

**Bestimmung der Molekülstruktur von
Dicyclopropylsilylamin,
Allyl-trimethylsilyl-amin und
Methyl-allyldimethylsilyl-amin mit der
Methode der Elektronenbeugung in der
Gasphase und quantenchemische Rechnungen**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Sven Müller

Tag der mündlichen Prüfung:

19. März 2002

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Oberhammer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. M. Dakkouri

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Dakkouri und Herrn Prof. Dr. H. Oberhammer danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, die ausgezeichnete Betreuung und ihre volle Unterstützung, vor allem im Hinblick auf den Wechsel an die Universität Tübingen.

Herrn Prof. Dr. D. Christen danke ich dafür, dass er sich als Zweitprüfer zur Verfügung gestellt hat sowie für die vielen interessanten und lehrreichen Gespräche.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H.-G. Mack danke ich für die Prüfung im Nebenfach und für die unschätzbare wertvolle Hilfe bei Computerfragen sowie für die viele Zeit, in der er mir geholfen hat.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Häfeling möchte ich mich dafür bedanken, dass er sich bereit erklärt hat, als Beisitzer für das Nebenfach zu fungieren.

Dem gesamten Arbeitskreis Oberhammer spreche ich einen großen Dank aus. Im besonderen möchte ich meinen Dank an Frau Dr. A. Hermann für die freundliche Aufnahme und die vielen Hilfestellungen richten. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. C. Hermann sowie Herrn Dr. A. Bayer für ihre Hilfe und die lehrreichen Gespräche.

Herrn Prof. Dr. D. M. Kolb sowie allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Elektrochemie der Universität Ulm danke ich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung.

Bei Herrn Dr. V. Typke möchte ich mich für die Hilfestellung bei Computerproblemen an der Universität Ulm bedanken.

Für die GC-MS-Untersuchungen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Schmidtberg sowie für die Aufnahme der NMR-Spektren bei Dr. R. Werz und dessen Mitarbeitern (Universität Ulm).

Ein ganz besonderer Dank für ihre Unterstützung gilt meiner Mutter, meinem Stiefvater und meinem Bruder, die mich immer ermutigt haben, auch schwere Aufgaben anzupacken und zu meistern.

Ebenso möchte ich mich bei allen Nichtgenannten, die mir in irgendeiner Form geholfen haben, ganz herzlich bedanken.



Lernen ist wie rudern gegen den Strom.

Hört man auf, treibt man zurück.

(Chinesische Weisheit)

INHALTSVERZEICHNIS

<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>V</i>
1 Einleitung	1
2 Experimenteller Teil (Synthesen)	5
2.1 Allgemein	5
2.2 Synthese von Monochlorcyclopropylsilan (MCCPS)	5
2.2.1 Darstellung des Kupfer-Zink-Paars	5
2.2.2 Darstellung von Trimethoxycyclopropylsilan (TMCPS)	6
2.2.3 Darstellung von Cyclopropylsilan (CPS)	7
2.2.4 Darstellung von MCCPS	9
2.3 Synthese von Monocyclopropylsilylamin (MCPSA)	10
2.4 Synthese von Dicyclopropylsilylamin (DCPSA)	11
2.4.1 Syntheseweg	11
2.4.2 Reaktions- und Destillationsnebenprodukte	14
2.4.3 Zusammenfassende physikalisch/chemische Daten von DCPSA	15
2.5 Synthese von Tricyclopropylsilylamin (TCPSA)	16
2.6 Aufarbeitung von Allyl-trimethylsilyl-amin (ATMSA)	17
2.7 Synthese von Methyl-allyldimethylsilyl-amin (MADSA)	18
3 Ab initio Rechnungen	20
3.1 Theorie	20
3.1.1 Hartree-Fock-Methode (HF)	24
3.1.2 Basissätze	27
3.1.3 Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, post-HF-Verfahren	29
3.1.4 Dichtefunktionaltheorie	32
3.2 Allgemeines zu den Rechnungen	35
3.3 Rechnungen an MCPSA	37
3.4 Rechnungen an DCPSA	41
3.5 Rechnungen an TCPSA	50
3.6 Rechnungen an Azacyclopropyl-cyclopropylsilan	52
3.7 Rechnungen an ATMSA	54

3.8	Rechnungen an MADSA	60
4	Elektronenbeugung (GED)	67
4.1	Theorie	67
4.1.1	Streuung von Elektronen an einem einzigen Streuzentrum	68
4.1.2	Streuung von Elektronen am starren Molekül	71
4.1.3	Streuung von Elektronen am schwingenden Molekül	72
4.1.4	Modifizierte molekulare Streuintensitäten und Radialverteilungsfunktion	74
4.1.5	Vergleich von mittleren Strukturen [91, 93-96]	77
4.2	Praxis der Elektronenbeugung	81
4.2.1	Elektronenbeugungsapparatur	81
4.2.2	Durchführung des Elektronenbeugungsexperimentes	82
4.3	Auswertung der GED-Aufnahmen allgemein	85
4.3.1	Bestimmung der Wellenlänge des Elektronenstrahls	86
4.3.2	Ermittlung der experimentellen Intensitätsfunktion	88
4.3.3	Untergrundverbesserung	89
4.3.4	Anpassung der Strukturparameter	90
4.4	Auswertung der GED-Aufnahmen von DCPSA	92
4.5	Auswertung der GED-Aufnahmen von ATMSA	97
4.6	Auswertung der GED-Aufnahmen von MADSA	103
5	Diskussion der Ergebnisse	109
5.1	DCPSA	109
5.1.1	Die Cyclopropylsilylgruppe	109
5.1.2	Die Si-N-Bindung	113
5.1.3	Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(\text{Si-N-Si})$	116
5.1.4	Torsionen um die einzelnen Achsen: $T(\text{Si-C})$ und $T(\text{Si-N})$	118
5.2	ATMSA	119
5.2.1	Die Allylgruppe	119
5.2.2	Die C-N-Bindung und der $\angle(=\text{C-C-N})$ -Bindungswinkel	121
5.2.3	Die Si-N-Bindung	123
5.2.4	Die Trimethylsilylgruppe	124
5.2.5	Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(\text{Si-N-C})$	124
5.2.6	Torsionen um die einzelnen Achsen: $T(\text{C-C})$, $T(\text{C-N})$ und $T(\text{Si-N})$	126
5.3	MADSA	127
5.3.1	Die Allylgruppe	127
5.3.2	Die Si-C-Bindung und der $\angle(\text{C-C-Si})$ -Bindungswinkel	129
5.3.3	Die Bindungswinkel $\angle(\text{N-Si-C})$ und $\angle(\text{C-Si-C})$	130

5.3.4	Die Si-N-Bindung und die N-Me-Gruppe	131
5.3.5	Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(\text{Si-N-C})$	132
5.3.6	Torsionen um die einzelnen Achsen: T(C-C), T(Si-C) und T(Si-N)	134
5.4	Qualität der quantenchemischen Rechnungen	135
5.5	Die Reihe der Cyclopropylsilane MCPSA, DCPSA, TCPSA und ACPS	138
6	Zusammenfassung	140
6.1	DCPSA	140
6.2	ATMSA	141
6.3	MADSA	142
6.4	Quantenchemische Rechnungen	143
6.5	Abschlussbetrachtung	143
7	Spektren	144
7.1	Massenspektrum zur Charakterisierung von MCCPS	145
7.2	Spektren zur Charakterisierung von DCPSA	146
7.2.1	Massenspektrum	146
7.2.2	IR-Spektrum	147
7.2.3	NMR-Spektren	148
7.3	Spektren zur Charakterisierung von ATMSA	152
7.3.1	Massenspektrum	152
7.3.2	IR-Spektrum	153
7.4	Spektren zur Charakterisierung von MADSA	154
7.4.1	Massenspektrum	154
7.4.2	IR-Spektrum	155
8	Intensitäten aus den Photoplatten	157
8.1	Streuintensitäten von DCPSA	157
8.2	Streuintensitäten von ATMSA	160
8.3	Streuintensitäten von MADSA	163
9	Verwendete Programme	166
9.1	Programme zur Berechnung der geometrischen Parameter und der Schwingungsamplituden	166
	Das Programm SPARTAN	166
	Die Programme GAUSSIAN 94 / 98	166
	Das Programm GTAUZ	167

Das Programm GTSP_FXP	167
Das Programm FXP	167
Das Programm GTAUZ	167
9.2 Programme zur Auswertung der Photometerdaten	169
Das Programm INTSEC	169
Das Programm WELLE	169
Das Programm UNTERGRUND	169
Das Programm ELEKTRONENBEUGUNG	169
Das Programm KONEU	170
Die Programme INTPLOT/RADPLOT	170
10 Kartesische Koordinaten und Schwingungsamplituden (SA)	171
10.1 Kartesische Koordinaten und SA von DCPSA	171
10.2 Kartesische Koordinaten und SA von ATMSA	177
10.3 Kartesische Koordinaten und SA von MADSA	183
Literaturverzeichnis	189

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<i>Abbildung 1.1: Beispiele für bioaktive Organo-Siliciumverbindungen</i>	2
<i>Abbildung 1.2: Si-N-Verbindungen mit bekannter biologischer Wirksamkeit</i>	3
<i>Abbildung 2.2.1: Synthese von Cyclopropyltrimethoxysilan</i>	6
<i>Abbildung 2.2.2: Synthese von Cyclopropylsilan</i>	7
<i>Abbildung 2.2.3: Synthese von Monochlorcyclopropylsilan</i>	9
<i>Abbildung 2.3.1: Synthese von Monocyclopropylsilylamin</i>	10
<i>Abbildung 2.4.1: Synthese von Dicyclopropylsilylamin</i>	11
<i>Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur von DCPSA</i>	12
<i>Abbildung 2.5.1: Erster Syntheseweg für Tricyclopropylsilylamin</i>	16
<i>Abbildung 2.5.2: Zweiter Syntheseweg für Tricyclopropylsilylamin</i>	17
<i>Abbildung 2.7.1: Synthese von Methyl-allyldimethylsilyl-amin</i>	18
<i>Abbildung 3.2.1: Definition der Bezeichnungen der Torsionswinkel</i>	36
<i>Abbildung 3.3.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für MCPSA</i>	37
<i>Abbildung 3.3.2: 3-dim. Darstellung der Energiehyperfläche von MCPSA</i>	38
<i>Abbildung 3.3.3: Höhenliniendarstellung der Energiehyperfläche von MCPSA</i>	39
<i>Abbildung 3.4.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für DCPSA</i>	41
<i>Abbildung 3.5.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für TCPSA</i>	50
<i>Abbildung 3.6.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für ACPS</i>	52
<i>Abbildung 3.7.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für ATMSA</i>	54
<i>Abbildung 3.8.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für MADSA</i>	60
<i>Abbildung 4.2.1: Schematischer Aufbau der Beugungsapparatur</i>	81
<i>Abbildung 4.3.1: Modifiziertes Mikrodensitometer ELSCAN E-2500</i>	85
<i>Abbildung 4.4.1: Experimentelle ($\circ\circ\circ$) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für DCPSA</i>	93
<i>Abbildung 4.4.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von DCPSA</i>	94
<i>Abbildung 4.5.1: Experimentelle ($\circ\circ\circ$) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für ATMSA</i>	98
<i>Abbildung 4.5.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von ATMSA</i>	99

<i>Abbildung 4.5.3: R500-Faktoren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Konformerengemisches</i>	100
<i>Abbildung 4.6.1: Experimentelle ($\circ\circ\circ$) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für MADSA</i>	105
<i>Abbildung 4.6.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von MADSA</i>	106
<i>Abbildung 5.1.1: „double bond- no bond“-Charakter im anomeren Effekt</i>	112
<i>Abbildung 7.1.1: Massenspektrum von MCCPS</i>	145
<i>Abbildung 7.2.1: Massenspektrum von DCPSA</i>	146
<i>Abbildung 7.3.1: Massenspektrum von ATMSA</i>	152
<i>Abbildung 7.4.1: Massenspektrum von MADSA</i>	154
<i>Abbildung 9.1.1: Flußdiagramm für die Berechnung der Schwingungsamplituden</i>	168
<i>Abbildung 10.1.1: Molekülmodell von DCPSA-(-sc)(-ac)₂(-ac)(ac) mit Atomnumerierung</i>	171
<i>Abbildung 10.1.2: Molekülmodell von DCPSA-(-sc)(-ac)₂(ac)(-ac) mit Atomnumerierung</i>	174
<i>Abbildung 10.2.1: Molekülmodell von ATMSA-(ac)(sp)(sc) mit Atomnumerierung</i>	177
<i>Abbildung 10.2.2: Molekülmodell von ATMSA-(sc)(sp)(sc) mit Atomnumerierung</i>	180
<i>Abbildung 10.3.1: Molekülmodell von MADSA-(-ac)(-sc)(-ap) mit Atomnumerierung</i>	183
<i>Abbildung 10.3.2: Molekülmodell von MADSA-(-ac)(sc)(sc) mit Atomnumerierung</i>	186

1 EINLEITUNG

Si - Silicium ist nach Sauerstoff das häufigste Element der Erdkruste. Hauptsächlich ist es in anorganischen Verbindungen wie Quarze oder Silicate zu finden, wohingegen in natürlichen, bioorganischen Verbindungen Silicium meist sehr gering vertreten ist. Daher ist der Siliciumanteil in höheren Organismen sehr klein, so z.B. beim Menschen etwa bei 1/1000 %. Durch diese Erkenntnis taucht die Frage auf, warum die Natur das reichlich vorhandene Silicium nicht als Baustoff für Moleküle höherer Organismen verwendet. Sind diese Silicium-organo-Verbindungen etwa biologisch unwirksam, d.h. haben sie keinen Einfluß auf physiologische Prozesse und sie sind somit nicht für biologische Abläufe geeignet?

Im ersten Drittel unseres Jahrhunderts gelang es erstmalig, Verbindungen mit Si-Si und Si-H, die in der Natur nicht zu finden sind, herzustellen. So waren z.B. 1863 Friedel und Crafts, 1874 Ladenburg und 1885 Polis einige der ersten Siliciumchemiker. Durch die sich entwickelten Synthesemöglichkeiten in der Siliciumchemie sind mittlerweile tausende an Substanzen bekannt. Anhand dieser Vielzahl von neuen siliciumhaltigen Verbindungen wurde die Frage der biologischen Unwirksamkeit erneut intensiver untersucht.

Bis vor etwa 35 Jahren wurden diese Substanzklasse als biologisch unwirksam eingestuft, was sich in der Verwendung von Silicon-Kunststoffen in verschiedenen Bereichen der Medizin (künstliche Blutgefäße) oder der Pharmazie/Kosmetik (Salbengrundlage) widerspiegelte. Diese verwendeten Silicium-Kunststoffe enthalten Si-O-Si-Ketten, sie haben bemerkenswerte physikochemische Eigenschaften und sind vor allem physiologisch indifferent. Falsch wäre jedoch jetzt von dieser biologischen Indifferenz der Silicone auf die biologische Unwirksamkeit der Organosilicium-Verbindungen zu schließen.

Anfang 1960 wurde voneinander unabhängig von C.L. Frye und A.B. Finestone erstmalig Silatrane (vgl. später) in den USA synthetisiert [1]. 1963 entdeckte M.G. Voronkov ihre ungewöhnlich hohe Toxizität (je nach Art des Restes zum Teil giftiger als Blausäure oder Strychnin) [1]. Bereits 1971 hat Voronkov das Buch „Silizium und Leben“ verfaßt, in dem er Silicium als biophilen Stoff bezeichnet. Die deutsche Übersetzung ist 1975 erschienen [1]. Allein zwischen der russischen Erstausgabe und der deutschen Übersetzung wurde entdeckt, dass ein Fehlen von Silicium im Futter oder Trinkwasser das Wachstum von Tieren hemmt und zu Krankheiten führt. Ebenso fanden russische Forscher, dass bestimmte Si-organische Verbindungen antiödematöse Wirkungen haben oder das Wachstum von Haaren oder Wolle in erstaunlichem Maße verstärken.

Vor allem aber durch die Entdeckung der Silatrane entwickelten sich gezielt verschiedene Hauptforschungsrichtungen in der Bio-Organosiliciumchemie [2]: Synthesen von Substanzen,

- von denen es keine organischen Analoga gibt, oder noch nicht biologisch untersucht worden sind,
- in denen eine Organosilylgruppe ein H-Atom oder auch eine andere Gruppe einer bioaktiven organischen Verbindung ersetzt,
- die sila-substituierte Derivate von bekannten bioaktiven, organischen Verbindungen darstellen.

Als Beispiele sollen hier nur kurz die Silatrane (Gruppe a) und die Testosterone (Gruppe b) erwähnt werden.

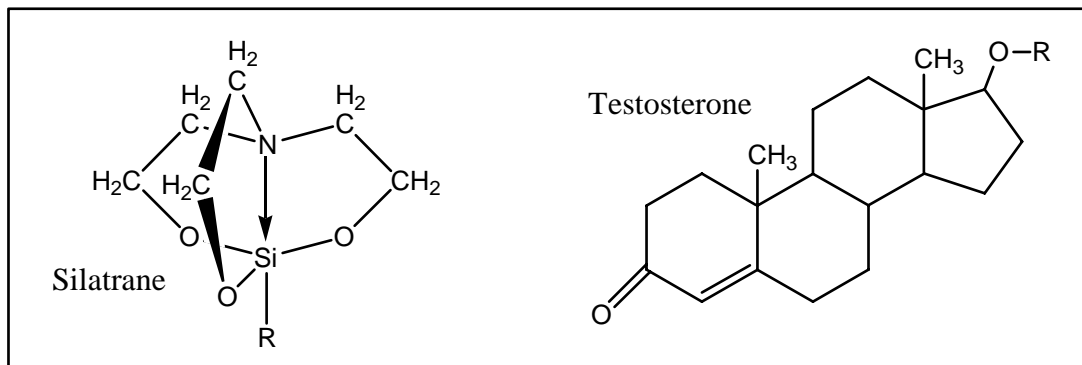


Abbildung 1.1: Beispiele für bioaktive Organo-Siliciumverbindungen

Das Silatran mit $R = \text{para-Chlorphenyl}$ wird in den USA auf Grund seiner hohen Primärtoxizität als Mittel zur Bekämpfung der Nagetiere verwendet. In den Körpern der getöteten Nagern wird es leicht durch hydrolytische Spaltung der Si-O-Bindung inaktiviert und stellt somit keine Gefahr mehr für die weitere Nahrungskette dar.

Durch den Ersatz eines aktiven Wasserstoffatoms in OH- und NH-haltigen Verbindungen durch eine Organosilylgruppe werden die O- und N-Derivate z.B. lipophiler und können so leichter und damit schneller lipophile Zellmembranen durchdringen und dann in der Zelle durch Hydrolyse den eigentlichen Wirkstoff freisetzen. Daher werden solche silylierten Pharmaka auch als „Propharmaka“ bezeichnet. Damit kann z.B. die erhöhte Wirksamkeit des O-Trimethylsilyltestosteron ($R = \text{SiMe}_3$) gegenüber dem normalen Testosteron ($R = \text{H}$) erklärt werden.

Neuere Arbeiten über das Thema Silicium und dessen Derivate in der Natur sollen hier nur kurz erwähnt werden. So versuchten z.B. 1986 Birchall und Espie [3] die Wirkungsweise von bestimmten Silicium-Verbindungen im Organismus zu erklären. Zu dem Thema Silicium-

Verbindungen in biologischen Prozessen wurden eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht, siehe z.B. [4-10]. Viele Abhandlungen über die Toxikologie des Siliciums, wie z.B. [11-15], werden in der Literatur berichtet. Darunter eine große Anzahl, die auf die Gefährlichkeit mancher Silicon-Brustimplantate in der Schönheitschirurgie hinweisen. Aber nicht nur die Giftigkeit vieler Silicium-Verbindungen wurde untersucht, sondern auch ihre Verwendung als Pharmaka [16-21].

Im Zuge all dieser Untersuchungen wurde entdeckt, dass NH-Verbindungen, also organische Amine im Allgemeinen eine pharmakologische Aktivität [22] besitzen. Dies schließt auch die Organosilicium-Aminverbindungen mit ein. Eines der ersten untersuchten Silylamine war ein δ -Silylalkylamin: $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)-(CH_2)_4-NH_2$, welches eine unwahrscheinlich hohe Toxizität aufweist. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Vielzahl an Silylaminen mit jeweils unterschiedlichsten biologischen Wirkungen existieren. Darunter befinden sich jedoch vergleichsweise wenige, die eine direkte Si-N-Bindung besitzen. Einige der bereits bekannten Beispiele sind nachfolgend dargestellt:

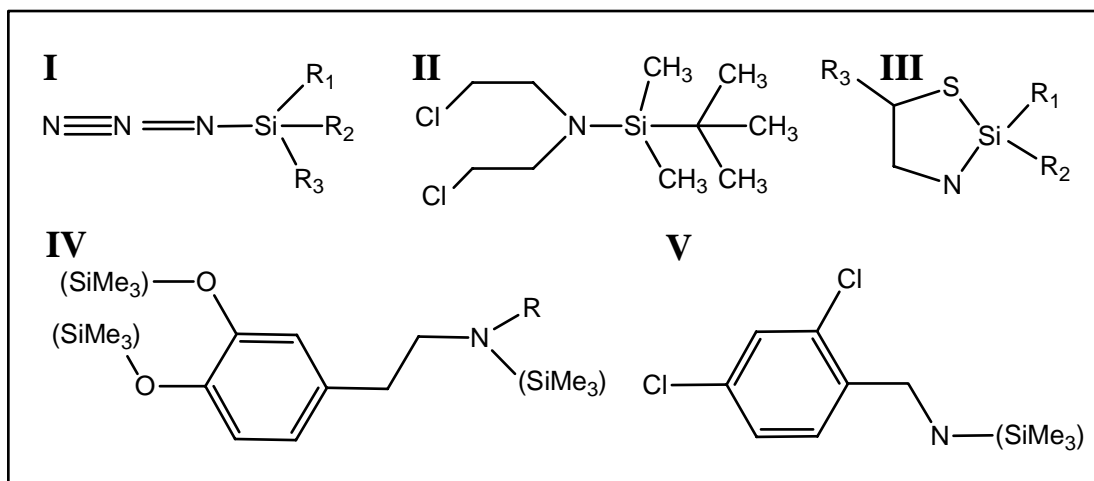


Abbildung 1.2: Si-N-Verbindungen mit bekannter biologischer Wirksamkeit

1965 wurde z.B. von Rühlmann und Mitarbeitern [23] bei einer Reihe von Silanylaziden (**I**; $R_{1,2,3} = Me, Ph$) eine starke physiologische Wirksamkeit entdeckt. 1982 berichteten Chiu et al. [24] von einer *in vivo* Antikrebs-Aktivität von N-(tert-butyldimethylsilyl)-N,N-bis(2-chloroethyl)amin (**II**) und Satge et al. [25] stellten bei einigen Thiazasilolidinen (**III**; $R_1 = Me, Et, Ph$; $R_2 = H, Me$) eine radioprotektive Aktivität fest. 1983 konnten Gerlach und Mitarbeiter [26] über eine Antiparkinson-Aktivität bei 3,4-Dihydroxyphenaethylamin(trimethylsilyl)₃ bzw. **IV** ($R = H, SiMe_3$) und Kumar et al. [27] über eine cardiovasculare Aktivität von Verbindung **V** berichten.

Es zeigt sich anhand der wenigen bekannten bioaktiven Si-N-Verbindungen, dass auf diesem Bereich noch ein großer Bedarf an Grundlagenforschung besteht. Gerade im Hinblick auf die Besonderheit der nahezu planaren Koordination des Stickstoffs in Si-N-Verbindungen sollte untersucht werden, welche biologischen Potentiale in diesen Verbindungen - im Vergleich zu den Kohlenstoffanaloga - stecken.

Ziel der Arbeit war daher, einen Beitrag zur Bio-Organosiliciumchemie für Substanzen der Gruppe a) (Synthesen und biologische Untersuchungen, von denen es keine organischen Analoga gibt, oder noch nicht biologisch untersucht worden sind) zu liefern.

Es soll, ausgehend von dem bereits früher in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Dakkouri (an der Universität Ulm) synthetisierten Monochlorcyclopropylsilan (MCCPS), die Reihe der Silylamine Monocyclopropylsilylamin (MCPSA), Dicyclopropylsilylamin (DCPSA) und Tricyclopropylsilylamin (TCPSA) erstmalig synthetisiert werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Herstellung von Allyl-trimethylsilyl-amin (ATMSA), sowie die Aufarbeitung von Methyl-allyldimethylsilyl-amin (MADSA) (vgl. Kapitel 2).

Die so erhaltenen Silylaminverbindungen werden auf ihre Molekülstruktur hin untersucht. Ein besonderer Augenmerk bei der Strukturaufklärung liegt auf den Unterschieden beim Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein Siliciumatom.

Zur Strukturaufklärung wird die Methode der Elektronenbeugung in der Gasphase (GED : Gasphase Electron Diffraction) verwendet. Sie ist neben der Mikrowellen- und Infrarotspektroskopie die wichtigste Methode zur Untersuchung von freien Molekülen in der Gasphase. Ihr Vorteil gegenüber den beiden letztgenannten Spektroskopiearten liegt darin, dass keine Dipolmomente bzw. deren Änderungen in den Molekülen vorhanden sein müssen. Voraussetzung zur Aufnahme von Beugungsbildern ist lediglich ein geringer Dampfdruck von mindestens 3-5 Torr.

Als Unterstützung zur Strukturaufklärung, vor allem im Hinblick auf die Konformationsanalyse, werden Infrarotspektren aufgenommen und ausgewertet.

Da bei der Bestimmung der Strukturen von Molekülen in der Gasphase quantenchemische Methoden eine immer größere Bedeutung gewinnen, werden für alle oben aufgeführten Silylamine entsprechende Rechnungen durchgeführt. Diese werden ebenfalls zur Auswertung der Schwingungsspektren herangezogen.

2 EXPERIMENTELLER TEIL (SYNTHESEN)

2.1 ALLGEMEIN

Die synthetisierten Siliciumverbindungen und die dazu verwendeten Reagenzien, wie z.B. LiAlH_4 oder SnCl_4 , sind stark hydrolyseempfindlich. Daher wurde bei der Darstellung und der Handhabung der Substanzen sorgfältig darauf geachtet, dass sie nicht in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff gelangen. Dazu wurde stets unter Schutzgasatmosphäre (getrockneter Stickstoff 5.0 über Blaugel im Stickstoffkasten oder über Natriumhydroxid für Schutzgasspülung der Apparaturen) gearbeitet.

Alle Reagenzien wurden vor Verwendung in einer 60 cm Drehbandkolonne rektifiziert, alle Lösungsmittel wurden über Natriumdraht oder Natriumhydroxid getrocknet.

Reinheitsangaben beziehen sich auf GC-MS-Untersuchungen.

Die einzelnen Herstellungsschritte sind so formuliert, dass sie als Synthesevorschrift verwendet werden können.

2.2 SYNTHESE VON MONOCHLORCYCLOPROPYLSILAN (MCCPS)

Es wurden mehrere Ansätze zur Herstellung von MCCPS durchgeführt. Die ersten beiden Darstellungen wurden ohne, die weiteren drei mit Verwendung der Kupfer-Zink-Paare versucht.

Es wird daher hier nur der endgültige Weg der Synthese von MCCPS beschrieben. Der komplette Syntheseweg wurde einer alten Darstellungsvorschrift entnommen [28]. Dennoch werden die wichtigsten Literaturangaben nochmals zitiert.

2.2.1 Darstellung des Kupfer-Zink-Paars

In diesem Schritt der Synthese soll das Zink (Korngröße 10 bis 40 mesh) durch einen feinen Kupferüberzug für den nachfolgenden Schritt aktiviert werden.

Zu einer Lösung von 2.48 g Kupferacetatmonohydrat (0.0124 mol) in 100 ml Eisessig wurden 97.74 g Zink (1.4950 mol) gegeben und bei 50°C 45 Minuten lang gerührt. Während dieser Zeit entfärbte sich die blaue Kupferacetatlösung immer mehr. Im Gegenzug konnte eine feine rötliche Abscheidung des Kupfers auf den Zinkgranalien beobachtet werden. Die aktivierten Zinkgranalien wurden durch Absaugen von der Lösung getrennt und anschließend mit Eisessig und abschließend mit Aceton gespült. Unter Ölpumpenvakuum (0.9 mbar) und auf

dem Wasserbad bei 70° C wurden die Zinkgranalien getrocknet. Die Lagerung bis zum Einsatz im nächsten Syntheseschritt erfolgte in einem evakuierten Exsikator über Kieselgel. Es wurde dreimal der gleiche Ansatz durchgeführt.

2.2.2 Darstellung von Trimethoxycyclopropylsilan (TMCPS)

Die Herstellung des TMCPS erfolgte nach der Simmons-Smith-Reaktion [29, 30]:

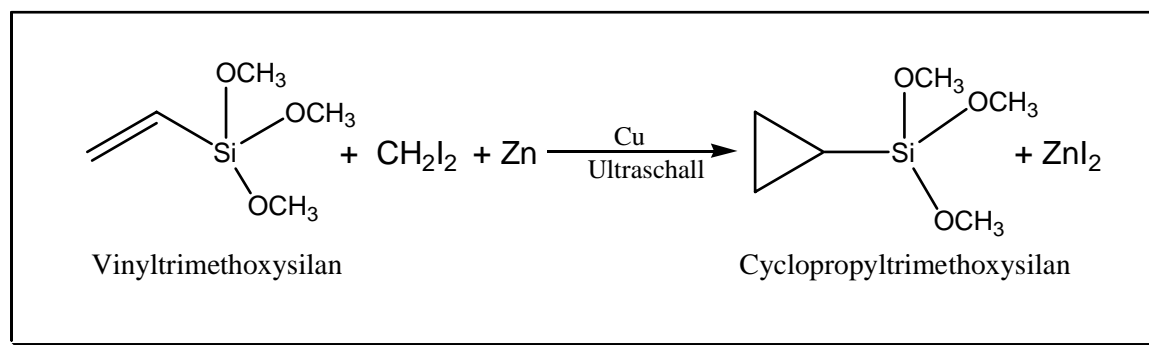


Abbildung 2.2.1: Synthese von Cyclopropyltrimethoxysilan

Für diesen Reaktionsschritt wurde ein Ultraschallgerät benutzt [31]. Es soll hier nur kurz erwähnt werden, dass leider nach jeder Beschallung der Reagenzien die Spitze der Ultraschallsonode starke Defekterscheinungen zeigte, so dass diese immer wieder eben geschliffen werden musste. Durch diese Verminderung der Länge sank allerdings auch die Leistungsfähigkeit der Ultraschallspitze. Dieser Effekt spiegelt sich in den Ausbeuten wieder: 1. Ansatz mit 27.3 %, 2. Ansatz mit 19.5 % (jeweils ohne Kupfer-Zink-Paare), 3. Ansatz mit 28.8 % (hier aber mit aktiviertem Zink!).

Dies ist im Vergleich zu früheren Ausbeuten von über 46 % eine deutliche Abnahme.

Das Kupfer-Zink-Paar wurde zusammen mit 96.35 g Vinyltrimethoxysilan (0.65 mol) im Ultraschallbehälter mit Tropftrichter, Innenthermometer und Kühler (20° C) vorgelegt und auf Stufe 5 des Steuergerätes beschallt. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich das Kupfer-Zink-Paar teilweise durch den Einfluß des Ultraschalls voneinander trennte. Daher könnte die Aktivierung des Zinks durch das Kupfer evtl. nicht mehr gewährleistet sein. Es wurde dennoch mit dem Zutropfen von insgesamt 174.09 g Methylenjodid (0.65 mol) begonnen. Durch die Beschallung und die Zugabe von Methylenjodid stieg die Temperatur auf ca. 48° C an. Eine Temperaturerhöhung über 50° C wurde durch Eisbadkühlung und Veränderung der Zutropfgeschwindigkeit unterbunden, da von früheren Reaktionsansätzen der Arbeitsgruppe aus Ulm bekannt war, dass bei noch höheren Temperaturen die Polymerisation des Vinyltrimethoxysilans zunimmt, und sich somit die Ausbeute an TMCPS

verringert. Auf diese Weise wurde alles Methylenjodid innerhalb von 70 Minuten zugetropft. Während der Zugabe von Methylenjodid konnte eine zunehmende Weißfärbung im Ultraschallkolben festgestellt werden, bedingt durch den weißen Niederschlag von Zinkjodid. Nach der Nachbeschallung von 60 Minuten bestand der Inhalt des Ultraschallkolbens zu 75 % aus diesem Niederschlag.

Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es in einen vakuumfesten Kolben umgefüllt und bei $3.5 \cdot 10^{-2}$ mbar umkondensiert. Die Umkondensation dauerte relativ lange, im Schnitt 4 Stunden, da sich die flüssigen Anteile nur sehr schwer von dem feinen Niederschlag trennten.

Das Umkondensat aus drei analog durchgeführten Ansätzen wurde vereinigt und mit einer Drehbandkolonne bei 50 mbar rektifiziert. Die Rektifikation bei einer Kopftemperatur von 65-70° C ergab 91.2 g an TMCPS (0.562 mol; $M(\text{TMCPS}) = 162.26$ g/mol; Ausbeute: 28.8 %). Die farblose Flüssigkeit wurde anschließend auf ihren Brechungsindex untersucht: $n_D^{20} = 1.4377$. Dieser Wert liegt etwas über dem Referenzwert aus [28] von $n_D^{20} = 1.4203$, da sich noch Spuren von Methylenjodid ($n_D^{20} = 1.7405$) im TMCPS befanden. Diese Verunreinigung bewirkte eine schwache rosa Färbung, die nach einiger Zeit unter Einfluß von Licht im Destillationskolben zu beobachten war. Da diese Reste an Methylenjodid bei der nachfolgenden Hydrierung nicht stören, wurden die Hauptfraktionen weiterverwendet.

2.2.3 Darstellung von Cyclopropylsilan (CPS)

Das erhaltene TMCPS wurde mit LiAlH_4 nach [32, 33] umgesetzt:

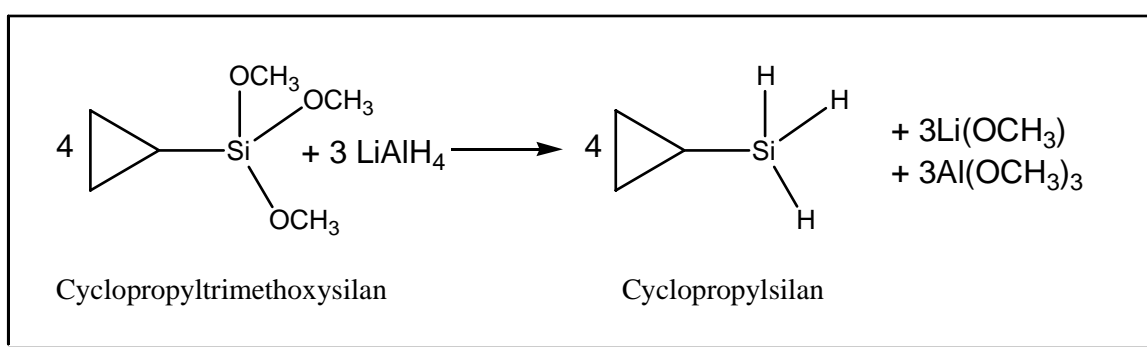


Abbildung 2.2.2: Synthese von Cyclopropylsilan

Alle verwendeten Apparaturen wurden vor Benutzung mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült. In einem 1l Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (-14° C), dem zwei Kühlfallen mit Isopropanol/Trockeneis-Kühlung (-20° C)

nachgeschaltet waren, wurde eine eisgekühlte Suspension von 42.51 g LiAlH_4 (1.12 mol) in 300 ml getrocknetem und destilliertem Dibutylether vorgelegt. (Die Menge an LiAlH_4 entspricht dem 4-fachen an Molmenge von TMCPS im Gegensatz zu der Reaktionsgleichung. Dies entspringt der Annahme aus verschiedenen Beispielen in der Literatur, dass nur je ein Hydridwasserstoff je LiAlH_4 an der Hydrierung beteiligt ist. Im Hinblick auf maximale Ausbeute wurde dieses Mengenverhältnis bevorzugt).

