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

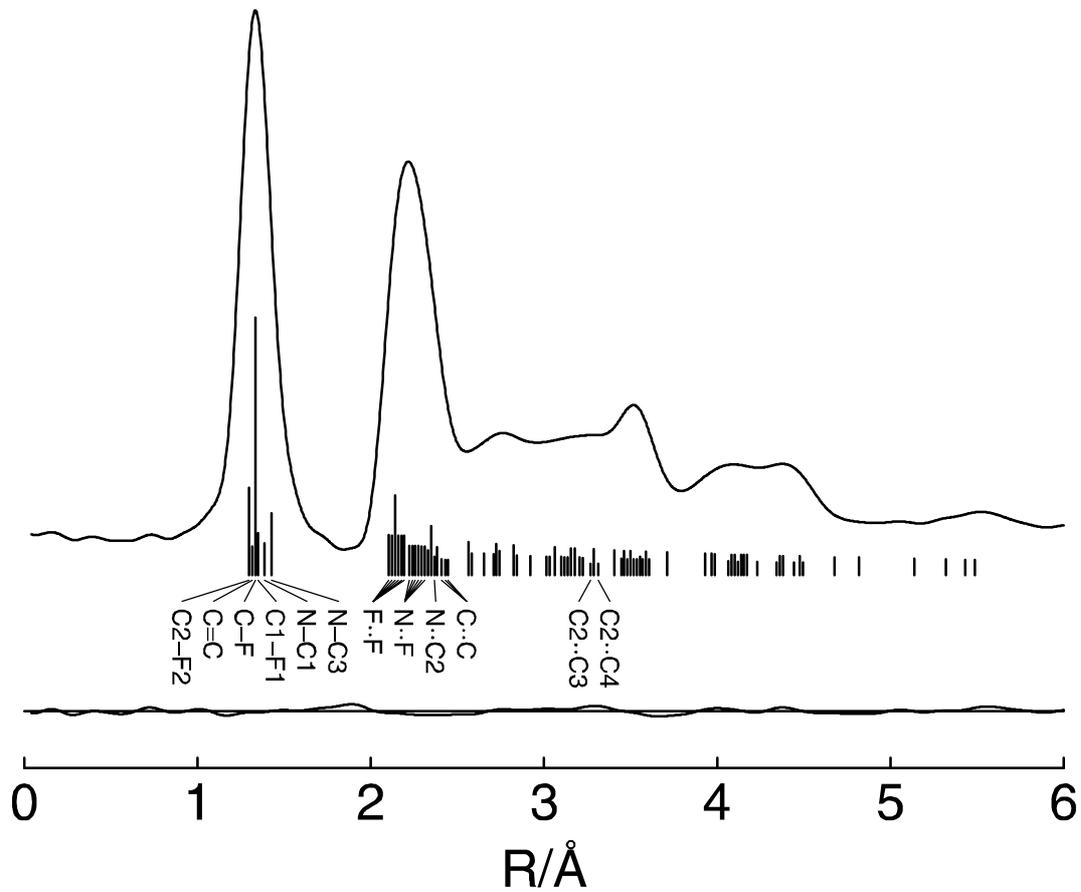


Abbildung 27: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{F})=\text{CF}_2$ . Die Lagen einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

### 3.6.4 Diskussion

In N,N-Dimethylvinylamin (**1**) ist die Konfiguration am Stickstoff leicht pyramidal und für die Summe der Winkel am Stickstoff gilt  $\Sigma_{\alpha}(\text{N}) = 351,2$  (12)°. Die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  Gruppe ist annähernd parallel zu Ebene der Vinylgruppe und das einsame Elektronenpaar am Stickstoff steht fast senkrecht zu C=C Doppelbindung mit ( $\Phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp}) = 98(6)^\circ$ ). Diese Struktur erlaubt maximale Überlappung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und der  $\pi$ -Bindung. Aus der pyramidalen Konfiguration am Stickstoff schließen wir, daß die Konjugation zwischen dem einsamen Elektronenpaar und der C=C Doppelbindung schwächer ist, als die Konjugation mit der C=O Bindung in N,N-Dimethylformamid, das eine exakt planare Struktur besitzt. In der perfluorierten Verbindung (**2**) ist die Konfiguration am Stickstoff weniger pyramidal

Tabelle 22: Stabilisierungsenergien der Orbitalwechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und der Vinylgruppe sowie relative Gesamtenergien (kcal/mol<sup>1</sup>) für Konformation I ( $\phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp}) = 90^\circ$  und Konformation II ( $\phi(\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{lp}) = 0^\circ$ ).

	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2$		$(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{F})=\text{CF}_2$	
	I	II	I	II
$\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$	-18.0	----	-19.8	---
$\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}=\text{C})$	-4.2	-2.6	-1.4	-5.1
$\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1-X})$	---	-9.3	---	-19.4
$\Sigma(\text{Stabilisierungsenergien})$	-22.2	-11.9	-21.2	-24.5
relative totale Energien	-6.8	0.0	0.0	-13.4



von der C=C Doppelbindung) und mit  $\Phi = 180^\circ$ . Diese berechneten Barrieren sind viel kleiner als der experimentelle Wert für N,N-Dimethylformamid ( $\Delta H = 19.7(3)$  kcal/mol<sup>-1</sup>), was demonstriert, daß die  $lp(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$  Konjugation viel schwächer ist als die  $lp(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$  Konjugation. In der perfluorierten Verbindung liegt das Minimum der Potentialfunktion bei  $\Phi=0^\circ$  und das Maximum bei  $\Phi=90^\circ$ . Geometrieoptimierungen für Diederwinkel größer als  $120^\circ$  führten zur Inversion am Stickstoff, was darauf hindeutet, daß solche Geometrien nicht mit stabilen Strukturen im Einklang stehen. Der drastische Konformationsunterschied von N,N-Dimethylvinylamin aufgrund der Fluorierung kann durch 2 Effekte verursacht werden: Verstärkte sterische Abstoßung zwischen den Fluoratomen der Methyl- und Vinylgruppen und unterschiedliche Orbitalwechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und der Vinylgruppe. Während man den Effekt der sterischen Wechselwirkungen nicht quantitativ beschreiben kann, können Stabilisierungsenergien aufgrund von entsprechenden Orbitalwechselwirkungen durch NBO-Analysen abgeleitet werden. Die Resultate der NBO-Analyse für senkrechte (Konformation **I**) und parallele (Konformation **II**) Orientierung des einsamen Elektronenpaars relativ zur Vinylebene sind für beide Verbindungen (1) und (2) in Tabelle 22 zusammengefasst. In Konformation **I** ist die stärkste Orbitalwechselwirkung die Konjugation zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem  $\pi$ -Orbital ( $lp(N) \rightarrow \pi^*(C=C)$ ) mit den Stabilisierungsenergien  $-18.0$  und  $-19.8$  kcal/mol für (1) und (2). Diese Stabilisierungsenergie ist praktisch unabhängig von der Fluorierung. In Konformation **II** ist der anomere Effekt zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem  $(C1-X)\sigma^*$  Orbital ( $lp(N) \rightarrow \sigma^*(C1-X)$ , X=H oder F) mit Stabilisierungsenergien von  $-9.3$  und  $-19.4$  kcal/mol<sup>-1</sup> in (1) und (2) die vorherrschende orbitale Wechselwirkung, wobei die Wechselwirkung stark von der Fluorierung abhängt. Verglichen mit diesen Stabilisierungsenergien sind die Wechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar und der (C=C)  $\sigma$ -Bindung von geringerer Bedeutung. In der Stammverbindung (1) wird durch die orbitalen Wechselwirkungen die Konformation **I** mit  $10.3$  kcal/mol<sup>-1</sup> gegenüber der Konformation **II** begünstigt. Die wirkliche Energiedifferenz ist kleiner ( $6.8$  kcal/mol<sup>-1</sup>) wegen der sterischen Abstoßung in der Konformation **I**. In der fluorierten Verbindung (2) ist der anomere Effekt  $lp(N) \rightarrow \sigma^*(C1-F)$  wesentlich stärker als die  $lp(N) \rightarrow \sigma^*(C1-H)$  Wechselwirkung in der

Stammverbindung (1). Dies führt dazu, daß die Konformation II gegenüber Konformation I um  $3.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  günstiger ist. Die wirkliche Energiedifferenz zwischen den beiden Konformationen ist wesentlich größer ( $13.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ), wobei der große Unterschied zwischen den orbitalen Stabilisierungsenergien und der totalen Energie auf sterische Abstoßung zurückgeführt werden muß, was Konformation II stark begünstigt. Der Vergleich der geometrischen Parameter von (1) und (2) zeigt, daß die N-C(sp<sup>2</sup>) Bindungslängen innerhalb der experimentellen Fehler keine Unterschiede aufweisen ( $1.383(3)$  und  $1.386(6) \text{ \AA}$ ). Das experimentelle Ergebnis wird durch die quantenchemischen Rechnungen korrekt wiedergegeben und kann mit der NBO-Analyse erklärt werden. Sowohl die Konjugation als auch der anomere Effekt, welcher die vorherrschenden Wechselwirkungen in (1) und (2) darstellen, verursachen eine Verkürzung der Bindung. Solch eine Verkürzung wird auch für die N-C(sp<sup>3</sup>) Bindungen in 2 ( $1.427(5)$ ) gegenüber  $1.453(2) \text{ \AA}$  in (1) beobachtet, wo anomere Effekte zwischen dem einsamen Elektronenpaar und den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe zustande kommen. Zusätzliche Verkürzung aller N-C Bindungen in (2) wird aufgrund elektrostatischer Effekte erwartet, da die Fluorierung zu höheren positiven Teilladungen an den Kohlenstoffatomen führt. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den geometrischen Parametern von (1) und (2) wird bei dem C=C-N Winkel ( $125.3(14)^\circ$  gegenüber  $119.5(15)^\circ$ ) beobachtet. Der größere Winkel in (1) gibt die sterische Abstoßung zwischen der Methyl- und der Vinylgruppe wieder, die in Verbindung (2) fehlt.

### 3.7 Hexakis(trifluormethyl)cyclotriphosphazen, $((CF_3)_2PN)_3$

#### 3.7.1 Einleitung

Die Verwendung von Trimethyl(trifluormethyl)silan als nucleophiles Trifluormethylierungsreagenz ermöglichte die Synthese von Hexakis(trifluoromethyl)-cyclotriphosphazen<sup>73</sup> aus Hexafluorocyclotriphosphazen mit 90% Ausbeute. Neben den üblichen spektroskopischen Untersuchungen wurde die Struktur mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht und mit der Hexafluorverbindung verglichen. Die Verbindung ist fest und bei Raumtemperatur stabil und besitzt einen Sublimationsdruck von ungefähr 3 Torr bei 22°C<sup>2</sup>. Im Festkörper besitzt die Substanz eine Struktur mit einem planaren P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring und weicht nur wenig von der idealen D<sub>3h</sub>-Symmetrie ab. In der vorliegenden Untersuchung wurde die Struktur des freien Moleküls durch Elektronenbeugung in der Gasphase und quantenchemische Rechnungen untersucht. Es wurden bisher nur wenige Strukturen sowohl im festen Zustand wie auch in der Gasphase untersucht. Der Vergleich dieser Untersuchungen ergibt interessante Ergebnisse über zwischenmolekulare Wechselwirkungen und über systematische Unterschiede zwischen Festkörperstrukturen, die mit Röntgenbeugungsverfahren ermittelt wurden und Gasphasenstrukturen, die man durch Elektronenbeugung erhält.