Während 75 Minuten wurden 45.55 g TMCPS (0.28 mol) unter gleichzeitiger Stickstoffspülung zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches immer zwischen 0 und 5° C lag, und dass sich der KPG-Rührer leicht drehen konnte. Nach dem Zutropfen wurde das graue Gemisch noch 60 Minuten bei Zimmertemperatur und anschließend noch weitere 60 Minuten auf dem Wasserbad bei 45° C gerührt. Danach wurde erneut mit einer Eisbadkühlung auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Produkte der Reaktion bei $4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar umkondensiert. Dabei wurde nicht bis zur Trockene im Reaktionskolben umkondensiert, damit beim Umbau der Apparaturen kein direkter Kontakt von LiAlH_4 mit der Luftfeuchtigkeit stattfinden kann. Dadurch wurde das Risiko einer Spontanentzündung von LiAlH_4 minimiert. Die Ausbeute an CPS wurde dadurch nicht beeinträchtigt, da es sich bei dem Rückstand an Flüssigkeit ausschließlich um Dibutylether handelt, der auf Grund seines erheblich höheren Siedepunktes von 143° C gegenüber dem Produkt CPS mit ca. 25° C als letzte Komponente überkondensiert.

Für die Destillation über eine 25 cm Vigreux-Kolonnen bei Außendruck (958 mbar) wurden die Kondensationen aus zwei Ansätzen vereinigt. Bei langsam steigender Badtemperatur von 22-60° C wurden Fraktionen über eine Destillationsspinne bei einer Kopftemperatur von 24.5 bis 25.0° C gezogen. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit einer Kochsalz/Eisbadkühlung von -8° C gekühlt. Zusätzlich wurde eine Isopropanol/Trockeneis-Kühlung (-22° C) nachgeschaltet, um eventuell leichtflüchtiges CPS noch aufzufangen. Der Rückstand in der Kühlfalle war minimal, wurde aber dann mit den gezogenen Hauptfraktionen vereinigt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wog insgesamt 19.6 g (0.272 mol; $M(\text{CPS}) = 72.18$ g/mol). Dies entspricht einer Ausbeute von 48.3 %.

Zur Vernichtung des verbleibenden LiAlH_4 wurden weitere 200 ml Dibutylether in den Dreihalskolben zugesetzt und unter Stickstoffspülung mit nachgeschaltetem Intensivkühler (-13° C) und starkem Rühren mit dem KPG-Rührer das Gemisch durch Eisbadkühlung auf 0° C abgekühlt. Danach wurde ganz langsam zuerst 150 ml Essigester, danach Eiswasser zugetropft, bis alles LiAlH_4 abreagiert war. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine starke Temperaturerhöhung im Reaktionskolben eintreten konnte. Erschwert wurde dies durch die

zunehmend entstehenden Feststoffe, die den KPG-Rührer immer mehr verlangsamt haben. Dem kann durch weitere Zugabe von Dibutylether entgegengewirkt werden.

2.2.4 Darstellung von MCCPS

Das erhaltene CPS wurde mit SnCl_4 annähernd nach [28] umgesetzt:

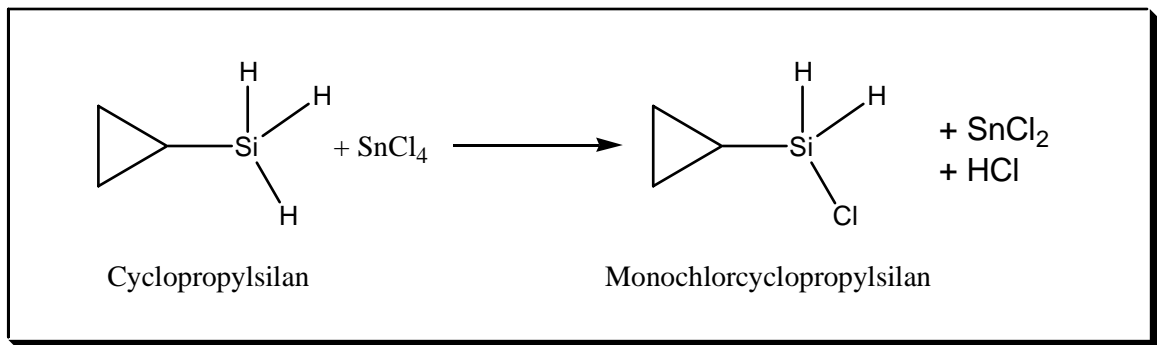


Abbildung 2.2.3: Synthese von Monochlorcyclopropylsilan

Alle verwendeten Apparaturen wurden vor Benutzung mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült. Zu den 19.6 g CPS (0.272 mol) in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer, Rückflußkühler (-13°C) und nachgeschalteter Kühlfalle (-20°C) wurden 100 ml Dibutylether gegeben und diese Lösung mittels Eisbadkühlung auf 0°C abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden 70.34 g Zinntetrachlorid (0.272 mol) während 95 Minuten so langsam zugegeben, dass das Reaktionsgemisch nie eine Temperatur von 4°C überschritten hat (im Unterschied zur alten Vorschrift). Mit den ersten Tropfen bildete sich ein weißer Niederschlag von SnCl_2 und eine deutliche Temperaturerhöhung war festzustellen. Nachdem alles SnCl_4 zugetropft war, wurde noch 45 Minuten bei 0°C , anschließend noch 45 Minuten bei Zimmertemperatur (22°C) gerührt, bevor die gesamte Flüssigkeit bei $4 \cdot 10^{-2}$ mbar umkondensiert wurde. Auch hier wurde darauf geachtet, dass beim Umbau der Apparaturen die Reaktionsprodukte nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kamen.

Der Destillationsapparat, bestehend aus einer 25 cm Vigreux-Kolonne mit Destillationsbrücke und -spinne, nachgeschaltet war ein Trockenturm, der mit einem Gemisch aus Calciumchlorid und Natriumcarbonat bestückt war. Das Natriumcarbonat hatte die Aufgabe, das anfallende Chlorwasserstoffgas aus den Destillaten zu binden und das Calciumchlorid (neben seiner Eigenschaft als Trocknungsmittel) ein Verstopfen des Trockenturmes zu verhindern. Destilliert wurde bei Außendruck (961 mbar) bei einer Badtemperatur von $115\text{-}130^\circ\text{C}$ und einer Kopftemperatur für die gezogenen Fraktionen von $86\text{-}91^\circ\text{C}$.

Die so erhaltenen Fraktionen wurden mit Hilfe des Massenspektrometers identifiziert (vgl. Kapitel 7.1). Bei einer Reinheit von 92.2 % (mit 7.8 % Dibutylether) wurden so 21.0 g MCCPS (0.197 mol; $M(\text{MCCPS}) = 106.63 \text{ g/mol}$) mit einer Ausbeute von 72.4 % erhalten. Dies war eine erhebliche Steigerung gegenüber 28 %, wie in [28] beschrieben.

2.3 SYNTHESE VON MONOCYCLOPROPYLSILYLAMIN (MCPSA)

Die Darstellung des bislang unbekanntes MCPSA (oder auch synonym: N-(Cyclopropylsilyl)amin) sollte nach folgendem vermuteten Syntheschema ablaufen:

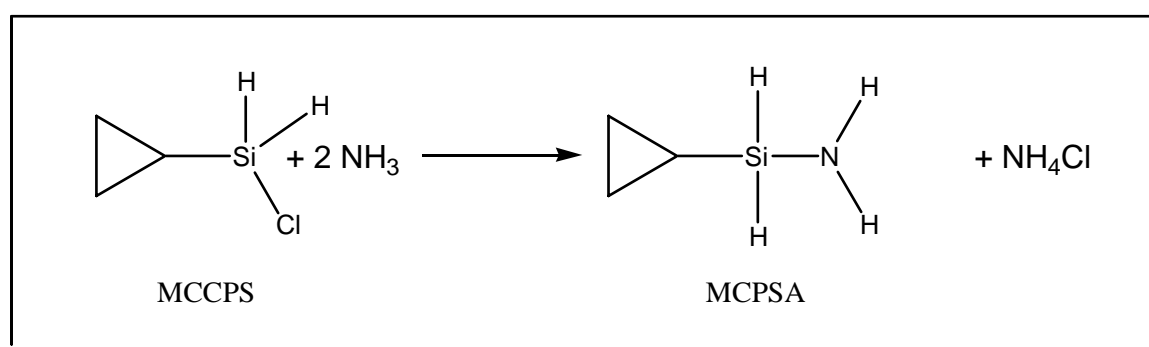


Abbildung 2.3.1: Synthese von Monocyclopropylsilylamin

Da von Anfang an auf Grund vieler verschiedener bekannter Synthesevorschriften (es sollen hier nur einige erwähnt werden: [34-38]) sicher angenommen wurde, dass die Substitution des Chlors nicht auf der ersten Stufe stehen bleiben würde, wurden folgende Maßnahmen unternommen, um einer Mehrfachsubstitution entgegenzuwirken:

- Sehr niedrige Reaktionstemperatur von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Anwendung des „Zieglerischen Verdünnungsprinzips“: das Cyclopropylsilylchlorid wurde langsam zu einem großen Überschuss an Ammoniak zugetropft. Durch dieses Prinzip ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein weiteres Chlorid mit einem monosubstituierten Produkt reagiert, wesentlich geringer, als dass es mit dem im Überschuss vorhandenen Ammoniak reagiert.

Trotz all dieser Bemühungen zeigten alle kurz nach verschiedenen durchgeführten Ansätzen gemessenen Massenspektren keinen Anteil an MCPSA, lediglich an DCPSA.

Ein Erklärungsversuch hierfür könnte sein, dass durch die Elektronenakzeptoreigenschaft der Cyclopropylsilylgruppe die positive Partialladung an den Wasserstoffatomen erhöht, und damit eine weitere Substitution durch CPS begünstigt wird.

Die meisten der bekannten stabilen Monosilylamine haben elektronenschiebende Restgruppen am Silicium, wie z.B. $(\text{Me})_3\text{Si-NH}_2$ [35], $(\text{Et})_3\text{Si-NH}_2$ [34], $(\text{Isopropyl})_3\text{Si-NH}_2$ [36], $(\text{Phenyl})_3\text{Si-NH}_2$ [39], $(\text{tert-Butyl})(\text{Me})_2\text{Si-NH}_2$ [40] und $(\text{tert-Butyl})_2\text{RSi-NH}_2$ mit $\text{R} = \text{Me}$, Phenyl [41]. Diese Restgruppen vermindern die positive Partialladung der Wasserstoffatome am Stickstoff und bewirken, dass die Protonen schlechtere Austrittsgruppen werden. Selbst hier wurden aber - wie oben schon erwähnt - di- oder trisubstituierte Reaktionsprodukte gefunden.

2.4 SYNTHESE VON DICYCLOPROPYSILYLAMIN (DCPSA)

2.4.1 Syntheseweg

Die Darstellung des bislang unbekanntem DCPSA (oder auch synonym: N,N-Bis(cyclopropylsilyl)amin) verlief nach folgendem Syntheschema:

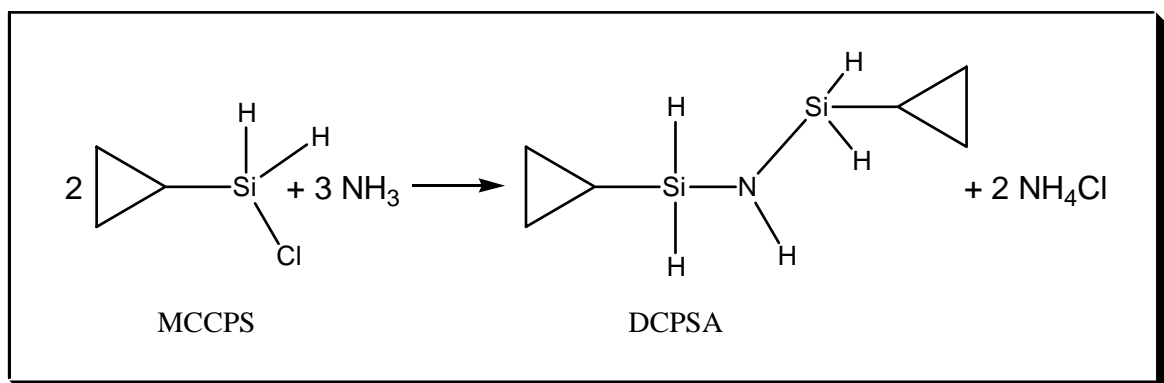


Abbildung 2.4.1: Synthese von Dicyclopropylsilylamin

Die nachfolgende Abbildung zeigt einen schematischen Aufbau der Reaktionsapparatur:

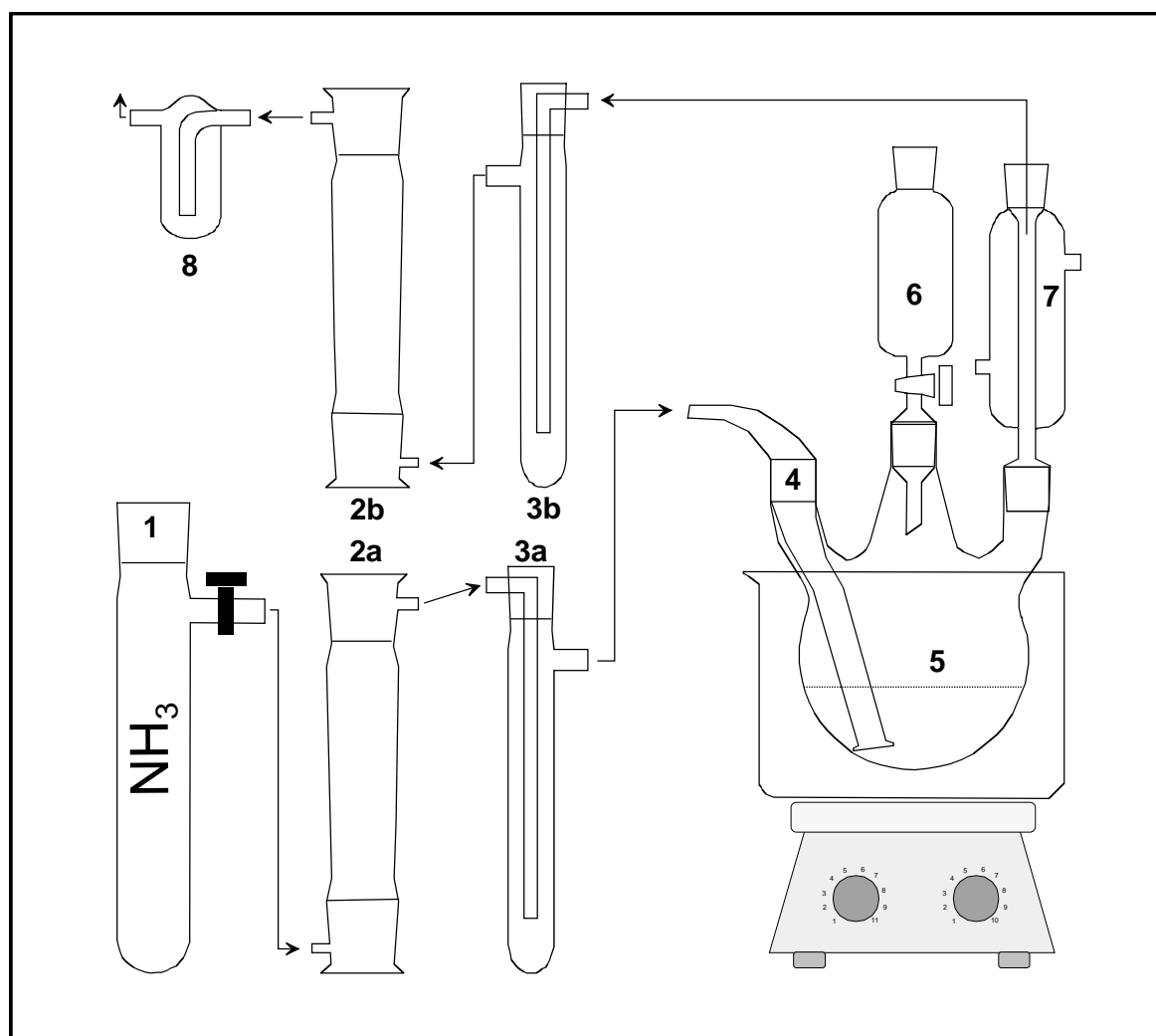


Abbildung 2.4.2: Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur von DCPSA

1	Ammoniak-Stahlbombe	5	Reaktionskolben
2a/b	Trockenturm mit NaOH	6	Tropftrichter
3a/b	Kühlfalle	7	Intensivkühler
4	Gaseinleitungsrohr	8	Blasenähler

Die 21.0 g MCCPS wurden gleichmäßig auf zwei analog durchgeführte Ansätze aufgeteilt. Vor Beginn der Reaktion wurde die gesamte Apparatur mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült. Trockenturm 1 (vgl. obige Abbildung) diente zum Reinigen und Trocknen des gasförmigen Ammoniaks, Kühlfalle 1 mit einer Isopropanol/Trockeneis-Kühlung bei -30°C zur Vorkühlung des Ammoniaks, Kühlfalle 2 mit einer Isopropanol/Trockeneis-Kühlung bei -20°C zum Auffangen evtl. mitgerissener Reaktionsprodukte und Trockenturm 2 zum Reinigen und Trocknen der verbleibenden Restgase, bevor diese in den Abzug geleitet wurden. Zum Einstellen der Gaseinlaßgeschwindigkeit wurde ein Blasenähler verwendet, die Temperatur des Kryostaten für den Intensivkühler betrug -14°C .

Frühere Reaktionsversuche zeigten, dass ein Tropftrichter ohne automatischen Druckausgleich einem mit vorzuziehen ist, da sonst durch aufsteigendes NH_3 bereits eine Reaktion im Tropftrichter stattfindet. Natürlich muss dann für einen manuellen Druckausgleich gesorgt werden.

Der Reaktionskolben mit 300 ml n-Hexan wurde unter starkem Rühren mittels einer Isopropanol/Trockeneis-Kühlung auf -35°C abgekühlt. Danach wurde für 10 Minuten bei einer Stärke von ungefähr 3-4 Blasen pro Sekunde Ammoniak in den Reaktionskolben eingeleitet. Wichtig hierbei ist, dass das Gaseinleitungsrohr völlig in das Lösungsmittel eintaucht, um eine bessere Sättigung des Lösungsmittels zu erreichen. Da Ammoniak einen Siedepunkt von -33°C besitzt, wurde somit eine Verflüssigung des Ammoniaks im Lösungsmittel und damit der benötigte Überschuss an NH_3 für die Reaktion erreicht (Zieglersches Verdünnungsprinzip, vgl. MCPSA). Anschließend wurde der Gasstrom auf 1-2 Blasen pro Sekunde reduziert und damit begonnen, die 10.2 g MCCPS (0.096 mol) in 90 ml n-Hexan unter starkem Rühren langsam zuzutropfen. Sofort nach Zugabe der ersten Tropfen bildete sich ein weißer Niederschlag von Ammoniumchlorid, leider auch am Tropftrichter. Frühere Reaktionsversuche zeigten, dass ein Verstopfen des Rohres des Tropftrichters verhindert werden kann, indem man das MCCPS, wie oben beschrieben, nicht direkt, sondern in n-Hexan zugibt. Während der Zutropfdauer von 65 Minuten bildeten sich immer wieder Stalaktiten aus Ammoniumchlorid am Tropftrichter, die bei ausreichender Größe und Gewicht abgebrochen sind. Das Reaktionsgemisch wurde durchweg bei -34°C gehalten. Nachdem alles MCCPS zugegeben war, wurde der Tropftrichter mit 30 ml n-Hexan gespült und diese dem Reaktionsgemisch ebenfalls zugetropft. Nach weiteren 5 Minuten wurde der Ammoniakstrom abgebrochen und das Reaktionsgemisch langsam aufgewärmt. Bis -28°C war eine stärkere Blasenentwicklung im Reaktionskolben des überschüssigen Ammoniaks zu beobachten, danach wurde das Gemisch mit einer Eisbadkühlung langsam auf 0°C gebracht. Nach 55 Minuten wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur (21°C) noch weitere 35 Minuten gerührt, bis nur noch eine schwache Ammoniakgasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde das gesamte Reaktionsgemisch bei $3.5 \cdot 10^{-2}$ mbar bis zur Trockene umkondensiert und das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 30°C und einem Druck von 230- 200 mbar abdestilliert (Dampfdruck von n-Hexan bei 30°C : 250 mbar; Interpolation aus [42, 43]). Aufgenommene Massenspektren bestätigten, dass nur Lösungsmittel abdestilliert wurde.

Die verbleibenden Rückstände aus beiden Ansätzen wurden vereinigt und mehrfach destilliert. Frühere Destillationsversuche zeigten, dass bei Verwendung einer 25 cm Vigreux-Kolonnen erhebliche Ausbeuteverluste in Kauf genommen werden müssen. Ebenso war

bekannt, dass bei Erhöhung der Badtemperatur für die Destillation eine zunehmende Umwandlung von DCPSA in TCPSA statt findet, die wiederum die Ausbeute an DCPSA verringert. Daher sind alle folgenden Vakuumdestillationen mit einer Zinke-Apparatur durchgeführt worden, deren Kühlfinger mittels Kryostaten auf -13°C abgekühlt wurde und der zwei Kühlfallen mit Isopropanol/Trockeneis-Kühlung bei -20 und -25°C nachgeschaltet waren. Die Badtemperatur betrug 30°C , die Vorlagen wurden mit einer Eisbadkühlung auf 1°C gekühlt. Da für die Elektronenbeugung sehr reine Substanzen benötigt werden, wurden alle Destillationen eher auf Reinheit als auf Ausbeute ausgelegt.

- 1. Destillation: bei einem Druck von 56-0.25 mbar und einer Kopftemperatur von 30°C wurde eine Fraktion von 10.8 g erhalten, bestehend aus 77.0 % DCPSA und 19.3 % niedriger siedenden Substanzen. Die Nebenprodukte aus Reaktion und Destillation werden im nächsten Abschnitt näher klassifiziert.
- 2. Destillation: aus den 10.8 g Gemisch wurde eine Fraktion bei einem Druck von 2-0.5 mbar gezogen. Die erhaltenen 8.4 g enthielten zu 83.5 % DCPSA und noch 14 % niedriger siedende Substanzen.
- 3. Destillation: hier wurde hauptsächlich versucht, die niedriger siedenden Substanzen abzudestillieren, da diese bei der Elektronenbeugung mehr störenden Einfluß auf das Beugungsbild haben als höhersiedende. Daher wurde bei einem Druck von 10-1.5 mbar 1.0 g abdestilliert und dann eine möglichst reine Fraktion bei einem Druck von 1.2-0.6 mbar gezogen. Die so erhaltenen 6.8 g enthielten 92.7 % DCPSA (0.043 mol, Ausbeute von 22.5 %) und nur noch 5.2 % an Substanzen mit niedrigerem Siedepunkt. Diese Reinheit sollte für die Elektronenbeugung ausreichend sein.

2.4.2 Reaktions- und Destillationsnebenprodukte

GC-MS-Untersuchungen des umkondensierten Reaktionsgemisches ergaben hauptsächlich DCPSA und minimal TCPSA als Anteile außer den Lösungsmitteln. In Spuren konnte das (c-Pr)-Si-O-Si-(c-Pr) gefunden werden (c-Pr: Cyclopropyl). Erst längere Destillationen, vor allem bei höheren Ölbadtemperaturen, lieferten zusätzliche Nebenprodukte. Die Verunreinigungen lassen sich in niedriger und höher siedende Substanzen im Vergleich zu DCPSA einteilen:

- niedriger siedende Substanzen: Dibutylether (Verunreinigung aus der Destillation zum MCCPS), c-Pr-Si-NH-Bu (Bu: Butyl) und (c-Pr)-Si-O-Si-(c-Pr).
- höher siedende Substanzen: ((c-Pr)-Si)₂-N-Bu und TCPSA

Außerdem wurde der in der Umkondensation zurückbleibende, trockene weiße Niederschlag einer Schmelzpunktsanalyse unterzogen. Bis zur apparativen Höchstgrenze von 320° C konnte kein Schmelzen des weißen Niederschlags festgestellt werden. Dieser ist aber leicht in Wasser löslich und ergibt eine schwach saure (pH 6.5-5.5) Lösung. Dies deutet alles auf Ammoniumchlorid mit einem Schmelzpunkt von 340-341° C [44] und einer Löslichkeit von 370 g/l in Wasser sowie einem pH von 4.5-5.5 für 50 g/l in Wasser [45] hin.

2.4.3 Zusammenfassende physikalisch/chemische Daten von DCPSA

Formel	: $C_6H_{15}Si_2N$
Molekulargewicht	: 157.36 g/mol
Siedepunkt(e)	: • 30° C bei ca. 1.0 mbar • 36.4° C bei 1.5-2 mbar (aus früheren Destillationsversuchen) • 62° C bei 6 mbar (aus früheren Destillationsversuchen) • 166° C bei 965 mbar (abgelesen aus dem Gaschromatographie-spektrum der GC-MS Untersuchung)

DCPSA ist eine feuchtigkeitsempfindliche, farblose und leicht ölig erscheinende Flüssigkeit. Zusätzlich wurden im Hinblick auf die Elektronenbeugung Dampfdruckmessungen an DCPSA durchgeführt. Für Meßreihe 1 und 2 wurde auf Temperaturen über 50° C verzichtet, da eine zu starke Umwandlung von DCPSA in TCPSA vermieden werden wollte. Die unten angeführte Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Meßergebnisse:

Tabelle 2.4.1: Dampfdruckmessungen an DCPSA

Temperatur [°C]	Meßreihe 1 [mbar]	Meßreihe 2 [mbar]	Meßreihe 3 [mbar]
10	2.0	2.0	3.0
20	2.5	3.0	4.5
30	4.0	4.0	6.0
40	6.5	6.5	8.0
50	10.0	9.0	10.5
60	---	---	15.0
70	---	---	19.0

Außerdem wurde über den Brechungsindex versucht, die zeitliche Abreaktion von DCPSA mit der Luftfeuchtigkeit zum entsprechenden Siloxan zu verfolgen:

Tabelle 2.4.2: Brechungsindex von DCPSA nach definierter Zeit an Luft

Zeit [min]	n_D^{20}
0.25	1.4669
3.00	1.4667
5.00	1.4665
7.00	1.4663
10.00	1.4659
12.00	1.4657
14.00	1.4655

2.5 SYNTHESE VON TRICYCLOPROPYLSILYLAMIN (TCPSA)

Wie oben bei der Synthese von DCPSA erwähnt wurde, bekommt man TCPSA (oder auch synonym: N,N,N-Tris(cyclopropylsilyl)amin) als Nebenprodukt in geringen Maßen aus der Reaktion, aber durch Erwärmung der Reaktionsmischung z.B. auf 90 °C über einen längeren Zeitraum läßt sich der Anteil an TCPSA erheblich steigern. Das Syntheschema für TCPSA läuft wie folgt ab:

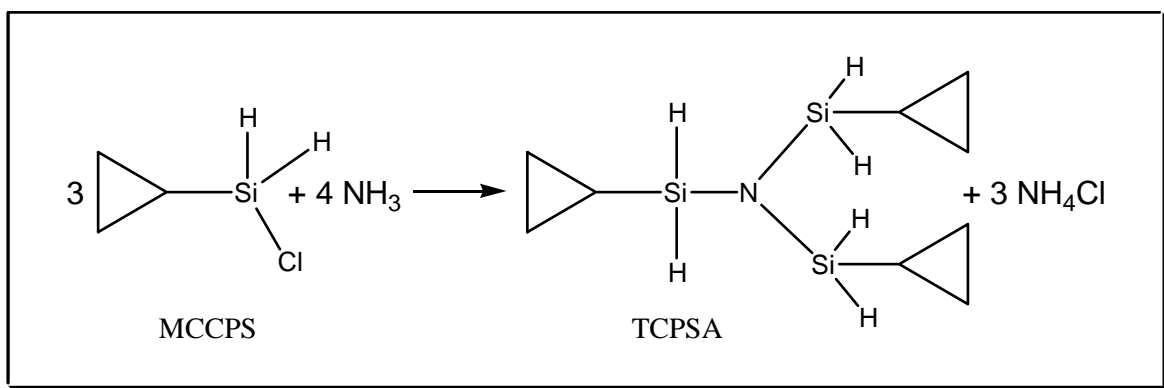


Abbildung 2.5.1: Erster Syntheseweg für Tricyclopropylsilylamin

und die Umlagerung vom DCPSA zum TCPSA nach:

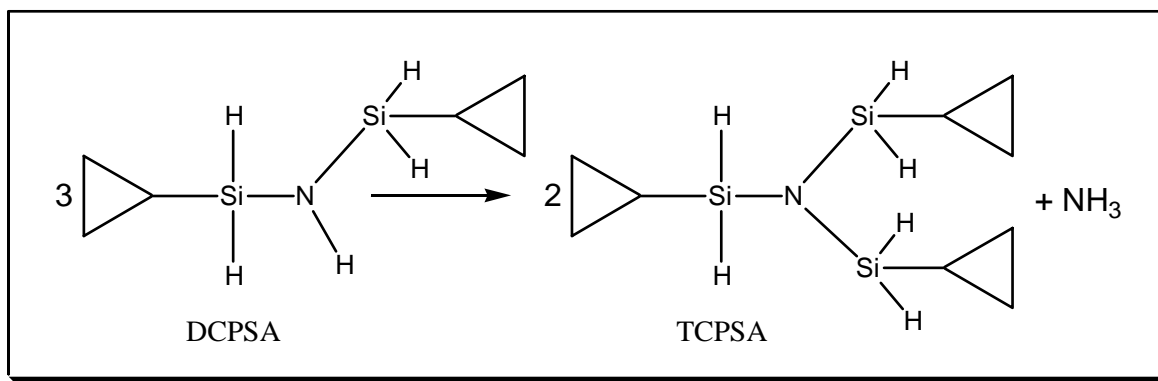


Abbildung 2.5.2: Zweiter Syntheseweg für Tricyclopropylsilylamin

Für die Destillation von TCPSA wurden alle Restfraktionen aus früheren Destillationen zu DCPSA, die TCPSA enthielten, vereinigt und bei einer Ölbadtemperatur von 90°C destilliert. Für eine Kopftemperatur von 64°C bei einem Druck von 2 mbar wurden 1.5 g TCPSA (0.007 mol; $M(\text{TCPSA}) = 227.53 \text{ g/mol}$) mit einer Reinheit von 91.5 % erhalten. Über die Ausbeute läßt sich hier keine Aussage machen, da nicht bekannt war wie viel TCPSA/DCPSA sich in jeder einzelnen der vereinigten Fraktionen befunden hatte.

Auf eine weitere Aufarbeitung dieser Fraktion wurde verzichtet, da aus den bisher gewonnenen Daten von TCPSA geschlossen werden konnte, dass eine Elektronenbeugungsaufnahme mit der Apparatur in Tübingen auf Grund des hohen Siedepunktes (213°C) und des daher sehr geringen Dampfdrucks nicht durchführbar sein wird. Hierfür werden Hochtemperatur-Elektronenbeugungsaufnahmen benötigt.

Daher wurde dieses Probenmaterial der Arbeitsgruppe von Prof. Vilkov (Universität Moskau) zur Verfügung gestellt.

2.6 AUFARBEITUNG VON ALLYL-TRIMETHYLSILYL-AMIN (ATMSA)

Das ATMSA konnte bei ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) käuflich erworben werden. Diese Allylverbindung dient in Reaktionen oft als Allylierungsmittel. Strukturdaten wurden bisher noch nicht ermittelt.

Laut Herstellerangaben beträgt die Reinheit ihres Produktes 95 %, aber GC-MS Untersuchungen haben nur 93.4 % ergeben. Daher wurde das ATMSA zweimal in einer 60 cm Drehbandkolonne bei einer Badtemperatur von 120°C , einer Kopftemperatur von 106°C und bei einem Druck von 953 mbar rektifiziert. Die reinste so erhaltene Fraktion (5.1 g) lieferte einen Anteil an ATMSA von 98.2 %. Nebenprodukte waren mit 1.2 % das niedriger siedende $\text{Me}_3\text{-Si-O-Si-Me}_3$ bzw. mit 0.5 % das höhersiedende $\text{Me}_3\text{-Si-N(H)-Si-Me}_3$.

2.7 SYNTHESE VON METHYL-ALLYLDIMETHYLSILYL-AMIN (MADSA)

Die Darstellung des MADSA erfolgte nach einem Syntheseweg, der schon 1964 [46] bzw. 1972 [47] nur sehr grob beschrieben wurde:

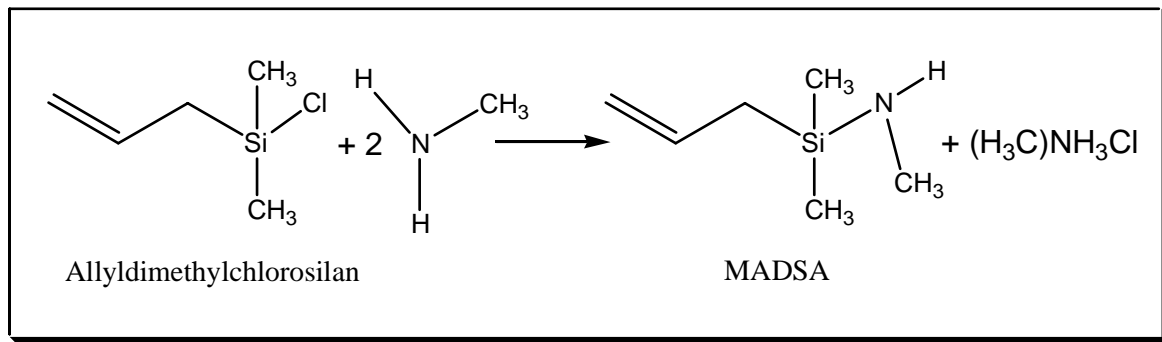


Abbildung 2.7.1: Synthese von Methyl-allyldimethylsilyl-amin

Vor Beginn der Reaktion wurde die gesamte Apparatur mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült. Als Reaktionskolben wurde ein Dreihalskolben mit Tropftrichter und Intensivkühler verwendet; nachgeschaltet waren eine Kühlfalle, ein Trockenturm und ein Blasenähler. Wie auch schon bei der Synthese zum DCPSA wurde ein Tropftrichter ohne automatischen Druckausgleich verwendet, die Temperatur des Kühlers betrug -13°C . Der Reaktionskolben mit 100 ml Diethylether wurde unter starkem Rühren mit einer Eisbadkühlung auf 5°C abgekühlt. Anschließend wurde für 10 Minuten bei einer Stärke von ungefähr 3-4 Blasen pro Sekunde Methylamin eingeleitet. Wichtig hierbei ist, dass das Gaseinleitungsrohr völlig in das Lösungsmittel eintaucht, um eine bessere Sättigung des Lösungsmittels zu erreichen. Da Methylamin einen Siedepunkt von 6°C besitzt, wurde somit eine Verflüssigung des Methylamins und damit der benötigte Überschuss an CH_3NH_2 erreicht. Nach den bereits bekannten Synthesewegen genügt ein Verhältnis von Chlorid zu Amin von 1:3, dennoch wurde hier ein ungefähres Verhältnis von 1:5 verwendet. Das bedeutet, bei 10 g Chlorid (0.074 mol) müssen 11.53 g Methylamin (0.371 mol) gelöst sein. Dazu wurde der Reaktionskolben auf einer Waage immer wieder gewogen. Nachdem der Überschuss an Methylamin erreicht wurde, wurde begonnen die 10 g Allyldimethylchlorosilan in 25 ml Diethylether zuzutropfen. Sofort nach den ersten Tropfen bildete sich ein weißer voluminöser Niederschlag aus Methylammoniumchlorid, der wie bei DCPSA begann am Tropfrohr des Tropftrichters Stalaktiten zu bilden. Während der Zutropfdauer von 50 Minuten wurde die Reaktionsmischung stark gerührt, konstant auf 5°C gehalten und weiterhin Methylamin bei

einer Blasenstärke von 1-2 Blasen pro Sekunde eingeleitet. Nach weiteren 5 Minuten wurde die Zugabe von Methylamin abgebrochen und das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur (22° C) erwärmt. Dabei war bei zunehmender Erwärmung eine steigende Blasenentwicklung des überschüssigen Methylamins festzustellen. Nach 20 Minuten wurde damit begonnen, die Reaktionsmischung innerhalb von 30 Minuten auf 36° C zu erwärmen. Da Diethylether einen Siedepunkt von 34.6° C besitzt, konnte ein Rückfluß am Kühler festgestellt werden. Die Reaktionsmischung wurde unter diesen Bedingungen noch weitere 50 Minuten gerührt, anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt und bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar umkondensiert. Das Lösungsmittel wurde bei einer Badtemperatur von 45° C, einer Kopftemperatur von 37° C und bei einem Außendruck von 964 mbar abdestilliert. Anschließend wurde das MADSA zweimal destilliert, und eine möglichst reine Fraktion bei einer Kopftemperatur von 122-123° C bei einem Druck von 965 mbar gezogen. Es wurden 2.5 g MADSA (0.019 mol; $M(\text{MADSA}) = 129.28 \text{ g/mol}$) bei einer Reinheit von 96.8 % erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 26 %. Auch hier lag der Hauptaugenmerk eher auf Reinheit als auf Ausbeute. Als Nebenprodukte in dieser Fraktion wurden 0.9 % des niedriger siedenden Allyldimethylchlorosilans und zusammen 2.3 % an höher siedenden Allyl-Si-O-Si-Allyl und Allyl-Si-N(CH₃)-Si-Allyl gefunden.