#### 3.7.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrie von  $((CF_3)_2PN)_3$  wurde voll optimiert mit den Näherungen HF/3.21G\*, HF/6-31G\* und B3LYP/6-31G\*. Alle 3 Methoden sagen einen planaren P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring voraus mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie. Die Schwingungsfrequenzen wurden mit der Methode HF/3-21G\* berechnet. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian98<sup>36</sup> ausgeführt. Die Schwingungsamplituden wurden mit dem Programm ASYM40<sup>24</sup> aus den kartesischen Kraftkonstanten berechnet, wobei für die Streck- und Knickschwingungen ein Skalierungsfaktor von 0.85 verwendet wurde. Die Kraftkonstanten der Torsionsschwingungen wurden nicht skaliert. Die berechneten geometrischen Parameter sind in Tabelle 23 zusammengefaßt.

---

<sup>2</sup> Der Wert in in Referenz 1 (~ 0.25 Torr) ist zu klein.

### 3.7.3 Elektronenbeugung

Die Radialverteilungsfunktion, die man durch die Fouriertransformation der molekularen Intensitäten erhält, wird durch die Struktur eines planaren Ringes mit  $D_{3h}$ -Symmetrie gut wiedergegeben. In der least squares Anpassung wurde mit diesen Voraussetzungen gearbeitet. Darüber hinaus wurde lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie für die  $CF_3$ -Gruppen angenommen mit einem möglichen Tiltwinkel zwischen der  $C_3$ -Achse und der P-C Bindungsachse. Schwingungsamplituden mit ähnlichen Werten wurden in Gruppen zusammengefaßt und Schwingungsamplituden, die entweder hohe Korrelationen mit geometrischen Parametern aufwiesen oder die durch das Experiment schlecht bestimmt waren, wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Mit diesen Annahmen wurden 7 geometrische Parameter und 12 Schwingungsamplituden gleichzeitig verfeinert. Nur zwei Korrelationskoeffizienten hatten Werte größer, als  $|0,6|$ :  $PC/FCF=-0,75$ ,  $CPC/Tilt(CF_3)=-0,65$ . Die geometrischen Parameter für  $D_{3h}$ -Symmetrie stehen in Tabelle 22, die Struktur wird in Abbildung 33 gezeigt. Es

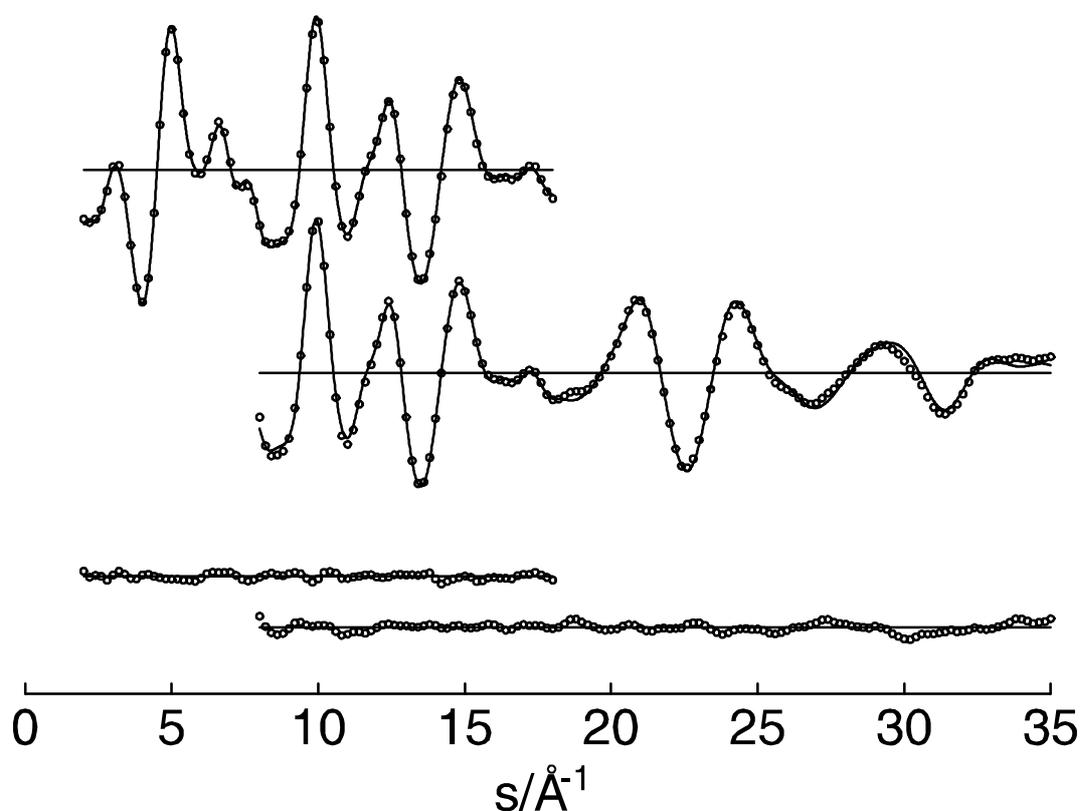


Abbildung 29:  $((CF_3)_2PN)_3$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $—$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

wurde eine leichte Verbesserung der Anpassung der experimentellen Intensitäten erreicht, wenn man eine leichte Abweichung von der  $D_{3h}$ -Symmetrie zuließ. Sobald ein Deformationswinkel zwischen der N-P-N-Fläche und der Fläche der drei Stickstoffatome (oop(P)) eingeführt wird, nimmt der agreement factor von  $R=6\%$  für  $D_{3h}$ -Symmetrie auf  $R=5,5\%$  für den leicht nichtplanaren Ring mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ab (oop(P)= $4,8(7)^\circ$ ). Alle anderen geometrischen Parameter bleiben bei dieser Anpassung unverändert, bis auf die endocyclischen Winkel, die um weniger als  $0,2^\circ$  abnehmen. Die Intensitäten sind unempfindlich gegenüber out-of-plane-Deformation der Stickstoffatome. Diese leichte Abweichung von der ebenen Struktur kann auf Schwingungseffekte zurückgeführt werden. Die HF/3-21G\*-Näherung sagt eine relative starre Ringstruktur voraus mit out-of-plane-Schwingungen zwischen  $118$  und  $335\text{ cm}^{-1}$ . Die tiefsten Schwingungsfrequenzen sind  $\text{CF}_3$ -Torsionen, sowie rocking, twisting und wagging-Bewegungen der  $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Einheiten. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 29 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion in Abbildung 30.

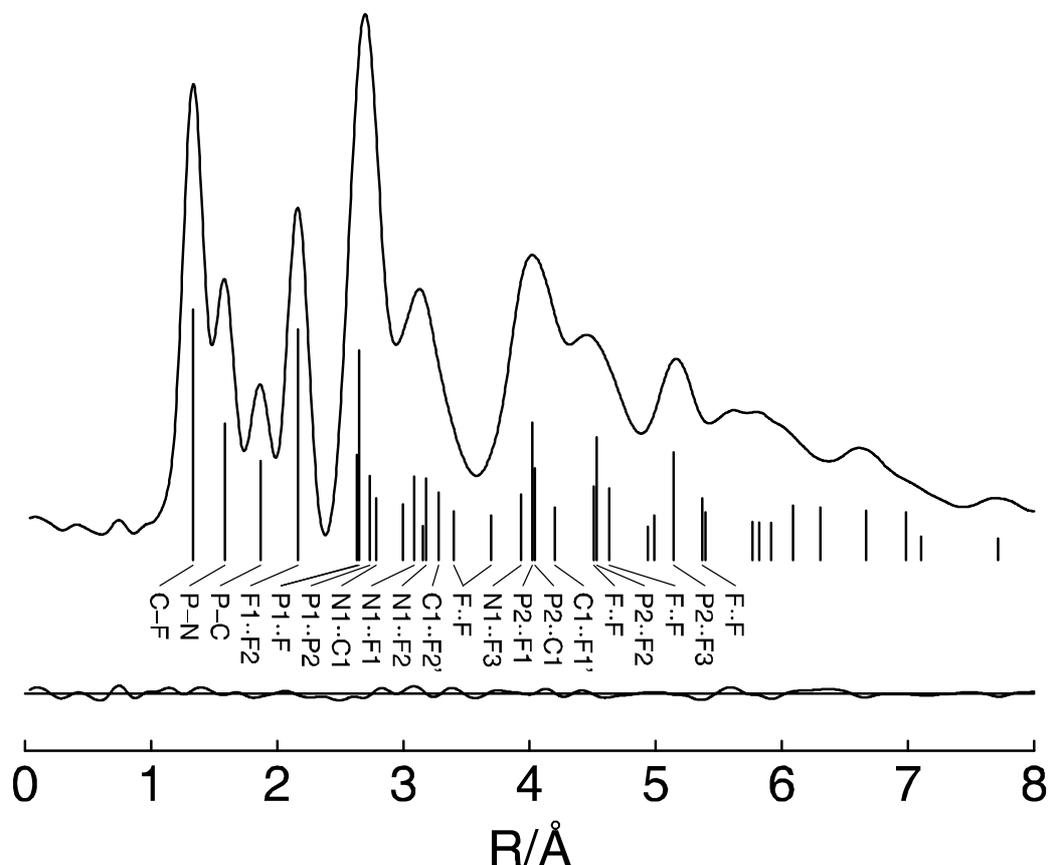


Abbildung 30: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $((\text{CF}_3)_2\text{PN})_3$ . Die Lagen einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

Tabelle 23: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter für  $[(CF_3)_2PN]_3$

	X-ray <sup>a</sup>	GED <sup>b</sup>	HF/ 3-21G* <sup>c</sup>	HF/ 6-31G* <sup>c</sup>	B3LYP/ 6-31G* <sup>c</sup>
P-N	1.581(4)	1.583(3)	1.573	1.583	1.607
P-C	1.852(4)	1.870(2)	1.810	1.862	1.886
C-F	1.316(2)	1.333(1)	1.346	1.315	1.341
N-P-N	119.9(2)	119.5(7)	114.5	117.1	119.1
P-N-P	120.1(3)	120.5(7)	125.5	122.9	120.9
C-P-C	102.8(3)	105.5(12)	104.8	103.8	103.3
F-C-F	107.5(6)	108.6(7)	109.1	108.7	108.6
Tilt(CF <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	2.3 (6)	0.6(15)	2.1	2.0	1.5

<sup>a</sup> Mittelwerte von Referenz 1 . <sup>b</sup>  $r_a$  Werte mit  $3\sigma$  Fehlergrenzen. <sup>c</sup> Mittelwerte für die C-F Bindungslängen und F-C-F Bindungswinkel. <sup>d</sup> Tiltwinkel zwischen der C<sub>3</sub> Achse und der P-C Bindungsrichtung weg von der gegenüberliegenden CF<sub>3</sub> Gruppe.

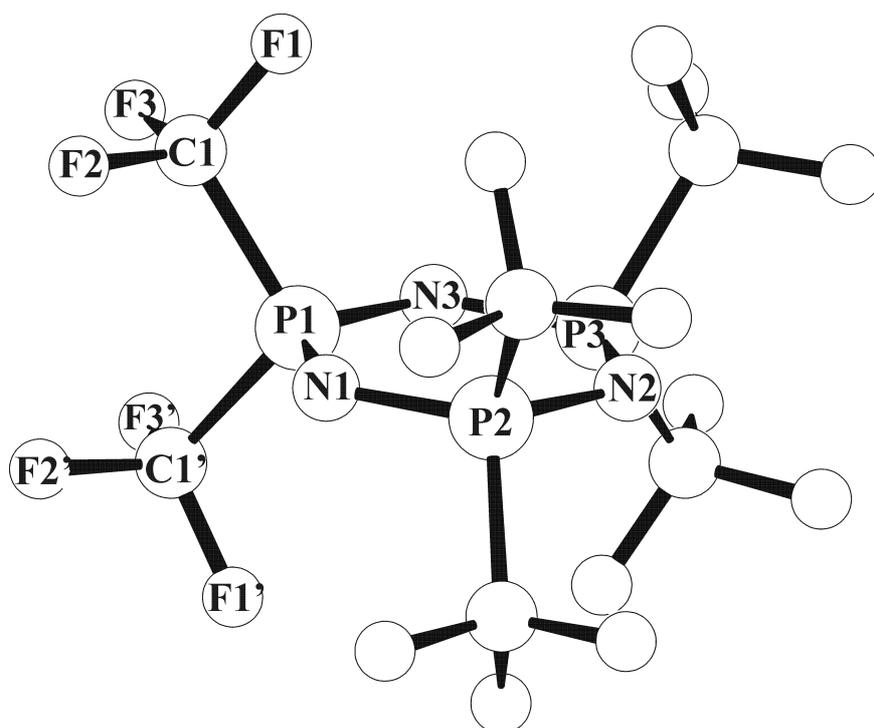


Abbildung 31: Molekülabbildung mit Atomnummerierung von  $[(CF_3)_2PN]_3$ .

### 3.7.4. Diskussion

Innerhalb der experimentellen Fehler ist die Struktur des Cyclotriphosphazenerings (P-N, N-P-N, P-N-P) in der festen und in der Gasphase identisch. Die Werte für die P-C und die C-F Bindungslängen, die man durch die Röntgenbeugung erhält, sind um etwa 0.02Å kürzer als die Werte aus der Elektronenbeugung. Diese Differenzen können qualitativ durch Schwingungseffekte erklärt werden, die zu systematischen Unterschieden zwischen den Bindungslängen führen, die in der festen und in der Gasphase bestimmt werden. Röntgenkristallographische Verfahren bestimmen die Distanzen zwischen den mittleren Lagen der Atome, während die Elektronenbeugung mittlere zwischenatomare Abstände bestimmt. Große Schwingungsamplituden, wie rocking, twisting und wagging-Bewegungen der (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P-Einheiten sowie die Torsionsbewegungen der CF<sub>3</sub>-Gruppen machen die Werte in der festen Phase kleiner gegenüber der Gasphase. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen den drei Verfahren

Tabelle 24: Geometrische Parameter von Cyclophosphazeneringen in [R<sub>2</sub>PN]<sub>3</sub>, R = F, CF<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>.

Compound	P-N	N-P-N	P-N-P
[F <sub>2</sub> PN] <sub>3</sub> (crystal) <sup>a</sup>	1.569(2)	119.1(2)	121.2(2)
[(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN] <sub>3</sub> (crystal) <sup>a</sup>	1.581(4)	119.9(2)	120.1(3)
[(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN] <sub>3</sub> (gas) <sup>b</sup>	1.583(3)	119.5(7)	120.5(7)
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN] <sub>3</sub> (crystal) <sup>c</sup>	1.594(2)	116.8(1)	122.6(1)

<sup>a</sup> Referenz. 1. <sup>b</sup> diese Arbeit. <sup>c</sup> Referenz 7, unkorrigierte Werte.

der quantenchemischen Methoden und der experimentellen Gasphasenstruktur weist einige Unterschiede auf. Werden die systematischen Unterschiede zwischen den experimentellen  $r_a$  und den berechneten  $r_e$  Werten nicht berücksichtigt, so bestimmt die HF-Näherung mit dem kleinen Basissatz (HF/3-21G\*) die P-C Bindungslänge um 0.06Å zu klein. Der vorausgesagte endocyclische N-P-N Winkel ist um 9° kleiner, als

der P-N-P Winkel, wohingegen die experimentellen Werte sehr ähnlich sind und nur um ungefähr  $1^\circ$  voneinander abweichen. Die HF/6-31G\* Methode gibt alle experimentellen Bindungslängen innerhalb  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  wieder, aber die Differenz der berechneten endocyclischen Winkel beträgt immer noch  $6^\circ$ . Diese Winkel werden am besten mit der B3LYP/6-31G\*-Methode wiedergegeben, wo die beiden Winkel innerhalb ihrer Fehler übereinstimmen. Diese Methode berechnet jedoch alle Bindungslängen etwas zu groß, vor allem die P-N Bindung. So gibt keine dieser drei Standardmethoden die experimentelle Struktur befriedigend wieder. Die Ringparameter der Cyclotriphosphazene  $(R_2PN)_3$  mit  $R = F, CF_3$  und  $CH_3$  sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Ringe in diesen Verbindungen sind alle planar. Die P-N Bindung wird länger mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten von  $1,569(2)$  in  $(F_2PN)_3$  über  $1,581(4)$  in  $((CF_3)_2PN)_3$  zu  $1,594(2)$  in  $((CH_3)_2PN)_3$ . Während sich die beiden endocyclischen Winkel N-P-N und P-N-P nur um  $2^\circ$  und  $1^\circ$  für  $R = F$  und  $R = CF_3$  unterscheiden, ist der Phosphorbindungswinkel in der methylierten Verbindung etwa  $6^\circ$  kleiner, wie der Stickstoffbindungswinkel. Der Vergleich der Röntgenbeugungsdaten von  $((CF_3)_2PN)_3$  und  $((CH_3)_2PN)_3$  zeigt, daß sich die P-C Bindungslänge bei  $CH_3/CF_3$  Substitution um  $0.06 \text{ \AA}$  verlängert. Noch stärkere Substitutionseffekte bei P(V)-Verbindungen konnten davor bei  $(CH_3)_3PO$  (P-C =  $1,809(2) \text{ \AA}$ <sup>74</sup>) und  $(CF_3)_3PO$  (P-C =  $1,895(3) \text{ \AA}$ <sup>75</sup>) festgestellt werden.

### 3.8 Perfluordimethylcarbonat, $(CF_3O)_2CO$

#### 3.8.1 Einleitung

Die Konjugation zwischen einem einsamen Elektronenpaar in einem p-Orbital des Sauerstoffs und einer  $\pi$ -Bindung spielt eine wichtige Rolle in der Strukturchemie. Gut bekannte Beispiele sind das Methylformaldehyd  $CH_3OC(O)H$  und der Methylvinylether  $CH_3OC(H)=CH_2$ . In beiden Verbindungen führt die Konjugation zu sterisch ungünstige synperiplanare Orientierung der  $O-C(sp^3)$  Bindung bezüglich der Doppelbindung. In der ersten Verbindung gibt es eine Orbitalwechselwirkung zwischen dem Elektronenpaar am Sauerstoff und der  $C=O$  Bindung ( $n_\pi(O) \rightarrow \pi^*(C=O)$ ) in der zweiten Verbindung zwischen dem Elektronenpaar am Sauerstoff und der  $C=C$  Bindung ( $n_\pi(O) \rightarrow \pi^*(C=C)$ ). Die Konjugation zwischen einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoff und der  $C=O$  Bindung führt auch zu einer planare syn/syn-Struktur von Dimethylcarbonat, in dem beide  $O-C(sp^3)$  Bindungen syn zur  $C=O$  Doppelbindung stehen. Die Perfluorierung von Methylvinylether führt zu einer starken Konformationsänderung. In  $CF_3OC(F)=CF_2$  steht die  $O-C(sp^3)$  Bindung fast senkrecht zur Ebene der Vinylgruppe ( $\Phi(C=C-O-C)=104(2)^\circ$ ) und es gibt keine Konjugation in dieser Verbindung. In Hinsicht auf diesen starken Effekt der Fluorierung bei Methylvinylether schien es interessant, diesen Effekt bei Dimethylcarbonate zu untersuchen. Die Strukturen und Konformationseigenschaften von Perfluordimethylcarbonat,  $(CF_3O)_2CO$  wurden mit Matrix IR-Spektroskopie, Elektronenbeugung in der Gasphase und quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die Verbindung wurde erstmals durch Trimerisierung von Carbonylfluorid hergestellt. Darauffolgend wurden sie mit größerer Ausbeute durch die Photolyse von Mischungen aus  $CO/CF_3OF$  und  $CO/CF_3OOCF_3$  dargestellt.

#### 3.8.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Geometrie des syn/syn und des syn/anti-Konformer wurden mit der MP2 und der B3LYP-Näherung voll optimiert, wobei der Basissatz 6-311G\* zum Einsatz kam. Die syn/syn-Form ist laut den Rechnungen um 3,22 (MP2) und 2,51 kcal/mol<sup>-1</sup> (B3LYP)

günstiger im Vergleich zur syn/anti-Konformation. Die Schwingungsfrequenzen wurden mit der Methode B3LYP/6-31G\* berechnet und werden in Tabelle 25 mit den berechneten Werten verglichen. Die Schwingungsamplituden der Konformere mit der günstigeren Energie beider Verbindungen wurden aus den kartesischen Kraftkonstanten (B3LYP/6-31G\*) mit dem Programm ASYM40<sup>24</sup> berechnet. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98<sup>36</sup> ausgeführt.

### 3.8.3 Elektronenbeugung

Die Radialverteilungsfunktionen wurden durch Fouriertransformation aus den molekularen Intensitäten berechnet, wobei eine Dämpfungsfunktion  $\exp(-\gamma s^2)$  mit  $\gamma = 0,0019 \text{ \AA}^{-2}$  zum Einsatz kam. Die Radialverteilungsfunktion wird mit einer syn/syn-Struktur befriedigend wiedergegeben. Die geometrischen Parameter wurden durch eine least squares Anpassung der molekularen Intensitäten verfeinert. Folgende Annahmen wurden bei diesen Verfeinerungen gemacht: Für die Struktur von  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$  wurde  $C_{2v}$ -Symmetrie zugrunde gelegt. Für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen wurde lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie angenommen mit einem Tiltwinkel zwischen der  $C_3$ -Achse und der O-C Bindungsachse. Die Differenz zwischen den C-O Bindungslängen,  $\Delta\text{CO} = (\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}) - (\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O})$  wurden dem berechneten Wert gleichgesetzt. Der Fehler für diese Differenzen wurde auf  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  geschätzt. Schwingungsamplituden, die große Korrelationen mit geometrischen Parametern aufwiesen, oder welche schlecht bestimmt waren durch das Experiment, wurden auf ihre berechneten Werte gesetzt. Mit diesen Annahmen wurden die geometrischen Parameter p1 bis p7 und die Schwingungsamplituden l1 bis l6 gleichzeitig verfeinert. Die folgenden Korrelationskoeffizienten hatten Werte, die größer als |0,7| waren:  $p2/p3 = -0,76$ ,  $p3/p6 = 0,71$ ,  $p4/p7 = 0,86$ ,  $p2/l1 = -0,80$ ,  $p4/l2 = -0,71$ ,  $p7/l2 = -0,81$ . Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tabelle 25 (geometrische Parameter) sowie 26 (Schwingungsamplituden) aufgestellt. Die Molekülmodelle mit Atomnummerierung werden in Abbildung 35 gezeigt. Da für  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$  aus den IR Matrix Spektren ein Anteil von weniger als 1% für das syn/anti-Konformer abgeschätzt wurde, wurde dieses Konformer in der Elektronenbeugung nicht berücksichtigt. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 32 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion in Abbildung 33.

Tabelle 25: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter für (CF<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO.