3 AB INITIO RECHNUNGEN

3.1 THEORIE

Die Methode der quantenchemischen Rechnungen werden hier an dieser Stelle nicht in aller Ausführlichkeit beschrieben, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Für eine detailliertere Behandlung bieten sich die Literaturstellen [48-52] an. Für diesen Überblick wurden [53-58] verwendet.

Die Funktion der Gesamtenergie eines Systems in der klassischen Mechanik kann durch

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + E_{\text{pot}} \quad 3.1$$

beschrieben werden. In der Quantenmechanik wird an Stelle der Energie E der Hamilton-Operator \hat{H} verwendet:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V} \quad 3.2$$

darin steht $\Delta = \nabla^2$ für den Laplace-Operator.

Der molekulare Hamilton-Operator unter Vernachlässigung relativistischer Effekte lautet:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i}_{\text{(I)}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \Delta_{\mu}}_{\text{(II)}} - \underbrace{\sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{\mu i}}}_{\text{(III)}} + \underbrace{\sum_{\mu} \sum_{v=\mu+1} \frac{Z_{\mu} Z_v e^2}{r_{\mu v}}}_{\text{(IV)}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j=i+1} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{(V)}} \quad 3.3$$

mit m = Elektronenmasse,

M_{μ}, Z_{μ} = Masse und Ordnungszahl des μ -ten Kerns,

$r_{\mu i}$ = Abstand zwischen dem μ -ten und dem i -ten Teilchen,

(I) = kinetische Energie der Elektronen,

(II) = kinetische Energie der Kerne,

(III) = potentielle Energie der Elektron-Kern-Anziehung,

(IV) = potentielle Energie der Kern-Kern-Abstoßung,

(V) = potentielle Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung.

Die Summation darin läuft über alle vorhandenen Elektronen i, j und Kerne μ, v und unter Verwendung der entsprechenden Coulomb-Potentiale.

Von besonderer Bedeutung in der Quantenchemie sind die Eigenwerte der Energie. Als Operator der Eigenwertgleichung wird der Hamilton-Operator verwendet. Die

Wellenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$ dieses Systems bilden die Lösung (Eigenfunktionen) des Eigenwertproblems:

$$\hat{H} \Psi_i(\mathbf{r}, t) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad \mathbf{3.4}$$

Besitzt ein System ein zeitlich veränderbares Potential, so wird dadurch die Energie zeitabhängig und damit auch der Hamilton-Operator. Aus 3.4 erhält man die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \mathbf{3.5}$$

Liegt ein zeitunabhängiger Hamilton-Operator eines Systems vor, so kann die Gesamtwellenfunktion nach dem Separationsansatz in einen orts- und zeitabhängigen Anteil zerlegt werden:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \tilde{\psi}(t) \quad \mathbf{3.6}$$

Setzt man dies in die Eigenwertgleichung 3.5 ein, so erhält man nach einigen Umformungen und Lösen der entstehenden Differentialgleichungen für den zeitabhängigen Teil der Gesamtwellenfunktion

$$\tilde{\psi}(t) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \quad \mathbf{3.7}$$

Für die ortsabhängigen Wellenfunktion ergibt sich

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad \mathbf{3.8}$$

Diese Eigenwertgleichung wird als stationäre (zeitunabhängige) Schrödingergleichung bezeichnet. Der Begriff stationär ergibt sich aus 3.7, da die Exponentialfunktion eines komplexen Arguments nach den Eulerschen Formeln in cos und i-sin umgeformt werden kann. Dadurch erhält man eine periodische Funktion, die nach einer gewissen Umlaufzeit in die Ausgangssituation zurückkehrt. Daher werden solche Systeme als stationär bezeichnet.

Will man die Eigenwertgleichung 3.8 zur Berechnung der Energieeigenwerte E lösen, so ergibt sich das Problem, dass man die dem Operator zugehörige Eigenfunktion - hier $\psi(\mathbf{r})$ - oft nicht kennt. Lediglich für sehr kleine Systeme, wie z.B. das H-Atom, ist diese Gleichung exakt lösbar. Bei größeren Systemen, sogenannten Mehrelektronensystemen, sind nur Näherungslösungen möglich.

Die wichtigsten Methoden zur Bestimmung dieser Näherungslösungen basieren auf dem Variationsprinzip. Mit einer beliebigen Wellenfunktion $\phi(\mathbf{r})$ läßt sich der Erwartungswert des zugehörigen Hamilton-Operators $\langle \hat{H} \rangle$ nach

$$\tilde{E} = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \varphi(\mathbf{r})^* \hat{H} \varphi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}}{\int \varphi(\mathbf{r})^* \varphi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}} = \frac{\langle \varphi(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \varphi(\mathbf{r}) | \varphi(\mathbf{r}) \rangle} \geq E_0 \quad 3.9$$

berechnen. Dieser Erwartungswert \tilde{E} ist stets größer als die exakte Energie E_0 des Grundzustandes des Systems, außer wenn $\varphi(\mathbf{r})$ identisch mit der exakten Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist, dann gilt $\tilde{E} = E_0$. Es muß nun $\varphi(\mathbf{r})$ so variiert werden, dass der Erwartungswert ein Infimum (größte untere Schranke) für die Energie des Systems darstellt.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, ein absolutes Minimum für $\langle \hat{H} \rangle$ - somit also E_0 - zu finden. Daher sucht man das Minimum bezüglich einiger in $\varphi(\mathbf{r})$ enthaltener Parameter. Gut geeignet ist hierfür das verallgemeinerte Ritz-Verfahren, bei dem jede beliebige Wellenfunktion $\varphi(\mathbf{r})$ durch eine endliche Linearkombination aus einer Basis von Eigenfunktionen von \hat{H} $\{\psi_i\}$ entwickelt werden kann:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad 3.10$$

Eingesetzt in 3.9 ergibt sich daraus:

$$\tilde{E} = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \varphi(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \varphi(\mathbf{r}) | \varphi(\mathbf{r}) \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n |c_i|^2 E_i}{\sum_{i=1}^n |c_i|^2} \geq E_0 \quad 3.11$$

Dieser Quotient wird auch Ritz-Quotient genannt. Durch Ableiten dieses Ritz-Quotienten und Nullsetzen der Ableitung gemäß

$$\sum_i \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_i} = 0 \quad 3.12$$

erhält man die Linearkoeffizienten c_i , mit denen die wahre Wellenfunktion approximiert werden kann. Anders formuliert, es ist folgendes Matrixeigenwertproblem zu lösen:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad 3.13$$

mit \mathbf{H} = Matrix des Hamilton-Operators in der gegebenen Basis mit den Elementen $H_{ik} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_k \rangle$,
 \mathbf{S} = Überlappungsmatrix mit den Elementen $S_{ik} = \langle \psi_i | \psi_k \rangle$,
 \mathbf{c} = Koeffizientenvektor (c_1, c_2, \dots, c_n) .

Eine weitere Vereinfachung stellt die Born-Oppenheimer-Näherung dar. Diese Näherung besagt, dass sich die Elektronenbewegung von der Bewegung der Kerne separieren läßt, vorausgesetzt die Kerne bewegen sich im Verhältnis zu den Elektronen so langsam, dass sie

als stationär angesehen werden können. Dies ist auf Grund der stark unterschiedlichen Massen annähernd der Fall. In Gleichung 3.3 entfällt dadurch der Term II und man erhält die elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}) = E_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}) \quad 3.14$$

mit

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{\mu i}} + \sum_i \sum_{j=i+1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3.15$$

Die Struktur eines Moleküls läßt sich damit über feste Positionen der Kerne ($\mu = 1, 2, \dots, m$) beschreiben. Die Schrödingergleichung muß jetzt nur noch für die Elektronen, die sich um das fixierte Kerngerüst bewegen, gelöst werden.

3.15 kann in sogenannte Einelektronenoperatoren \hat{H}_i und Zweielektronenoperatoren \hat{H}_{ij} umgeschrieben werden:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_i \sum_{j=i+1} \hat{H}_{ij} \quad 3.16$$

mit

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\mu}^m \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{\mu i}} \quad \text{und} \quad \hat{H}_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3.17$$

Um die Gesamtenergie E_{ges} des molekularen Systems zu erhalten, muss die Summe aus der erhaltenen elektronischen Energie E_{el} und der Kern-Kern-Abstoßungsenergie E_k

$$E_K = \sum_{\mu} \sum_{v=\mu+1} \frac{Z_{\mu} Z_v e^2}{r_{\mu v}} \quad 3.18$$

gebildet werden.

Berechnet man die E_{ges} für alle möglichen Strukturen eines Moleküls, so erhält man die sogenannte Born-Oppenheimer-Hyperfläche. Ihre Dimension entspricht der Anzahl der inneren Freiheitsgrade des Moleküls. Lokale Minima sowie das globale Minimum stellen Gleichgewichtsstrukturen dar.

Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Einblick in die verschiedenen Methoden zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme geben. Zur Vereinfachung werden nur Systeme mit abgeschlossenen Schalen behandelt und relativistische Effekte vernachlässigt.

3.1.1 Hartree-Fock-Methode (HF)

In der Hartree-Fock-Methode wird die Wellenfunktion des Mehrelektronensystems durch eine Basis von Eielektronenwellenfunktionen wiedergegeben. Die Mächtigkeit dieser Basis entspricht der Anzahl an Elektronen (n) und ihre Basiselemente sind orthonormiert.

Der Aufbau von Ψ erfolgt in Form einer Determinante nach Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_a(x_1) & \psi_a(x_2) & \cdots & \psi_a(x_n) \\ \psi_b(x_1) & \psi_b(x_2) & \cdots & \psi_b(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(x_1) & \psi_n(x_2) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad 3.19$$

Die Eielektronenwellenfunktionen ψ_i stellen sogenannte Spinorbitale dar. Sie sind nicht nur Funktionen des Ortes r_i sondern auch des Spins σ_i der Elektronen ($\psi_a(x_i) = \psi_a(r_i, \sigma_i)$). Allgemein gilt für Elektronen (Fermionen): sie sind ununterscheidbar und befolgen das Pauli-Prinzip (zwei Elektronen dürfen nicht im selben Zustand = Spinorbital vorkommen). Dies wird durch Verwendung der Slaterdeterminante gewährleistet. Werden zwei Elektronen miteinander vertauscht, so äußert sich dies in einer Vertauschung der entsprechenden Spalten in der Determinante und somit in einem Vorzeichenwechsel. Dem entspricht bei ununterscheidbaren Elektronen die Antisymmetrie der Wellenfunktion Ψ . Befinden sich zwei Elektronen im selben Spinorbital, so besitzt die Determinante zwei gleiche Spalten und wird daher Null, d.h. dieser Zustand des Systems existiert nicht.

Für die orthonormierten Spinorbitale $\psi_a(x_i)$ und durch die Ununterscheidbarkeit der Elektronen ergibt sich folgender Ausdruck für den Erwartungswert der Energie:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{el} &= \langle \hat{H}_{el} \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^n \langle \psi_a(x_i) | \hat{H}_i | \psi_a(x_i) \rangle + \\ &+ \sum_{a=1}^n \sum_{b=a+1}^n \left[\langle \psi_a(x_i) \psi_b(x_j) | \hat{H}_{ij} | \psi_a(x_i) \psi_b(x_j) \rangle - \langle \psi_a(x_i) \psi_b(x_j) | \hat{H}_{ij} | \psi_b(x_i) \psi_a(x_j) \rangle \right] = \\ &= \sum_{a=1}^n h_i^{core} + \sum_{a=1}^n \sum_{b=a+1}^n (J_{ab} - K_{ab}) \quad 3.20 \end{aligned}$$

Die erste Summe beschreibt dabei die Energie des Systems bei völlig unabhängigen Elektronen, in der Doppelsumme wird der Wechselwirkung der Elektronen untereinander Rechnung getragen. Die Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen $|\psi_a(x_i)|^2$ und $|\psi_b(x_i)|^2$ wird durch das klassische Coulombintegral J_{ab} ausgedrückt, wohingegen es keine klassische Deutung für das Austauschintegral K_{ab} (direkte Konsequenz der Slaterdeterminante) gibt.

Nach dem Variationsprinzip wird der Ausdruck \tilde{E}_{el} nach den Orbitalen ψ_a variiert, um die optimale Energie zu erhalten. Die ψ_a müssen dabei aber der Nebenbedingung der Orthonormiertheit genügen. Dies wird durch Verwendung einer Matrix aus Lagrangeschen Multiplikatoren λ_{ab} gewährleistet. Die Variationsrechnung führt zu folgenden Gleichungen:

$$\hat{h}_i^{\text{HF}} \psi_a(x_i) = \hat{H}_i \psi_a(x_i) + \sum_{b=1}^n (\hat{J}_b - \hat{K}_b) \psi_a(x_i) = \sum_{b=1}^n \lambda_{ab} \psi_a(x_i), \quad a=1, 2, \dots, n \quad 3.21$$

mit den effektiven Eielektronen-Hartree-Fock-Operatoren

$$\hat{h}_i^{\text{HF}} = \hat{H}_i + \sum_{b=1}^n (\hat{J}_b - \hat{K}_b) \quad 3.22$$

Der Coulomb- und Austauschoperator \hat{J}_b und \hat{K}_b sind darin nach

$$\hat{J}_b \psi_a(x_i) = \left\langle \psi_b(x_j) \left| \hat{H}_{ij} \right| \psi_b(x_j) \right\rangle \psi_a(x_i) \quad 3.23$$

$$\hat{K}_b \psi_a(x_i) = \left\langle \psi_b(x_j) \left| \hat{H}_{ij} \right| \psi_a(x_j) \right\rangle \psi_b(x_i) \quad 3.24$$

definiert.

Durch eine geeignete Basistransformation der ψ_a kann die Lagrange-Matrix diagonalisiert werden. Der Wert der Slaterdeterminante (nicht die Werte in der Determinante!) bleibt dabei invariant, da nur Linearkombinationen ihrer einzelnen Zeilen oder Spalten gebildet werden. Die Elemente auf der Diagonalen λ'_{aa} der Matrix stellen die Eigenwerte ϵ_a dar. Als Ergebnis dieser Transformation erhält man die sogenannten kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{h}_i^{\text{HF}} \psi_a(x_i) = \epsilon_a \psi_a(x_i) \quad \text{mit } a=1, 2, \dots, n \quad 3.25$$

die effektive Eielektronen-Eigenwertgleichung darstellen. Die Energieeigenwerte ϵ_a stehen für die Orbitalenergien der einzelnen Spinorbitale.

Die nach Lösung erhaltenen $\psi_a(x_i)$ stehen für die energetisch optimalen Molekülorbitale eines Mehrelektronensystems mit einer festgelegten Kernkonfiguration. Dabei wird die Mehrelektronenwellenfunktion durch eine einzige, aus den n Molekülorbitalen $\psi_a(x_i)$ aufgebaute Slaterdeterminante Ψ angenähert. Die elektronische Gesamtenergie E^{HF} des Systems ergibt sich nach Einsetzen dieser Slaterdeterminante in Gleichung 3.20.

Die Lösung der Integro-Differentialgleichung 3.25 ist nicht direkt möglich, da der Austauschoperator die gesuchten Molekülorbitale in sich beinhaltet. Daher werden die Hartree-Fock-Gleichungen iterativ gelöst. Zu Beginn geht man von einer Näherungslösung („initial guess“) für die Molekülorbitale ($\psi_a^{(0)}$) aus. Damit wird $\hat{h}_i^{\text{HF}(0)}$ berechnet, mit dem man die Gleichung 3.25 lösen kann. Daraus erhält man einen neuen Satz an Molekülorbitalen $\psi_a^{(1)}$ mit zugehörigen Orbitalenergien $\epsilon_a^{(1)}$. Die $\psi_a^{(1)}$ werden an Stelle der $\psi_a^{(0)}$ gesetzt und der

Zyklus von neuem begonnen. Dies wird solange wiederholt, bis sowohl die $\psi_a^{(n-1)}$ und $\psi_a^{(n)}$ als auch die $\epsilon_a^{(n-1)}$ und $\epsilon_a^{(n)}$ innerhalb eines festgesetzten Bereiches übereinstimmen. Man spricht dann von Selbstkonsistenz. Da am Ende der Iterationen die Lösungen der HF-Gleichungen die gleichen Molekülorbitale liefern, die man zur Beschreibung des effektiven Feldes über den HF-Operator \hat{h}_i^{HF} eingesetzt hat, wird diese Methode auch self consistent field-Methode (SCF-Methode) genannt.

Je größer ein System ist, desto komplexer wird die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung über die HF-Methode durch numerische Integration. Daher wird heute in der Praxis fast immer das analytische Hartree-Fock-Verfahren nach Roothaan [59] und Hall [60] verwendet. Unabhängig voneinander hatten beide die Idee, analog dem Ritz-Verfahren, die Molekülorbitale $\psi_a(x)$ als eine Linearkombination von endlich vielen festen Basisfunktionen $\chi_p(x)$ ($p = 1, 2, \dots, k$) zu schreiben:

$$\psi_a(x) = \sum_{p=1}^k d_{ap} \chi_p(x) \quad 3.26$$

Die so erhaltenen $\psi_a(x)$ werden in die Gleichung 3.20 eingesetzt und analog zum vorher gezeigten Weg bei der HF-Methode (Lagrangesche Multiplikatoren, Diagonalisierung) weiterbearbeitet. Daraus erhält man die sogenannten Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen:

$$\sum_{v=1}^k d_{uv} \langle \chi_t | \hat{h}_i^{\text{HF}} | \chi_v \rangle = \epsilon_u \sum_{v=1}^k d_{uv} \langle \chi_t | \chi_v \rangle \quad u = 1, 2, \dots, n \quad 3.27$$

oder in Matrixschreibweise:

$$h^{\text{HF}} d_u = \epsilon_u S d_u \quad 3.28$$

mit der Matrixform des HF-Operators $h^{\text{HF}} = (\hat{h}_{i,t,v}^{\text{HF}})$ und $\hat{h}_{i,t,v}^{\text{HF}} = \langle \chi_t | \hat{h}_i^{\text{HF}} | \chi_v \rangle$,

der Überlappungsmatrix $S = (S_{t,v})$ und $S_{t,v} = \langle \chi_t | \chi_v \rangle$,

und dem Koeffizientenvektor $d_u = (d_{u1}, d_{u2}, \dots, d_{uk})$.

Gleichung 3.27 ist ein nichtlineares Gleichungssystem für die unbekanntes d_{uv} , das nur dann nichttriviale Lösungen hat, wenn gilt:

$$\left| \hat{h}_i^{\text{HF}} - \epsilon_u S_{t,v} \right| = 0 \quad 3.29$$

Somit wird das Problem der Lösung der Integro-Differentialgleichung bei der HF-Methode auf die Berechnung von Matrixelementen und die Lösung eines linearen Gleichungssystems vereinfacht. Aber dieses Gleichungssystem ist nur pseudolinear, da die Matrixelemente von \hat{h}_i^{HF} über die Operatoren \hat{J} und \hat{K} von den ψ_u und damit den Koeffizienten d_{uv} abhängen. Daher ist die Gleichung 3.29 auch nur iterativ zu lösen: man geht von einem Basissatz χ_p aus,

wählt sinnvolle Koeffizientensätze $d_{ap}^{(0)}$ für die nullte Näherung aus, berechnet damit die Matrixelemente des Coulomb- und Austauschoperators und $\hat{h}_i^{\text{HF}(0)}$ und löst damit die Säkulargleichung 3.29 sowie das lineare Gleichungssystem 3.27. Daraus erhält man neue Koeffizienten $d_{ap}^{(1)}$, mit denen der Zyklus von vorne begonnen wird, bis selbst-Konsistenz erreicht wird.

3.1.2 Basissätze

In den Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen werden die gesuchten Molekülorbitale (MO) ψ_u normalerweise durch eine Linearkombination von Atomorbitalen (AO), die am jeweiligen Atomkern r_μ zentriert sind, angenähert. Diese Methode wird LCAO-Methode genannt (linear combination of atomic orbitals). Die AOs werden ihrerseits durch eine Linearkombination einer festen Basis formuliert. Durch Art und Zahl der gewählten Basisfunktionen werden die Güte, die Dauer und die numerische Lösbarkeit der HF-Roothaan-Rechnungen bestimmt. Daher kommt der richtigen Wahl der Basisfunktionen eine große Bedeutung zu. Im Folgenden sollen die zwei wichtigsten Basisfunktionen kurz dargestellt werden.

a) Slater type orbitals (STO)

Sie werden meist in sphärischen Koordinaten (r, θ, φ) geschrieben:

$$\psi(\text{STO}) = \psi_{nlm}^S(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 3.30$$

mit ζ = Slater-Orbitalexponent,
 n, l, m = Haupt-, Bahndrehimpuls- und Magnetquantenzahl,
 Y_{lm} = Kugelflächenfunktionen.

b) Gaussian type orbitals (GTO)

Für die GTOs werden meist kartesische Koordinaten verwendet:

$$\psi(\text{GTO}) = \psi_{ijk}^G(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad 3.31$$

mit α = Gauss-Orbitalexponent,
 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$,
 $i, j, k \in \mathbb{N}_0$ mit $i+j+k = l$ (Drehimpulsquantenzahl des GTOs).

Dabei haben die verschiedenen Basisfunktionen Vor- und Nachteile. Ein Vorteil der STOs zeigt sich im asymptotischen Verhalten für die Grenzwerte $r = 0$ und $r = \infty$. Am Atomkern ($r \rightarrow 0$) besitzen die STOs eine erforderliche Spitze (cusp), wohingegen die GTOs eine waagerechte Asymptote besitzen. Für größere Abstände ($r \rightarrow \infty$) spiegeln die STOs das asymptotische Verhalten korrekter wieder, die GTOs fallen zu stark ab. Ein großer Nachteil

der STOs liegt in der Komplexität einiger Teile der Berechnung bei einer HF-Roothaan-Rechnung. So lassen sich die mit STOs nur schwer lösbaren Vierzentren-Zweielektronen-Integrale $\langle \chi_t \chi_r | \hat{H}_{ij} | \chi_v \chi_s \rangle$ bei Verwendung der GTOs auf Zweizentren-Integrale reduzieren: zwei Gaussfunktionen zentriert an verschiedenen Atomen (r_1 und r_2) können in eine Gaussfunktion zentriert an einem „Zwischenzentrum“ R (zwischen den beiden Ausgangsatomen liegend) umgeschrieben werden, da das Produkt zweier Gaussfunktionen wieder eine Gaussfunktion ergibt. Aus dieser Vereinfachung resultieren, gerade im Hinblick auf die Vielzahl der zu lösenden Integrale, große numerische Vorteile. Durch Approximation der STOs mit einer feste Linearkombination aus GTOs lassen sich die Vorteile beider Funktionen nutzen:

$$\psi(\text{STO}) = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(\text{GTO}) \quad 3.32$$

Eine feste Linearkombination, da sowohl n und c_i als auch die Orbitalexponenten α_i der Gaussfunktionen zu Beginn einer HF-Roothaan-Rechnung festgesetzt werden und dann während der Rechnung nicht mehr variiert werden. Man spricht von kontrahierten Gaussfunktionen mit der Kontraktionslänge n und den Kontraktionskoeffizienten c_i .

Im folgenden werden einige, der in den Rechnungen dieser Arbeit, verwendeten Basissätze, näher vorgestellt.

Wird zur Darstellung eines AO nur ein STO, angenähert durch eine feste Anzahl n an Gaussfunktionen, verwendet, so bezeichnet man dies als minimalen Basissatz: STO- nG (mit z.B. $n = 1, 2, 3, \dots, 6$ [61]). Werden die AOs der abgeschlossenen Schalen durch solch einen minimalen Basissatz beschrieben und für die AOs der Valenzschalen mehrere kontrahierte Gaussfunktionen verwendet, so spricht man von einem split-valence-Basissatz. Für zwei verwendete approximierten STOs erhält man einen double- ζ -Basissatz (z.B. 6-31G [62-64]), bei drei einen triple- ζ -Basissatz (z.B. 6-311G [65]). Die Nomenklatur soll am Beispiel des 6-311G-Basissatzes näher erläutert werden. Die erste Zahl bedeutet, dass die inneren AOs durch eine Basisfunktion, formuliert als Linearkombination aus 6 Gaussfunktionen, approximiert werden. Die Zahlen nach dem Strich besagen, dass die AOs der Valenzschale durch einen triple- ζ -Basissatz (Anzahl = 3) mit den Kontraktionslängen n 3 (zweite Zahl), 1 (dritte Zahl) und 1 (vierte Zahl) beschrieben werden.

Durch Hinzunahme von sogenannte Polarisationsfunktionen lassen sich die bisher genannten Basissätze erweitern. Unter Polarisationsfunktionen versteht man Funktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahlen als diejenigen, die für die Besetzung des Grundzustandes benötigt werden. Das bedeutet für die Elemente der ersten Periode (H, He) die Verwendung von drei

2p-Funktionen (GTOs); für Elemente der zweiten oder dritten Reihe des Periodensystems demnach fünf oder sechs 3d-Funktionen (GTOs). In der Nomenklatur wird die Verwendung der 3d-Funktionen z.B. durch anhängen eines Sterns gekennzeichnet (z.B. STO-3G* [66], 3-21G* [67], 6-31G* [63, 68]). Werden außerdem noch die 2p-Funktionen mitgenommen so werden zwei Sterne angegeben (z.B. 6-31G** [65]). Bei Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G* z.B. setzt man Orbitalexponenten von 0.8 für die Elemente der zweiten Periode (wie C, N) sowie 0.45 für Si (dritte Periode) ein.

Eine zusätzliche Möglichkeit der Erweiterung ergibt sich durch Hinzunahme von diffusen s- und p-Funktionen (GTOs). Diese diffusen Funktionen besitzen sehr kleine Gauss-Orbitalexponenten α von 0.01 bis 0.1 [57]. Sie werden in der Angabe des Basissatzes durch ein + gekennzeichnet (z.B. 6-31+G* [69]) Sollen auch für den Wasserstoff zusätzlich diffuse Funktionen verwendet werden, so wird dies mit ++ angedeutet (z.B. 6-31++G* [69]). Die Verwendung dieser diffusen Funktionen empfiehlt sich besonders bei negativ geladenen Systemen oder für Systeme, bei denen sich freie Elektronenpaare oder Valenzelektronen auf antibindende Orbitale ausdehnen können, sowie bei der Berechnung von angeregten elektronischen Zuständen.

3.1.3 Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, post-HF-Verfahren

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 gezeigt, verwendet die HF-Methode den Ansatz einer einzigen Slaterdeterminante für die n-Elektronen-Wellenfunktion. Damit wird in den Rechnungen nach optimalen Orbitalen gesucht, die die Energie des betrachteten Zustandes minimieren. Allerdings wird selbst bei Verwendung eines unendlichen Basissatzes (man spricht dabei vom HF-Limit) der elektronische Energieerwartungswert E^{HF} nie gleich dem tatsächlichen Eigenwert E des Hamilton-Operators. Die Differenz zwischen der exakten Energie E und der HF-Energie E^{HF} wird Korrelationsenergie E_{kor} genannt (unter Vernachlässigung relativistischer Effekte und im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung):

$$E_{\text{kor}} = E - E^{\text{HF}}$$

Dieser Fehler bei der HF-(Roothaan)-Methode entsteht dadurch, dass die Elektronenkorrelation nur zum Teil berücksichtigt wird. Anschaulich bedeutet dies, dass die Bewegung eines Elektrons sich nicht ausreichend durch die Wechselwirkung mit dem mittleren Feld der übrigen Elektronen und der festen Kerne beschreiben läßt. Sie wird zusätzlich noch von der momentanen Bewegung jedes einzelnen Elektrons beeinflusst. Die Elektronenkorrelation wird im wesentlichen durch zwei Ursachen hervorgerufen:

- a) durch die Fermi-Korrelation, beruhend auf dem Pauli-Prinzip, nach dem sich zwei Elektronen mit parallelem Spin nicht beliebig nahe kommen können. Durch die gegebene Antisymmetrie der Wellenfunktion in der HF-Methode ist dies bereits berücksichtigt (vgl. hierzu auch Kapitel 3.1.1).
- b) durch die Coulomb-Korrelation, beruhend auf der Coulombschen Abstoßung der Elektronen. Das bedeutet, dass selbst wenn zwei Elektronen einen antiparallelen Spin besitzen, die Wahrscheinlichkeit, sie am gleichen Ort oder in der Nähe voneinander anzutreffen geringer ist, als wenn sie in weiter Entfernung voneinander sind. Dieses „Ausweichen“ der Elektronen wird in der HF-Methode vernachlässigt.

Für die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation gibt es zwei Hauptansätze: die Methode der Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI) und die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP). Sie gehen von einer vorher durchgeführten HF-Rechnung aus und werden daher auch post-HF-Verfahren genannt.

Da im Rahmen der quantenchemischen Rechnungen auch MP-Rechnungen durchgeführt wurden, wird nur diese Methode näher erläutert.

Møller-Plesset-Störungstheorie:

Nach Møller und Plesset [70] lassen sich verschiedene elektronische Konfigurationen mischen, indem man die Differenz zwischen dem exakten Hamilton-Operator \hat{H} und dem HF-Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ als Störung $\hat{H}^{(1)}$ ansetzt:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{el}} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \hat{H}_{ij} \quad 3.33$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{h}_i^{\text{HF}} - \sum_{a=1}^n \sum_{b=a+1}^n (J_{ab} - K_{ab}) = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{b=1}^n (\hat{J}_b - \hat{K}_b) - \sum_{a=1}^n \sum_{b=a+1}^n (J_{ab} - K_{ab}) \quad 3.34$$

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \hat{H}_{ij} - \sum_{i=1}^n \sum_{b=1}^n (\hat{J}_b - \hat{K}_b) + \sum_{a=1}^n \sum_{b=a+1}^n (J_{ab} - K_{ab}) \quad 3.35$$

Als Voraussetzung muß jedoch gelten, dass sich die Eigenfunktionen Ψ und die Eigenwerte E des exakten Hamilton-Operators nur wenig von den Eigenfunktionen $\Psi^{(0)}$ und den Eigenwerten $E^{(0)}$ des ungestörten Systems – also den Lösungen der HF-Rechnungen – unterscheiden. Sind diese Annahmen erfüllt, so läßt sich eine Störungsrechnung nach Rayleigh und Schrödinger durchführen, indem \hat{H} formal als Funktion eines Störparameters λ geschrieben wird. Dies entspricht dem Anfang einer Potenzreihenentwicklung nach λ :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad 3.36$$

Hängt \hat{H} von λ ab, so hängen auch seine Eigenfunktionen Ψ und Eigenwerte E von λ ab und lassen sich daher ebenfalls nach Potenzen von λ entwickeln:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \Psi^{(m)} \quad 3.37$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E^{(m)} \quad 3.38$$

Die Störkoeffizienten $\Psi^{(m)}$ und $E^{(m)}$ dieser beiden Potenzreihenentwicklungen stellen Näherungslösungen für Ψ und E dar. Sie erhält man, indem man 3.37 und 3.38 in die Schrödingergleichung des ungestörten Systems

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)})\Psi = E\Psi \quad 3.39$$

einsetzt und ausmultipliziert.

Durch einen Koeffizientenvergleich für gleiche Potenzen von λ erhält man für $m=0, 1$ und 2 folgende Gleichungen:

$$m=1: \quad (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad 3.40$$

$$m=2: \quad (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} + (\hat{H}^{(1)} - E^{(1)})\Psi^{(0)} = 0 \quad 3.41$$

$$m=3: \quad (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(2)} + (\hat{H}^{(1)} - E^{(1)})\Psi^{(1)} - E^{(2)}\Psi^{(0)} = 0 \quad 3.42$$

Darin bezeichnet m die Ordnung der Störungsrechnung.

Werden diese Gleichungen von links mit $\Psi^{(0)*}$ multipliziert, über den ganzen Raum integriert und wird davon ausgegangen, dass jede Störfunktion $\Psi^{(m)}$ orthogonal zur ungestörten Funktion $\Psi^{(0)}$ sein soll, so erhält man unter Verwendung der Hermitezität von $\hat{H}^{(0)}$ folgende Bestimmungsgleichungen für die Energien nullter, erster und zweiter Ordnung:

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad 3.43$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad 3.44$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad 3.45$$

Will man die Energie zweiter Ordnung $E^{(2)}$ berechnen, so muss man $\Psi^{(1)}$, das eine Lösung der inhomogenen Differentialgleichung 3.41 darstellt, kennen. Ein Ansatz zur Lösung dieser Differentialgleichung besteht in der Entwicklung von $\Psi^{(1)}$ nach den Eigenfunktionen $\Psi_i^{(0)}$ des ungestörten Operators $\hat{H}^{(0)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i^{(0)} \quad 3.46$$

Die $\Psi_i^{(0)}$ entsprechen Wellenfunktionen angeregter Zustände bzw. Slaterdeterminanten, in denen besetzte Orbitale durch virtuelle Orbitale ersetzt wurden. Die bisher aufgeführten $\Psi^{(m)}$ beziehen sich auf den Grundzustand, müssten also korrekterweise $\Psi_0^{(m)}$ ($i=0$) genannt werden. Setzt man 3.46 in 3.41 ein und berechnet die Koeffizienten c_i , so ergibt sich für $\Psi^{(1)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i^{(0)}} \Psi_i^{(0)} \quad 3.47$$

$E^{(2)}$ erhält man durch Einsetzen von 3.47 in 3.45:

$$E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad 3.48$$

Man kann die Störungsrechnung auch zu höheren Ordnungen fortsetzen, beschränkt sich aber normalerweise auf die Berechnung von $E^{(2)}$, einer Störungsrechnung zweiter Ordnung.

Zusammengefaßt bedeutet das: verwendet man den HF-Operator aus Gleichung 3.34 als $\hat{H}^{(0)}$ und damit $\hat{H}^{(1)}$ als Störoperator (3.35), sowie die Ergebnisse einer HF-Roothaan-Rechnung ($\Psi_i^{(0)}$) als Lösungen des ungestörten Systems, dann entspricht $E^{(0)}$ (3.43) der HF-Energie E^{HF} des ungestörten Systems und $E^{(1)}$ (3.44) wird gleich Null. $E^{(2)}$ aus Gleichung 3.48 nimmt nur Werte ungleich Null an, wenn es sich bei $\Psi_i^{(0)}$ um eine zweifach substituierte Slaterdeterminante handelt. Das heißt, dass bei einer MP2-Rechnung (Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung) ausschließlich Zweifachanregungen berücksichtigt werden.

Eine weitere quantenchemische Methode stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) dar.

3.1.4 Dichtefunktionaltheorie

Dieses Verfahren [71-75] gewinnt seit etwa 15-20 Jahren eine zunehmende Bedeutung in der Chemie. Die Ursprünge der DFT liegen schon länger zurück, aber ihre eigentlichen Grundlagen wurden erst in den Jahren 1964 und 1965 durch Arbeiten von Hohenberg und Kohn [71] sowie von Kohn und Sham [72] entwickelt. In diesem Verfahren wird versucht die Rechnungen durch Beschränkung auf das Wesentliche zu vereinfachen. In der Wellenfunktion ist die gesamte Information über das betrachtete System enthalten. Indem hieraus die physikalisch irrelevante Informationen eliminiert werden, verkleinert sich die Datenmenge und daher vereinfachen sich die Rechnungen. Dazu wird eine Elektronendichte ρ eingeführt. Hohenberg und Kohn [71] bewiesen, dass alle Grundzustandseigenschaften eines

N-Elektronen-Systemen durch diese Elektronendichte ρ festgelegt sind (erstes Hohenberg-Kohn-Theorem). Da über ρ das externe Potential definiert ist und sich somit die Schrödinger-Gleichung aufstellen läßt, können die Wellenfunktion Ψ des Systems und damit auch alle Eigenschaften berechnet werden. Außerdem zeigten Hohenberg und Kohn, dass man unter Anwendung des Variationsprinzips die Energie über ein allgemeines Funktional der Elektronendichte $E[\rho]$ ausdrücken kann (zweites HK-Theorem). Das bedeutet, man erhält die Energie E über ρ , ohne dass man die Wellenfunktion Ψ zwischendurch berechnen muß. Durch das zweite HK-Theorem wird aber nur die Existenz des Energiefunktionals $E[\rho]$ bewiesen, die exakte Form des Funktionals ist bis heute nicht bekannt.

Die praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie wurde durch die Arbeiten von Kohn und Sham [72] möglich. Durch Aufteilung von $E[\rho]$ in mehrere Terme erhält man folgende Gleichung (in atomaren Einheiten formuliert):

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int V_c(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad 3.49$$

$$\text{mit } V(r) = \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|R_{\mu} - r|} \quad \text{und} \quad V_c(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

Darin beschreibt $T_0[\rho]$ die kinetische Energie des Systems unter der Annahme, dass die Elektronen nicht miteinander wechselwirken. Trotz dieser Annahme soll die Dichte ρ der des realen Systems entsprechen. Die potentielle Energie der Elektron-Kern-Anziehung wird durch den zweiten Term, die klassische Coulomb-Energie für zwei Ladungsverteilungen $\rho(r)$ und $\rho(r')$ durch den dritten Term beschrieben. Die Austausch- und Korrelationsenergie werden unter $E_{xc}[\rho]$ zusammengefaßt. Durch Anwendung des Variationsprinzips nach dem zweiten HK-Theorem ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_0[\rho]}{\partial \rho(r)} + V(r) + V_c(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad 3.50$$

Geht man nun von einem hypothetischen System mit der gleichen Dichte aus, in dem die Elektronen jedoch nicht miteinander wechselwirken und sich in einem externen effektiven Potential $V_{\text{eff}}(r)$ bewegen, so erhält man unter Anwendung des Variationsprinzips den gleichen Ausdruck wie in Gleichung 3.50, wenn gilt:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + V_c(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad 3.51$$

Das bedeutet, dass an Stelle des ursprünglichen Systems also auch das Modellsystem mit dem effektiven Potential (3.50) betrachtet werden kann. Da die Elektronen in diesem Modellsystem nicht miteinander wechselwirken, läßt sich die Schrödinger-Gleichung für das

System in Einteilchengleichungen separieren. Diese Gleichungen werden Kohn-Sham-Gleichungen genannt:

$$\hat{h}^{\text{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho] \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \mathbf{3.52}$$

$$\text{mit } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

Wie die HF-Gleichungen müssen auch die KS-Gleichungen in einer SCF-Rechnung iterativ gelöst werden, da der Hamilton-Operator \hat{h}^{KS} von der Dichte, die aus den Lösungsfunktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ berechnet wird, abhängt. In diesen SCF-Rechnungen wird für die Funktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ ebenfalls eine Linearkombination von Basisfunktionen angesetzt.

Aber die KS-Gleichung weisen viele Vorteile gegenüber den HF-Gleichungen auf, so sind sie z.B. einfacher zu lösen. Außerdem können auch Slaterfunktionen direkt als Basisfunktionen eingesetzt werden, da der Hamilton-Operator \hat{h}^{KS} lokal ist und somit keine Vierzentren-Zweielektronen-Integrale auftreten. Ein weiter Vorteil ergibt sich dadurch, dass durch $V_{\text{xc}}[\rho]$ bereits die Effekte der Elektronenkorrelation beinhaltet sind.

Da man jedoch nicht die konkrete Abhängigkeit von $E_{\text{xc}}[\rho]$ (und damit auch von $V_{\text{xc}}[\rho]$) zu ρ kennt, muß man bei der Wahl eines Ausdrucks für $E_{\text{xc}}[\rho]$ bzw. $V_{\text{xc}}[\rho]$ auf Näherungen ausweichen. Die einfachste Approximation ist die sogenannte lokale Dichte-Näherung [72]: man geht davon aus, dass sich $\rho(\mathbf{r})$ in der Nähe eines Punktes \mathbf{r}_0 nur wenig ändert. D.h. der Gradient $\nabla \rho(\mathbf{r})$ ist hier näherungsweise Null. Betrachtet man nun ein homogenes Elektronengas mit der (konstanten) Dichte $\rho_{\text{hom}} = \rho(\mathbf{r}_0)$, so läßt sich $V_{\text{xc}}[\rho]$ an der Stelle \mathbf{r}_0 durch $V_{\text{hom,xc}}[\rho_{\text{hom}}]$ des homogenen Elektronengases approximieren. Für $E_{\text{xc}}[\rho]$ gilt dann:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc,hom}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \mathbf{3.53}$$

Dabei stellt $\epsilon_{\text{xc,hom}}(\mathbf{r})$ die Austausch- und Korrelationsenergiedichte für ein homogenes Elektronengas bezogen auf ein Elektron dar, die sich sehr gut berechnen läßt [73].

Diese lokale Dichte-Näherung kann aber noch weiter verbessert werden, indem zusätzlich zur lokalen Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ihr Gradient $\nabla \rho(\mathbf{r})$ berücksichtigt wird. Es werden nun nicht-lokale Korrekturterme für das Austausch- und Korrelationsfunktional aus der lokalen Dichte-Näherung eingeführt.

Der Ausdruck $E_{\text{xc}}[\rho]$ wird normalerweise in ein Austausch- ($E_{\text{x}}[\rho]$) und ein Korrelationsfunktional ($E_{\text{c}}[\rho]$) aufgeteilt. In der lokalen Dichte-Näherung wird häufig als Austauschfunktional die $X\alpha$ -Näherung [76] verwendet. Zur Berücksichtigung der Korrelation findet oft das Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [77] Anwendung.

Das Austauschfunktional von Becke (B) stellt eine wichtige nicht-lokale Gradientenkorrektur für die Austauschwechselwirkung dar [78, 79], wohingegen häufig verwendete gradientenkorigierte Korrelationsfunktionale von Perdew (P86) [80, 85], Perdew und Wang (PW91) [81, 82, 85] sowie von Lee, Yang und Parr (LYP) [83, 85] stammen.

Außerdem gibt es Austauschfunktionale, die zusätzlich den Austauschterm der HF-Theorie berücksichtigen. Sie werden Hybridfunktionale genannt und werden als Linearkombination von lokalen, gradientenkorigierten und HF-Austauschtermen geschrieben. Eines der bekanntesten Hybridfunktionale ist das 3-Parameter-Funktional von Becke (B3) [84]. Diese Austausch- und Korrelationsfunktionale lassen sich nahezu beliebig kombinieren. Durch zusammenfügen der Abkürzungen der jeweiligen Funktionale erhält man die Bezeichnung der jeweiligen Kombination, z.B. B3PW91 oder BLYP [85].

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse von unterschiedlichen quantenchemischen Methoden für verschiedene Moleküle dargestellt. Die Rechnungen erstrecken sich von HF-Rechnungen (RHF) über Störungsrechnung (MP2) bis hin zu DFT-Rechnungen mit Hybridfunctionalen (B3LYP, B3PW91). Als kleinster Basissatz wurde 6-31G*, als größter 6-311G** verwendet.

3.2 ALLGEMEINES ZU DEN RECHNUNGEN

Erste Geometrieoptimierungen erfolgten mit dem Programm SPARTAN (vgl. Kapitel 9.1) unter Verwendung der RHF/6-31G**-Methode. Die daraus erhaltenen geometrischen Parameter dienten als Startwerte für weitere Rechnungen mit GAUSSIAN (vgl. Kapitel 9.1). Die quantenchemischen Rechnungen für die Reihe der Cyclopropylsilane MCPSA, DCPSA, TCPSA und ACPS wurden an der Universität Ulm durchgeführt. Bedingt durch den Wechsel an die Universität Tübingen, wurde für die Silylamine DCPSA, ATMSA und MADSA teilweise mit anderen Basissätzen gerechnet. So wird zum Beispiel der Basissatz 6-31++G** ausschließlich für die Allyl-silyl-amine verwendet, da in diesen Molekülen eine C-C-Doppelbindung durch die Allylgruppe gegeben ist.

Die Nomenklatur der verschiedenen Molekülkonformere ergibt sich aus den Drehwinkeln der einzelnen Torsionsachsen der Moleküle. Verwendet werden die Bezeichnungen, die von Klyne und Prelog vorgeschlagen wurden [86]:

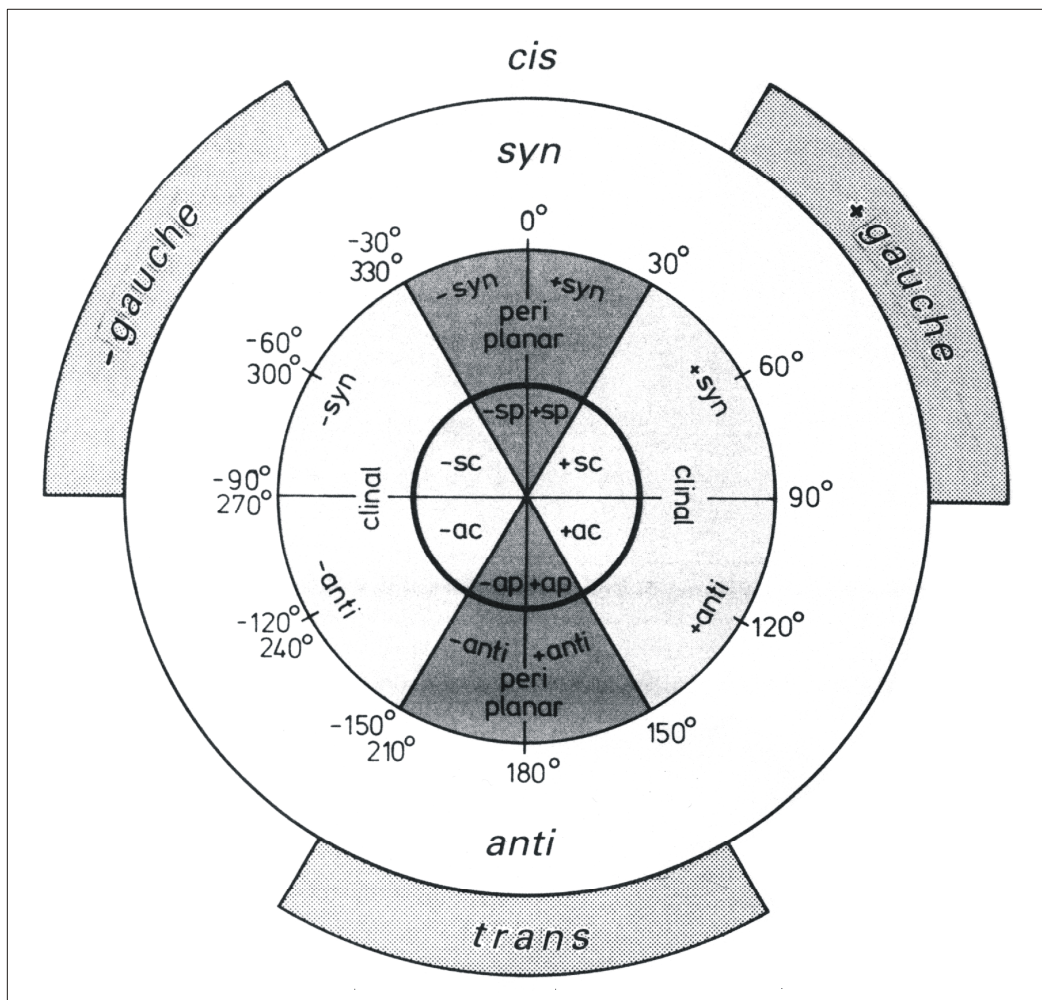


Abbildung 3.2.1: Definition der Bezeichnungen der Torsionswinkel

Die Abbildung zeigt die Korrelation zwischen den verwendeten Begriffen aus der Spektroskopie (*cis*, *trans*, \pm *gauche*) mit den Winkelbereichen definiert von Klyne und Prelog (*syn* (*s*), \pm *syn*periplanar (*sp*), \pm *syn*clinal (*sc*), \pm *clinal* (*c*), \pm *anticlinal* (*ac*), \pm *antiperiplanar* (*ap*), *anti* (*a*)).

Der systematische Aufbau der Konformationsnamen soll am Beispiel des MCPSA anschließend demonstriert werden.

3.3 RECHNUNGEN AN MCPSA

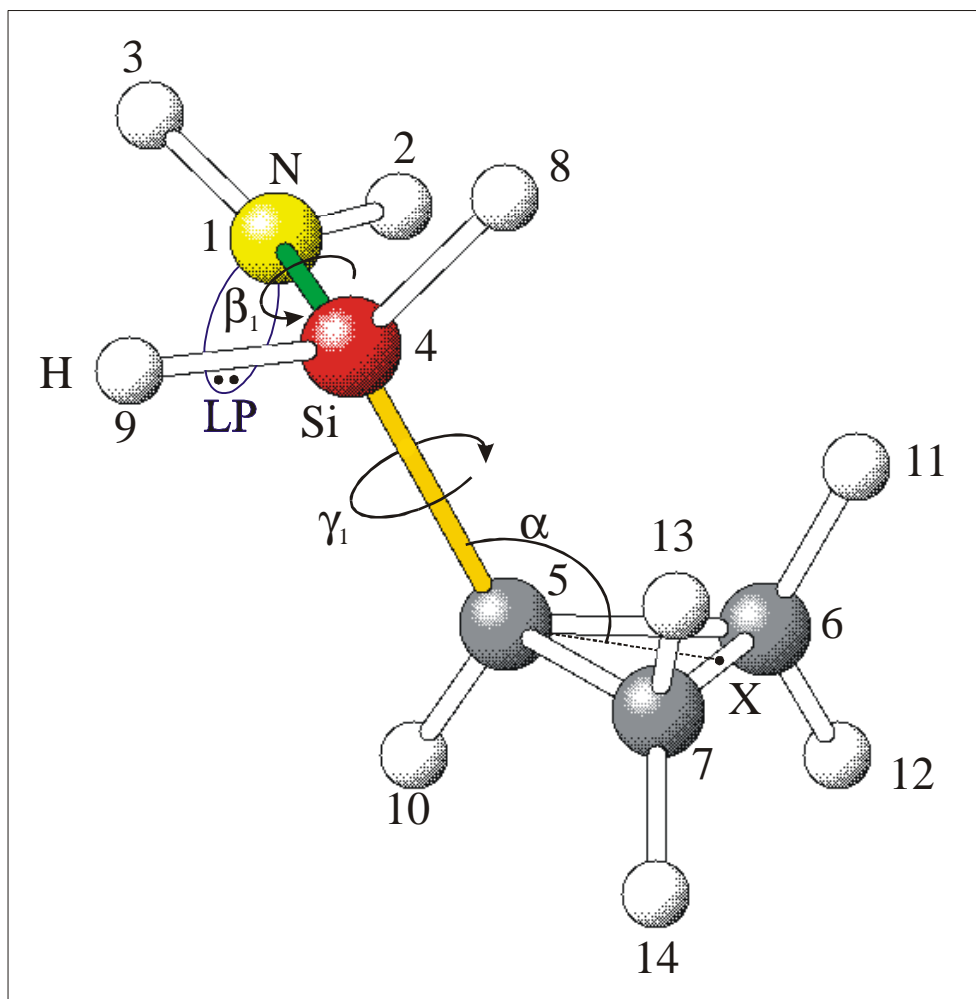


Abbildung 3.3.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für MCPSA

In der homologen Reihe der Silylamine MCPSA, DCPSA, TCPSA, sowie bei Azacyclopropyl-cyclopropylsilan (ACPS) wird der Winkel zwischen der Si-C-Bindung und der Cyclopropylringebene mit α bezeichnet. Torsionswinkel β um die Si-N-Achse entspricht dem Dieder Lp-N-Si-C (Lp: lone pair = freies Elektronenpaar), Torsionswinkel γ um die Si-C-Achse dem Dieder N-Si-C-X. Der Name der jeweiligen Molekülkonformation ergibt sich durch Angabe der Torsionswinkel β und γ , so z.B. für MCPSA $(\beta)(\gamma)$. Für DCPSA erhält man durch die vier Rotationsachsen $(\beta_1)(\gamma_1)_{-}(\beta_2)(\gamma_2)$ und für TCPSA analog $(\beta_1)(\gamma_1)_{-}(\beta_2)(\gamma_2)_{-}(\beta_3)(\gamma_3)$.

Zu Beginn wurden mit dem RHF/6-31G**-Ansatz 20 mögliche Konformationen, die sich aus Kombination aller Stellungen aus s, \pm sc, \pm ac und a ergeben, berechnet. Nicht berücksichtigt wurden dabei diejenigen Konformere, die aus Symmetriegründen energetisch gleich sind, wie z.B. (sc)(ac) und (-sc)(-ac) oder (a)(-ac) und (a)(ac). Anschließend wurden weitere 54 Konformationen mit den zusätzlichen Zwischenstellungen \pm sp, c, \pm ap mit dem gleichen Verfahren berechnet. Dadurch konnten die Energien aller Konformationen, die durch Drehung um jeweils 30° der einzelnen Rotationsachsen entstehen, erhalten werden. Die Energiewerte wurden quadratisch interpoliert, und bei graphischer Auftragung gegen beide Rotationsachsen erhält man die 3-dimensionale Restriktion der vorher erwähnten Born-Oppenheimer-Energiehyperfläche von MCPSA.

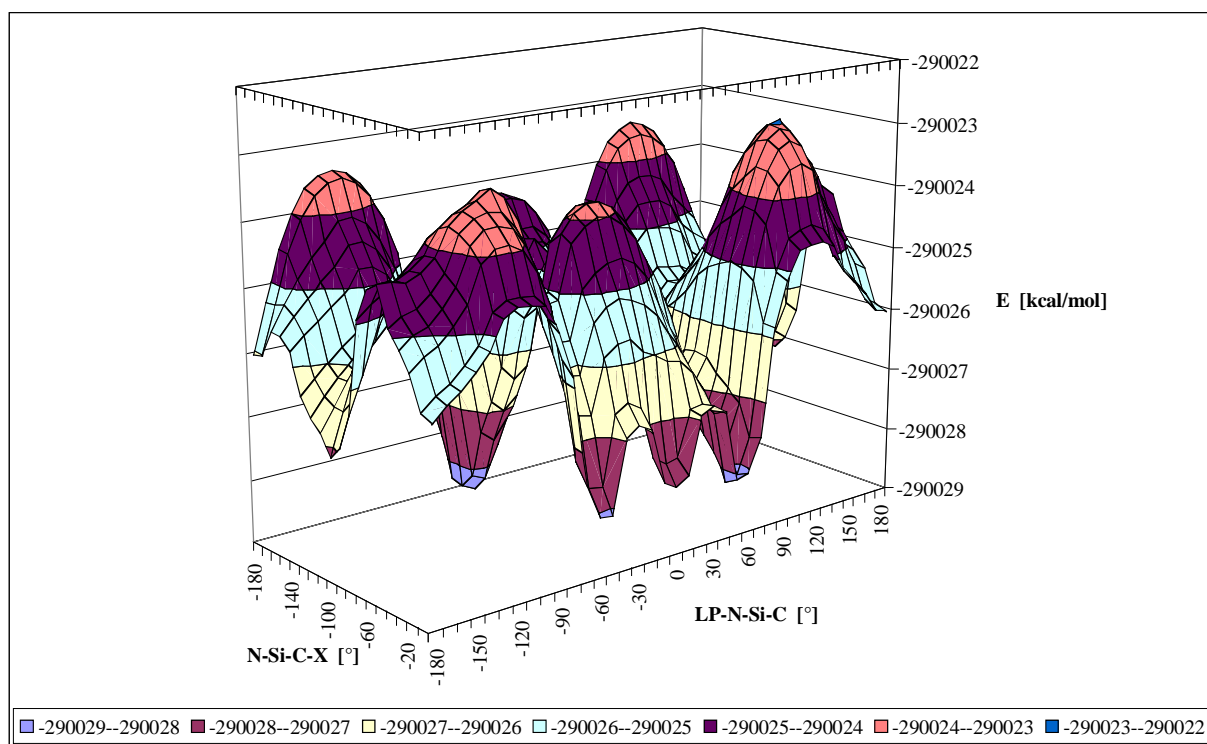


Abbildung 3.3.2: 3-dim. Darstellung der Energiehyperfläche von MCPSA

oder in 2-dimensionaler Darstellung mit Höhenlinien:

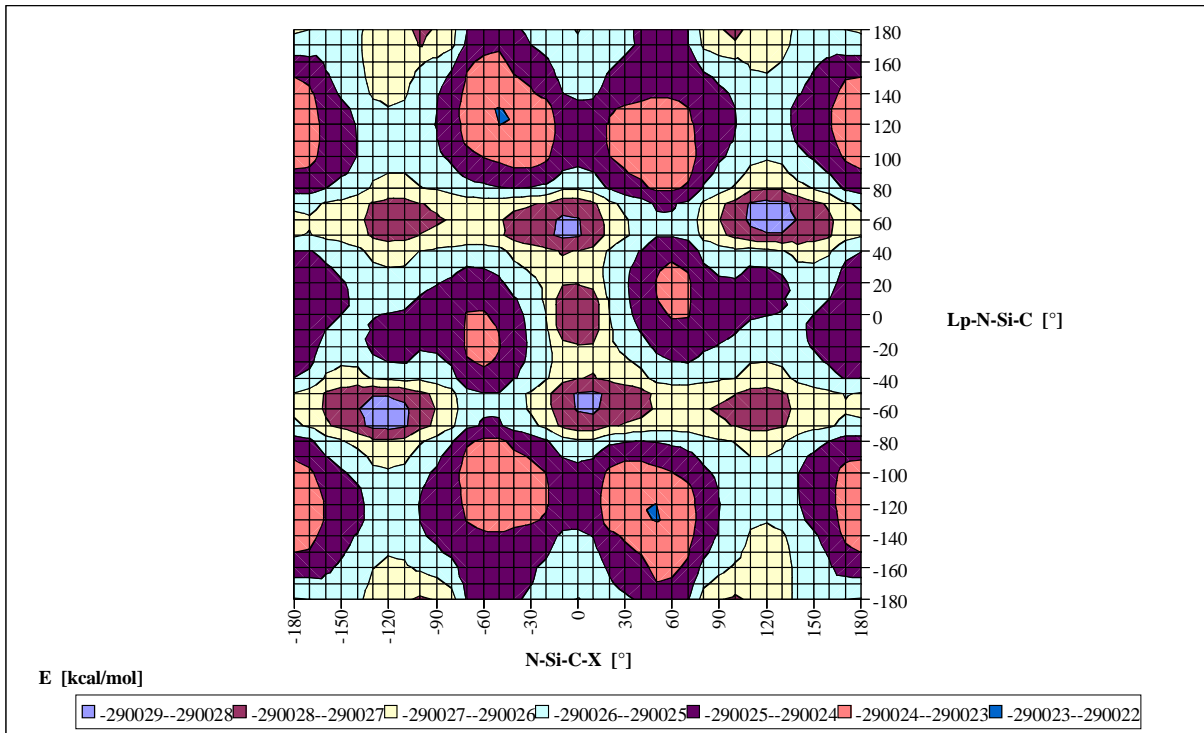


Abbildung 3.3.3: Höhenliniendarstellung der Energiehyperfläche von MCPSA

Aus beiden Abbildungen lassen sich die vier stabilsten Strukturformen (RHF/6-31G**) herauslesen. Sie zeigen lokale Minima für (-sc)(s), (-sc)(ac) und (s)(s), sowie ein globales Minimum für (-sc)(-ac).

Von den 74 errechneten Konformeren wurden die 10 stabilsten für weitere Rechnungen mit der B3PW91/6-31G*-Methode verwendet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten Strukturparameter für die drei stabilsten Konformere aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 3.3.1: Theoretische geometrische Parameter von MCPSA (B3PW91/6-31G*)

MCPSA	(sc)(ac)	(ap)(ac)	(sc)(sp)
Abstände [Å]			
r(N-Si)	1.737	1.737	1.740
r(Si-C)	1.861	1.869	1.864
r(C5-C6)	1.519	1.518	1.517
r(C6-C7)	1.494	1.495	1.495
r(N-H) _{av}	1.012	1.012	1.012
r(Si-H) _{av}	1.498	1.493	1.496
r(C-H) _{av}	1.088	1.088	1.088
Winkel [°]			
∠(Si-N-H) _{av}	118.9	119.1	118.9
∠(H-N-H)	110.4	110.4	110.2
∠(N-Si-C)	110.3	118.2	109.8
∠(Si-C5-C6)	120.2	120.0	120.7
∠(C6-C5-C7)	58.9	59.0	59.1
∠(Si-N + (H-N-H) _{pl}) ^{a)}	148.0	148.4	147.6
α	125.4	125.1	125.9
Torsionen [°]			
β	51.3	169.6	30.7
γ	124.6	120.5	8.8
E [Hartree]	-463.8614475	-463.8610443	-463.8608005
ΔE [kcal/mol]	0.000	0.253	0.406

^{a)} Winkel der Si-N-Bindung auf die Ebene gegeben durch H-N-H.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von DCPSA, TCPSA und ACPS erfolgt in Kapitel 5 „Diskussion der Ergebnisse“.

3.4 RECHNUNGEN AN DCPSA

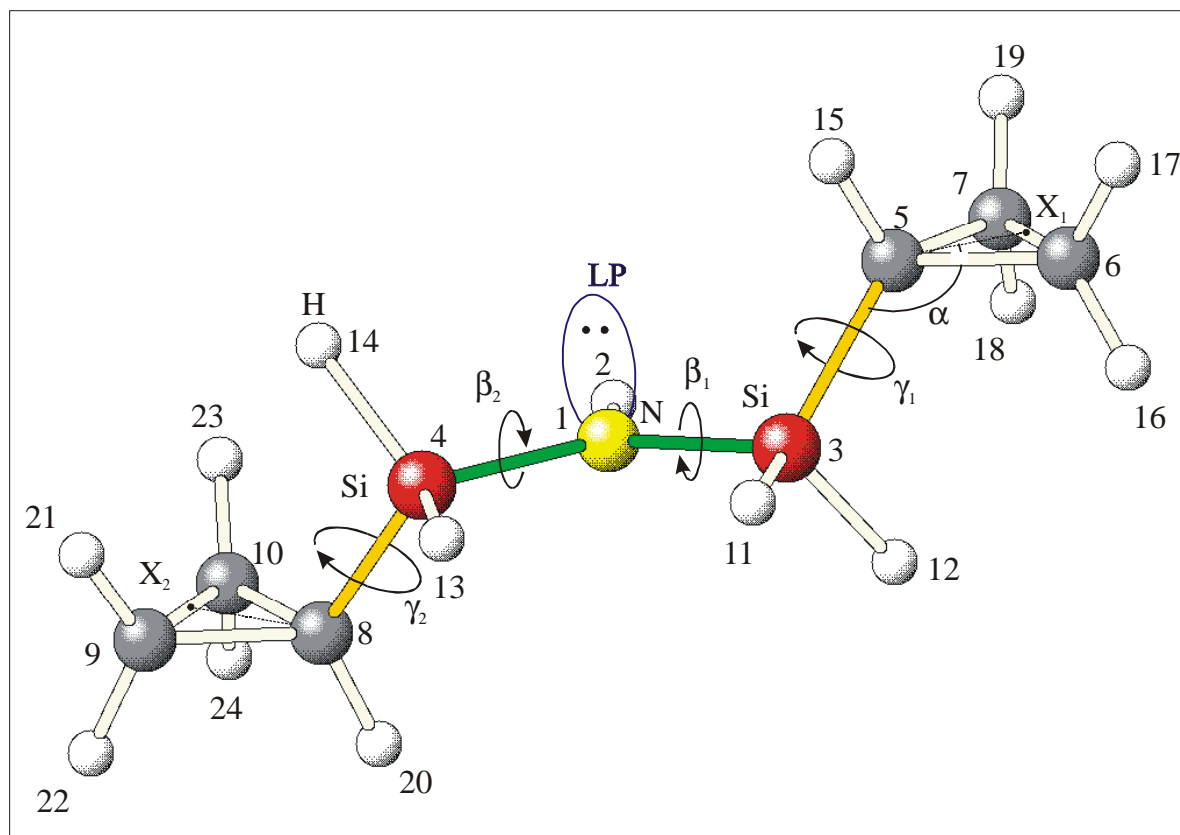


Abbildung 3.4.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für DCPSA

Anhand der für MCPSA gewonnenen Ergebnisse wurden 11 mögliche stabile Konformationen ermittelt und deren Geometrie mit dem RHF/6-31G**-Ansatz optimiert. Davon wurden die acht stabilsten Konformere, deren Energien um weniger als 1.0 kcal/mol von der stabilsten Form abgewichen sind, für weitere Rechnungen mit der B3PW91/6-31G*-Methode ausgewählt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten geometrischen Parameter für die drei stabilsten Strukturen von DCPSA aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 3.4.1: Theoretische geometrische Parameter von DCPSA (B3PW91/6-31G*)

DCPSA	(-sc)(-ac) ₁ (ac)(-ac)	(sc)(ac) ₁ (ac)(-ac)	(-sc)(-ac) ₁ (-ac)(ac)
Abstände [Å]			
$r(\text{N-Si})_{\text{av}}$	1.742	1.743	1.743
$r(\text{Si-C})_{\text{av}}$	1.864	1.863	1.863
$r(\text{C5-C6})_{\text{av}}$	1.518	1.518	1.519
$r(\text{C6-C7})_{\text{av}}$	1.494	1.495	1.494

r(N-H)	1.017	1.015	1.015
r(Si-H) _{av}	1.494	1.494	1.494
r(C-H) _{av}	1.088	1.088	1.088
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si)	130.3	128.8	128.5
∠(Si-N-H) _{av}	114.9	115.5	115.6
∠(N-Si-C) _{av}	113.2	114.0	114.1
∠(Si-C5-C6) _{av}	120.0	120.0	120.0
∠(C6-C5-C7) _{av}	59.0	59.0	58.9
∠(Si-N + (Si-N-H) _{pl}) ^{a)}	~0.0	4.1	-4.8 ^{b)}
α _{av}	125.0	125.1	125.1
Torsionen [°]			
β ₁	-33.7	19.0	-46.1
β ₂	145.9	135.1	-161.5
γ ₁	-122.4	123.9	-124.1
γ ₂	-122.2	-122.0	121.4
E [Hartree]	-871.1986783	-871.1985078	-871.1984998
ΔE [kcal/mol]	0.000	0.107	0.112

^{a)} Winkel der Si-N-Bindung auf die Ebene gegeben durch Si-N-H.

^{b)} <0 bedeutet Inversion der Liganden um N durch die Ebene zu dem Lp hin.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von MCPSA, TCPSA und ACPS erfolgt in Kapitel 5 „Diskussion der Ergebnisse“.

DCPSA konnte aufgrund der physikalischen Eigenschaften für die Elektronenbeugung in der Gasphase verwendet werden (vgl. Kapitel 2.4, „Synthese von DCPSA“). Daher wurden für alle acht Konformere weitere Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen mit der B3PW91/6-311G**-Näherung durchgeführt.

Mit der Methode der Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) (vgl. nächstes Kapitel) sind jedoch nicht alle acht Konformere aus der Auswertung der Beugungsaufnahmen zu ermitteln. Durch Vergleich der verschiedenen Energiewerte ΔE - jeweils zur stabilsten Konformation, dargestellt in nachfolgender Tabelle - wurden die ersten drei energetisch niedrigsten Strukturformen für weitere Betrachtungen ausgewählt. Die Entscheidungsgründe lagen hauptsächlich darin, dass alle Methoden diese Konformere als energetisch günstigste Formen

vorausgesagt haben, sowie der relativ große Sprung in ΔE auf ca. 0.8 kcal/mol für die nächsten stabileren Strukturen von DCPSA (B3PW91/6-311G**).

Tabelle 3.4.2: ΔE -Werte zur jeweils stabilsten Konformation von DCPSA aus verschiedenen Rechenmethoden in kcal/mol

Startkonformation	RHF/6-31G**	B3PW91/6-31G*	B3PW91/6-311G**
(-sc)(-ac)_(a)(-ac)	0.0138	0.0000	0.0000
(sc)(ac)_(a)(-ac)	0.0000	0.1066	0.1042
(-sc)(-ac)_(a)(ac)	0.0006	0.1125	0.1104
(sc)(ac)_(sc)(ac)	0.1512	0.2531	0.9521
(-sc)(s)_(a)(ac)	0.4474	0.6643	0.7085
(-sc)(s)_(-sc)(-ac)	0.4348	0.7480	0.7843
(sc)(ac)_(sc)(s)	0.4348	0.7494	0.7840
(sc)(ac)_(a)(ac)	0.7592	0.9347	0.9521

Für diese drei Konformationen wurden anschließend zur Vervollständigung der quantenchemischen Rechnungen, Geometrieoptimierungen mit MP2/6-31G**, B3PW91/6-31G** und B3LYP/6-31G** durchgeführt. Bei genauerer Betrachtung der zweiten und dritten Konformation (fast identische ΔE -Werte, nahezu gleiche R-Werte (vgl. nächstes Kapitel)) stellte sich heraus, dass diese die gleiche Molekülstruktur aufweisen. Durch die planare Koordination am Stickstoff war das Lp nicht mehr klar „nach oben oder nach unten“-stehend zu den Liganden zuzuordnen. Da darauf aber die Nomenklatur der Molekülkonformationen beruht, ergibt sich die zweite Konformation aus der dritten, indem das Lp auf die andere Seite der Ebene gedacht wird. Somit reduzierte sich die Anzahl der effektiv zu betrachteten Konformere des DCPSA auf die Formen 1 und 3 (3 wurde aufgrund der Analogie im Konformerennamen 2 vorgezogen).