Parameter	GED <sup>b</sup>		MP2/ 6-311G*	B3LYP/ 6-311G*
C=O	1,188(9)	p1	1,187	1,183
C-O <sub>mean</sub>	1,377(5)	p2 p1	1,373	1,376
ΔC-O=C2-O2 – C1-O2	0,0245[5] <sup>c</sup>		0,024	0,026
C1-O2	1,365(6)		1,361	1,363
C2-O2	1,389(6)		1,385	1,389
C-F	1,315(3)	p3	1,323 <sup>d</sup>	1,328 <sup>d</sup>
O1=C1-O2	128,5(15)	p4	128,1	127,9
O2-C1-O3	103,1(22)		103,8	104,2
C1-O2-C2	116,5(7)	p5	116,5	118,2
F-C-F	110,2(7)	p6	109,3	109,3
Tilt(CF <sub>3</sub> ) <sup>e</sup>	4,6(21)	p7	3,7	3,7

<sup>a</sup> Werte in Å und Grad, <sup>b</sup> für Atomnummerierung siehe Abbildung 34, <sup>c</sup> nicht verfeinert, geschätzte Fehlergrenzen in Klammern, <sup>d</sup> Mittelwert, <sup>e</sup> Tiltwinkel zwischen der C3-Achse und der O-C Bindungsachse zum Elektronenpaar am Sauerstoff.

Tabelle 26: Interatomare Abstände und experimentelle sowie berechnete Amplituden für  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ .<sup>a</sup>

	Distanz	Ampl. GED <sup>b</sup>		Ampl.B3LYP <sup>b</sup>
C=O	1,19	0,036 <sup>c</sup>		0,036
C-F	1,32	0,042(3)	<i>l1</i>	0,045
C1-O2	1,37	0,046 <sup>c</sup>		0,046
C2-O2	1,39	0,048 <sup>c</sup>		0,048
O2...O3	2,13	0,056(5)	<i>l2</i>	0,055
O2...F1	2,14	0,058 <sup>c</sup>		0,058
F1...F2	2,16	0,056(5)	<i>l2</i>	0,051
O2...F2	2,23	0,058 <sup>c</sup>		0,058
O1...O2	2,30	0,051 <sup>c</sup>		0,051
C1...C2	2,34	0,061 <sup>c</sup>		0,061
O1...C2	2,74	0,090 <sup>c</sup>		0,090
C1...F2	2,77	0,113 <sup>c</sup>		0,113
O1...F2	2,82	0,169(20)	<i>l3</i>	0,176
C1...F1	3,14	0,071(12)	<i>l4</i>	0,061
O2...C3	3,44	0,071(12)	<i>l4</i>	0,061
O2...F5	3,96	0,132(20)	<i>l5</i>	0,134
O1...F1	4,01	0,096(28)	<i>l6</i>	0,083
O2...F4	4,24	0,096(28)	<i>l6</i>	0,077
C2...C3	4,65	0,070 <sup>c</sup>		0,070
C2...F5	5,01	0,162 <sup>c</sup>		0,162
F2...F6	5,02	0,278 <sup>c</sup>		0,278
F2...F5	5,46	0,184 <sup>c</sup>		0,184
C2...F4	5,57	0,076 <sup>c</sup>		0,076
F1...F5	6,02	0,173 <sup>c</sup>		0,173
F1...F4	6,31	0,109 <sup>c</sup>		0,109

<sup>a</sup> Werte in Å, Atomnummerierung in Abbildung 34, <sup>b</sup> 3 $\sigma$  Fehlergrenzen, <sup>c</sup> nicht verfeinert

### 3.8.4 IR Matrix Spektren

Die Substanz wurde mit IR-Matrix Spektroskopie untersucht. Bei höheren Temperaturen der Düse traten neue Banden in Erscheinung, die auf das Konformer mit der höheren Energie zurückzuführen sind. Bei Raumtemperatur konnten jedoch keine Banden des Konformers mit der höheren Energie festgestellt werden. Die Positionen der Banden beider Konformere sind in Tabelle 26 aufgelistet und entsprechen den berechneten (B3LYP/6-31G\*) Frequenzen des syn/syn und des syn/anti Konformers recht gut. Da kein syn/anti Konformer bei Raumtemperatur entdeckt werden konnte, wurde angenommen, daß weniger als 1% des syn/anti Konformers vorhanden ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den quantenchemischen Berechnungen, die Energiedifferenzen von 3,22 (MP2) und 2,51 kcal/mol<sup>-1</sup> (B3LYP) voraussagen.

Tabelle 27: berechneten und gemessene Positionen der Bänder der IR-Spektren beider Konformere für (CF<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO.

syn/syn Rotamer			syn/anti Rotamer		$\Delta^b$	$\Delta^b$
Gasphase	Ar Matrix	berr.	Ar Matrix	berr.	(berr.)	(exptl.)
1856	1858	1912	1870	1928	16	12
	1292	1296	1309	1303	7	11
1292	1289	1287	1284	1280	-7	-5
1261	1258	1253		1248	-10	
	1253	1245		1240	-13	
	1224	1220	1204	1193	-27	-20
1118	1106	1095	1116	1103	8	10
1057	1055	1062	1039	1041	-21	-16
911	918	912	918	911	-1	0
889	888	868	888	868	0	0
769	767	771	752	756	-15	-15
740	734	731	730	726	-5	-4
617	616	612	627	620	8	11

<sup>a</sup> B3LYP/6-31G\*, <sup>b</sup> Wellenzahlendifferenzen zwischen den syn/syn und syn/anti Konformeren.

### 3.8.5 Diskussion

In  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$  wird die synperiplanare Orientierung beider O- $\text{CF}_3$  Gruppen relativ zur C=O Doppelbindung bevorzugt. Diese Konformation ist dieselbe, wie in der Stammverbindung Dimethylcarbonat, und wird durch die Fluorierung nicht beeinflusst. Aus dem IR-Matrix Spektrum wird der Anteil des syn/anti Konformers auf weniger als 1% geschätzt. Während die Konformationseigenschaften von Methylcarbonat durch die Fluorierung nicht beeinflusst werden, ändern sich die von Dimethyltrithiocarbonat  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$  erheblich. Die Intensitäten der Elektronenbeugung der Stammverbindung können sehr gut mit einer planaren syn/syn Struktur und einem Konformer angepasst werden. Die Analyse mit Hilfe der Elektronenbeugung der perfluorierten Verbindung ergab eine Mischung aus 84(12)% syn/syn und 16(12)% syn/anti Konformeren. Die vorherrschende syn/syn Form besitzt ein nicht ebenes Schwefel-Kohlenstoff Skelett mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie, wobei die S- $\text{CF}_3$  Bindungen um  $32(4)^\circ$  aus der  $\text{CS}_3$ -Ebene gedreht sind.

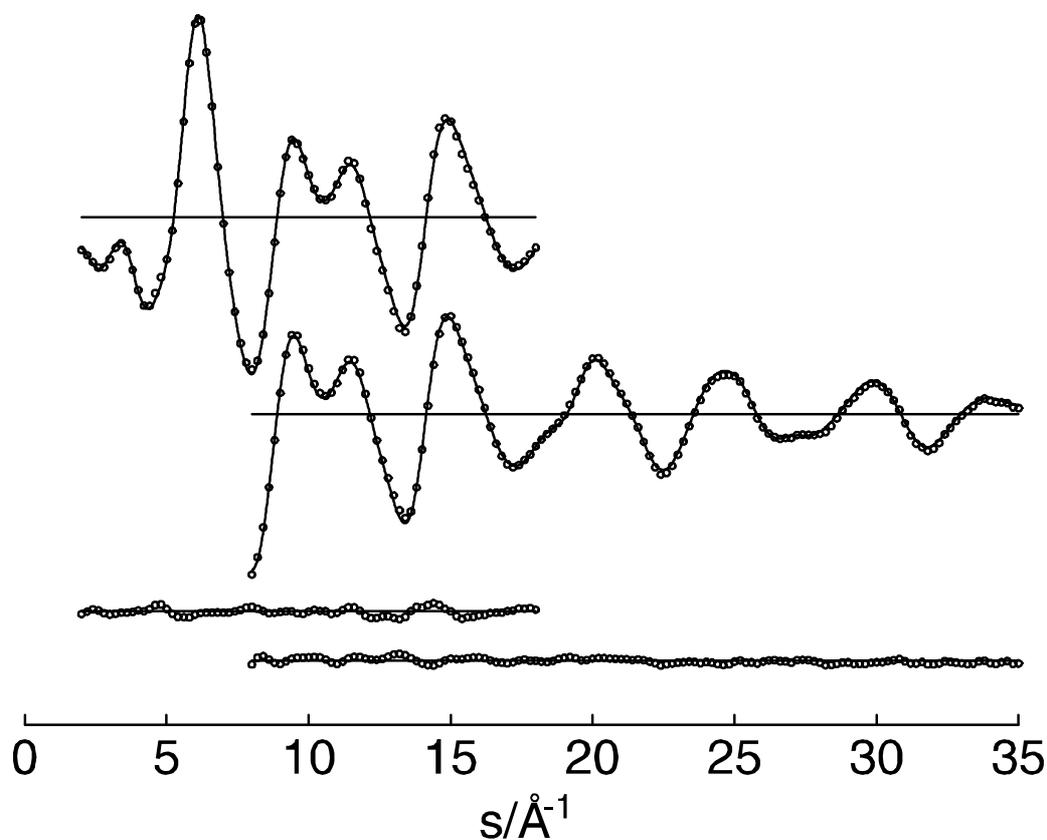


Abbildung 32:  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische ( $\text{---}$ ) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

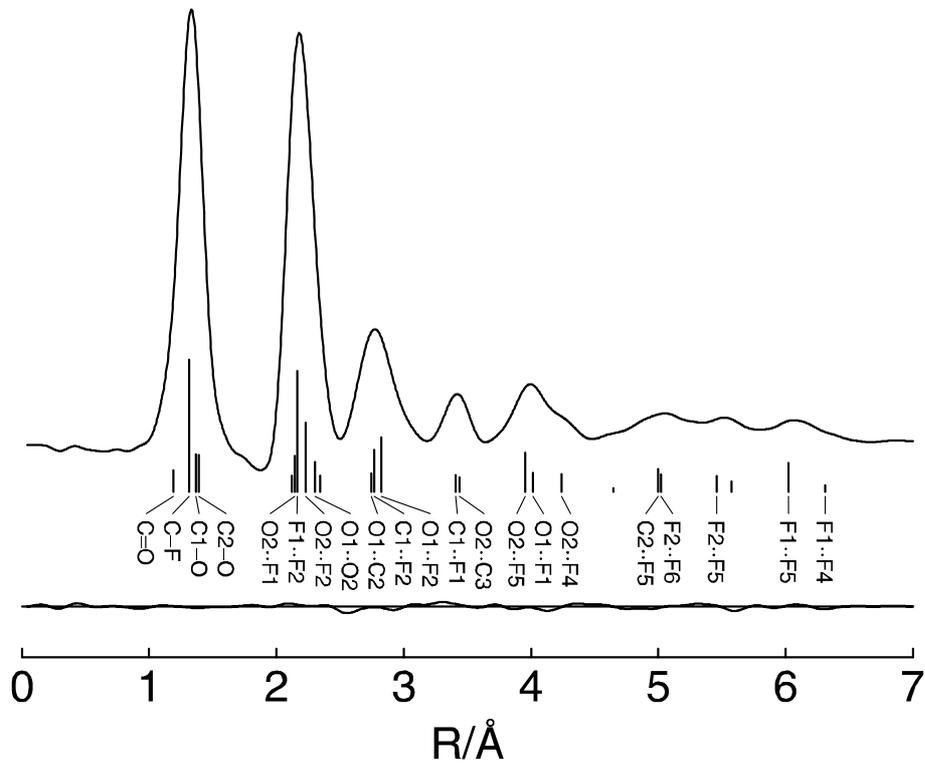


Abbildung 33: Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ . Die Lagen einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

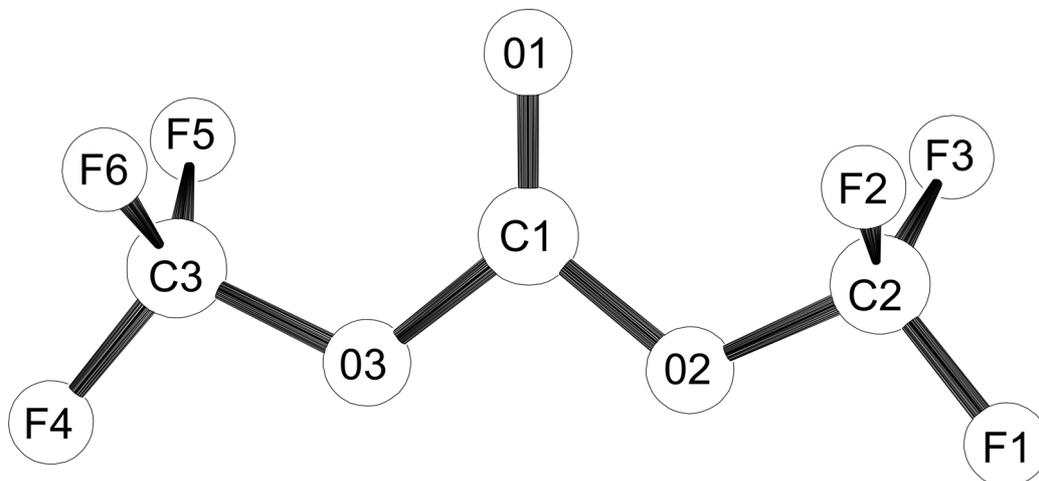


Abbildung 34: : Molekülabbildung mit Atomnummerierung von  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ .

### 3.9 FC(O)OOCF<sub>3</sub>

#### 3.9.1 Einleitung

Die interessanteste Eigenschaft bei der Struktur von Peroxiden (X<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ist der Diederwinkel  $\phi$  (XOOX). In der Gasphase beträgt dieser für die Stammverbindung H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120(5)<sup>°</sup> <sup>76</sup>; in den meisten anderen Peroxiden ist er jedoch größer. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist hauptsächlich bestimmt durch die Balance zweier verschiedener Wechselwirkungen. Ein Bindungselektronenpaar an jedem Sauerstoff besetzt ein 2p Orbital, das senkrecht zur OOH Ebenen steht. Die Abstoßung dieser zwei Paare von Elektronen besitzt ihr Minimum bei  $\phi=90^\circ$ . Das zweite Elektronenpaar liegt in der OOH Ebene und besitzt einen großen Anteil s Charakter. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Elektronenpaaren und zwischen den O-H Bindungen begünstigen die planare trans Konfiguration mit  $\phi=180^\circ$ . Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führt die Summe dieser Wechselwirkungen zu einem Diederwinkel von 120<sup>°</sup> mit einer Rotationsbarriere von nur 1.1 kcal mol<sup>-1</sup> <sup>76</sup>. Der Diederwinkel beträgt in (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 123(4)<sup>°</sup><sup>77</sup>, in (SF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 129(2)<sup>°</sup> <sup>78</sup>, in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 135(5)<sup>°</sup> <sup>79</sup>, in (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 144(6)<sup>°</sup> <sup>80</sup> und in tBu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 166(3)<sup>°</sup> <sup>80</sup>. Zwei Trends werden aus dieser beschränkten Anzahl von Ergebnissen offensichtlich: Der Diederwinkel nimmt mit zunehmendem sterischen Raumbedarf der Substituenten zu und nimmt mit zunehmenden elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten ab. Ungewöhnliche Strukturen, die sich diesen Trends nicht anschließen werden in Difluor- und Dichlorperoxid<sup>81,82</sup> gefunden. Die Diederwinkel für diese Verbindungen sind kleiner als 90<sup>°</sup>: 88.1(4)<sup>°</sup> in F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 81.03(1)<sup>°</sup> in Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Zusätzlich ist die O-O Bindung in F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> extrem kurz (121.9(2)pm) und die O-F Bindungen sind sehr lang (158.2(2) pm). Gewöhnlich ist die qualitative Erklärung für die gauche Orientierung der Substituenten in Peroxiden die Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren am Sauerstoff und dem anomeren Effekt. Der letztere beschreibt die stabilisierende Überlappung zwischen den Elektronenpaaren am Sauerstoff und den  $\sigma^*$ -Orbitalen der gegenüberliegenden O-X Bindung. Der optimale Diederwinkel hängt von der Form des Elektronenpaars, der Größe des anomeren Effekts und den sterischen Anforderungen der Substituenten ab. Gemäß diesem Modell müsste man einen Winkel größer 90<sup>°</sup> erwarten. Die Diederwinkel entlang der O-O Bindung sind kleiner als 90<sup>°</sup> in Peroxiden mit zwei sp<sup>2</sup> hybridisierten Substituenten (RC(O) oder NO<sub>2</sub>). Falls beide Substituenten sp<sup>3</sup> hybridisiert sind, liegt der Diederwinkel bei ungefähr 120<sup>°</sup> (123(4)<sup>°</sup>

bei  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ <sup>83</sup> und  $135(5)^\circ$  bei  $\text{MeOOME}$ <sup>84</sup>. Dementsprechend ist bei  $\text{CF}_3\text{OONO}_2$  ( $105,1(16)^\circ$ ) der Winkel in einem Zwischenbereich, da die Verbindung einen  $\text{sp}^3$  und einen  $\text{sp}^2$  hybridisierten Substituenten besitzt. Gerade in dieser Hinsicht schien es interessant mit  $\text{FCOOO CF}_3$  einen weiteren Vertreter aus dieser Gruppe zu untersuchen.

### 3.9.2 Quantenchemische Berechnungen

Für das Molekül kommen zwei Orientierungen in Frage: Die syn oder anti Konformation weisen jeweils eine syn- bzw. anti-Stellung der C=O Bindung zur O-O Bindungsachse auf. Beide Konformere wurden mit den Methoden HF, B3LYP und MP2 optimiert, wobei der Basissatz 6-311G\* zum Einsatz kam. Bei allen 3 Rechnungen kam übereinstimmend heraus, daß das syn Konformer energetisch günstiger ist, wie das anti Konformer. Bei HF lag das anti Konformer mit  $2,71 \text{ kcal mol}^{-1}$ , bei B3LYP mit  $1,14 \text{ kcal mol}^{-1}$  und bei MP2 mit  $2,63 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher, wie das syn Konformer. Die Schwingungsfrequenzen wurden mit der Methode B3LYP 6-311G\* berechnet. Die Amplituden wurden aus den kartesischen Kraftkonstanten (B3LYP 6-311G\*) mit Hilfe des Programms ASYM40<sup>24</sup> berechnet. Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98<sup>36</sup> durchgeführt.

### 3.9.3 Elektronenbeugung

Die Radialverteilungsfunktion wurde durch Fouriertransformation aus den molekularen Intensitäten berechnet, wobei eine Dämpfungsfunktion  $\exp(-\gamma s^2)$  mit  $\gamma = 0.0019 \text{ \AA}^{-2}$  zum Einsatz kam. Die Radialverteilung konnte mit nur einem Konformer der syn Orientierung sehr gut angepasst werden; der Anteil eines anderen Konformers ist zu vernachlässigen. Die geometrischen Parameter wurden durch eine least squares Anpassung der molekularen Intensitäten verfeinert. Folgende Annahmen wurden bei dieser Verfeinerung gemacht:

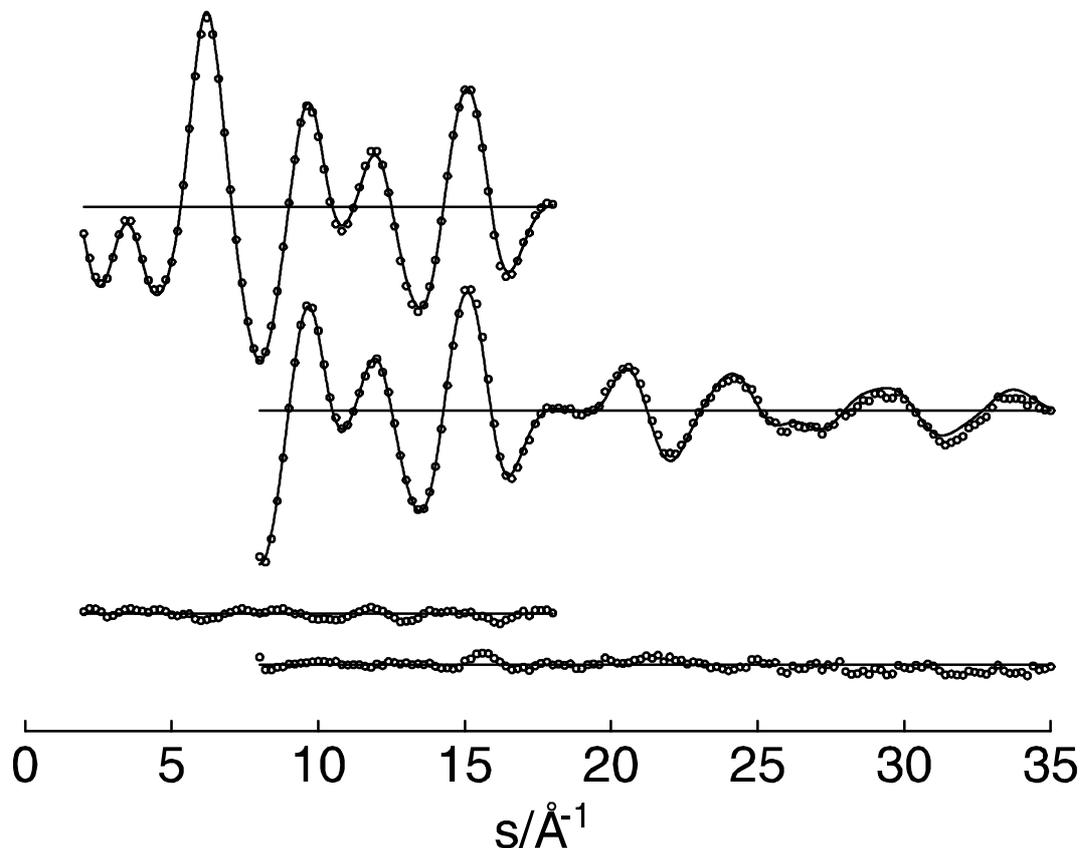


Abbildung 35:  $\text{FC(O)OOCF}_3$ . Experimentelle ( $\circ\circ\circ$ ) und theoretische (—) modifizierte molekulare Streuintensitäten und Differenzkurven.

Für die  $\text{CF}_3$  Gruppe wurde lokale  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie angenommen wobei ein Tiltwinkel zwischen der  $\text{CF}_3$  Gruppe und der C-O Bindungsachse eingerichtet wurde. Die Unterschiede zwischen den C-O Bindungslängen ( $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O} - \text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ ) und zwischen den C-F Bindungslängen ( $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F} - \text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}$ ) wurden auf den berechneten Werten festgehalten (MP2).

Der Torsionswinkel der  $\text{CF}_3$ -Gruppe um die O2-C2 Bindungsachse ( $\Phi$  (O1-O2-C2-F2)) sowie der Torsionswinkel der FC(O)-Gruppe um die O1-C1 Bindungsachse ( $\Phi$  (O2-O1-C1=O3)) wurden ebenfalls auf den berechneten Werten festgehalten (MP2). Schwingungsamplituden, die große Korrelationen mit geometrischen Parametern aufwiesen oder die durch das Experiment schlecht bestimmt waren, wurden auf den berechneten Werten festgehalten. Mit diesen Annahmen wurden neun Parameter und fünf Schwingungsamplituden gleichzeitig verfeinert. Nur ein Korrelationskoeffizient hatte einen Wert größer  $|0,7|$  : p3/p4=89.