Die folgenden Tabellen zeigen eine Zusammenfassung der wichtigsten geometrische Parameter aus allen errechneten Methoden für die beiden Konformere (-sc)(-ac)_(a)(ac) und (-sc)(-ac)_(ac)(-ac). Eine Erklärung für die Verwendung der noch nicht erwähnten Methoden RHF/6-31G*, RHF/6-311G** und MP2/6-31G* folgt anschließend.

Tabelle 3.4.3: Berechnete geometrische Parameter für die (-sc)(-ac)₁(-ac)(ac)-Konformation von DCPSA sowie absolute Energien

DCPSA- (-sc)(-ac) ₁ (-ac)(ac)	RHF/6-31G**	RHF/6-311G**	MP2/6-31G**
Abstände [Å]			
r(N-Si) _{av}	1.734	1.730	1.744
r(Si-C) _{av}	1.866	1.863	1.858
r(C5-C6) _{av}	1.512	1.514	1.518
Δ r(C-C)	0.024	0.024	0.025
r(N-H)	1.000	1.000	1.012
r(Si-H) _{av}	1.481	1.482	1.481
r(C-H) _{av}	1.077	1.077	1.082
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si)	130.3	130.9	127.5
Σ∠(N)	359.9	360.0	359.6
∠(C-Si-N) _{av}	112.9	112.7	112.9
Δ ∠(C-Si-N)	2.5	2.3	2.6
∠(Si-C5-X) ca.	125.1	125.1	124.4
∠(Si3-C5-H15)	115.5	115.5	117.1
∠(H-Si-H) _{av}	108.6	108.6	109.0
∠(H-C-H) _{av}	113.9	114.0	114.3
Torsionen [°]			
D(Lp-N-Si3-C5) β ₁	-45.4	-46.5	-48.5
D(Lp-N-Si4-C8) β ₂	-133.9	-131.9	-131.8
D(N-Si3-C5-X ₁) γ ₁	-121.9	-121.4	-121.0
D(N-Si4-C8-X ₂) γ ₂	122.7	122.7	118.8
E [Hartree]	-868.1905334	-868.3396933	-869.4412720

Tabelle 3.4.4: Berechnete geometrische Parameter für die (-sc)(-ac)₂(-ac)(ac)-Konformation von DCPSA sowie absolute Energien

DCPSA- (-sc)(-ac) ₂ (-ac)(ac)	B3LYP/6-31G**	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
r(N-Si) _{av}	1.745	1.742	1.740
r(Si-C) _{av}	1.866	1.864	1.861
r(C5-C6) _{av}	1.523	1.518	1.517
Δ r(C-C)	0.025	0.023	0.023
r(N-H)	1.014	1.013	1.012
r(Si-H) _{av}	1.491	1.494	1.493
r(C-H) _{av}	1.087	1.087	1.085
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si)	129.4	128.8	129.4
Σ∠(N)	359.8	359.8	359.9
∠(C-Si-N) _{av}	113.8	114.0	113.7
Δ ∠(C-Si-N)	3.0	3.3	2.8
∠(Si-C5-X) ca.	125.0	124.9	124.9
∠(Si3-C5-H15)	115.8	116.0	115.9
∠(H-Si-H) _{av}	108.9	108.8	109.0
∠(H-C-H) _{av}	113.9	114.0	114.2
Torsionen [°]			
D(Lp-N-Si3-C5) β ₁	-41.9	-42.9	-43.6
D(Lp-N-Si4-C8) β ₂	-147.3	-149.2	-148.6
D(N-Si3-C5-X ₁) γ ₁	-121.9	-122.2	-123.0
D(N-Si4-C8-X ₂) γ ₂	121.2	121.5	121.2
E [Hartree]	-871.4214366	-871.2204383	-871.3267159

Tabelle 3.4.5: Berechnete geometrische Parameter für die (-sc)(-ac)_{av}(-ac)-Konformation von DCPSA sowie absolute Energien

DCPSA- (-sc)(-ac) _{av} (-ac)	RHF/6-31G**	RHF/6-311G**	MP2/6-31G**
Abstände [Å]			
r(N-Si) _{av}	1.733	1.729	1.744
r(Si-C) _{av}	1.866	1.863	1.895
r(C5-C6) _{av}	1.512	1.514	1.518
Δ r(C-C)	0.025	0.023	0.024
r(N-H)	1.002	1.001	1.014
r(Si-H) _{av}	1.480	1.482	1.480
r(C-H) _{av}	1.077	1.077	1.082
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si)	131.3	131.8	130.2
Σ∠(N)	360.0	360.0	360.0
∠(C-Si-N) _{av}	111.5	111.4	112.9
Δ ∠(C-Si-N)	0.0	0.1	0.1
∠(Si-C5-X) ca.	125.1	125.1	124.4
∠(Si3-C5-H15)	115.5	115.5	117.1
∠(H-Si-H) _{av}	108.2	108.2	109.1
∠(H-C-H) _{av}	113.9	114.1	114.3
Torsionen [°]			
D(Lp-N-Si3-C5) β ₁	-44.7	-46.4	-33.5
D(Lp-N-Si4-C8) β ₂	135.1	133.6	145.3
D(N-Si3-C5-X ₁) γ ₁	-121.3	-120.9	-120.4
D(N-Si4-C8-X ₂) γ ₂	-121.3	-120.9	-120.4
E [Hartree]	-868.1905123	-868.3397541	-869.4418583

Tabelle 3.4.6: Berechnete geometrische Parameter für die (-sc)(-ac)_{av}(-ac)_{av}-Konformation von DCPSA sowie absolute Energien

DCPSA- (-sc)(-ac) _{av} (-ac) _{av}	B3LYP/6-31G**	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
r(N-Si) _{av}	1.744	1.741	1.739
r(Si-C) _{av}	1.868	1.864	1.861
r(C-C) _{av}	1.524	1.518	1.517
Δ r(C-C)	0.024	0.024	0.023
r(N-H)	1.016	1.015	1.014
r(Si-H) _{av}	1.491	1.493	1.493
r(C-H) _{av}	1.087	1.087	1.085
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si)	130.8	130.2	130.7
Σ∠(N)	360.0	360.0	359.9
∠(C-Si-N) _{av}	113.3	113.2	112.9
Δ ∠(C-Si-N)	0.1	0.0	0.2
∠(Si-C5-X) ca.	125.0	124.9	124.9
∠(Si3-C5-H15)	115.8	116.1	116.0
∠(H-Si-H) _{av}	108.9	108.8	108.8
∠(H-C-H) _{av}	113.9	114.0	114.2
Torsionen [°]			
D(Lp-N-Si3-C5) β ₁	-31.3	-33.9	-35.0
D(Lp-N-Si4-C8) β ₂	147.5	146.2	143.3
D(N-Si3-C5-X ₁) γ ₁	-121.6	-122.0	-121.8
D(N-Si4-C8-X ₂) γ ₂	-121.6	-122.0	-121.9
E [Hartree]	-871.4213586	-871.2202692	-871.3268918

Während der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen von DCPSA, ATMSA und MADSA, hat sich gezeigt, dass die stabilste berechnete Konformation nicht immer mit derjenigen des Experiments übereinstimmt. Da aus dem Experiment keine ΔE-Werte sondern ΔG⁰-Werte erhalten werden, wurden die entsprechenden ΔG⁰-Werte aus den bis dahin durchgeführten Rechnungen zu Schwingungsfrequenzen ermittelt. Weiterhin wurden

Frequenzen für DCPSA mit den Methoden RHF/6-31G*, RHF/6-311G** und MP2/6-31G* berechnet. Alle theoretischen Ergebnisse zeigen, dass den Hauptanteil aller Korrekturen, um von den Energie-Werten E der Moleküle zu deren freien Enthalpie G^0 zu gelangen, die Entropie liefert. Dabei tragen wiederum die Torsionsschwingungen am meisten bei. In der nachfolgenden Tabelle sind die theoretisch vorausgesagten Frequenzen für die Torsionen wiedergegeben:

Tabelle 3.4.7: Torsionsfrequenzen von DCPSA (Wellenzahlen in cm^{-1})

DCPSA- (-sc)(-ac)_(-ac)(-ac)	β_1 gek. β_2 ^{a)}	β_2 gek. β_1 ^{a)}	γ_1 in-phase γ_2 ^{b)}	γ_1 out-of-phase γ_2 ^{b)}
B3PW91/6-311G**	21.2	25.9	45.1	68.3
B3PW91/6-31G*	14.2	23.6	44.5	68.8
RHF/6-311G**	25.4	31.5	46.5	68.5
RHF/6-31G*	15.2	21.3	43.2	72.8
MP2/6-31G*	5.9	15.5	45.5	68.5
DCPSA- (-sc)(-ac)_(-ac)(ac)				
B3PW91/6-311G**	17.9	31.1	45.6	66.5
B3PW91/6-31G*	18.1	31.2	47.0	68.3
RHF/6-311G**	17.4	24.3	43.0	74.7
RHF/6-31G*	24.9	30.5	45.7	67.5
MP2/6-31G*	25.9	34.7	44.7	68.0

^{a)} gek.: gekoppelt

^{b)} Erläuterung zu in-phase und out-of-phase vgl. Kapitel 7 „Spektrn“

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, ändern sich die niedrigen Torsionsfrequenzen je nach Rechenmethode zum Teil beträchtlich.

Da die theoretischen ΔE -Werte für die zu untersuchenden Konformere von DCPSA, ATMSA und MADSA weniger als 0.5 kcal/mol betragen, kann es, bedingt durch die Korrektur um den Entropieterm, bei den ΔG^0 -Werten zu einer Umkehrung der Stabilität kommen. Aus dieser Feststellung heraus wurde nun durch Frequenzrechnungen für die beiden Konformere des DCPSA untersucht, ob sich ein Trend zwischen den ΔE - und den ΔG^0 -Werten feststellen läßt. Die nachfolgende Tabelle spiegelt das Ergebnis wieder:

Tabelle 3.4.8: ΔE - und ΔG^0 -Werte [kcal/mol] zwischen den beiden stabilsten Konformationen von DCP₂S₂A aus verschiedenen Rechenmethoden

Methode	Energie [kcal/mol]	„(-sc)(-ac)_(-ac)(ac) - (-sc)(-ac)_(-ac)(-ac)“ ^{a)}
B3PW91/6-311G**	ΔE	0.1104
	ΔG^0	0.1060
	$\Delta G^0 - \Delta E$	-0.0044
B3PW91/6-31G*	ΔE	0.1057
	ΔG^0	0.4412
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.3355
RHF/6-311G**	ΔE	0.0381
	ΔG^0	0.4732
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.4351
RHF/6-31G*	ΔE	-0.0044
	ΔG^0	0.5253
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.5297
MP2/6-31G*	ΔE	-0.3698
	ΔG^0	0.9300
	$\Delta G^0 - \Delta E$	1.2998

^{a)} $\Delta > 0$ bedeutet, (-sc)(-ac)_(-ac)(ac) ist die stabilere Konformation.

Wie leicht zu ersehen ist, lässt sich keinerlei Trend zwischen ΔE und ΔG^0 feststellen. Eine detailliertere Betrachtung der quantenchemischen Rechenmethoden erfolgt in Kapitel 5 „Diskussion der Ergebnisse“.

Abschließend wurden für die beiden obigen Konformere noch eine NBO-Analyse (natural bond orbital analysis) durchgeführt.

3.5 RECHNUNGEN AN TCPSA

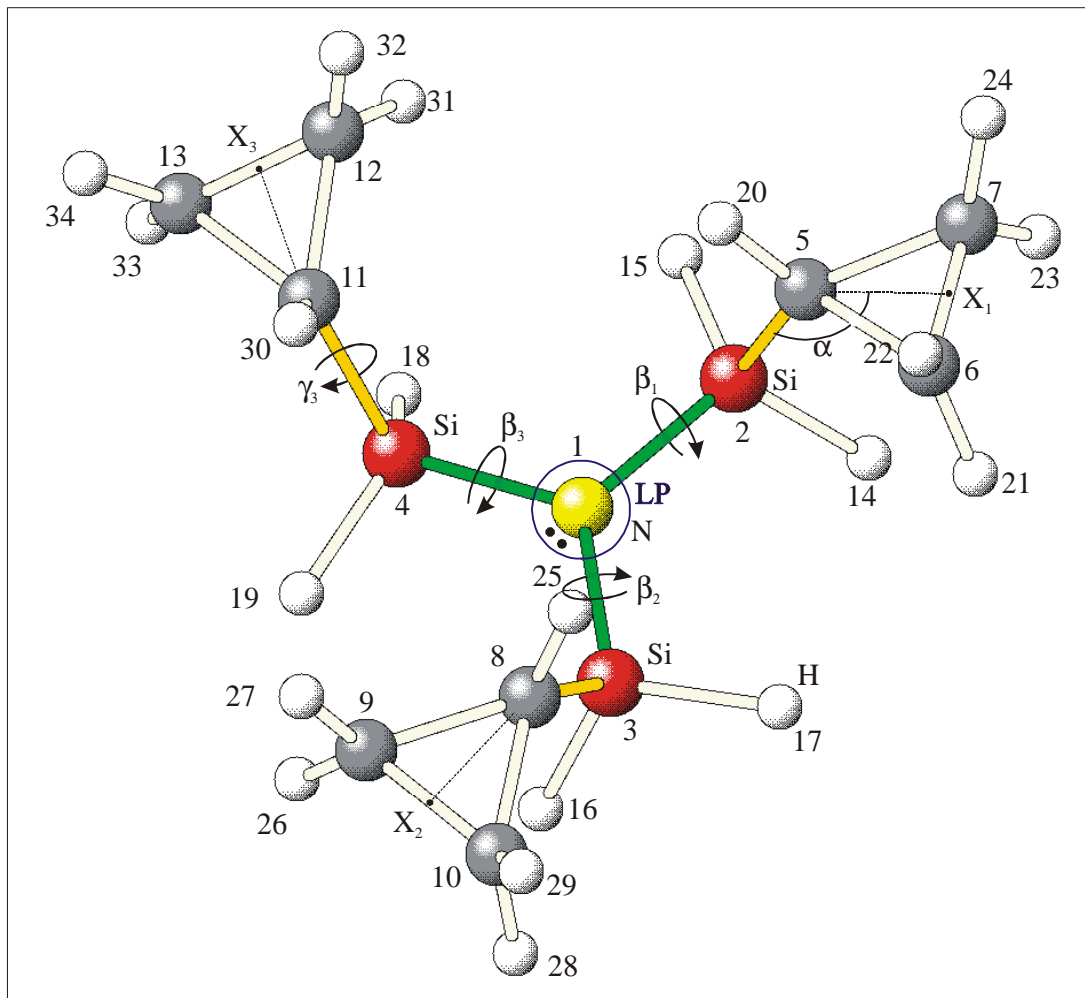


Abbildung 3.5.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für TCPSA

Anhand der gewonnenen Ergebnisse für MCPSA bzw. DCPSA wurden 12 mögliche stabile Konformationen ermittelt und deren Geometrien mit dem RHF/6-31G**-Ansatz optimiert. Davon wurden die neun stabilsten Strukturformen, deren Energien um weniger als 1.3 kcal/mol von der energetisch günstigsten Form abgewichen sind, für weitere Rechnungen mit der B3PW91/6-31G*-Methode ausgewählt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten geometrischen Parameter für die drei stabilsten Konformere aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 3.5.1: Theoretische geometrische Parameter von TCPSA (B3PW91/6-31G*)

TCPSA	(sp)(ac)_(sp)(ac)_(sp)(ac)	(sp)(ac)_(ap)(-ac)_(sc)(ac)	(sc)(ac)_(sp)(ac)_(ac)(ac)
Abstände [Å]			
r(N-Si) _{av}	1.754	1.754	1.753
r(Si-C) _{av}	1.864	1.863	1.863
r(C5-C6) _{av}	1.522	1.517	1.519
r(C6-C7) _{av}	1.495	1.495	1.495
r(Si-H) _{av}	1.493	1.493	1.493
r(C-H) _{av}	1.088	1.088	1.088
Winkel [°]			
∠(Si-N-Si) _{av}	120.0	120.0	120.0
∠(N-Si-C) _{av}	114.7	114.6	114.6
∠(Si-C5-C6) _{av}	120.1	120.2	120.1
∠(C6-C5-C7) _{av}	59.0	59.0	59.0
∠(Si-N + (Si-N-Si) _{pl}) ^{a)}	3.3	-1.1 ^{b)}	0.6
α _{av}	125.2	125.3	125.3
Torsionen [°]			
β ₁	19.1	10.7	49.5
β ₂	19.5	159.0	23.0
β ₃	18.0	34.0	133.3
γ ₁	124.3	123.6	124.0
γ ₂	123.9	-125.3	125.1
γ ₃	123.4	123.8	119.9
E [Hartree]	-1,278.5342071	-1,278.5341417	-1,278.5338134
ΔE [kcal/mol]	0.000	0.041	0.247

^{a)} Winkel der Si-N-Bindung auf die Ebene gegeben durch Si-N-Si.

^{b)} <0 bedeutet, Inversion der Liganden um N durch die Ebene zu dem Lp hin.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von MCPSA, DCPSA und ACPS erfolgt in Kapitel 5 „Diskussion der Ergebnisse“.

3.6 RECHNUNGEN AN AZACYCLOPROPYL-CYCLOPROPYLSILAN

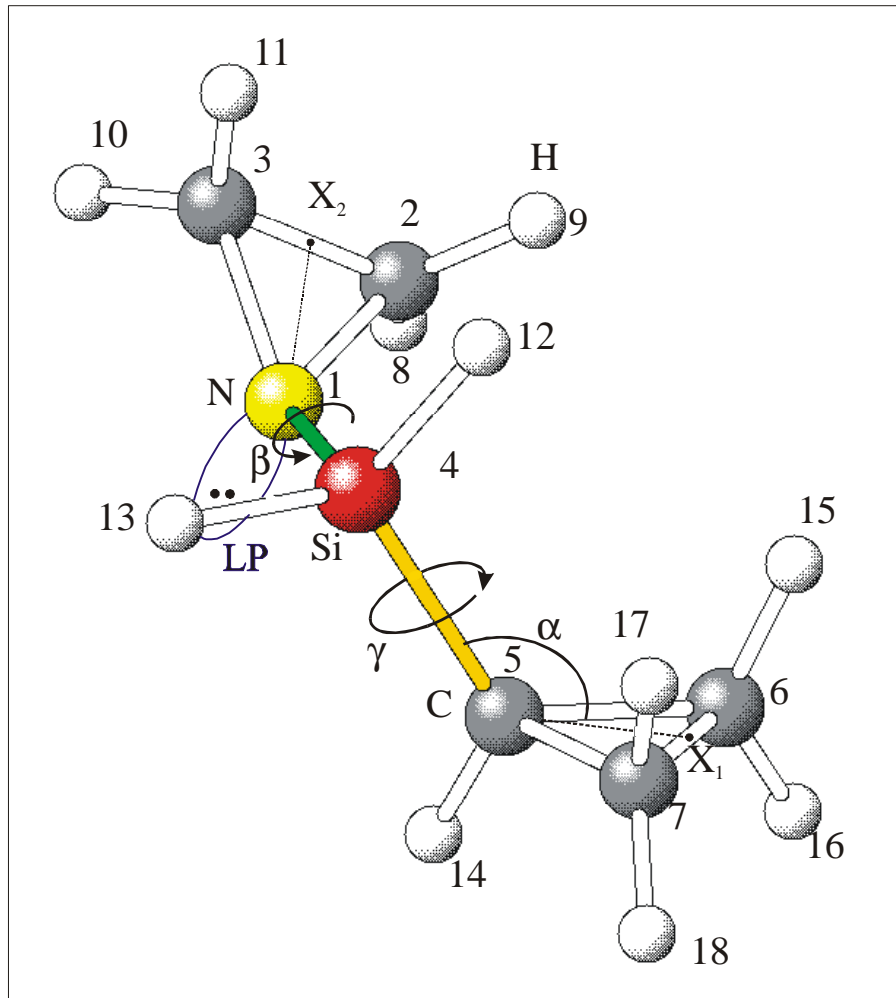


Abbildung 3.6.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für ACPS

Zu Beginn wurden mit dem RHF/6-31G**⁻-Verfahren die Strukturen für 20 mögliche Konformationen, die sich aus Kombination aller Stellungen aus s , $\pm sc$, $\pm ac$ und a (analog MCPSA) ergeben, berechnet. Davon wurden die neun stabilsten Konformere, deren Energie um weniger als 2.7 kcal/mol von der energetisch günstigsten Form abgewichen sind, für weitere Rechnungen mit der B3PW91/6-31G*⁻-Methode ausgewählt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die wichtigsten geometrischen Parameter für die drei stabilsten Strukturformen aus den DFT-Rechnungen.

Tabelle 3.6.1: Theoretische geometrische Parameter von ACPS (B3PW91/6-31G*)

ACPS	(sc)(ac)	(sc)(sp)	(sc)(-ac)
Abstände [Å]			
r(N-Si)	1.742	1.746	1.746
r(Si-C)	1.859	1.861	1.859
r(N-C) _{av}	1.452	1.454	1.454
r(C2-C3)	1.486	1.484	1.484
r(C5-C6) _{av}	1.518	1.517	1.518
r(C6-C7)	1.494	1.496	1.495
r(Si-H) _{av}	1.498	1.497	1.497
r(C-H) _{av}	1.089	1.089	1.090
Winkel [°]			
∠(Si-N-C) _{av}	125.7	124.6	124.0
∠(N-Si-C)	110.9	108.9	111.5
∠(Si-C5-C6) _{av}	120.1	121.1	119.9
∠(C6-C5-C7)	58.9	59.1	59.0
∠(Si-N + (C-N-C) _{pl}) ^{a)}	132.8	131.4	130.6
α	125.2	126.4	125.0
Torsionen [°]			
β	57.1	44.7	57.5
γ	122.9	6.1	-116.5
E [Hartree]	-636.8204481	-636.8199159	-636.8198665
ΔE [kcal/mol]	0.000	0.334	0.365

^{a)} Winkel der Si-N-Bindung auf die Ebene gegeben durch C-N-C.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von MCPSA, DCPSA und TCPSA erfolgt in Kapitel 5 „Diskussion der Ergebnisse“.

3.7 RECHNUNGEN AN ATMSA

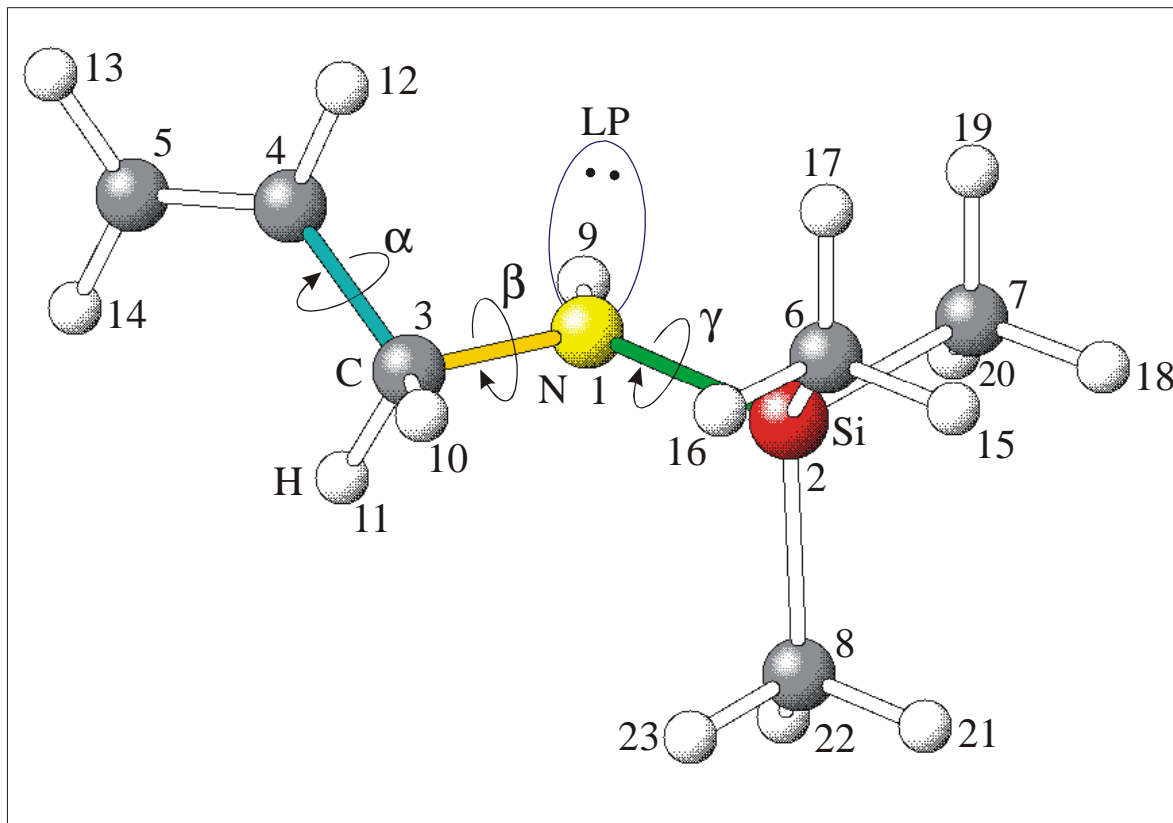


Abbildung 3.7.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für ATMSA

Mit Hilfe eines Modells und der bisherigen gewonnenen Ergebnissen wurden für ATMSA 14 mögliche stabile Konformationen ermittelt und deren Geometrien mit dem RHF/6-31G**⁻-Ansatz optimiert. Es hat sich gezeigt, dass viele der 14 Strukturen instabil waren und in eine der anderen berechneten Konformere übergangen, wie z.B. (-ac)(a)(sc) → (ac)(sc)(sc). Daraus ergaben sich schließlich nur vier stabile Strukturformen, deren Energieunterschiede kleiner 1.2 kcal/mol sind. Die optimierten geometrischen Parameter aus den RHF-Rechnungen dienten als Startwerte für weitere Rechnungen mit der B3PW91/6-31G**⁻-Näherung. In einer zusätzlichen Rechnung mit dem B3PW91/6-31++G**⁻-Verfahren ging die Konformation (-ac)(-sc)(sc) in die Form (ac)(a)(sc) über, so dass die nachfolgende Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnung mit dem B3PW91/6-311G**⁻-Ansatz nur noch für die ersten drei stabilsten Konformere durchgeführt wurden. Zur Komplettierung der quantenchemischen Rechnungen wurden noch Optimierungen mit den Methoden B3LYP/6-31G**⁻ und MP2/6-31G**⁻ berechnet. Die energetischen Unterschiede zur jeweils stabilsten Struktur sind in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

Tabelle 3.7.1: ΔE - und ΔG^0 -Werte [kcal/mol] zwischen den beiden stabilsten Konformationen von ATMSA aus verschiedenen Rechenmethoden

ATMSA	(ac)(sp)(sc)	(sc)(sp)(sc)	(ac)(a)(sc)	(-ac)(-sc)(sc)
ΔE -Werte				
RHF/6-31G**	0.0000	0.4543	0.8691	1.1446
B3PW91/6-31G**	0.0000	0.0892	0.8892	1.2729
B3PW91/6-31++G**	0.0000	0.3520	1.1755	→ (ac)(a)(sc)
B3LYP/6-31G**	0.0000	0.1957	0.8050	---
MP2/6-31G**	0.0000	0.2345	0.0550	---
B3PW91/6-311G**	0.0000	0.0237	1.0392	---
ΔG^0 -Werte				
B3PW91/6-311G**	0.0000	0.8873	2.1530	---

Die ΔE -Werte aus den B3PW91/6-311G**^{av}-Rechnungen lassen vermuten, dass lediglich die ersten beiden Konformere durch die Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen zu ermitteln sind. Die Ergebnisse der Strukturanalyse (vgl. nächstes Kapitel) bestätigten diese Annahmen. Daher sind in den folgenden Tabellen nur die wichtigsten geometrischen Parameter der Konformationen (ac)(sp)(sc) und (sc)(sp)(sc) aufgelistet.

Tabelle 3.7.2: Berechnete geometrische Parameter für die (ac)(sp)(sc)-Konformation von ATMSA sowie absolute Energien

ATMSA- (ac)(sp)(sc)	RHF/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.735	1.749	1.749
r(Si-C8)	1.893	1.889	1.896
$\Delta r(\text{Si-C})^a$	0.006	0.008	0.007
r(N-C)	1.451	1.461	1.462
r(C-C)	1.505	1.499	1.506
r(C=C)	1.318	1.338	1.333
r(N-H)	0.998	1.012	1.013
r(C-H) _{av}	1.086	1.089	1.095

Winkel [°]			
$\angle(\text{N-Si-C8})$	112.6	113.5	113.4
$\Delta \angle(\text{N-Si-C6})^{\text{b)}}$	2.7	4.9	4.4
$\Delta \angle(\text{N-Si-C7})^{\text{b)}}$	6.3	7.3	7.3
$\angle(\text{N-C-C})$	111.6	110.7	115.1
$\angle(\text{Si-N-C})$	126.6	123.4	126.0
$\angle(\text{C=C-C})$	124.7	123.7	124.6
$\angle(\text{Si-C-H})_{\text{av}}$	111.4	111.2	111.3
$\angle(\text{H-C3-H})$	106.4	106.6	106.3
$\angle(\text{C=C-H})_{\text{av}}$	121.1	121.1	121.2
$\angle(\text{N-H} + (\text{C-N-Si})_{\text{pl}})^{\text{c)}}$	22.0	30.0	25.0
$\Sigma \angle(\text{N})^{\text{d)}}$	356.5	351.5	354.6
Dieder [°]			
$D(\text{C6-Si-N-C8})$	120.6	120.5	120.9
$D(\text{C7-Si-N-C8})$	-119.9	-120.3	-120.0
$D(\text{C5-C4-C3-N}) \alpha$	124.0	120.8	123.5
$D(\text{C4-C3-N-Lp}) \beta$	43.4	48.8	47.1
$D(\text{C6-Si-N-Lp}) \gamma$	40.4	44.9	45.0
E [Hartree]	-579.3615966	-580.4785966	-581.9702953

a) $\Delta = r(\text{Si-C8}) - r(\text{Si-C6,7})_{\text{av}}$.

b) $\Delta = \angle(\text{N-Si-C8}) - [\angle(\text{N-Si-C6}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C7})]$.

c) ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C3-N-Si.

d) Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C3-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C3})$.

Tabelle 3.7.3: Berechnete geometrische Parameter für die (ac)(sp)(sc)-Konformation von ATMSA sowie absolute Energien

ATMSA- (ac)(sp)(sc)	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-31++G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
$r(\text{Si-N})$	1.746	1.749	1.742
$r(\text{Si-C8})$	1.893	1.892	1.888
$\Delta r(\text{Si-C})^{\text{a)}}$	0.008	0.007	0.007
$r(\text{N-C})$	1.455	1.456	1.455
$r(\text{C-C})$	1.503	1.503	1.501
$r(\text{C=C})$	1.332	1.335	1.329

r(N-H)	1.012	1.013	1.010
r(C-H) _{av}	1.094	1.095	1.093
Winkel [°]			
∠(N-Si-C8)	113.4	113.0	113.2
Δ ∠(N-Si-C6) ^{b)}	4.4	4.2	4.0
Δ ∠(N-Si-C7) ^{b)}	7.4	7.0	7.1
∠(N-C-C)	111.6	111.7	111.6
∠(Si-N-C)	125.5	125.2	126.2
∠(C=C-C)	124.5	124.6	124.5
∠(Si-C-H) _{av}	111.3	111.2	111.2
∠(H-C3-H)	106.2	106.3	106.2
∠(C=C-H) _{av}	121.2	121.1	121.1
∠(N-H + (C-N-Si) _{pl}) ^{c)}	25.0	24.0	20.0
Σ∠(N) ^{d)}	354.2	354.7	356.0
Dieder [°]			
D(C6-Si-N-C8)	120.9	120.2	120.7
D(C7-Si-N-C8)	-120.9	-120.2	-120.0
D(C5-C4-C3-N) α	124.4	124.7	122.9
D(C4-C3-N-Lp) β	46.7	46.5	44.7
D(C6-Si-N-Lp) γ	44.3	43.9	44.0
E [Hartree]	-581.8123582	-581.8238216	-581.8976619

a) $\Delta = r(\text{Si-C8}) - r(\text{Si-C6,7})_{\text{av}}$.

b) $\Delta = \angle(\text{N-Si-C8}) - [\angle(\text{N-Si-C6}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C7})]$.

c) ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C3-N-Si.

d) Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C3-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C3})$.

Tabelle 3.7.4: Berechnete geometrische Parameter für die (sc)(sp)(sc)-Konformation von ATMSA sowie absolute Energien

ATMSA-(sc)(sp)(sc)	RHF/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.733	1.748	1.748
r(Si-C8)	1.892	1.889	1.896
Δ r(Si-C) ^{a)}	0.004	0.008	0.007
r(N-C)	1.443	1.453	1.453

r(C-C)	1.510	1.506	1.511
r(C=C)	1.317	1.337	1.332
r(N-H)	0.997	1.012	1.013
r(C-H) _{av}	1.086	1.089	1.095
Winkel [°]			
∠(N-Si-C8)	112.4	113.5	113.3
Δ ∠(N-Si-C6) ^{b)}	2.2	4.9	4.2
Δ ∠(N-Si-C7) ^{b)}	6.2	7.5	7.4
∠(N-C-C)	115.0	113.5	114.4
∠(Si-N-C)	127.1	123.8	126.3
∠(C=C-C)	126.3	124.7	125.7
∠(Si-C-H) _{av}	111.4	111.2	111.3
∠(H-C3-H)	105.1	105.5	104.8
∠(C=C-H) _{av}	120.7	120.6	120.7
∠(N-H + (C-N-Si) _{pl}) ^{c)}	14.0	28.0	22.0
Σ∠(N) ^{d)}	358.4	352.6	355.4
Dieder [°]			
D(C6-Si-N-C8)	120.6	120.6	120.9
D(C7-Si-N-C8)	-119.7	-120.1	-119.8
D(C5-C4-C3-N) α	-5.6	-7.7	-7.2
D(C4-C3-N-Lp) β	32.3	43.2	43.0
D(C6-Si-N-Lp) γ	39.7	45.6	45.7
E [Hartree]	-579.3608726	-580.4304148	-581,9699834

^{a)} Δ = r(Si-C8) – r(Si-C6,7)_{av}.

^{b)} Δ = ∠(N-Si-C8) – [∠(N-Si-C6) bzw. ∠(N-Si-C7)].

^{c)} ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C3-N-Si.

^{d)} Summe aller Winkel um N: ∠(C3-N-H9) + ∠(H9-N-Si) + ∠(Si-N-C3).

Tabelle 3.7.5: Berechnete geometrische Parameter für die (sc)(sp)(sc)-Konformation von ATMSA sowie absolute Energien

ATMSA- (sc)(sp)(sc)	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-31++G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.745	1.747	1.742
r(Si-C8)	1.893	1.892	1.888

$\Delta r(\text{Si-C})^{\text{a)}$	0.008	0.007	0.007
$r(\text{N-C})$	1.446	1.447	1.446
$r(\text{C-C})$	1.507	1.507	1.505
$r(\text{C=C})$	1.331	1.334	1.328
$r(\text{N-H})$	1.012	1.013	1.010
$r(\text{C-H})_{\text{av}}$	1.095	1.095	1.094
Winkel [°]			
$\angle(\text{N-Si-C8})$	113.2	112.9	113.0
$\Delta \angle(\text{N-Si-C6})^{\text{b)}$	4.0	3.9	3.7
$\Delta \angle(\text{N-Si-C7})^{\text{b)}$	7.3	7.0	6.9
$\angle(\text{N-C-C})$	114.6	114.8	114.8
$\angle(\text{Si-N-C})$	126.0	125.5	126.0
$\angle(\text{C=C-C})$	125.4	125.7	125.6
$\angle(\text{Si-C-H})_{\text{av}}$	111.3	111.2	111.3
$\angle(\text{H-C3-H})$	104.7	104.8	104.7
$\angle(\text{C=C-H})_{\text{av}}$	120.7	120.6	120.7
$\angle(\text{N-H} + (\text{C-N-Si})_{\text{pl}})^{\text{c)}$	23.0	23.0	20.0
$\Sigma \angle(\text{N})^{\text{d)}$	355.7	355.5	356.1
Dieder [°]			
$D(\text{C6-Si-N-C8})$	120.9	120.4	120.8
$D(\text{C7-Si-N-C8})$	-119.7	-120.0	-119.8
$D(\text{C5-C4-C3-N}) \alpha$	-7.1	-6.6	-5.9
$D(\text{C4-C3-N-Lp}) \beta$	40.6	39.1	38.6
$D(\text{C6-Si-N-Lp}) \gamma$	43.1	42.3	42.5
E [Hartree]	-581.8122161	-581.8232607	-581.8976242

^{a)} $\Delta = r(\text{Si-C8}) - r(\text{Si-C6,7})_{\text{av}}$.

^{b)} $\Delta = \angle(\text{N-Si-C8}) - [\angle(\text{N-Si-C6}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C7})]$.

^{c)} ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C3-N-Si.

^{d)} Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C3-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C3})$.

Abschließend wurden für die beiden obigen Konformere noch eine NBO-Analyse durchgeführt.

3.8 RECHNUNGEN AN MADSA

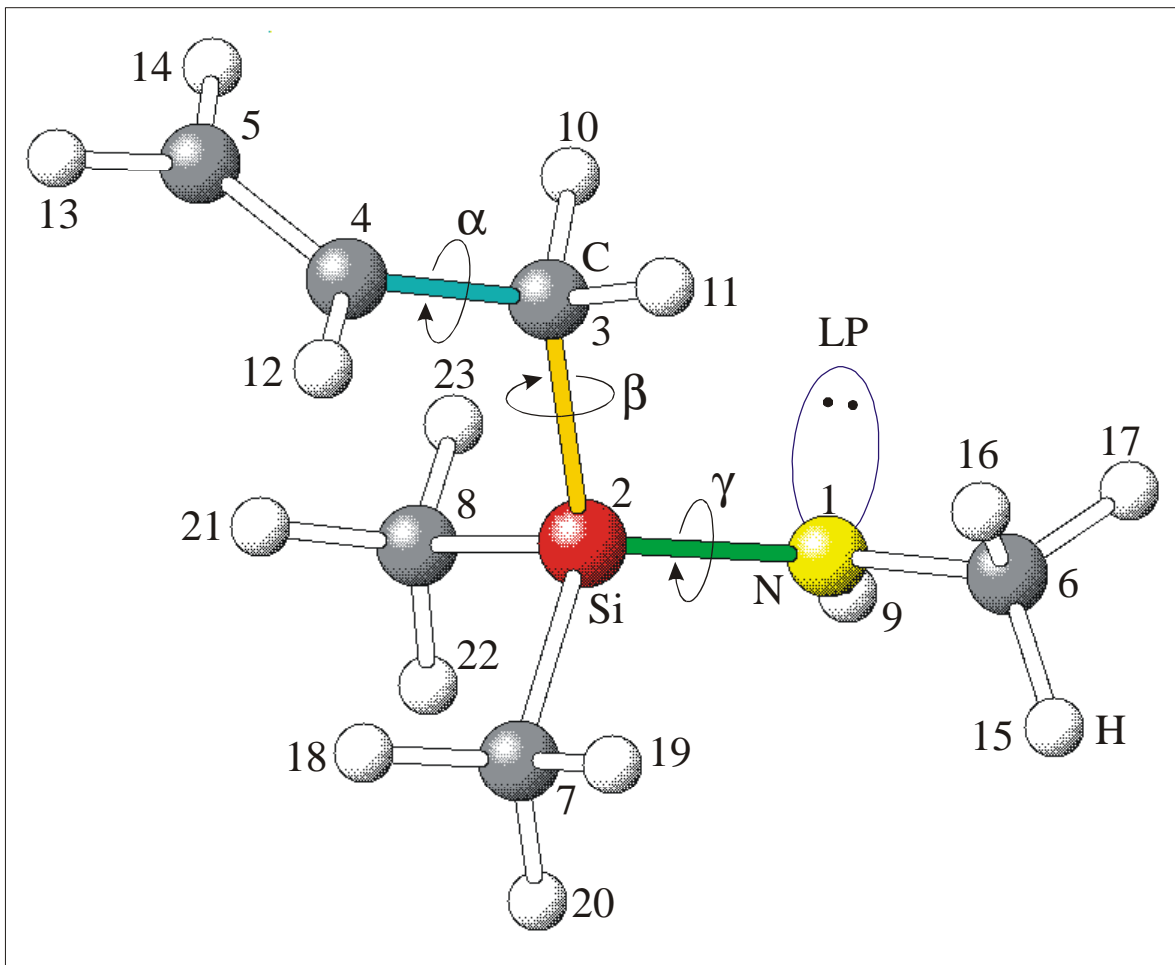


Abbildung 3.8.1: Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel für MADSA

Mit Hilfe eines Modells und der bisherigen gewonnenen Ergebnissen wurden für MADSA insgesamt 27 mögliche stabile Konformationen ermittelt und deren Geometrien mit dem RHF/6-31G**⁻-Ansatz optimiert. Fünf der berechneten Konformere sind in eine andere Struktur übergegangen, so z.B. (ac)(-sc)(sc) \rightarrow (-ac)(sc)(sc). Von den verbleibenden 22 Molekülkonformationen wurden 11, deren Energiedifferenzen kleiner als 0.9 kcal/mol waren, für weitere Geometrieoptimierungen mit der B3PW91/6-31G**⁻-Methode ausgewählt. Für zusätzliche Rechnungen mit dem B3PW91/6-31++G**⁻-Näherung, und Optimierung inklusive Frequenzrechnung mit dem B3PW91/6-311G**⁻-Verfahren wurden davon diejenigen acht Konformationen ausgesucht, deren ΔE -Werte < 1.2 kcal/mol waren. In der nachfolgenden Tabellen sind die ΔE -Werte für diese acht Konformere dargestellt. Daraus kann man sehr gut ersehen, dass die einzelnen Methoden zwar die Konformation (-ac)(sc)(sc) als stabilste voraussagen, aber danach variiert die Reihenfolge der Stabilitäten stark. Da in allen

DFT-Rechnungen drei weitere Strukturen - (-ac)(-sc)(-ap), (ac)(a)(a) und (ac)(-sc)(a) - unter den ersten vier stabilsten Formen waren, wurden für diese zur Ergänzung der quantenchemischen Rechnungen Geometrieoptimierungen mit den Methoden B3LYP/6-31G** und MP2/6-31G** durchgeführt.

Tabelle 3.8.1: ΔE - und ΔG^0 -Werte [kcal/mol] zwischen den acht stabilsten Konformeren von ATMSA aus verschiedenen Rechenmethoden und Reihenfolge der Stabilität

MADSA	(-ac)(sc)(sc)	(-ac)(-sc)(-ap)	(ac)(-sc)(a)	(ac)(a)(a)
ΔE -Werte				
RHF/6-31G**	0.0000	0.2830 2	0.3614 4	0.3941 5
B3PW91/6-31G**	0.0000	0.6266 4	0.5907 3	0.5874 2
B3PW91/6-31++G**	0.0000	0.2907 2	0.3119 3	0.3585 4
B3LYP/6-31G**	0.0000	0.6089 4	0.5702 2	0.5781 3
MP2/6-31G**	0.0000	0.4685 3	0.2979 2	0.5950 4
B3PW91/6-311G**	0.0000	0.4562 2	0.4684 4	0.4676 3
ΔG^0 -Werte				
B3PW91/6-311G**	0.0000	0.0169 2	0.2071 4	0.3502 7

Tabelle 3.8.2: ΔE - und ΔG^0 -Werte [kcal/mol] zwischen den acht stabilsten Konformeren von ATMSA aus verschiedenen Rechenmethoden und Reihenfolge der Stabilität

MADSA	(ac)(sc)(-sc)	(-ac)(a)(-sc)	(ac)(sc)(a)	(-ac)(a)(a)
ΔE -Werte				
RHF/6-31G**	0.3614 3	0.5453 6	0.5635 7	0.6030 8
B3PW91/6-31G**	0.8251 7	0.8320 8	0.8237 6	0.6732 5
B3PW91/6-31++G**	0.4913 6	0.5459 7	0.6172 8	0.4431 5
B3PW91/6-311G**	0.6143 6	0.6392 7	0.6663 8	0.5483 5
ΔG^0 -Werte				
B3PW91/6-311G**	0.0671 3	0.3640 8	0.2598 5	0.54549 8

Zu Beginn der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen wurden die ersten vier Formen verwendet. Während dieser Auswertung (vgl. nächstes Kapitel) stellte sich heraus, dass die zwei Konformationen (-ac)(sc)(sc) und (-ac)(-sc)(-ap) die besten Anpassungsergebnisse lieferten. Daher sind in den nachfolgenden Tabellen nur die wichtigsten geometrischen Parameter dieser zwei Konformere aufgelistet.

Tabelle 3.8.3: Berechnete geometrische Parameter für die (-ac)(-sc)(-ap)-Konformation von MADSA sowie absolute Energien

MADSA- (-ac)(-sc)(-ap)	RHF/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.731	1.745	1.744
r(Si-C3)	1.909	1.906	1.919
Δ r(Si-C) ^{a)}	0.023	0.027	0.032
r(N-C)	1.448	1.458	1.457
r(C-C)	1.502	1.496	1.499
r(C=C)	1.321	1.341	1.336
r(N-H)	0.997	1.011	1.013
r(C-H) _{av}	1.085	1.089	1.095
Winkel [°]			
\angle (N-Si-C3)	112.7	112.8	113.7
Δ \angle (N-Si-C7) ^{b)}	5.9	6.0	7.1
Δ \angle (N-Si-C8) ^{b)}	2.6	3.7	4.5
\angle (Si-C-C)	113.8	111.0	113.4
Δ \angle (Si-N/C-C) ^{c)}	12.7	11.5	12.5
\angle (Si-N-C)	126.5	122.5	125.9
\angle (C=C-C)	126.1	125.3	126.2
\angle (Si-C-H) _{av}	111.3	111.1	111.2
\angle (N-C6-H) _{av}	111.5	111.3	111.6
\angle (H-C3-H)	106.3	106.9	106.6
\angle (C=C-H) _{av}	120.5	120.4	120.5
\angle (N-H + (C-N-Si) _{pl}) ^{d)}	19.0	31.0	20.0
Σ \angle (N) ^{e)}	356.8	350.3	354.7
Dieder [°]			
D(C7-Si-N-C3)	120.4	119.4	120.1
Δ D(C7/8-Si-N-C3) ^{f)}	1.0	-0.8	0.5
D(C5-C4-C3-Si) α	-108.3	-101.0	-107.6
D(C4-C3-Si-N) β	-55.0	-52.5	-55.0
D(C3-Si-N-Lp) γ	-162.5	-165.7	-162.2
E [Hartree]	-579.3567876	-580.4757528	-580.3724232

- a) $\Delta = r(\text{Si-C3}) - r(\text{Si-C7,8})_{\text{av}}$.
 b) $\Delta = \angle(\text{N-Si-C3}) - [\angle(\text{N-Si-C7}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C8})]$.
 c) $\Delta = \angle(\text{Si-N-C6}) - \angle(\text{Si-C3-C4})$.
 d) ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C6-N-Si.
 e) Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C6-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C6})$.
 f) $\Delta = D(\text{C7-Si-N-C3}) - |D(\text{C8-Si-N-C3})|$.

Tabelle 3.8.4: Berechnete geometrische Parameter für die (-ac)(-sc)(-ap)-Konformation von MADSA sowie absolute Energien

MADSA- (-ac)(-sc)(-ap)	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-31++G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.741	1.744	1.736
r(Si-C3)	1.914	1.915	1.911
$\Delta r(\text{Si-C})^{\text{a)}$	0.031	0.032	0.032
r(N-C)	1.451	1.453	1.451
r(C-C)	1.494	1.493	1.492
r(C=C)	1.336	1.338	1.332
r(N-H)	1.011	1.012	1.009
$r(\text{C-H})_{\text{av}}$	1.095	1.095	1.094
Winkel [°]			
$\angle(\text{N-Si-C3})$	113.6	113.1	113.3
$\Delta \angle(\text{N-Si-C7})^{\text{b)}$	7.1	6.6	6.6
$\Delta \angle(\text{N-Si-C8})^{\text{b)}$	4.4	3.9	3.9
$\angle(\text{Si-C-C})$	113.4	113.8	113.6
$\Delta \angle(\text{Si-N/C-C})^{\text{c)}$	12.2	11.6	12.6
$\angle(\text{Si-N-C})$	125.6	125.4	126.2
$\angle(\text{C=C-C})$	126.2	126.2	126.2
$\angle(\text{Si-C-H})_{\text{av}}$	111.3	111.2	111.2
$\angle(\text{N-C6-H})_{\text{av}}$	111.7	111.6	111.6
$\angle(\text{H-C3-H})$	106.6	106.6	106.6
$\angle(\text{C=C-H})_{\text{av}}$	120.5	120.4	120.4
$\angle(\text{N-H} + (\text{C-N-Si})_{\text{pl}})^{\text{d)}$	23.0	20.0	20.0
$\Sigma \angle(\text{N})^{\text{e)}$	354.6	355.0	356.4

Dieder [°]			
D(C7-Si-N-C3)	120.2	120.5	120.3
Δ D(C7/8-Si-N-C3) ^{f)}	0.8	1.8	1.0
D(C5-C4-C3-Si) α	-107.8	-109.7	-107.7
D(C4-C3-Si-N) β	-57.5	-56.8	-56.8
D(C3-Si-N-Lp) γ	-165.8	-165.2	-166.1
E [Hartree]	-581.8083207	-581.8196732	-581.8934738

a) $\Delta = r(\text{Si-C3}) - r(\text{Si-C7,8})_{\text{av}}$.

b) $\Delta = \angle(\text{N-Si-C3}) - [\angle(\text{N-Si-C7}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C8})]$.

c) $\Delta = \angle(\text{Si-N-C6}) - \angle(\text{Si-C3-C4})$.

d) ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C6-N-Si.

e) Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C6-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C6})$.

f) $\Delta = D(\text{C7-Si-N-C3}) - |D(\text{C8-Si-N-C3})|$.

Tabelle 3.8.5: Berechnete geometrische Parameter für die (-ac)(sc)(sc)-Konformation von MADSA sowie absolute Energien

MADSA- (-ac)(sc)(sc)	RHF/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.729	1.740	1.739
r(Si-C3)	1.902	1.897	1.910
Δ r(Si-C) ^{a)}	0.011	0.012	0.017
r(N-C)	1.448	1.457	1.456
r(C-C)	1.503	1.496	1.500
r(C=C)	1.321	1.342	1.337
r(N-H)	0.998	1.012	1.014
r(C-H) _{av}	1.085	1.089	1.095
Winkel [°]			
$\angle(\text{N-Si-C3})$	106.1	104.5	104.9
$\Delta \angle(\text{N-Si-C7})$ ^{b)}	-4.0	-4.9	-4.9
$\Delta \angle(\text{N-Si-C8})$ ^{b)}	-7.2	-10.0	-9.4
$\angle(\text{Si-C-C})$	114.1	111.2	112.9
$\Delta \angle(\text{Si-N/C-C})$ ^{c)}	11.9	12.3	13.3
$\angle(\text{Si-N-C})$	126.0	123.5	126.2
$\angle(\text{C=C-C})$	125.8	125.0	125.8
$\angle(\text{Si-C-H})_{\text{av}}$	111.4	111.2	111.3

$\angle(\text{N-C6-H})_{\text{av}}$	111.4	111.3	111.7
$\angle(\text{H-C3-H})$	106.8	107.4	107.2
$\angle(\text{C=C-H})_{\text{av}}$	120.5	120.4	120.5
$\angle(\text{N-H} + (\text{C-N-Si})_{\text{pl}})^{\text{d)}$	25.0	32.0	23.5
$\Sigma\angle(\text{N})^{\text{e)}$	355.1	350.8	354.5
Dieder [°]			
D(C7-Si-N-C3)	118.3	118.7	118.1
$\Delta \text{D}(\text{C7/8-Si-N-C3})^{\text{f)}$	-2.1	-0.7	-1.7
D(C5-C4-C3-Si) α	-107.5	-102.2	-105.2
D(C4-C3-Si-N) β	58.1	56.3	54.1
D(C3-Si-N-Lp) γ	73.9	72.4	72.3
E [Hartree]	-579.3572386	-580.4764994	-581.9669949

a) $\Delta = r(\text{Si-C3}) - r(\text{Si-C7,8})_{\text{av}}$.

b) $\Delta = \angle(\text{N-Si-C3}) - [\angle(\text{N-Si-C7}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C8})]$.

c) $\Delta = \angle(\text{Si-N-C6}) - \angle(\text{Si-C3-C4})$.

d) ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C6-N-Si.

e) Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C6-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C6})$.

f) $\Delta = \text{D}(\text{C7-Si-N-C3}) - |\text{D}(\text{C8-Si-N-C3})|$.

Tabelle 3.8.6: Berechnete geometrische Parameter für die (-ac)(sc)(sc)-Konformation von MADSA sowie absolute Energien

MADSA- (-ac)(sc)(sc)	B3PW91/6-31G**	B3PW91/6-31++G**	B3PW91/6-311G**
Abstände [Å]			
r(Si-N)	1.736	1.739	1.733
r(Si-C3)	1.907	1.906	1.903
$\Delta r(\text{Si-C})^{\text{a)}$	0.018	0.017	0.018
r(N-C)	1.449	1.452	1.451
r(C-C)	1.494	1.494	1.492
r(C=C)	1.337	1.339	1.333
r(N-H)	1.013	1.013	1.011
$r(\text{C-H})_{\text{av}}$	1.095	1.095	1.094
Winkel [°]			
$\angle(\text{N-Si-C3})$	104.4	104.9	104.8
$\Delta \angle(\text{N-Si-C7})^{\text{b)}$	-5.6	-4.7	-5.1
$\Delta \angle(\text{N-Si-C8})^{\text{b)}$	-9.9	-9.1	-9.4

$\angle(\text{Si-C-C})$	112.4	113.0	112.9
$\Delta \angle(\text{Si-N/C-C})^{\text{c)}$	13.8	12.7	13.4
$\angle(\text{Si-N-C})$	126.2	125.7	126.3
$\angle(\text{C=C-C})$	125.8	125.8	125.7
$\angle(\text{Si-C-H})_{\text{av}}$	111.3	111.3	111.3
$\angle(\text{N-C6-H})_{\text{av}}$	111.7	111.6	111.6
$\angle(\text{H-C3-H})$	107.6	107.6	107.6
$\angle(\text{C=C-H})_{\text{av}}$	120.4	120.4	120.4
$\angle(\text{N-H} + (\text{C-N-Si})_{\text{pl}})^{\text{d)}$	25.0	23.0	23.0
$\Sigma \angle(\text{N})^{\text{e)}$	354.7	354.2	355.0
Dieder [°]			
D(C7-Si-N-C3)	117.8	118.1	117.9
$\Delta \text{D}(\text{C7/8-Si-N-C3})^{\text{f)}$	-2.2	-2.2	-2.2
D(C5-C4-C3-Si) α	-104.6	-106.3	-105.0
D(C4-C3-Si-N) β	54.1	55.6	54.2
D(C3-Si-N-Lp) γ	72.6	72.1	72.1
E [Hartree]	-581.8093192	-581.8201364	-581.8942008

^{a)} $\Delta = r(\text{Si-C3}) - r(\text{Si-C7,8})_{\text{av}}$.

^{b)} $\Delta = \angle(\text{N-Si-C3}) - [\angle(\text{N-Si-C7}) \text{ bzw. } \angle(\text{N-Si-C8})]$.

^{c)} $\Delta = \angle(\text{Si-N-C6}) - \angle(\text{Si-C3-C4})$.

^{d)} ca. -Werte des Winkels der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C6-N-Si.

^{e)} Summe aller Winkel um N: $\angle(\text{C6-N-H9}) + \angle(\text{H9-N-Si}) + \angle(\text{Si-N-C6})$.

^{f)} $\Delta = \text{D}(\text{C7-Si-N-C3}) - |\text{D}(\text{C8-Si-N-C3})|$.

Abschließend wurden für die beiden obigen Konformere noch eine NBO-Analyse durchgeführt.

4 ELEKTRONENBEUGUNG (GED)

4.1 THEORIE

Die Strukturaufklärung mit Hilfe der Elektronenbeugung an freien Molekülen in der Gasphase ist seit vielen Jahren eine der führenden Methoden zur Bestimmung der Molekülstrukturen an kleinen, mittleren und größeren, symmetrischen Molekülen. Über die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung liegen zahlreiche umfangreiche Abhandlungen [87-92] vor. In diesen Arbeiten wird hauptsächlich die Herleitung der Intensitätsfunktion und der Zusammenhang zwischen der Intensitätsfunktion und der Radialverteilungsfunktion dargelegt. Ebenso existieren viele Abhandlungen, die auf die Beziehung zwischen den mit Hilfe der Elektronenbeugung erhältlichen Strukturparametern und anderen Methoden eingehen [91, 93-96]. Die folgenden Ausführungen beziehen sich hauptsächlich auf die oben genannten Literaturstellen sowie auf [53, 54].

Im Elektronenbeugungsexperiment wird eine gasförmige Probe mit einem parallelen, monochromatischen Strahl schneller Elektronen beschossen. Die einfallenden Elektronen werden dabei durch Coulomb-Wechselwirkungen mit der Ladungsverteilung in den Probemolekülen unter verschiedenen Winkeln aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt. Betrachtet man das Elektron, aufgrund seines Wellencharakters, als eine ebene Welle, so ergibt sich aus den verschieden gebeugten Einzelelektronen/-Wellen ein Interferenzmuster (Verstärkung bzw. Auslöschung der Wellenintensität), das in Form von relativen Intensitäten detektiert werden kann. Die Ladungsverteilung in einem Molekül wird bestimmt durch die relativen Kernpositionen und die Elektronendichteverteilung sowie durch intramolekulare Bewegungen. Das bedeutet, dass je nach Struktur des Moleküls ein anderes Beugungsmuster erhalten wird, und somit aus dem erhaltenen Beugungsbild Rückschlüsse auf die Geometrie des Probemoleküls gezogen werden können. Der Hauptanteil der Streuung bei der Elektronenbeugung besteht aus elastischer (kohärenter) Streuung, d.h. die Elektronen erfahren keinen Energieverlust durch die Coulomb-Wechselwirkung. Tritt doch eine Energieänderung der Elektronen und somit auch der Probemoleküle auf, spricht man von inelastischer oder inkohärenter Streuung. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Streuung an einem einzelnen Atom, anschließend an einem starren Molekül und schließlich an einem schwingenden Molekül.

4.1.1 Streuung von Elektronen an einem einzigen Streuzentrum

Für die GED wird angenommen, dass alle Elektronen des Elektronenstrahls dieselbe Richtung (z-Richtung) und Geschwindigkeit v , und daher dieselbe kinetische Energie $E = \frac{1}{2} mv^2$ besitzen. Die potentielle Energie $V = -e\phi$ wird Null gesetzt. Diese Elektronen können mit der de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/(mv)$ beschrieben werden. Daraus ergibt sich folgende Wellenfunktion:

$$\Psi_0 = A \exp\left(\frac{2\pi iz}{\lambda}\right) = A \exp(ik_0 z) \quad \text{mit } k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad 4.1$$

Ψ_0 ist dabei eine Lösung der homogenen, zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$\Delta\Psi_0 + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi_0 = 0 \quad \text{bzw. mit } E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} : \quad \Delta\Psi_0 + k_0^2\Psi_0 = 0 \quad 4.2$$

Treffen die Elektronen des Elektronenstrahls auf ein Teilchen, so wirken elektrostatische Kräfte, gegeben durch ein Potential $\phi \neq 0$, auf sie ein und sie werden gestreut. Unter der Annahme, dass nur elastische Streuung vorliegt, muss ihre Wellenfunktion die inhomogene Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\phi\right)\Psi = E\Psi \quad \text{oder} \quad \Delta\Psi + k_0^2\Psi = -\frac{2me}{\hbar^2}\phi\Psi \quad 4.3$$

erfüllen. Für ein Atom der Kernladungszahl Z ist das Potential $\phi(r)$ definiert durch:

$$\phi(r) = -\frac{Ze}{r} + e \int \frac{\phi(r')}{|r-r'|} dr' \quad 4.4$$

Dabei wird eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung angenommen. $\phi(r')$ stellt die Elektronendichteverteilung um den Atomkern im Abstand $|r-r'|$ dar. Der anziehende Einfluß des Atomkerns wird durch den ersten, die abstoßende Wirkung der Elektronenhülle durch den zweiten Term beschrieben.

Insgesamt setzt sich die Wellenfunktion Ψ zusammen aus der einfallenden ebenen Welle Ψ_0 und der gestreuten Kugelwelle Ψ' . Ψ' lautet in sphärischen Kugelkoordinaten:

$$\Psi' = A \frac{1}{R} f(\Theta) \exp(ik_0 R) \quad 4.5$$

mit

- R = Abstand des Beobachtungspunktes vom Streuzentrum (im Ursprung),
- Θ = Beugungswinkel,
- $f(\Theta)$ = Streuamplitude.

Dabei gibt die Streuamplitude die Winkelabhängigkeit der Streuung an. Ihre maximale Amplitude besitzt sie in Richtung des Streuwinkels. Infolge der Axialsymmetrie des Streuproblems hängt Ψ' nur vom Streuwinkel Θ und nicht von der dritten Polarkoordinate ab. Die komplexe Wellenfunktion Ψ an sich besitzt keine physikalische Bedeutung. Erst das Produkt mit der konjugiert komplexen Funktion stellt physikalisch die Wahrscheinlichkeit des Zustandes dar, der durch die Variablen r und Θ festgelegt ist:

$$|\Psi(r, \Theta)|^2 = \Psi^*(r, \Theta)\Psi(r, \Theta) \quad 4.6$$

Diese Wahrscheinlichkeit entspricht dem sogenannten Streuquerschnitt σ (oder Wirkungsquerschnitt) [97], der aus dem Experiment in einem festen Abstand R erhalten wird. Er ist definiert als Quotient aus der vom Beugungswinkel abhängigen Intensitätsverteilung der Streuung $I(r, \Theta)$ und der Intensität des einfallenden Elektronenstrahls I_0 :

$$\sigma = \frac{I(r, \Theta)}{I_0} = \Psi^*(r, \Theta)\Psi(r, \Theta) \sim \frac{1}{R^2} |f(\Theta)|^2 \quad 4.7$$

σ ist somit proportional zum Quadrat der Streuamplitude. Die atomare Streuamplitude ist, wie alle quantenmechanischen Wellenamplituden, eine komplexe Größe. Sie läßt sich daher auch in folgender Form schreiben [98]:

$$f(\Theta) = |f(\Theta)| \exp(i\eta(\Theta)) \quad 4.8$$

mit $|f(\Theta)|$ = Absolutbetrag der Streuamplitude

$\eta(\Theta)$ = Phase der Streuamplitude

Die Werte für die Bestimmung der Streuamplituden und Streuphasen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung wurden von J. Haase für verschiedene Atomarten berechnet. Sie können den Tabellen aus [99, 100] entnommen werden.

Das bedeutet, besitzt man eine Funktion für die Streuamplitude, so kann das Streuproblem gelöst werden. Dazu muß die inhomogene Schrödingergleichung 4.3 gelöst werden. Hierfür werden in der modernen Strukturanalyse verschiedene Näherungen benutzt.

a) Erste Bornsche Näherung [101]

Für die erste Bornsche Näherung werden folgende Annahmen getroffen:

- es soll kein Energieaustausch stattfinden,
- das Meßelektron soll keinen Einfluß auf die Elektronenwolke der streuenden Atome ausüben und

- die kinetische Energie der Meßelektronen muß viel größer als die potentielle Energie $V(r) = -e\phi(r)$ der streuenden Atome sein. Dies kann durch Anlegen von sehr hohen Elektronenspannungen von 40-60 kV in der Elektronenbeugungsapparatur erreicht werden. Das Streupotential $\phi(r)$ wird dann in der Herleitung als „Störung“ behandelt.

Unter Verwendung dieser Annahmen bedeutet dies, dass die Bornsche Näherung also nur für hochenergetische Meßelektronen und leichte Kerne gute Ergebnisse liefert. Mit dieser Näherung erhält man folgenden Ausdruck für die Streuamplituden:

$$f(\Theta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 V(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad 4.9$$

Der Streuparameter (oder auch Winkelvariable) s ist definiert als:

$$s = |\vec{s}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}| = 2k_0 \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad 4.10$$

Darin stehen \vec{k}_0 und \vec{k} für die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Welle.

Aufgrund der elastischen Streuung gilt $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = k_0$.

Setzt man das in Gleichung 4.4 definierte Potential $\phi(r)$ in Gleichung 4.9 ein, so erhält man

$$f(\Theta) = \frac{2me}{\hbar^2} \frac{Z - F(s)}{s^2} \quad 4.11$$

mit

$$F(s) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \phi(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad 4.12$$

$F(s)$ entspricht dem in der Röntgenbeugung verwendeten Atomformfaktor. Über ihn geht der Einfluß der Elektronendichteverteilung $\phi(r)$ in die Streuamplituden ein. Anschaulich bedeutet das, er beschreibt die Abschirmung des Kernpotentials durch die Elektronenhülle. Der Quotient $\sin(sr)/sr$ stellt eine spezielle Form der Fouriertransformation der Ladungsverteilung dar.

Eine weitere Möglichkeit zur Lösung der Schrödingergleichung liefert die

b) Partialwellen-Methode [102, 103]

Wie der Name sagt, wird die einfallende Welle in Teilwellen (Partialwellen) mit unterschiedlichen Bahndrehimpulsen ℓ zerlegt. So kann aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials $\phi(r)$ die einfallende Welle in einen radialen Anteil und in einen winkelabhängigen Anteil zerlegt werden. Bei der Lösung der Schrödingergleichung lässt sich diese damit in je eine Gleichung für jeden Teil separieren, die wiederum dann einzeln gelöst werden können. Dabei geht das Potential $\phi(r)$ nur in den radialen Anteil ein. Die gestreute Welle ergibt sich dann durch

Überlagerung von Partialwellen mit unterschiedlichen Bahndrehimpulsen, die sich in der Amplitude und Phase von der einfallenden Welle unterscheiden. Dies führt dann zu folgender Form der Streuamplitude:

$$f(\Theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)}{2ik_0} (\exp(2i\delta_{\ell}) - 1) P_{\ell}(\cos \Theta) \quad 4.13$$

mit $P_{\ell}(\cos \Theta)$ = ℓ -tes Legendre Polynom,
 ℓ = Drehimpulsquantenzahl und
 δ_{ℓ} = reelle Phase der ℓ -ten Partialwelle, abhängig von der Energie der eingestrahlten Elektronen k_0 und dem Potential $\phi(r)$.

Da die Phasen δ_{ℓ} von Partialwellen mit sehr hohen Bahndrehimpulsen sehr klein werden, geht der Wert der Summanden gegen Null. Daher wird in der Praxis die Summation nur bis zu einem endlichen Wert von ℓ durchgeführt.

4.1.2 Streuung von Elektronen am starren Molekül

Es werden zunächst starre Moleküle betrachtet, die eine feste Orientierung im Raum besitzen. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch Verwendung des Modells der unabhängigen Atome. Darunter versteht man, dass die Atome auch im Zusammenschluß im Molekül ihre kugelförmige Ladungsverteilung beibehalten und unabhängig voneinander streuen. Die Gesamtstreuwellen ergibt sich damit als Summe der an den einzelnen Atomen gestreuten Wellen. Die Intensität einer an einem Molekül mit M Atomen gestreuten Welle erhält man durch:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(s) f_j^*(s) \exp(i s r_{ij}) \quad 4.14$$

mit $K = (8\pi^2 m e^2) / h^2$ mit m als Elektronenmasse,
 R = Abstand des Beugungszentrums vom Beobachtungspunkt,
 $f_i(s), f_j(s)$ = Streuamplitude des i -ten bzw. j -ten Atom,
 $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ = Abstand zwischen Atom i und Atom j .

Geht man von der Vereinfachung der festen Orientierung über auf den tatsächlich vorliegenden Zustand, in dem die Moleküle eine zufällige Orientierung (mit gleicher Wahrscheinlichkeit aller Orientierungen) besitzen, so ergibt sich aus 4.14:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad 4.15$$

Aus Gleichung 4.15 kann man erkennen, dass die Streuintensitäten mit zunehmenden s -Werten abnehmen, und dass das Interferenzmuster von den Atomabständen r_{ij} abhängig ist. Die obige Gleichung beschreibt die Gesamtstreuintensität, die sich aus den atomaren und den molekularen Intensitäten zusammensetzt:

$$I_{\text{tot}}(s) = I_{\text{at}}(s) + I_{\text{mol}}(s) \quad 4.16$$

Über eine Zerlegung von Gleichung 4.15 erhält man mit $i = j$ den atomaren, nicht strukturabhängigen Teil $I_{\text{at}}(s)$, und für $i \neq j$ den molekularen, strukturabhängigen Teil $I_{\text{mol}}(s)$. Berücksichtigt man außerdem, dass für die atomare Streuung auch inelastische Streuung auftritt [98], so erhält man:

$$I_{\text{at}}(s) = I_{\text{at}}^{\text{el}}(s) + I_{\text{at}}^{\text{inel}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \left(|f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right) \quad 4.17$$

und

$$I_{\text{mol}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^M f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad 4.18$$

mit $S_i(s)$ als inelastischen Streuquerschnitt des i -ten Atoms, der sich nach Bewilogua [104] wie folgt berechnen läßt:

$$S_i(s) = 1.056 Z_i \exp\left(\frac{-0.5298 Z_i^{2/3}}{s}\right) \quad 4.19$$

Setzt man für $f_i(s)$ die komplexen Streuamplituden nach der Methode der Partialwellen (4.13) ein, so ergibt sich aus den Gleichungen 4.16 mit 4.17 und 4.18 die sogenannte Wierl-Gleichung:

$$I_{\text{tot}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \left[\sum_{i=1}^M \left(|f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right) + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \right] \quad 4.20$$

4.1.3 Streuung von Elektronen am schwingenden Molekül

Als Annahme gilt in diesem Abschnitt weiterhin das Modell der unabhängigen Atome. Das bedeutet, dass selbst durch Schwingungen im Molekül die kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Atome erhalten bleiben soll. Die Vereinfachung durch das Modell des starren Moleküls wird jedoch in diesem Schritt verworfen, da die Molekülschwingungen auf die Intensitätsverteilung einen großen Einfluß ausüben.

Der Abstand r_{ij} zwischen zwei Atomen ist, im Gegensatz zum Gleichgewichtswert r_e , aufgrund der intramolekularen Atombewegungen nicht konstant. Daher dürfen eigentlich in 4.18 nicht die festen Atomabstände r_{ij} verwendet werden. Anstelle der fixen Abstände

betrachtet man für jedes Atompaar ij eine Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P_{ij}(r)$ für alle möglichen auftretenden ij -Atomabstände. Damit erhält man:

$$I_{\text{mol}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1 \neq i}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad 4.21$$

Anschaulich bedeutet $P_{ij}(r)dr$ die Wahrscheinlichkeit, mit der der Abstand des Atompaars ij zwischen r und $r+dr$ liegt.