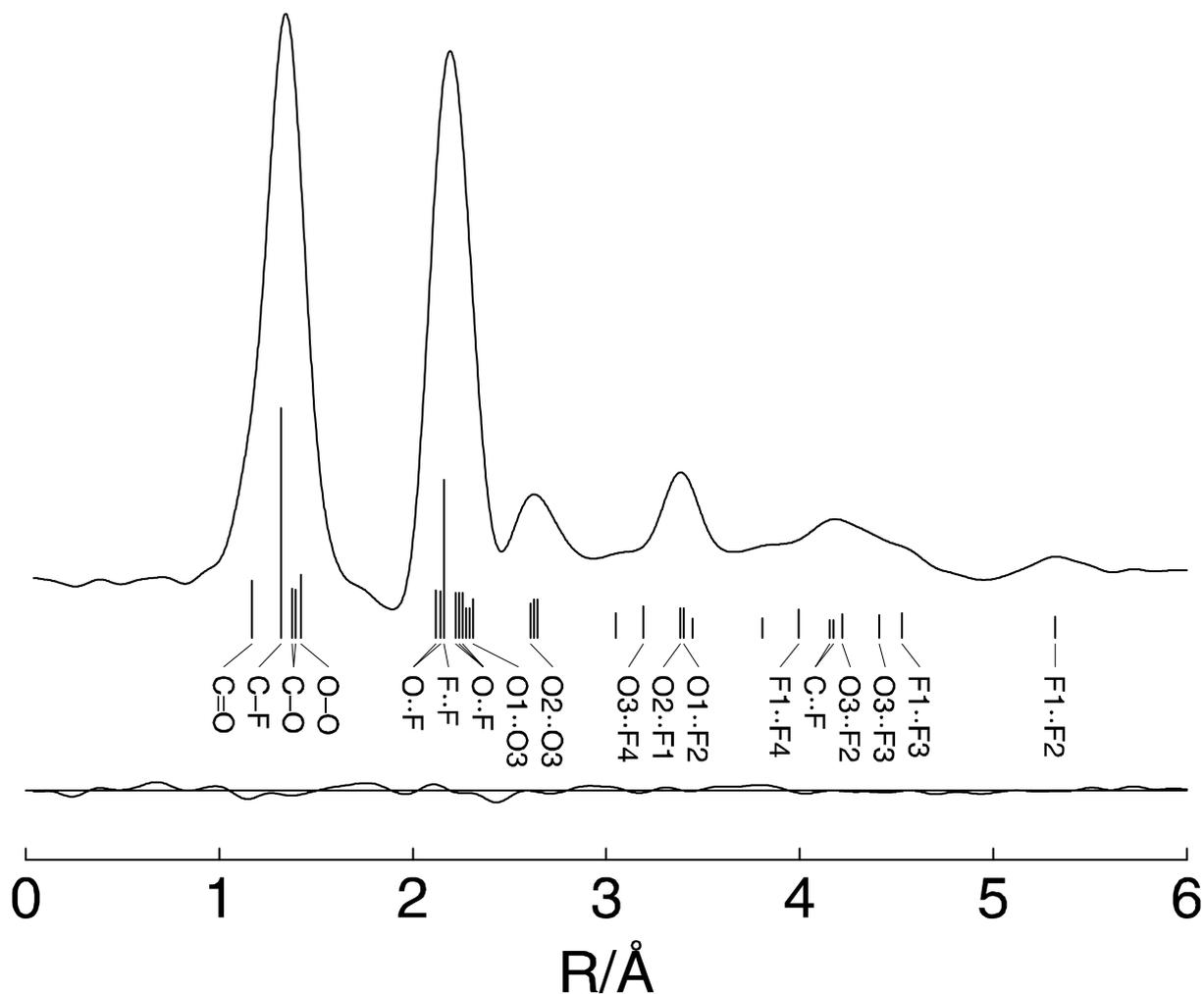


Abbildung 36: : Experimentelle Radialverteilungsfunktion sowie Differenzkurve für  $\text{FC(O)OOCF}_3$ . Die Lagen einiger wichtiger atomarer Abstände sind mit vertikalen Strichen gekennzeichnet.

Die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden stehen in Tabelle 28 und 29. Die modifizierten molekularen Intensitäten sind in Abbildung 36 zu sehen. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion und das Molekülmodell, aus dem die Atomnummerierung hervorgeht, sind in Abbildung 37 und 38 zu sehen.

### 3.9.4 Diskussion

Die Verbindung weist eindeutig eine syn-Orientierung der C=O Doppelbindung zur O-O Bindungsachse auf. Geringe Anteile eines Nebenkonformers ließen sich ausschließen. Für die Größe des Diederwinkels läßt sich eine gewisse Systematik ableiten. Die Diederwinkel um die O-O Bindung sind in Peroxiden mit zwei  $\text{sp}^2$  hybridisierten Substituenten ( $\text{RC(O)}$  oder  $\text{NO}_2$ ) kleiner als  $90^\circ$ . Sind beide Substituenten  $\text{sp}^3$ -hybridisiert, liegt der Diederwinkel bei ungefähr  $120^\circ$ . ( $123.3(40)$  bei  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  und

Tabelle 28: Experimentelle und berechnete geometrische Parameter für FC(O)OOCF<sub>3</sub>.

Parameter	GED <sup>b</sup>		MP2/6-31G* <sup>c</sup>	B3LYP/6-31G* <sup>c</sup>	HF/6-31G*
O1-O2	1.422(15)	p1	1.432	1.440	1.366
O1-C1	1.376(11)	p2	1.369	1.368	1.339
O2-C2	1.393(11) <sup>b</sup>	p2	1.386	1.391	1.364
C=O	1.168(8)	p3	1.177	1.172	1.151
(C2-F) <sub>mean</sub>	1.319(4)	p4	1.322	1.329	1.298
C1-F1	1.319(4) <sup>b</sup>	p4	1.322	1.328	1.288
O1-O2-C2	106.7(9)	p5	106.3	107.2	108.6
O2-O1-C1	108.5(9)	p5	108.2	108.9	110.7
O1-C1-O3	129.6(13)	p6	129.8	130.0	128.9
O1-C1-F1	103.4 <sup>c</sup>		103.4	103.6	105.2
F-C2-F	110.0(9)	p7	110.2	110.1	110.0
Tilt(CF <sub>3</sub> )	4.4 (14)	p8	4.9	5.0	2.9
φ(O2-O1-C1=O3)	-2.8 <sup>c</sup>		-2.8	-2.9	-3.5
φ(O1-O2-C2-F2)	180.7 <sup>c</sup>		180.7	180.8	180.9
φC1-O1-O2-C2)	111.2(48)		108.7	113.4	114.5

<sup>b</sup> Differenz zum vorhergehenden Parameter wurde auf dem Wert der MP2-Rechnung festgehalten.,<sup>c</sup> nicht verfeinert

Tabelle 29: Interatomare Abstände und experimentelle sowie berechnete Amplituden für FC(O)OOCF<sub>3</sub>.

	distance	amplitude		amplitude		distance	amplitude		amplitude
		GED		B3LYP			GED		B3LYP
C=O	1.17	0.036		0.036	C...C2	3.14	0.124(13)	<i>l</i> <sub>2</sub>	0.130
C-F	1.32	0.044(3)	<i>l</i> <sub>1</sub>	0.045	O3...F4	3.19	0.400		0.400
O-C	1.38-1.39	0.048		0.048	O2...F1	3.39	0.061(9)	<i>l</i> <sub>4</sub>	0.060
O1-O2	1.42	0.048		0.048	O1...F2	3.39	0.061(9)	<i>l</i> <sub>4</sub>	0.061
O1...F1	1.12	0.057		0.057	C2...O3	3.45	0.172(48)	<i>l</i> <sub>5</sub>	0.215
O2...F	2.15-2.24	0.058		0.058	C1...F3	3.81	0.165		0.165
F...F	2.16	0.056	<i>l</i> <sub>1</sub>	0.056	F1...F4	3.99	0.255(99)	<i>l</i> <sub>3</sub>	0.250
O3...F1	2.23	0.050	<i>l</i> <sub>1</sub>	0.050	C2...F1	4.16	0.124(13)	<i>l</i> <sub>2</sub>	0.121
O1...C2	2.26	0.063	<i>l</i> <sub>1</sub>	0.063	C1...F2	4.17	0.124(13)	<i>l</i> <sub>2</sub>	0.130
O2...C1	2.27	0.067	<i>l</i> <sub>1</sub>	0.067	O3...F2	4.23	0.255(99)	<i>l</i> <sub>3</sub>	0.230
O1...O3	2.30	0.051		0.051	O3...F3	4.41	0.172(48)	<i>l</i> <sub>5</sub>	0.204
O2...O3	2.61	0.093		0.093	F1...F3	4.53	0.172(48)	<i>l</i> <sub>5</sub>	0.201
O1...F3	2.64	0.124(13)	<i>l</i> <sub>2</sub>	0.130	F1...F2	5.32	0.109		0.109
C1...F4	3.05	0.255(99)	<i>l</i> <sub>3</sub>	0.250					

119°(4) in MeOOME). Für CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub> mit gemischten Substituenten nimmt der Winkel den mittleren Wert von 105,1°(16) ein. Dies trifft im Rahmen der Fehlergrenzen auch für die hier untersuchte Verbindung ein. Sie weist den mittleren Wert von 111,2° (48) und liegt so mit FCO als Substituenten 5 Grad über dem Wert der erwähnten Verbindung CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub>. Es scheint also, daß die sp<sup>2</sup> hybridisierten Substituenten an der Peroxidbindung eine Verkleinerung des Diederwinkels bewirken. Dies ist besonders im Fall von Peroxiden mit zwei sp<sup>2</sup> hybridisierten Substituenten bemerkenswert. Intuitiv würde man eine Aufweitung des Diederwinkels bis zur Planarität des Molekülgerüsts erwarten, da dann zwischen den beiden sp<sup>2</sup> hybridisierten Substituenten optimale Konjugation möglich wäre. Diederwinkel um die 90° lassen sich durch den anomeren Effekt und die günstige gegenseitige Stellung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen der Peroxidbildung erklären. Als Grund für die Aufweitung des Diederwinkels lässt sich auch die sterische Abstoßung der Substituenten anführen. Dieser Wert wird durch die MP2 Rechnung mit 108,7°

etwas zu gering berechnet, während die B3LYP Rechnung ( $113,4^\circ$ ) und die HF Rechnung ( $114,5^\circ$ ) mit ihren Werten darüber liegen.

Die O-O Bindungslänge variiert in den aufgeführten Peroxiden nicht sehr stark Sie liegt zwischen 1,41 und 1,42 Å. Geht man zu Peroxiden mit elektropositiven Substituenten über, findet man erheblich längere O-O Bindungslängen (1,464 Å in HOOH und 1,457 (12) Å in MeOOME). Bei der vorliegenden Verbindung wird die O-O Bindungslänge nur durch die MP2-Rechnung korrekt wiedergegeben, während die B3LYP Rechnung um 0,02 und die HF Rechnung um 0,06 Å zu klein sind.