Führen die Atome näherungsweise harmonische Schwingungen aus, so kann man das Modell des harmonischen Oszillators verwenden. $P_{ij}(r)$ in den verschiedenen Schwingungszuständen ergibt sich mit diesem Ansatz als Quadrat der Eigenfunktion des harmonischen Oszillators. Im Schwingungs-Grundzustand kann diese Eigenfunktion durch eine Gauss-Funktion ausgedrückt werden. Tatsächlich wird bei der Elektronenbeugung in der Gasphase aber nicht der Grundzustand betrachtet, sondern es wird bei einer bestimmten Temperatur T gemessen. Dadurch liegt eine Verteilung über alle bei der Temperatur T genügend besetzten Schwingungszustände vor. Somit ergibt sich $P_{ij}(r)$ zu

$$P_{ij}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ell_{ij}^2} \exp\left(-\frac{(r - r_{ij})^2}{2\ell_{ij}^2}\right) \quad 4.22$$

mit ℓ_{ij}^2 als mittlere quadratische Schwingungsamplitude des harmonischen Oszillators bei der Temperatur T . Sie steht für die mittlere quadratische Abweichung des Abstandes zweier Atome i und j von ihrem Gleichgewichtsabstand r_e bei einer bestimmten Temperatur T .

Gleichung 4.22 entspricht ebenfalls einer Gauss-Funktion.

Ersetzt man $P_{ij}(r)$ in 4.21 durch 4.22 und löst man das Integral, so erhält man für die molekularen Streuintensitäten im schwingenden Molekül:

$$I_{\text{mol}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1 \neq i}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \exp\left(-\frac{1}{2} \ell_{ij}^2 s^2\right) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad 4.23$$

Setzt man an Stelle des harmonischen Oszillators das Morse-Potential (anharmonischer Oszillator) ein, so ergibt sich [105, 106]:

$$I_{\text{mol}}(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1 \neq i}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \exp\left(-\frac{1}{2} \ell_{ij}^2 s^2\right) \frac{\sin\{s(r_{ij} - \kappa_{ij} s^2)\}}{sr_{ij}} \quad 4.24$$

mit dem Asymmetrieparameter κ , der mit der Anharmonizitätskonstanten a des Morsepotentials nach

$$\kappa = \frac{a \ell_{ij}^4}{6} \quad 4.25$$

zusammenhängt.

In der Regel wird aber ein harmonisches Potential zugrunde gelegt.

Die in den Formeln verwendeten Atomabstände r_{ij} sind durch das Elektronenbeugungsexperiment direkt zugänglich. Es handelt sich dabei um die sogenannten r_a -Werte, die mit den Abständen der Gleichgewichtskernposition (r_e -Werte) und den mittleren Kernabständen im thermischen Gleichgewicht (r_g -Werte) über folgende Beziehung zusammenhängen:

$$r_g = r_a + \frac{\ell_{ij}^2}{r_e} \quad 4.26$$

Für eine genauere Betrachtung der wichtigsten Parameter zur Beschreibung internuklearer Abstände und deren Bedeutung soll auf das Kapitel 4.1.5 verwiesen werden.

4.1.4 Modifizierte molekulare Streuintensitäten und Radialverteilungsfunktion

Zur Strukturermittlung eines Molekül wird die durch das Beugungsexperiment erhaltene Streuintensität mit einer auf Grundlage eines Modells berechneten theoretischen Streuintensität verglichen. In dieses Startmodell können Ergebnisse aus anderen Strukturuntersuchungsmethoden, wie z.B. Schwingungsspektroskopie, oder Resultate von schon bekannten Strukturen ähnlicher Moleküle oder aus quantenchemischen Rechnungen eingehen. Hierbei verwendet man anstelle der für größere s -Werte stark abfallenden totalen Streuintensität I_{tot} die sogenannte theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s \cdot M(s)$

$$s \cdot M(s) = s \cdot \frac{I_{\text{tot}}(s) - I_{\text{at}}(s)}{I_{\text{at}}(s)} = s \cdot \frac{I_{\text{mol}}(s)}{I_{\text{at}}(s)} \quad 4.27$$

die um Null oszilliert. Da die totalen Intensitäten um die atomaren Intensitäten reduziert sind, spricht man auch von der reduzierten Intensitätsfunktion $s \cdot M(s)$.

Setzt man die Gleichungen 4.23 und 4.17 in 4.27 ein so ergibt sich nach Kürzen folgender Ausdruck:

$$s \cdot M^{\text{theo}}(s) = s \cdot \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1 \neq i}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \exp\left(-\frac{1}{2} \ell_{ij}^2 s^2\right) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}}{\sum_{i=1}^M \left(|f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right)} \quad 4.28$$

Aus dieser theoretischen modifizierten Intensitätsfunktion läßt sich die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$ ableiten. In ihr werden neben den experimentellen atomaren und molekularen Streuintensitäten noch die Funktionen $I_{\text{stör}}^{\text{exp}}(s)$ und $K(s)$ verwendet:

$$I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(s) = K(s) \{ I_{\text{mol}}^{\text{exp}}(s) + I_{\text{at}}^{\text{exp}}(s) + I_{\text{stör}}^{\text{exp}}(s) \} \quad 4.29$$

Der Term $I_{\text{stör}}^{\text{exp}}(s)$ beinhaltet die apparativen Streuungen, sowie Streuung an Restgasen und Mehrfachstreuungen. Mit $K(s) = \text{konst} \cdot s^3$ wird ungefähr die Öffnung des rotierenden Sektors beschrieben. Dieser rotierende Sektor ist direkt über der Photoplatte angebracht (vgl. Kapitel 4.2.1) und gleicht den steilen Abfall bei steigenden s -Werten in den atomaren Streuintensitäten $I_{\text{at}}^{\text{exp}}(s)$ aus, da sich ansonsten ein großer Intensitätsunterschied zwischen der Streuung im inneren und im äußeren Bereich der Photoplatte ergeben würde. Eine Zusammenfassung der Funktionen $I_{\text{stör}}^{\text{exp}}(s)$ und $I_{\text{at}}^{\text{exp}}(s)$ ergibt den sogenannten Untergrund $I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)$. Um den Einfluß des rotierenden Sektors auf die Intensitäten auszuschalten, wird eine Korrekturfunktion $g(s)$ eingeführt:

$$g(s) = \frac{1}{\sum_{i=1}^M |f_i(s)|^2} \cdot \frac{I_{\text{Xe}}^{\text{theo}}(s)}{I_{\text{Xe}}^{\text{exp}}(s)} \quad 4.30$$

Dadurch werden die Intensitäten $I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(s)$ zuerst auf die atomaren Streuteile normiert und anschließend mit dem Quotienten aus der theoretischen und experimentellen Streuintensitäten an Xenon multipliziert.

Damit erhält man mit den Gleichungen 4.27 und 4.29 die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion zu:

$$s \cdot M^{\text{exp}}(s) = s \cdot \frac{g(s) I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(s) - g(s) I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)}{g(s) I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)} = s \cdot \frac{I_{\text{mol}}^{\text{exp}}(s)}{I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)} \quad 4.31$$

Die Korrekturfunktion $g(s)$ fällt durch Kürzen heraus. Dadurch wird $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$ unabhängig von $g(s)$. Der Untergrund $I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)$ wird am Anfang der Auswertungen graphisch bestimmt.

Die Radialverteilungsfunktion (RVF) $D(r)$ erhält man durch eine Sinus-Fouriertransformation der modifizierten molekularen Streuintensitäten vom reziproken s -Raum (\AA^{-1}) in den r -Raum (\AA) [107]:

$$D(r) = \int_0^{\infty} s \cdot M(s) \cdot \sin(sr) ds \quad 4.32$$

Über diese RVF können Informationen über die Atomabstände r_{ij} des zu untersuchenden Moleküls gewonnen werden. Setzt man z.B. die Streuamplituden $f_i(s)$ aus der Ersten Bornschen Näherung (4.11) ein und vernachlässigt die Streuung an der Elektronendichteverteilung (\rightarrow Atomformfaktor $F_i(s) = 0$) so erhält man für die RVF:

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{I_{\text{at}}} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^M \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} P_{ij}(\mathbf{r}) \quad 4.33$$

Die Struktur eines Moleküls wird in dieser RVF durch eine Überlagerung von mehreren Gauss-Kurven, die von verschiedenen Atomabständen stammen, wiedergegeben. Gegebenenfalls können diese Kurven durch Anharmonizitäten asymmetrisch aussehen. Der Kernabstand r_{ij} eines Atompaares wird durch das Maximum einer erzeugten Gauss-Kurve dargestellt. Die Halbwertsbreite des Peaks ist ein Maß für die zugehörige Schwingungsamplitude ℓ_{ij} . Zusätzlich ist die darunter liegende Fläche proportional zum Produkt $Z_i Z_j$ und umgekehrt proportional zu r_{ij} .

In Gleichung 4.32 läuft die Integration von Null bis Unendlich. Im Elektronenbeugungsexperiment erhält man aber nur Streuintensitäten bis zu einem maximalen s -Wert (s_{max}). Aus diesem Grunde führt man einen Dämpfungsfaktor im Integranden ein, der den nicht zu erfassenden Term

$$\int_{s_{\text{max}}}^{\infty} s \cdot M^{\text{exp}}(s) \cdot \sin(sr) ds \quad 4.34$$

vernachlässigbar klein werden läßt. In dem Dämpfungsfaktor der Form $\exp(-as^2)$ wird die Konstante a so gewählt, dass $\exp(-as^2)$ den empirisch ermittelten Idealwert von 0.1 annimmt. Insgesamt bewirkt dieser Faktor eine künstliche Verkleinerung der Peaks in der RVF: die Lage der Maxima bleibt erhalten, lediglich die Halbwertsbreite der Peaks wird verändert. Zudem ist es nicht möglich, sehr kleine s -Werte durch das Experiment zu erfassen. Dies hängt mit der Verwendung des Beamstops (vgl. Kapitel 4.2.1) zusammen, der im Bereich von $s = 0$ bis $s \approx 1.8$ den Elektronenstrahl sowie auch jegliche Streuung abschirmt. Daher hat der Beugungswinkel Θ erst ab einer bestimmten Größe Einfluß auf das Beugungsbild, und aus diesem Grund wird in der Praxis die untere Grenze der Integration durch einen minimalen s -Wert (s_{min}) ersetzt.

Durch diese Veränderungen erhält man eine modifizierte RVF:

$$D_{\text{mod}}(\mathbf{r}) = \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s \cdot M^{\text{exp}}(s) \cdot e^{-as^2} \sin(sr) ds \quad 4.35$$

Die fehlenden Streuintensitäten von 0 bis s_{\min} führen nur zu einem Ansteigen der Grundlinie, und beeinflussen daher die zu bestimmenden Parameter nicht. Aus optischen Gründen wird jedoch dieser Bereich durch die theoretischen Werte aus 4.28 vervollständigt. Somit erhält man für die experimentelle RVF folgenden Ausdruck:

$$D^{\text{exp}}(r) = \int_0^{s_{\min}} s \cdot M^{\text{theo}}(s) \cdot e^{-as^2} \sin(sr) ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s \cdot M^{\text{exp}}(s) \cdot e^{-as^2} \sin(sr) ds \quad 4.36$$

Da die Anzahl an experimentellen Datenpunkten in der Realität aber nur endlich ist, ist es nicht möglich, zu integrieren. Daher geht man näherungsweise auf eine Summation der Meßwerte, die auf der s -Skala in einem festen Abstand Δs von einander entfernt liegen, über [108].

Die eigentliche Anpassung der Strukturparameter erfolgt nun durch Minimierung der Fehlerquadrate (least-squares-Verfahren) [89, 109]. Dabei wird versucht, die theoretische modifizierte Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{theo}}(s)$ durch Variation der Strukturparameter des Molekülmodells an die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$ anzupassen. Diese Anpassung erfolgt so, dass die Summe

$$\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 (M^{\text{theo}}(s) - M^{\text{exp}}(s))^2 \quad 4.37$$

minimiert wird. In der Regel ist es nicht möglich, alle Strukturparameter über das least-squares-Verfahren zu verfeinern, da starke Korrelationen zwischen einigen Strukturparametern auftreten können. Es muss dann entschieden werden, welcher der miteinander korrelierenden Werte festgehalten wird. Entscheidungshilfen können Vergleiche mit anderen, ähnlichen Molekülen oder z.B. mit quantenchemischen Rechnungen sein.

4.1.5 Vergleich von mittleren Strukturen [91, 93-96]

Aufgrund verschiedener Mess-Methoden existieren zur Beschreibung des räumlichen Baus von Molekülen mehrere, verschieden definierte Strukturen.

Im Folgenden wird kurz auf die aus der Elektronenbeugung in Kombination mit spektroskopischen Daten bestimmbaren Strukturen eingegangen.

Unter anderem lassen sich folgende Arten der Strukturen unterscheiden: r_e , r_a , r_g , r_α und r_α^0 . Davon sind im Speziellen die r_a -Abstände direkt aus der Elektronenbeugung zugänglich, wohingegen sich die anderen Strukturen mittels spektroskopischer Daten berechnen lassen.

Die genannten interatomaren Abstände unterscheiden sich infolge der Schwingungs- und Rotationsbewegung des Moleküls vom Gleichgewichtsatomabstand r_e , der durch die Lage des

Minimums des intramolekularen Potentials gegeben ist. In der r_e -Struktur sind alle Schwingungseffekte ausgeschlossen (0 K, keine Nullpunktsschwingungen).

Daher wird sie oft als Referenzstruktur genommen. r_e -Werte für die Atomabstände können z.B. aus den Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen erhalten werden.

Gleichung 4.28 enthält r_a -Abstände (effektiver Parameter), die durch die Maxima der RVF bzw. durch den Erwartungswert der Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(r)/r$ bestimmt sind. Zwischen den r_a -Abständen und den Gleichgewichtsabständen r_e existiert folgende Beziehung:

$$r_a = r_e + \langle \Delta z \rangle_T + k_T - \frac{\langle \Delta z^2 \rangle_T}{r_e} + \delta r_T \quad 4.38$$

mit
$$k_T = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle_T + \langle \Delta y^2 \rangle_T}{2r_e}.$$

Dabei bedeuten:

$\langle \Delta z \rangle$ mittlere parallele Auslenkung in Richtung der Kernverbindungsline

$\langle \Delta x^2 \rangle$ und

$\langle \Delta y^2 \rangle$ mittlere quadratische Auslenkungen senkrecht zur Kernverbindungsline

$\langle \Delta z^2 \rangle$ mittlere quadratische Auslenkung in Richtung der Kernverbindungsline

δr Abstandsänderung aufgrund der Zentrifugalverzerrung im rotierenden Molekül

Durch den Index T wird angedeutet, dass es sich hierbei um thermisch gemittelte Werte handelt.

Durch Vernachlässigung des Einflusses von Schwingungen und Rotationen im r_e -Abstand, ist dieser in der Regel kleiner als der entsprechende r_a -Abstand [94].

Der r_g -Abstand ist in ähnlicher Weise definiert. Er entspricht dem Erwartungswert der zugehörigen Funktion $P(r)$ selbst.

Der r_a - und der r_g -Abstand sind über folgenden Zusammenhang verknüpft:

$$r_g = r_a + \frac{\langle \Delta z^2 \rangle_T}{r_e} = r_e + \langle \Delta z \rangle_T + k_T + \delta r_T \quad 4.39$$

oder nach 4.26:
$$r_g = r_a + \frac{\ell_{ij}^2}{r_e}$$

Bei der r_g -Struktur werden also im Unterschied zu der r_a -Struktur die Schwingungseffekte in Richtung der Kernverbindungsline berücksichtigt. Da es sich bei den r_a - bzw. r_g -Abständen um Mittelwerte momentaner Kernabstände handelt, die durch die Schwingungen der Atome festgelegt sind, spricht man von ihnen auch als „reale“ oder „effektive“ Abstände. Durch diese Abstände lassen sich gebundene Atomabstände am besten beschreiben.

Der Nachteil dieser Art der Abstandsermittlung (mittlere internukleare Abstände) liegt darin, dass sich aus ihr keine konsistente Struktur aufbauen läßt.

Unter einer konsistenten Struktur versteht man eine Struktur, bei der man abhängige, ungebundene Atomabstände aus unabhängigen, gebundenen Atomabständen in der Form berechnen kann, dass gleichgültig, welcher Weg bei der Berechnung eines ungebundenen Atomabstandes eingeschlagen wird, ein und derselbe Wert für diesen Abstand erhalten wird. Durch Senkrechtschwingungen können auch in linearen Molekülen zwischen ungebundenen Atomen Abstände auftreten, die kleiner als die Summe der sie verbindenden Atomabstände sind.

Dieses Phänomen wurde erstmals von Bastiansen et al. beschrieben [110-112]. Man bezeichnet ihn als Schrumpfeffekt (shrinkage effect). Treten in einem Molekül eine oder mehrere Normalschwingungen in Form von „large amplitude motions“ (Bewegungen mit großen Amplituden) auf, so ist dieser Effekt besonders ausgeprägt [113].

Eine weitere Möglichkeit, Atomabstände zu definieren, ist die Methode der Mittelung der momentanen Kernpositionen (Abstände zwischen mittleren Kernpositionen). Durch sie wird eine konsistente Struktur erreicht.

Man nennt den so definierten Abstand den r_α -Abstand. Darin werden auch räumliche Schwingungsanteile und die daraus resultierenden shrinkage-Effekte berücksichtigt.

Der r_α -Abstand hängt mit dem aus dem Elektronenbeugungsexperiment direkt zugänglichen r_a -Abstand über die folgende Gleichung zusammen:

$$r_\alpha = r_a - k_T + \frac{\langle \Delta z^2 \rangle_T}{r_e} - \delta r_T = r_e + \langle \Delta z \rangle_T \quad 4.40$$

Der r_α -Abstand stellt somit eine schwingungskorrigierte Struktur dar. Über die Gleichung 4.40 können r_a -Abstände in r_α -Abstände umgerechnet werden, vorausgesetzt man besitzt Kenntnis über den Korrekturterm $(r_a - r_\alpha)$. Dieser Term kann in guter Näherung aus dem Kraftfeld berechnet werden [93]. Für den Fall, dass im Molekül „large amplitude motions“ auftreten, benötigt man noch zusätzliche Schwingungskorrekturen, die aus spektroskopischen Untersuchungen erhalten werden können [91].

Daher lassen sich Molekülstrukturen am geeignetsten durch eine Kombination aus r_g - (bzw. aus r_a -) Bindungsabständen und r_α -Bindungswinkeln darstellen [91]. Begründet liegt dies darin, da der Abstandsparameter r_g (bzw. r_a) die realen Bindungsabstände optimal widerspiegelt, während Bindungswinkel, festgelegt durch ungebundene Atomabstände, durch die r_α -Struktur besser beschrieben werden. Dies gilt insbesondere für Moleküle, bei denen Schwingungen mit großen Amplituden zu erwarten sind.

Die r_α^0 -Struktur erhält man durch Extrapolation der r_α -Struktur auf 0 Kelvin. Sie ist durch die Abstände zwischen den mittleren Kernpositionen im Schwingungsgrundzustand festgelegt. Ihr kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie den gleichen physikalischen Sinn wie die aus Rotationsdaten bestimmte r_z -Struktur besitzt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die eben erläuterten Abstände der Übersichtlichkeit halber zusammengefaßt.

Tabelle 4.1.1: Wichtige Kernabstandsparameter

Kurzzeichen	Bedeutung
effektiver Parameter	
r_a	direkt aus den Elektronenbeugungsdaten zugänglicher Kernabstand
Parameter mit wohl-definierter physikalischer Bedeutung	
r_e	Abstand der Atome im Gleichgewicht (Potentialminimum)
r_g	thermisch gemittelter Kernabstand; entspricht der Lage des Schwerpunktes der Funktion $P(r)$
r_α	Abstand zwischen mittleren Kernpositionen im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T
r_α^0, r_z^a	Abstand zwischen mittleren Kernpositionen im Schwingungsgrundzustand

a) r_α^0 ist aus der Elektronenbeugung zugänglich, r_z erhält man aus spektroskopischen Untersuchungen.

4.2 PRAXIS DER ELEKTRONENBEUGUNG

4.2.1 Elektronenbeugungsapparatur

Die Beugungsaufnahmen wurden am Eldigraph KD-G2 des Institutes für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen aufgenommen. Da eine Vielzahl an Literatur über die Beugungsapparatur existiert [87, 88, 114-116], soll hier nur kurz auf deren Aufbau und Funktionsweise eingegangen werden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur, die sich an den Ausführungen [87, 88] orientiert, sowie Photos dieser Beugungsapparatur.

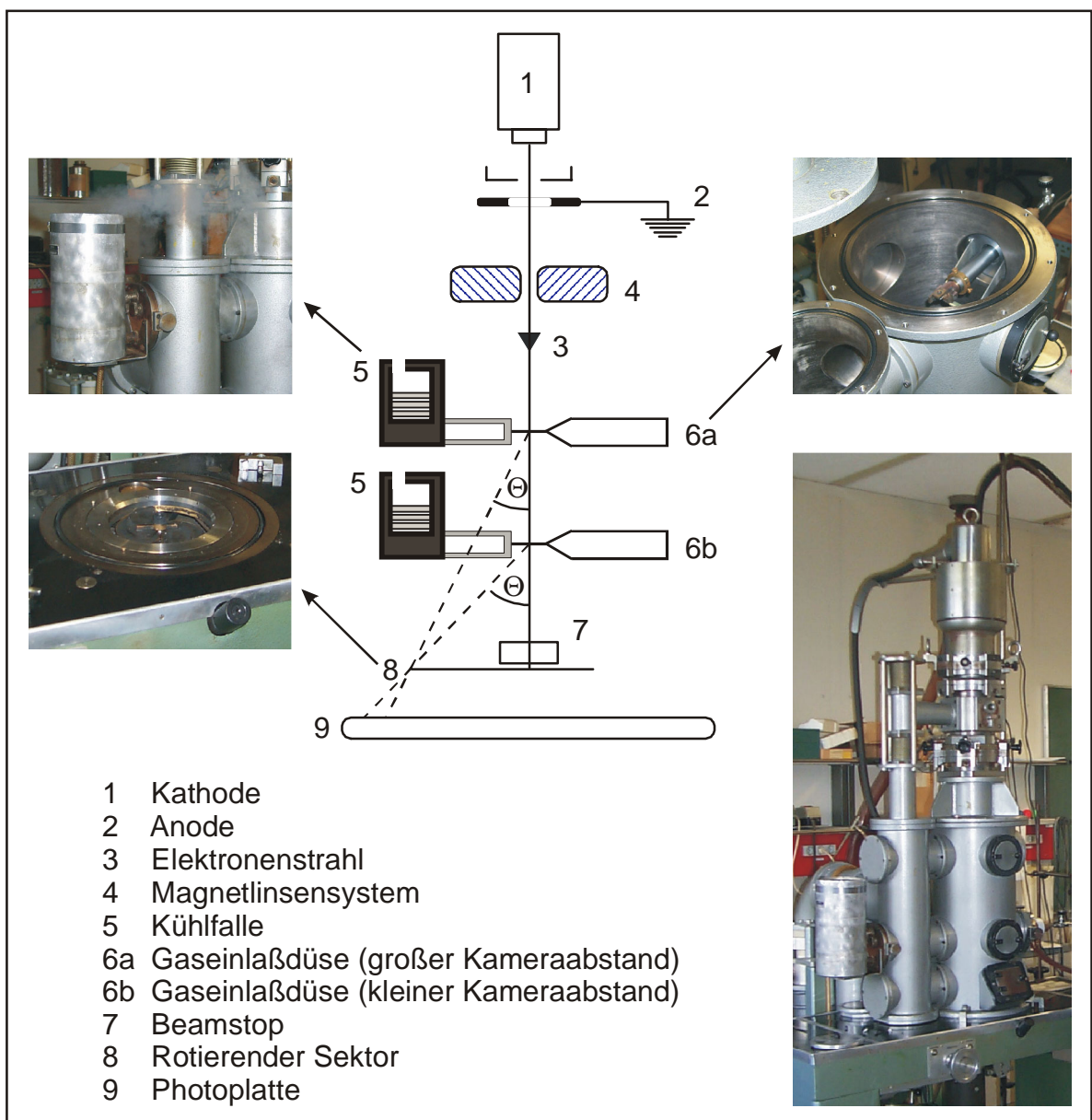


Abbildung 4.2.1: Schematischer Aufbau der Beugungsapparatur

Die aus einer beheizbaren Kathode (1) austretenden Elektronen werden in Richtung einer ringförmigen Anode (2) beschleunigt. Die hierbei anliegende Elektronenbeschleunigungsspannung beträgt 40-60 kV. Der durch das Loch in der Anode austretende Elektronenstrahl (3) wird dann durch Hilfe von einem Magnetlinsensystem (4) auf einen Durchmesser von ca. 0.1 mm fokussiert.

Die verstellbare Gaseinlaßdüse (6a/b für verschiedene Kameraabstände) ist so an der Apparatur angebracht, dass die gasförmige Probe direkt beim Eintreten in die evakuierte Apparatur den Elektronenstrahl trifft. Durch eine gegenüber der Einlaßdüse befestigte, mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle (5) lassen sich unkontrollierte Streuungen vermeiden. Dies wird dadurch erreicht, indem die Substanz sofort nach passieren des Elektronenstrahls ausgefroren wird. Durch die verschiedenen Abstände der Gaseinlaßdüse (Beugungszentrum) zur Photoplatte (9) ist es möglich, ein Beugungsmuster über einen größeren Bereich des Streuwinkels Θ zu bestimmen. Durch den Beamstop (7) wird der das Beugungsbild störende Primärstrahl der ungebeugten Elektronen abgefangen. Der unmittelbar vor der Photoplatte angebrachte rotierende Sektor (8) (Metallplatte mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 400- 800 Umdrehungen/Minute) hat die Aufgabe, die mit zunehmenden Streuwinkel stark abfallende Streuintensität zu kompensieren [117]. Dieser Abfall kann durch die Funktion s^{-4} beschrieben werden, wobei s die in der Elektronenbeugung verwendete Winkelvariable ist. Es gilt $s = 4\pi/\lambda \sin(\Theta/2)$, mit λ als Wellenlänge des Elektronenstrahls und Θ als Beugungswinkel (vgl. Kapitel 4.1.1). Der Sektor ist schneckenförmig mit einem von innen nach außen hin zunehmenden Öffnungswinkel aufgebaut, wodurch die gestreuten Elektronen mit r^3 (r = Radius zum Sektormittelpunkt) in Richtung Zentrum zunehmend abgeschirmt werden. Durch diesen Aufbau kann der größte Teil des Intensitätsabfalls kompensiert werden.

Die Registrierung der Elektronenbeugungsintensitäten erfolgte auf KODAK electron image Photoplaten (18 x 13 cm).

4.2.2 Durchführung des Elektronenbeugungsexperimentes

Für eine erfolgreiche Beugungsaufnahme sollten folgende Kriterien eingehalten werden:

Um Streuungen an Luftmolekülen und um den Anteil an Mehrfachstreuungen möglichst gering zu halten, sollte der Druck in der Apparatur höchstens im Bereich von $1-2 \cdot 10^{-5}$ Torr liegen.

Zudem sollte der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz bei Raumtemperatur nicht unter 10 Torr liegen, da eine minimale Konzentration der Moleküle im Elektronenstrahl erforderlich ist. Nur dann ist eine ausreichende Intensität des Beugungsmusters gewährleistet.

Bei leichter flüchtigen Substanzen muß das Vorratsgefäß zur Dampfdruckerniedrigung gekühlt werden. Im Falle von schwerer flüchtigen Substanzen wird eine beheizbare Gasdüse verwendet.

Um den Anteil an inelastischer Streuung an der gesamten Beugungsintensität so klein wie möglich zu halten, sollte die Beschleunigungsspannung der Elektronen über 40 kV liegen.

Für jedes Molekül wurden für die Kameraabstände 250 mm und 500 mm je zwei Beugungsaufnahmen mit jeweils unterschiedlichen Belichtungszeiten erstellt. Zusätzlich wurde bei jedem Kameraabstand ein Beugungsmuster eines Eichpräparates (ZnO) aufgenommen, um die exakte Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls bestimmen zu können. Dies wird in Kapitel 4.3.1 näher beschrieben.

Die Beugungsbedingungen von DCPSA, ATMSA und MADSA sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Die Beschleunigungsspannung betrug 60 kV, der Druck in der Apparatur lag bei $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Tabelle 4.2.1: Aufnahmebedingungen beim Beugungsexperiment

Molekül	Kapitel	Kamera-abstand [mm]	Belichtungs-zeiten [s]	Proben- / Düsen-temperatur [°C]
DCPSA	4.4	250	30 / 40	60 / 85
		500	12 / 15	60 / 85
ATMSA	4.5	250	28 / 24	-15 / 22
		500	11 / 8	-15 / 22
MADSA	4.6	250	26 / 22	0 / 22
		500	11 / 8	0 / 22
ZnO	4.3.1	250	11	---
		500	5	---

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die erhaltenen Beugungsmuster für die zwei verschiedenen Kameraabstände:

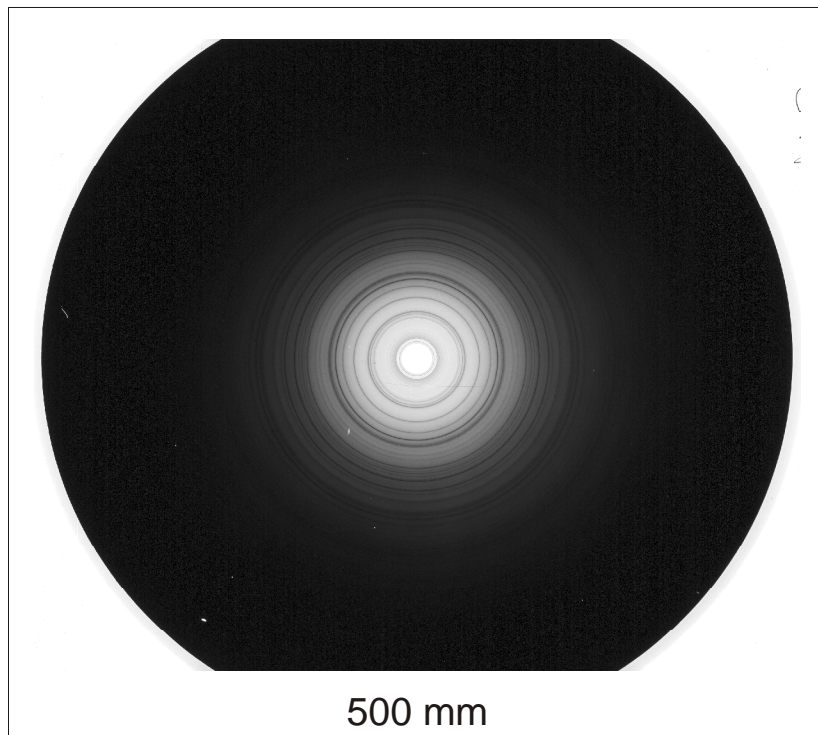


Abbildung 4.2.2: 500er Photoplatte von ZnO (Eichbeugung)

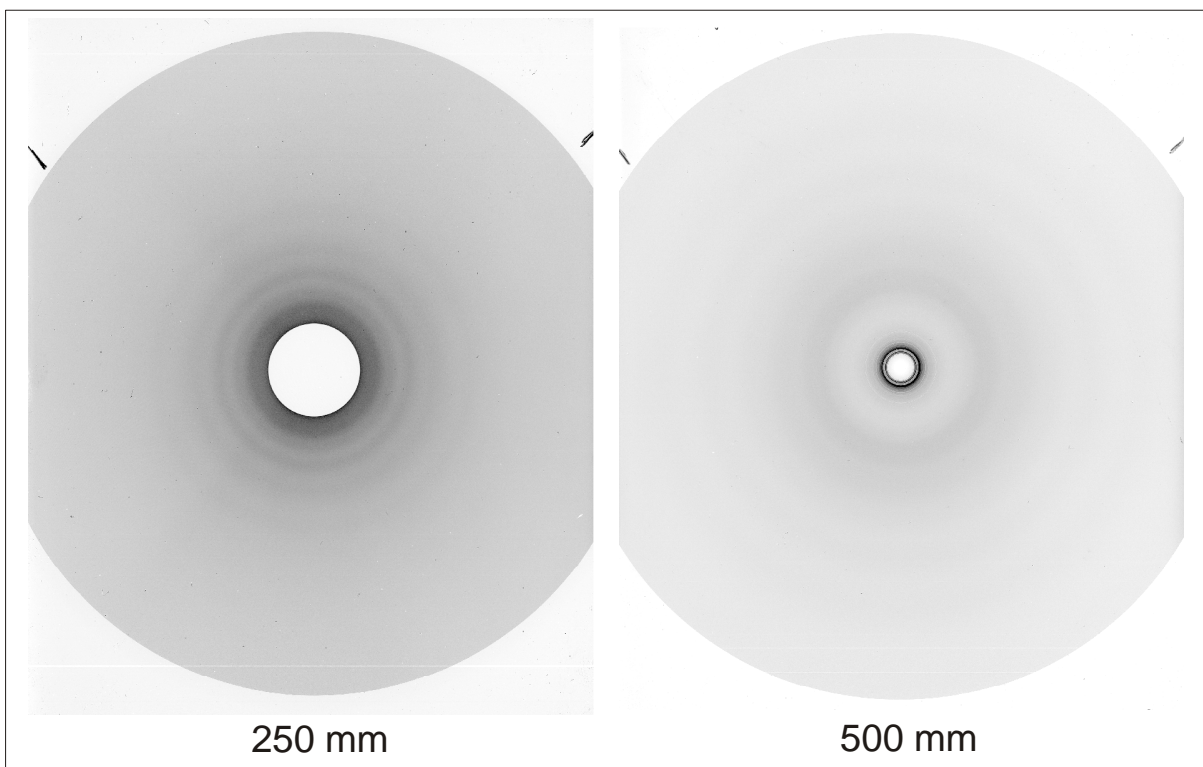


Abbildung 4.2.3: 250er und 500er Photoplatte von MADSA

4.3 AUSWERTUNG DER GED-AUFNAHMEN ALLGEMEIN

Wie die vorherigen Abbildungen demonstrieren, enthalten die belichteten Photoplatten aus dem Beugungsexperiment das Beugungsmuster in Form konzentrischer Kreise (Beugungsringe) mit verschiedenen Schwärzungsgraden. Sie drücken die unterschiedlichen Beugungsintensitäten aus.

Bearbeitet werden die Photoplatten mit dem von Prof. Dr. M. Dakkouri modifizierten Mikrodensitometer [118] (vgl. Abbildung 4.3.1) ELSCAN E-2500 der Firma Optronics (Chelmsford, Massachusetts). Der Aufbau und die Funktionsweise des Geräts sind in [119, 120] ausführlich beschrieben und werden deshalb nur kurz erläutert.



Abbildung 4.3.1: Modifiziertes Mikrodensitometer ELSCAN E-2500

Beim Photometrieren werden die Platten in Rotation versetzt und durch einen Lichtstrahl radial von außen nach innen abgetastet. Der dabei eingescannte Kreissektor hatte einen Öffnungswinkel von 90° . Die Schrittweiten betragen 0.05 mm bei den Eichbeugungen (wurde im Falle aller bearbeiteter Moleküle nicht benötigt; vgl. hierzu später) und 0.1 mm für die Meßbeugungen. Zu beachten hierbei ist, dass der Plattenmittelpunkt nicht genau dem Zentrum der Beugungsringe entsprechen muß.