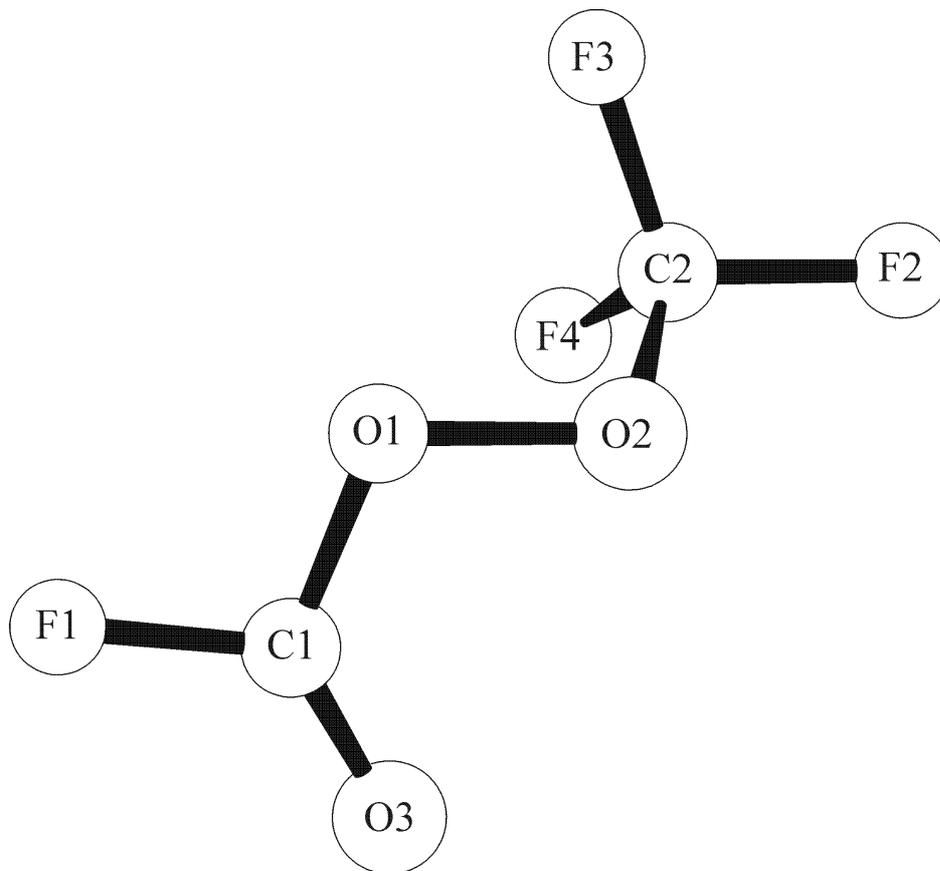


Abbildung 37: : Molekülabbildung mit Atomnummerierung von FC(O)OOCF<sub>3</sub>.

#### 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen und Konformationen kleiner Moleküle in der Gasphase mit Elektronenbeugung untersucht. Bei einigen Molekülen wurde diese Zielsetzung mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Methoden (IR) ergänzt, um zusätzliche Informationen zur Konformation zu erhalten. Die experimentellen Arbeiten wurden durch umfangreiche und systematische quantenchemische Rechnungen ergänzt.

Die Konformationsanalyse von  $\text{CO}(\text{NSOF}_2)_2$  führte zu dem Ergebnis, daß sich die Gasphase aus einem Gemisch zweier Konformere zusammensetzt. In einem Konformer stehen beide N=S Bindungen syn zur C=O Doppelbindung während in dem zweiten Konformer eine N=S Bindung syn und die andere anti zur C=O Doppelbindung steht. Die S=O Bindungen stehen jeweils anti zur C-N Bindung.

In Übereinstimmung mit den Rechnungen weisen diese beiden Konformere neben 7 weiteren denkbaren Konformeren die günstigsten Energien auf. Das Konformerenverhältnis von 76(12)% zu 24(12) des syn-syn zum syn-anti Konformer aus der experimentellen Analyse steht in guter Übereinstimmung mit der Analyse der IR Spektren, die zu einem Ergebnis von 68(5) % zu 32(5)% von syn-syn zu syn-anti Konformer führen. Die daraus abgeleiteten Energiedifferenzen liegen mit 1.11(32) und 0.87(11) kcal mol<sup>-1</sup> etwas niedriger, wie der quantenchemisch berechnete Wert von 1.85 kcal/mol (B3LYP). Auch im Falle von  $\text{FC}(\text{O})\text{NS}(\text{F})\text{CF}_3$  konnten die Intensitäten der Elektronenbeugung am besten mit einem Konformeregemisch angepasst werden. Von den vier denkbaren Konformeren, die sich durch die Konfiguration an der S=N Bindung und der Stellung der C=O Gruppe unterscheiden lieferten die beiden Konformere mit den niedrigsten Energien in Übereinstimmung mit allen 3 Rechenmethoden die beste Anpassung der experimentellen Daten. Ungewöhnlich war es, zum ersten mal ein stabiles Hauptkonformer mit trans Konfiguration der Substituenten an der N=S Bindung zu beobachten. Das Verhältnis betrug 79(12)% trans-syn zu 21(12)% cis-syn. Die C=O Gruppe steht in beiden Konformeren syn zur N=S Doppelbindung. Der daraus berechnete Energieunterschied von 0.79 kcal mol<sup>-1</sup> steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis des IR Spektrums mit 1.09 kcal mol<sup>-1</sup> bei einer Zusammensetzung von 86(8)% trans-syn zu 14(8)% cis –syn

Konformer. Die berechneten Energiedifferenzen liegen mit  $2.41 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF) zu hoch und mit  $0.64$  (MP2) bzw.  $0.28 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) zu niedrig. Neben den ungewöhnlichen Konformationseigenschaften weist das Hauptkonformer eine ungewöhnlich lange N=S Bindung unter den Iminoschwefelverbindungen auf, die  $1.549 \text{ \AA}$  beträgt.  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  gehört zur Gruppe der Sulfonate vom Typ  $\text{XOSO}_2\text{Y}$ . Aus sterischen Gründen kann man eine gauche (die O-X Bindung liegt zwischen der Doppelbindung zum Sauerstoff und der S-Y Bindung) oder trans (die O-X Bindung liegt zwischen den beiden Doppelbindungen zum Sauerstoff) Konfiguration erwarten. Die experimentellen Intensitäten von Methylfluorsulfonat konnten sehr gut mit einem einzelnen Konformer mit  $\theta$  (COSC)= $89(7)^\circ$  angepasst werden. Für die drei methylsubstituierten Sulfonate  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  und  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  weisen die Potentialfunktionen für innere Rotation entlang der S-O Bindung große Ähnlichkeit auf. Die Funktionen besitzen Minima für gauche Orientierung und breite Maxima für trans Orientierung. Man sollte für alle drei Verbindungen nur gauche Strukturen erwarten, was aber für  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ , im Widerspruch zu den experimentell bestimmten Daten steht. Für  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ , liessen sich die Intensitäten mit einem Gemisch von  $89(8)\%$  gauche und  $11(8)\%$  trans am besten anpassen. Für die Chlor- und Fluorsulfonate  $\text{FOSO}_2\text{F}$  und  $\text{ClSO}_2\text{F}$  erhielt man im Experiment übereinstimmend mit den theoretischen Rechnungen Minima für gauche und trans Orientierung. Die S-O Bindungslängen der methylsubstituierten Sulfonate sind innerhalb der experimentellen Fehler gleich lang ( $1.558 \text{ \AA}$ ). Die Bindungen sind in den Fluor – und Chlorsulfonaten mit  $1.606(8) \text{ \AA}$  und  $1.598(10) \text{ \AA}$  bemerkenswert länger. Die Intensitäten aus der Elektronenbeugung von  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{X}$  werden am besten mit Mischungen aus gauche- und trans-Formen wiedergegeben. Im Falle des Sulfonylfluorids  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{F}$  liegt eine Zusammensetzung von  $16(17)\%$  trans und  $84(17)\%$  gauche Form vor. Man erhält aus dem Verhältnis der Konformeremischung die Enthalpiedifferenz  $\Delta H = -0.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Innerhalb der Fehlergrenze stimmt dieser Wert gut mit den theoretisch berechneten Energiedifferenzen mit  $\Delta E = 0.14$  (HF) und  $\Delta E = -0.09 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) überein. Bei  $\text{CHF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  dagegen liegt das trans Konformer im Überschuss vor. Die Zusammensetzung beträgt  $69(9)\%$  trans und  $31(9)\%$  gauche Konformer. Man erhält eine Enthalpiedifferenz von  $\Delta H = 0.90(19) \text{ kcal mol}^{-1}$  die ungefähr zwischen den beiden theoretischen Werten mit  $\Delta E = 1.27$  (HF) und  $\Delta E = 0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP) liegt. Innerhalb der S(IV) Verbindungen läßt sich mit zunehmender Fluorierung der

Methylgruppe eine Bindungsverlängerung und mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten am Schwefel eine Bindungsverkürzung beobachten.

Neben  $\text{CF}_3\text{NSF}_2$  besitzen alle untersuchten Verbindungen vom Typ  $\text{RN}=\text{SF}_2$  eine cis Konfiguration an der  $\text{S}=\text{N}$  Bindung. Es konnte mit der vorliegenden kombinierten Mikrowellen/Elektronenbeugungsuntersuchung gezeigt werden, daß die  $\text{S}=\text{N}$  Bindung mit  $1.477\text{Å}$  und der  $\text{F-S-F}$  Winkel mit  $92.8(4)^\circ$  sehr gut mit den Werten der analogen  $\text{RN}=\text{SF}_2$  Verbindungen übereinstimmt. Die  $\text{N-C}$  Bindungslänge ist mit  $1.409\text{Å}$  denen anderer  $\text{N}(\text{sp}^2)\text{-CF}_3$  Bindungen ebenfalls sehr ähnlich. Die Konfiguration am Stickstoff ist bei beiden Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}=\text{CF}_2$  leicht pyramidal. In der ersten Stammverbindung liegt die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe fast annähernd in der Ebene der Vinylgruppe und das einsame Elektronenpaar am Stickstoff steht fast senkrecht zur  $\text{C}=\text{C-N}$  Ebene. Mit  $\phi$  ( $\text{C}=\text{C-N-lp}$ )  $98(6)^\circ$  weist der experimentelle Diederwinkel gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $103^\circ$  auf. Die sterisch ungünstige Konformation der Dimethylaminogruppe wird durch die Konjugation des Elektronenpaars am Stickstoff und der  $\text{C}=\text{C}$   $\pi$  Bindung stabilisiert. In der fluorierten Verbindung jedoch wird eine senkrechte Orientierung der  $(\text{CF}_3)_2\text{N}$  Gruppe durch den anomeren Effekt zwischen dem Elektronenpaar und der  $(\text{C}\alpha\text{-F})\text{-}\sigma^*$  Bindung zusätzlich zum sterischen Effekt begünstigt. So besteht in der berechneten Potentialfunktion ein Energieminimum bei  $\theta$  ( $\text{C}=\text{C-N-lp}$ )  $= 2(5)^\circ$ , so daß eine Konjugation mit dem  $\pi$ -System ausgeschlossen werden kann. Die  $\text{N-C}$  Bindungslängen weisen innerhalb der experimentellen Fehler mit  $1.383(3)\text{Å}$  und  $1.386(6)\text{Å}$  keinen Unterschied auf. Bemerkenswert ist, daß der  $\text{C}=\text{C-N}$  Winkel sich mit  $125.3(14)^\circ$  gegenüber  $119.5(15)^\circ$  wesentlich unterscheidet. Der größere Winkel in der Stammverbindung gibt die sterische Abstoßung zwischen der Methyl- und Vinylgruppe wieder, die in der fluorierten Verbindung fehlt. Für  $((\text{CF}_3)_2\text{PN})_3$  liegt neben der Untersuchung der Struktur in der Gasphase ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse des Festkörpers vor. Auch in der Gasphase weicht die Struktur nur wenig von einem planaren  $\text{P}_3\text{N}_3$ -Ring mit  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie ab. Sobald ein Deformationswinkel zwischen der  $\text{N-P-N}$  Fläche und der Fläche der drei Stickstoffatome eingeführt wird, wird die Anpassung für den leicht nichtplanaren Ring mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie etwas besser. Bei den berechneten geometrischen Parametern besteht zwischen den endozyklischen Winkeln eine Differenz bis zu  $6^\circ(\text{HF})$ . Die B3LYP-Methode, die die Winkel am besten wiedergibt, gibt die Bindungslängen

jedoch zu groß wieder. Innerhalb der untersuchten Moleküle läßt sich für die P=N Bindungslänge ein Trend beschreiben: Sie wird länger mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten. Bei den beiden Verbindungen **CF<sub>3</sub>OC(O)F** und **(CF<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO** wird die synperiplanare Orientierung der O-CF<sub>3</sub> Gruppe relativ zur C=O Doppelbindung bevorzugt. Die Konformationen sind dieselben, wie in den Stammverbindungen Methylformat und Dimethylcarbonat und werden durch die Fluorierung nicht beeinflusst. Bei **(CF<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO** traten im IR-Spektrum bei höheren Temperaturen der Düse neue Banden in Erscheinung, die auf das Konformer mit der höheren Energie zurückzuführen sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den quantenchemischen Berechnungen, die Energiedifferenzen von 3.22 (MP2) und 2.51 kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP) voraussagen. Die Energiedifferenz zwischen der syn und anti-Form wurden bei **CF<sub>3</sub>OC(O)F** durch die Fluorierung von 5.3 kcal mol<sup>-1</sup> auf 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> herabgesetzt. Die Differenz der absoluten Energien aufgrund einer NBO Analyse (5.3 kcal mol<sup>-1</sup>) ist der Differenz der Stabilisierungsenergien sehr ähnlich. Die Verbindung **FC(O)OOCF<sub>3</sub>** ließ sich mit nur einem Konformer, das eine syn-Orientierung der C=O Doppelbindung zur O-O Bindungsachse aufweist, anpassen. Der Diederwinkel nimmt für **FC(O)OOCF<sub>3</sub>**, das gemischte Substituenten besitzt, (sp<sup>2</sup> und sp<sup>3</sup> hybridisiert) einen mittleren Wert von 105.1(6)° ein.

## 5. Literatur

- <sup>1</sup> Born M. Z. *Physik* **1926**, 38, 803.
- <sup>2</sup> Mott N. F., Massey H. S. W., "The theory of atomic collision" 3rd edition, New York, Oxford University Press (1965).
- <sup>3</sup> Haase J., *Z. Naturforsch* **1970**, 25A, 936.
- <sup>4</sup> V. Typke, M. Dakkouri und F. Schlumberger, *J. Mol. Struct.* **1980**, 62, 111.
- <sup>5</sup> H. Oberhammer, W. Gombler und H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273.
- <sup>6</sup> L Hargittai, *Z. Chemie*, **1980**, 20, 248.
- <sup>7</sup> W. C : Hamilton, *Statistics in Physical Science*, Thr Ronald Press Co., New York (1964).
- <sup>8</sup> O. Glemser, R. Mews, S. P. Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett*, **1969**, 5, 321.
- <sup>9</sup> K. Horn, H. Schachner, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1189.
- <sup>10</sup> J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25a, 153.
- <sup>11</sup> R. R. Karl, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1859.
- <sup>12</sup> C. Leibold, E. H. Cutin, C. O. Della Vedova, H.-G. Mack, R. Mews, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1969**, 375, 207.
- <sup>13</sup> R. M. White, S. R. Baily, J. D. Graybeal, J. S. Thrasher, M. H. Palmer, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 129, 243.
- <sup>14</sup> W. H. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2437.
- <sup>15</sup> H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25a, 1497.
- <sup>16</sup> S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, G. D. Meikle, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 805.
- <sup>17</sup> K. I. Gobatto, C. O. Della Vedova, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1995**, 350, 227.
- <sup>18</sup> R. M. Romano, C. O. Della Vedova, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1998**, 440, 43.
- <sup>19</sup> H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Vedova, *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, 347.
- <sup>20</sup> H. Oberhammer, O. Glemser, H. Klüver, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29a, 901.
- <sup>21</sup> E. H. Cutin, C. O. Della Vedova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1995**, 354, 165.
- <sup>22</sup> R. Haist, R. S. M. Alvarez, E. H. Cutin, C. O. Della Vedova, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, submitted.
- <sup>23</sup> Gaussian 94 (Revision B.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanof, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1995**.
- <sup>24</sup> L Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, 160, 117.
- <sup>25</sup> W. Hamilton, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 502.
- <sup>26</sup> Haase, J.; Oberhammer, H.; Zeil, W.; Glemser, O.; Mews, R. *Z. Naturforsch.* **1970**, 23a, 153.
- <sup>27</sup> Karl, R. R.; Bauer, S. H. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1859
- <sup>28</sup> Trautner, F.; Christen, D.; Oberhammer, H., manuscript in preparation.
- <sup>29</sup> White, R. M.; Baily, S. R.; Graybeal, J. D.; Trasher, J. S.; Palmer, M. H. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 129, 243
- <sup>30</sup> Haist, R.; Lork, E.; Mews, R.; Oberhammer, H., unpublished
- <sup>31</sup> Leibold, C.; Cutin, E. H.; Della Vedova, C. O.; Mack, H.-G.; Mews, R.; Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.* **1996**, 375, 207.
- <sup>32</sup> Haist, R.; Cutin, E. H.; Della Vedova, C. O.; Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.* **1999**, 484, 249.
- <sup>33</sup> Haist, R.; Cutin, E. H.; Della Vedova, C. O.; Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.* **1999**, 475, 273.
- <sup>34</sup> Oberhammer, H.; Kumar, R. C.; Knerr, G. D.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3871.
- <sup>35</sup> Duncan, L. C. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 987.
- <sup>36</sup> GAUSSIAN 98 (Revision A.6), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslovski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzales, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzales, C.; Head-Gordon M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, **1998**.
- <sup>37</sup> Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H. *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111.
- <sup>38</sup> Schultz, G.; Hargittai, I.; Kolonits, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1299.
- <sup>39</sup> Hargittai, I.; Seip, R.; Nair, K. P. R.; Britt, C. O.; Boggs, J. E.; Cyvin, B. N. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 1.
- <sup>40</sup> Schultz, G.; Hargittai, I.; Seip, R. *Z. Naturforsch. Teil A* **1981**, 36, 917.
- <sup>41</sup> Delaplane, G.; Lundgren, J. O.; Olovson, I. *Acta Cryst* **1975**, B31, 2208.
- <sup>42</sup> Otto, A. H.; Steiger, T.; Schrader, S. *J. Mol. Struct.* **1998**, 471, 105.
- <sup>43</sup> Gejji, S. P.; Hermansson, K.; Lindgren, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6986.
- <sup>44</sup> Bates, R. B.; Taylor, S. R. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4469.

- <sup>45</sup> H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273.
- <sup>46</sup> T. Iiyima, S. Tsuchiya, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2564.
- <sup>47</sup> H. Oberhammer, R. C. Kumar, G. D. Knerr, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3871.
- <sup>48</sup> H. Oberhammer, G. D. Knerr, J. M. Shreeve, *J. Mol. Struct.* **1982**, 82, 143.
- <sup>49</sup> V. Typke, *Z. Naturforsch.* **1978**, Teil A 33, 842.
- <sup>50</sup> M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1974**, 20, 283.
- <sup>51</sup> H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **1983**, 23, 147.
- <sup>52</sup> R. Haist, R. M. S. Alvarez, E. H. Cutin, C. O. Della Vedova, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1999**, 484, 249.
- <sup>53</sup> J. Haase, H. Oberhammer, H. K. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25a, 153
- <sup>54</sup> C. Leibold, E. Cutin, C. O. Della Vedova, H.-G. Mack, R. Mews, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1996**, 375, 207.
- <sup>55</sup> R. M. White, S. R. Bailey, J. D. Graybeal, J. S. Trasher, M. H. Palmer, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 129, 243
- <sup>56</sup> R. Haist, E. Lork, R. Mews, H. Oberhammer, unpublished work (1995).
- <sup>57</sup> R. R. Karl, Jr., S. H. Bauer, *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 1859.
- <sup>58</sup> J. Koput, W. Stahl, N. Heineking, G. Pawelke, B. Steger, D. Christen, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, 168, 323.
- <sup>59</sup> Christe, K. O., Christen, D., Oberhammer, H., Schack, C. J., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4283.
- <sup>60</sup> Lentz, D., Oberhammer, H., *Inorg. Chem.* 24 (1985) 913.
- <sup>61</sup> Curl, R. F. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1529; Shen Q. *Acta Chem. Scand. A* **1977**, 31, 795; Craddock, S.; Rankin, D. W. H.
- <sup>62</sup> Cahill, P.; Gold, P.; Owen, N. L. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 1620; Fujitake, M.; Hayashi, M. *J. Mol. Struct.* **1985**, 127, 21; Samdal, S.; Seip, H. M. *J. Mol. Struct.* **1975**, 28, 193; van den Enden, L.; Geise, H. J. *J. Mol. Struct.* **1983**, 97, 139; Pykhout, W.; van Nuffel, P.; van Alsenoy, C.; van den Enden, L.; Geise, H. J. *J. Mol. Struct.* **1983**, 102, 333.
- <sup>63</sup> Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 124, 34.
- <sup>64</sup> Schultz, G.; Hargittai, I. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4966.
- <sup>65</sup> Mack, H.-G.; Oberhammer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3567.
- <sup>66</sup> Ross, B. D.; Tru, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2451.
- <sup>67</sup> Trautner, F.; Varetta, E. L.; Willner, H.; Oberhammer, H. unpublished.
- <sup>68</sup> Leibold, C.; Reinemann, S.; Minkwitz, R.; Resnik, P. R.; Oberhammer, H. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6160.
- <sup>69</sup> Trautner, F.; Reinemann, S.; Minkwitz, R.; Oberhammer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4193.
- <sup>70</sup> Lovas, F. J.; Clark, F. O. Tiemann, E. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1925; Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 124, 21; Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B.; Pierlot, A. P.; McNaughton, D. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, 142, 195.
- <sup>71</sup> Häfelinger G.; Mack, H.-G. *The Chemistry of Enamines, Part 1* (Rappoport, Z, Edit.) John Wiley, New York, 1994, pg. 1-85.
- <sup>72</sup> NBO Version 3.1, Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.
- <sup>73</sup> Singh, R. P.; Vij, A.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 375.
- <sup>74</sup> Wilkins, C. J.; Hagen, K.; Hedberg, L.; Shen, Q.; Hedberg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6352.
- <sup>75</sup> Marsden, C. J., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1703.
- <sup>76</sup> R. L. Redington, P.C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1311.
- <sup>77</sup> C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 253.
- <sup>78</sup> P. Zylka, H. Oberhammer, K. Seppelt, *Angew. Chemie* **1991**, 243, 411.
- <sup>79</sup> B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6146.
- <sup>80</sup> D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.* **1977**, 40, 65.
- <sup>81</sup> L. Hedeberg, K. Hedberg, P. G. Eller, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 232.
- <sup>82</sup> M. Birk, R. A. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 6588.
- <sup>83</sup> C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.*, **1977**, 39, 253.
- <sup>84</sup> B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6146.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, E. Lindner, H.-G. Mack, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig, F. F. Seelig, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter.

## Lebenslauf

21.05.1969	Geburt in Urach
1976-1980	Besuch der Grundschule in Bad Urach
1987-1988	Besuch des Graf-Eberhardt-Gymnasiums in Bad Urach
1988-1990	Besuch des Gymnasiums in Ehingen an der Donau
11.05.1990	Abitur
1990-1998	Studium Chemie Diplom in Tübingen
1992	Vordiplom
1998	Diplom
1998-2004	Promotion über das Thema Elektronenbeugung in der Gasphase unter der Anleitung von Prof. Dr. Oberhammer.
1991-2001	Tätigkeit als wissenschaftl. Angestellter; Betreuung von Praktika der physikalischen Chemie.