Daher müssen die rotierenden Beugungsplatten im Mikrodensitometer zuerst so zentriert werden, dass das Beugungszentrum der Platte auf das Rotationszentrum trifft.

Die im Kreissektor gemessenen Transmissionswerte werden für jeden Radialabstand aufintegriert. Dadurch erhält man einen Datensatz, der den Schwärzungsverlauf einer Beugungsaufnahme in diskreten Schritten wiedergibt. Zwei korrespondierende Transmissionsminima, die sich im gleichen Abstand zum Beugungszentrum der Platte befinden, stellen einen Beugungsring dar. Der Radius des Beugungsringes läßt sich durch Multiplikation der Anzahl der Transmissionswerte - vom Zentrum bis zum interessierenden Minimum - mit der Schrittweite der Plattenabtastung errechnen.

Diese Datensätze werden anschließend mit dem Programm EB2500 (Autor V. Typke) bearbeitet. Das Programm kehrt die Reihenfolge der Meßwerte um, so dass man letztendlich die Schwärzungswerte vom Inneren zum Äußeren der Photoplatte vorliegen hat.

4.3.1 Bestimmung der Wellenlänge des Elektronenstrahls

Zur Ermittlung der exakten Wellenlänge des Elektronenstrahls wurden, wie schon in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, für jeden Kameraabstand (250 mm und 500 mm) Eichbeugungen mit Zinkoxid aufgenommen.

Bei der Auswertung der Eichbeugungsplatten werden Beugungsringe und damit deren Radien vom Beugungszentrum bestimmt. Dies kann mit dem Verfahren durch das Mikrodensitometer, oder, wie in dieser Arbeit, mit Hilfe einer speziellen Anordnung mit eingebauter Lupe geschehen. Bei dem zweiten der beiden Verfahren mit der speziellen Anordnung wird zuerst der Mittelpunkt aller Beugungsringe ermittelt und markiert. Danach werden die Radien der Ringe - mittels einer Lupe zur genaueren Bestimmung - abgelesen.

Der somit bestimmte Radius hängt mit dem Kameraabstand L und dem Beugungswinkel Θ über die folgende Winkelbeziehung zusammen:

$$\tan(\Theta) = \frac{r}{L} \quad 4.41$$

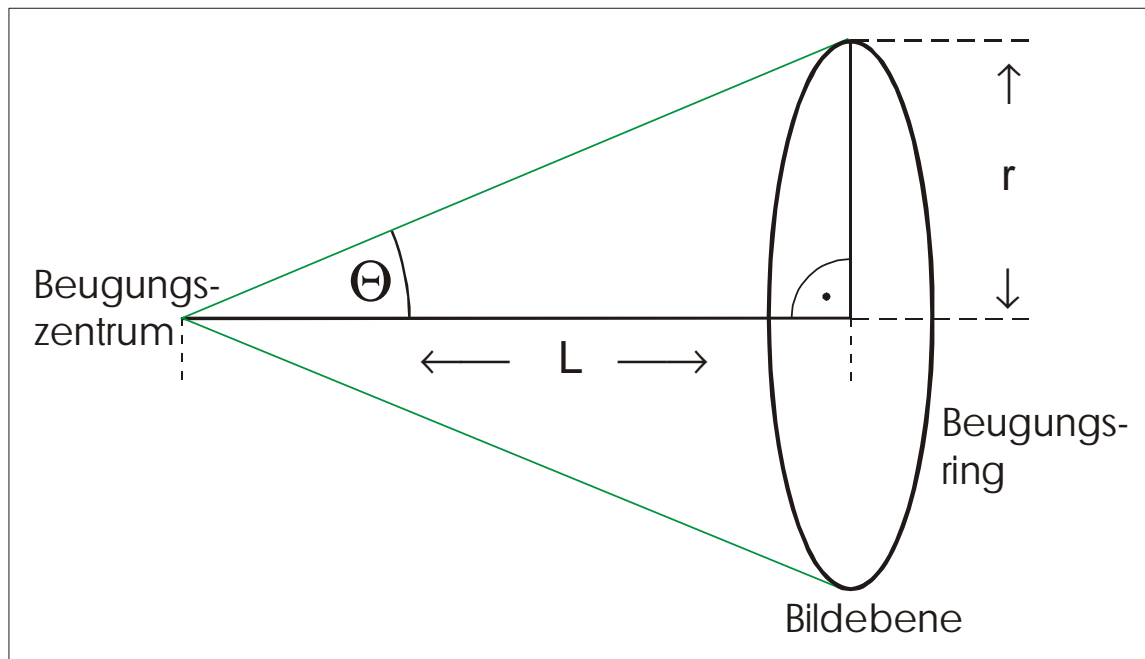


Abbildung 4.3.2: Schematische Darstellung der Geometrieverhältnisse beim Zustandekommen eines Beugungsrings

Aus dem bekannten Kameraabstand L und dem, wie oben erläutert, errechenbaren oder ausgemessenen Beugungsradius r , läßt sich der Beugungswinkel Θ nach Gleichung 4.41 ermitteln.

Außerdem gilt nach Bragg folgende Beziehung zwischen der Wellenlänge λ des an der Eichsubstanz Zinkoxid gebeugten Elektronenstrahls und dem Beugungswinkel Θ :

$$2d_{[hkl]} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = n \cdot \lambda \quad 4.42$$

Dabei stellt $d_{[hkl]}$ den Netzebenenabstand im Zinkoxids und n das n -te Beugungsmaximum dar. Somit ergibt sich für das erste Beugungsmaximum ($n=1$) die gesuchte Wellenlänge λ aus 4.41 und 4.42 zu:

$$\lambda = 2d_{[hkl]} \sin\left(\frac{1}{2} \arctan \frac{r}{L}\right) \quad 4.43$$

Da die Festkörperstruktur des Zinkoxids sehr genau bekannt ist (Zinkoxid kristallisiert im hexagonalen Wurzit-Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 3,2495 \text{ \AA}$ und $c = 5,2069 \text{ \AA}$), ist es möglich, mit Hilfe der Millerschen Indices $[hkl]$ und den Gitterkonstanten den Abstand $d_{[hkl]}$ zweier Netzebenen zu bestimmen.

Somit kann über die Bestimmung je zweier Transmissionsminima, mit jeweils dem gleichen Abstand zum Beugungszentrum auf der Photoplatte, die Wellenlänge des verwendeten

Elektronenstrahls berechnet werden. Hierzu wurde das Programm WELLE (vgl. Kapitel 9.2) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 4.3.1: Wellenlängenbestimmung des Elektronenstrahls

Kameraabstand bei der Eichbeugung	gemittelte Wellenlänge λ [Å] (mit Fehlergrenzen)
250 mm	0.048838(10)
500 mm	0.048830(6)

4.3.2 Ermittlung der experimentellen Intensitätsfunktion

Im nächsten Schritt der Auswertung werden die Rohdaten der mikrodensitometrischen Vermessung der Meßbeugungsaufnahmen (Schrittweite von 0.1 mm) gemäß Gleichung 4.44 in Schwärzungswerte $S(r_i)$ umgerechnet und anschließend geglättet:

$$S(r_i) = \log_{10} \left(\frac{T_{\max} - T_0}{T(r_i) - T_0} \right) \quad 4.44$$

Es bedeuten: T_{\max} = maximaler Transmissionswert (Hellstrom, in der Regel im unbelichteten Zentrum der Photoplatte)

T_0 = minimaler Transmissionswert (Dunkelstrom)

$T(r_i)$ = Transmissionswert bei Radius r_i

Unter Verwendung des empirischen Zusammenhangs der Gleichung 4.45 werden aus diesen Schwärzungswerten die totalen experimentellen Streuintensitäten $I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(r_i)$ in Abhängigkeit vom Radius r_i zum Beugungszentrum auf der Photoplatte errechnet:

$$I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(r_i) = S(r_i) + a \cdot S^2(r_i) \quad 4.45$$

Die empirisch ermittelte Konstante a bezieht die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Photoplaten mit ein. Als Erfahrungswert wurde $a = 0.05$ verwendet.

Anschließend wird entsprechend der Gleichung 4.41 und der Definition in der Gleichung 4.10 ($s = 4\pi/\lambda \cdot \sin(\frac{1}{2}\Theta)$) eine Transformation der experimentellen Streuintensitäten vom radialabhängigen r -Raum in den streuwinkelabhängigen s -Raum statt:

$$I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(r_i) \xrightarrow{s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\frac{1}{2} \arctan \frac{r_i}{L})} I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(s_i) \quad 4.46$$

Die so erhaltene Werte werden mit der Sektorkorrekturfunktion $g(s)$ (vgl. Kapitel 4.1.4 Gleichung 4.30) multipliziert. Die ungefähr 700 Datenpunkte wurden für den 250 mm Kameraabstand durch Interpolation auf ca. 130 Datenpunkte mit einer Schrittweite von $\Delta s = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ reduziert. Analog wurden für den 500 mm Kameraabstand ca. 80 Datenpunkte erhalten. Die zur Auswertung verwendeten s -Wertebereiche für die molekularen Streuintensitäten erstrecken sich für den kurzen Kameraabstand von $8 - 35 \text{ \AA}^{-1}$ und für den langen Kameraabstand von $2 - 18 \text{ \AA}^{-1}$.

Die bisher genannten Schritte, angefangen mit den Transmissionswerten bis hin zur Berechnung der Intensitätsfunktion $g(s) \cdot I_{\text{tot}}^{\text{exp}}(s)$, wurden mit dem Programm INTSEC (vgl. Kapitel 9.2) durchgeführt.

4.3.3 Untergrundverbesserung

Im nächsten Schritt der Auswertung muß ein Untergrund (vgl. Kapitel 4.1.4) gezeichnet werden. Verwendet wurde dazu das Programm UNTERGRUND (vgl. Kapitel 9.2). Dieses Zeichnen des ersten Untergrundes beruht auf viel Erfahrung, da folgende Bedingungen dabei erfüllt werden müssen:

- die Untergrundfunktion muß einen glatten Kurvenverlauf besitzen und
- die Untergrundfunktion sollte so durch die experimentellen Intensitätsfunktion laufen, dass die durch Schnitte erhalten Flächen oberhalb und unterhalb der UG-Funktion jeweils annähernd gleich groß sind.

Dieser graphisch bestimmte Untergrund $I_{\text{UG}}^{\text{exp}}(s)$ wird während der Strukturanalyse mehrmals mit dem Programm ELEKTRONENBEUGUNG / RADIAL (vgl. Kapitel 9.2) verfeinert. Hierfür benötigt man zu Beginn ein Startmodell für die geometrische Struktur und zugehörige Schwingungsamplituden, die z.B. aus den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen erhalten werden können. Hieraus kann, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, die theoretische modifizierte Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{theo}}(s)$ berechnet werden, die dann über eine Fouriertransformation die theoretische RVF liefert und mit der experimentellen RVF verglichen werden kann. Für die Verfeinerung des Untergrundes gelten folgende Kriterien:

- der Verlauf der RVF darf über den gesamten Meßbereich nicht negativ werden,
- in Bereichen, in denen keine interatomaren Abstände auftreten, muß die RVF Null sein.

Auf diese Weise erhält man einen korrigierten experimentellen Untergrund, der zu einer verbesserten experimentellen molekularen Intensitätsfunktion führt.

4.3.4 Anpassung der Strukturparameter

Nach Durchführung der oben beschriebenen - gegebenenfalls mehrfach ausgeführten - Untergrundverbesserungen erfolgt die Anpassung der theoretischen modifizierten Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{theo}}(s)$ an die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s \cdot M^{\text{exp}}(s)$.

Hierzu wird das Programm ELEKTRONENBEUGUNG / STRUCT (vgl. Kapitel 9.2), das mit einer linearen gewichteten least-squares-Anpassung nach Marquardt [121, 122] arbeitet, verwendet.

Die Güte der Strukturanpassung kann mit Hilfe des R-Faktors abgeschätzt werden:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s \cdot M^{\text{exp}}(s) - s \cdot M^{\text{theo}}(s)]^2 W(s)}{\sum_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s \cdot M^{\text{exp}}(s)]^2 W(s)}} \quad 4.47$$

mit $W(s)$ als Element der diagonalen Gewichtsmatrix.

Diese Gewichtsmatrix wird in der Strukturanalyse eingeführt, um die Randbereiche (normalerweise $s \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$ und $s \geq 15 \text{ \AA}^{-1}$ für 500 mm Kameraabstand, sowie $s \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$ und $s \geq 30 \text{ \AA}^{-1}$ für den 250 mm Kameraabstand), in denen größere Fehler auftreten können, nicht so stark zu gewichten.

Im Allgemeinen ist es im ersten Schritt der Anpassung nicht möglich, alle für die Festlegung der Molekülstruktur notwendigen Parameter zur Anpassung freizugeben. Bei einer Freigabe von M Parametern würde die Fehlerquadratsumme als Maß für die Übereinstimmung zwischen der experimentellen und theoretischen eine Funktion mit M Veränderlichen darstellen. Für eine optimale Anpassung muß also das absolute Minimum einer M -dimensionalen Hyperfläche gefunden werden. Da aber auf der Hyperfläche neben dem absoluten Minimum auch relative Minima existieren, kann es mitunter zu Schwierigkeiten beim Auffinden des absoluten Minimums kommen. Das Problem, das hierbei entsteht, ist in der Tatsache begründet, dass das least-squares-Verfahren die freigegebenen Molekülparameter auch an relative Minima anpaßt.

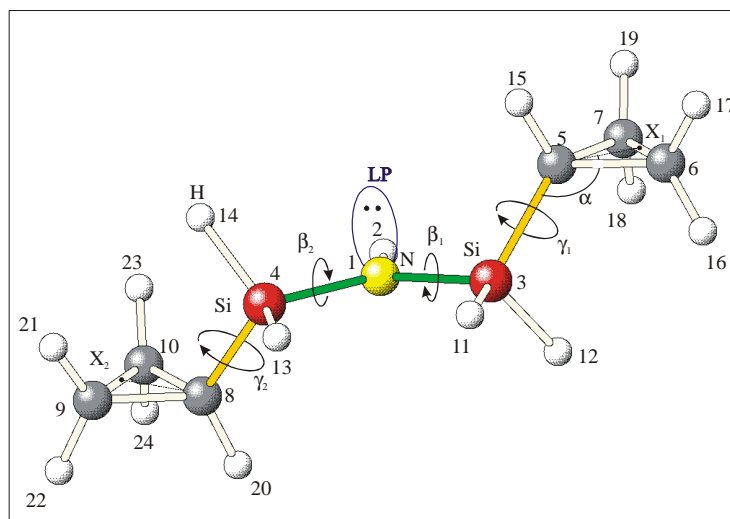
Aus diesem Grund werden zu Beginn der Strukturanpassung nur die signifikantesten Parameter freigegeben. Die Signifikanz eines Parameters gibt Auskunft über die Beeinflussung der theoretischen Streuintensitätsfunktion durch diesen Parameter. Daher liefern die signifikantesten Parameter die höchsten Beiträge zur Minimierung der Fehlerquadratsumme.

Nachdem die signifikantesten Parameter angepaßt worden sind, geht man dazu über, nach und nach die weniger signifikanten Parameter zu verfeinern. Hierbei ist zu beachten, dass bei äußerst ungenau bestimmbar Parameter eine Anpassung oft nicht möglich ist, da sie einen zu geringe Signifikanz besitzen. Ein Beispiel hierfür sind die Schwingungsamplituden von entfernteren ungebundenen N...H, Si...H oder C...H Abständen. Begründet liegt dies darin, dass die Wasserstoffatome wegen ihres geringen Streupotentials nur wenig zur Gesamtintensitätsfunktion beitragen. Diese Parameter wurden in der Vergangenheit entweder angenommen oder aus bekannten Strukturen ähnlicher Moleküle verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch die Parameter aus den quantenchemischen Rechnungen entnommen.

In allen drei bearbeiteten Molekülen wurden zunächst die geometrischen Parameter und erst in späteren Anpaßzyklen die Schwingungsamplituden freigegeben.

4.4 AUSWERTUNG DER GED-AUFNAHMEN VON DCPSA

Die verwendeten Atomnummierungen und Strukturparameter beziehen sich alle auf Abbildung 3.4.1, im folgenden noch einmal verkleinert dargestellt:



Für das Molekülmodell des DCPSA wurden aufgrund der quantenchemischen Rechnungen (vgl. Kapitel 3.4) und bezüglich des Cyclopropylrings anhand früherer Arbeiten der Ulmer Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Dakkouri [28, 123, 124] folgende Vereinfachungen getroffen:

- der Cyclopropylring besitzt eine lokale C_s -Symmetrie mit einem längeren (C5-C6) und einem kürzeren (C6-C7) C-C-Abstand, die in beiden Ringen identisch sind. Der Unterschied zwischen den beiden C-C-Abständen $\Delta(C-C)$ beträgt je nach Rechenmethode $0.023 - 0.025 \text{ \AA}$ und wird daher auf dem Wert von 0.023 \AA aus den B3PW91/6-311G**-Rechnungen festgehalten.
- beide Cyclopropylringe besitzen den gleichen Winkel α und $\angle(\text{Si-C5-H15})$, da die Rechnungen nur einen maximalen Unterschied von 0.1° bzw. 0.2° ergaben.
- die Torsionswinkel γ der beiden Cyclopropylringe werden betragsmäßig gleich gesetzt, da ihr Unterschied maximal 2.7° beträgt.
- aus den Rechnungen hat sich ergeben, dass die beiden Winkel $\angle(C\text{-Si-N})$ sich nur um $2.3 - 3.3^\circ$ unterscheiden. Daher wird eine gemittelte Differenz von 2.8° eingeführt und fixiert.
- die planare Anordnung der Liganden am N wird aus den Rechnungen übernommen.
- alle Si-H-Abstände sind gleich lang ($\Delta < 0.009 \text{ \AA}$).
- alle C-H-Abstände im Cyclopropylring sind gleich lang ($\Delta < 0.003 \text{ \AA}$).
- die Konformation (-sc)(-ac)(ac)(-ac) besitzt eine C_2 -Symmetrie. Somit wird die zweite Torsion β_2 um die Si-N-Achse in dieser Konformation nicht benötigt.

Die Zusammenfassung der Schwingungsamplituden wurde nach Kriterien wie Größe des Anteils an der Streuintensität, Amplitudenwert und Atomabstand durchgeführt. Eine genauere Auflistung der Zusammenfassung der aus den Rechnungen erhaltenen Schwingungsamplituden wird in Kapitel 10.1 wiedergegeben.

Unter diesen Annahmen konnte die Molekülstruktur von (-sc)(-ac)₂(ac) mit insgesamt 17 Parametern und 20 Schwingungsamplituden beschrieben werden, diejenige von (-sc)(-ac)₂(ac) aufgrund der Symmetrieeigenschaft mit 15 Parametern und 20 Schwingungsamplituden.

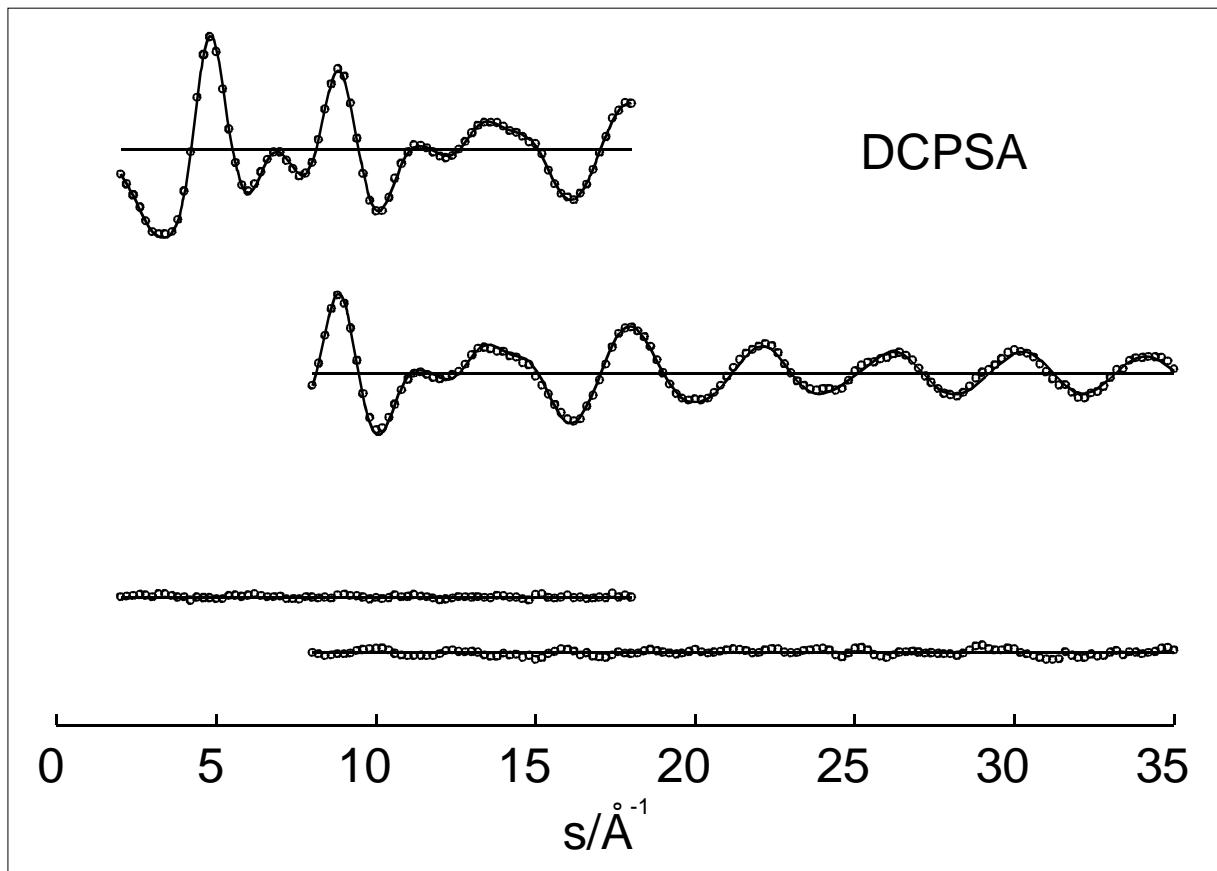


Abbildung 4.4.1: Experimentelle (ooo) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für DCPSA

Zu Beginn der Strukturanalyse wurde versucht, die beiden Konformationen einzeln zu verfeinern, aber aufgrund der erhaltenen jeweiligen R-Faktoren wurde schon in einem frühen Stadium der Anpassung auf ein Konformerengemisch übergegangen. Die Abbildung 4.4.1 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion von DCPSA. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion (RVF) im Vergleich zu den berechneten RVFs der beiden Konformere ist in Abbildung 4.4.2 wiedergegeben.

Dieser direkte Vergleich zeigt gerade im Bereich von 5.9 Å deutlich, dass (-sc)(-ac)₂(-ac)(ac) die Hauptkonformation von DCPSA darstellt. Daher wurden weitere Anpaßzyklen im Konformerengemisch für diese Form durchgeführt.

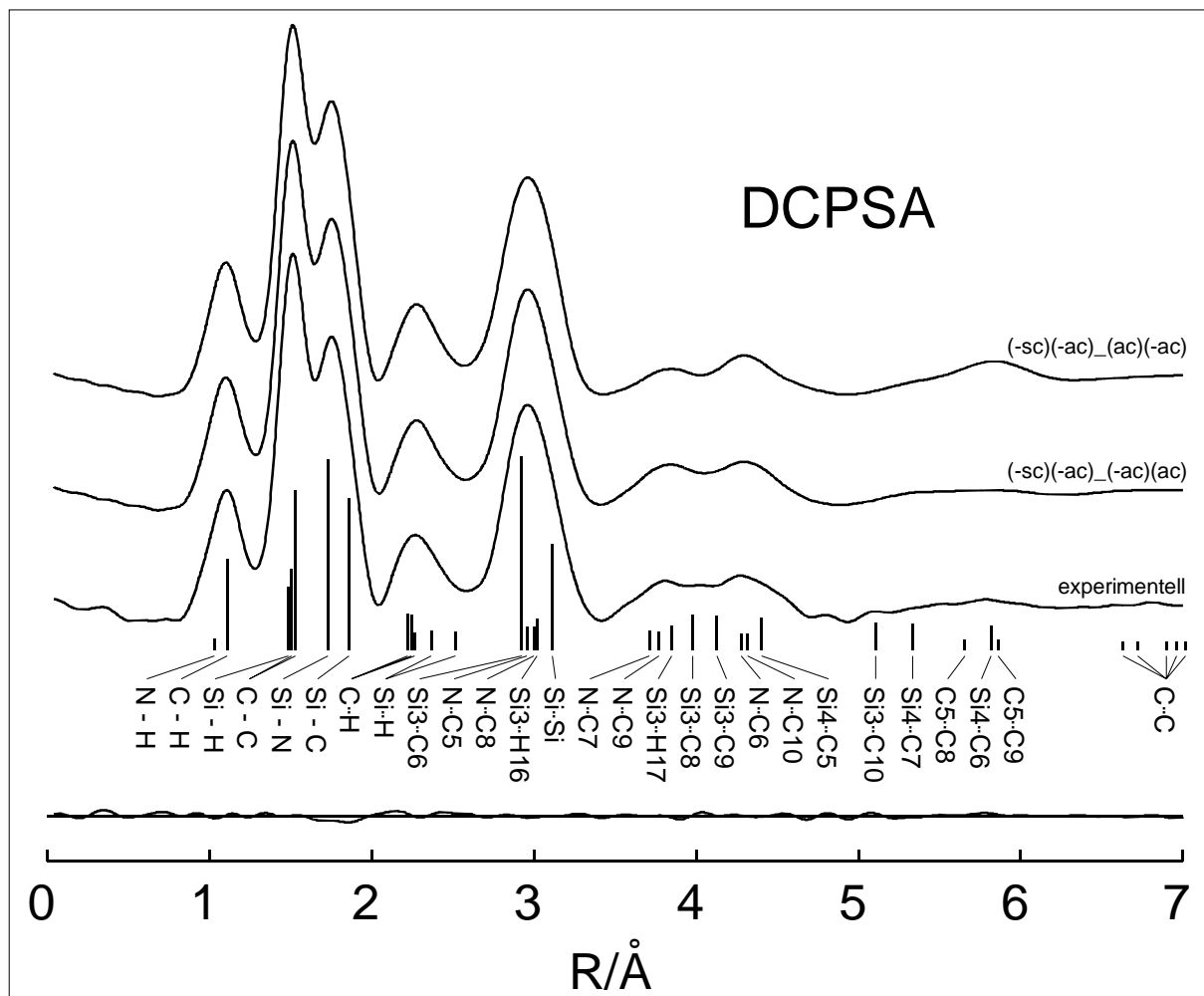


Abbildung 4.4.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von DCPSA. Die vertikalen Striche kennzeichnen die Lage der wichtigsten interatomarer Abstände im Hauptkonformer

Letztendlich konnten 10 Parameter (p_i) und 12 Schwingungsamplituden (ℓ_i) gleichzeitig verfeinert werden. Dabei hatten folgende Korrelationskoeffizienten Werte größer als |0.6|: $p_5/p_6 = -0.81$, $p_5/p_7 = 0.84$, $p_5/p_{10} = -0.65$, $p_6/p_7 = -0.95$, $p_6/p_9 = 0.61$, $p_6/p_{10} = 0.83$, $p_7/p_9 = -0.62$ und $p_7/p_{10} = 0.77$.

Die beste Anpassung wurde für ein Konformerengemisch mit nur 10(13)% an (-sc)(-ac)₂(ac)(-ac) erhalten. Der Fehler wurde mit Hilfe des Hamilton-Tests [125] ermittelt, wobei von einer Signifikanz von 1% ausgegangen wurde. Die endgültigen Ergebnisse sind zusammen mit den Startparametern aus den Rechnungen in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 4.4.1: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter für DCPSA

DCPSA geometrische Parameter		(-sc)(-ac)_(-ac)(ac)		(-sc)(-ac)_(-ac)(-ac)	
		B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}
Abstände [Å]					
r(N-Si) _{av}	p ₁	1.740	1.728(2)	1.739	1.724
r(Si-C) _{av}	p ₂	1.861	1.859(4)	1.861	1.854
r(C5-C6)	p ₃	1.517	1.521(2)	1.517	1.520
r(C6-C7) ^{b)}		1.494	1.498	1.494	1.497
r(N-H)		1.012	1.030	1.014	1.030
r(Si-H) _{av}		1.493	1.490	1.493	1.490
r(C-H) _{av}	p ₄	1.085	1.107(4)	1.085	1.106
Winkel [°]					
∠(Si-N-Si)	p ₅	129.4	128.6(14)	130.7	128.2
Σ∠(N)		359.9	360.0	359.9	360.0
∠(C5-Si3-N)	p ₆	112.3	111.0(56)	112.9	112.0
∠(C8-Si4-N)		115.1	113.8 ^{c)}	---	---
∠(Si-C5-X)	p ₇	125.0	124.3(16)	125.1	124.1
∠(Si3-C5-H15)		115.9	115.9	116.0	116.0
∠(H-Si-H) _{av}		109.0	109.0	108.8	108.8
∠(H-C-H) _{av}	p ₁₁ ^{d)}	114.2	115.9(19)	114.2	115.5
Torsionen [°]					
β ₁	p ₈	-43.6	-32(16)	-35.0	-36.0
β ₂	p ₉	-148.6	-141(20)	---	---
γ ₁	p ₁₀	-123.0	-111(10)	-121.8	-115.5
Δ G ⁰ [kcal/mol]		0.00	0.00	-0.11 ^{e)}	1.52(89)

^{a)} r_a-Abstände, Fehlergrenzen sind die 3σ-Werte in Klammern.

^{b)} Errechnet sich aus p₃ mit Δ = 0.023 Å.

^{c)} Errechnet sich aus p₆ mit Δ = 2.8°.

^{d)} p₁₁ wurde in einem früheren Lauf freigegeben. Bei Erweiterung der freigegebenen Parametern traten aber zu große Korrelationen auf, so dass dieser Wert aufgrund seiner geringen Signifikanz festgehalten wurde.

^{e)} < 0 bedeutet, dass die Rechnungen die Konformation (-sc)(-ac)_(-ac)(-ac) als stabilere vorausgesagt haben.

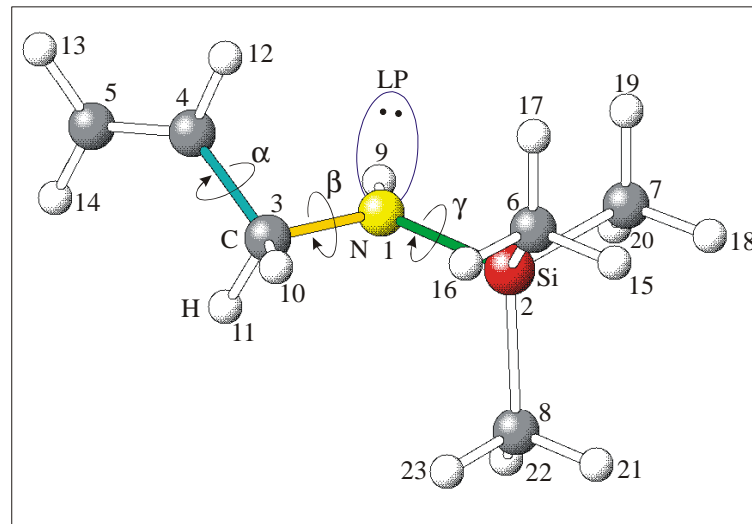
Tabelle 4.4.2: Berechnete und experimentelle Schwingungsamplituden für DCPSA

DCPSA Amplituden [\AA]		(-sc)(-ac)_(-ac)(ac)		(-sc)(-ac)_(-ac)(-ac)
		B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/6-311G** + GED
Si-N	l_1	0.049	0.048(2)	0.049
Si,C-C	l_2	0.054	0.054(2)	0.054
Si-H		0.091	0.091	0.091
N,C-H	l_3	0.077	0.078(5)	0.077
Si:Si	l_4	0.095	0.092(12)	0.086
Si:C	l_5	0.104	0.096(6)	0.103
N:C		0.114	0.114	0.123
Si,N,C:H	l_6	0.134	0.110(29)	0.134
Si,C:H	l_7	0.110	0.109(8)	0.110
H:H		0.134	0.134	0.135
Si::C1	l_8	0.364	0.389(165)	0.262
Si::C2	l_9	0.191	0.215(64)	0.186
N::C1	l_{10}	0.234	0.183(46)	0.233
N::C2	l_{11}	0.112	0.153(58)	0.117
C::C	l_{12}	0.389	0.424(193)	0.278
Si::H1		0.132	0.132	0.132
Si::H2		0.235	0.235	0.221
Si::H3		0.415	0.415	0.338
N,C::H		0.379	0.379	0.379
H::H		0.400	0.400	0.400

^{a)} Fehlergrenzen sind die 3 σ -Werte in Klammern; Werte ohne Fehlergrenzen sind nicht verfeinert worden.

4.5 AUSWERTUNG DER GED-AUFNAHMEN VON ATMSA

Die verwendeten Atomnumerierungen und Molekülparameter beziehen sich alle auf Abbildung 3.7.1, im folgenden noch einmal verkleinert dargestellt:



Für das Molekülmodell des ATMSA wurden aufgrund der quantenchemischen Rechnungen (vgl. Kapitel 3.7) folgende Vereinfachungen getroffen:

- die SiMe_3 -Gruppe besitzt keine lokale C_3 -Symmetrie, da weder gleiche Si-C-Abstände noch ähnliche Winkel $\angle(\text{C-Si-C})$ [$108.1^\circ - 111.1^\circ$] laut Rechnungen vorhanden sind. Zur Vereinfachung für die Strukturanpassung wird die SiMe_3 -Gruppe mit nur zwei veränderlichen Parametern ($r(\text{Si-C8})$ und $\angle(\text{N-Si-C8})$) beschrieben. Alle anderen notwendigen Parameter zum Aufbau dieser Gruppe werden den Rechnungen entnommen und fixiert ($\Delta r(\text{Si-C})$, $\Delta \angle(\text{N-Si-C6})$, $\Delta \angle(\text{N-Si-C7})$, $D(\text{C6-Si-N-C8})$ und $D(\text{C7-Si-N-C8})$).
- alle Methylgruppen besitzen eine lokale C_3 -Symmetrie und stehen exakt gestaffelt zur Si-N-Bindung.
- alle C-H-Abstände der sp^3 -hybridisierten C-Atome sind gleich lang. Diejenigen der sp^2 -hybridisierten C-Atome sind nach den Rechnungen nur minimal kürzer ($\Delta = 0.008 \text{ \AA}$). Durch diese kleine Abstandsdifferenz und die verhältnismäßig geringe Anzahl an =C-H-Bindungen im Vergleich zu den -C-H-Bindungen ist nicht zu erwarten, dass diese Abstände getrennt voneinander angepaßt werden können. Daher werden alle C-H-Abstände zu einem gewichteten Mittelwert zusammengefaßt.
- alle Winkel $\angle(\text{C=C-H})$ der Vinylgruppe sind gleich groß.
- die Lage von H9 zur Ebene (Si-N-C) wird aus den Rechnungen übernommen.

Die Zusammenfassung der Schwingungsamplituden wurde nach Kriterien wie Größe des Anteils an der Streuintensität, Amplitudenwert und Atomabstand durchgeführt. Eine genauere Auflistung der Zusammenfassung der aus den Rechnungen erhaltenen Schwingungsamplituden (SA) wird in Kapitel 10.2 wiedergegeben.

Unter diesen Annahmen konnte die Molekülstruktur von ATMSA mit insgesamt 24 Parametern und für (ac)(sp)(sc) mit 18 SA und für (sc)(sp)(sc) mit 19 SA beschrieben werden.

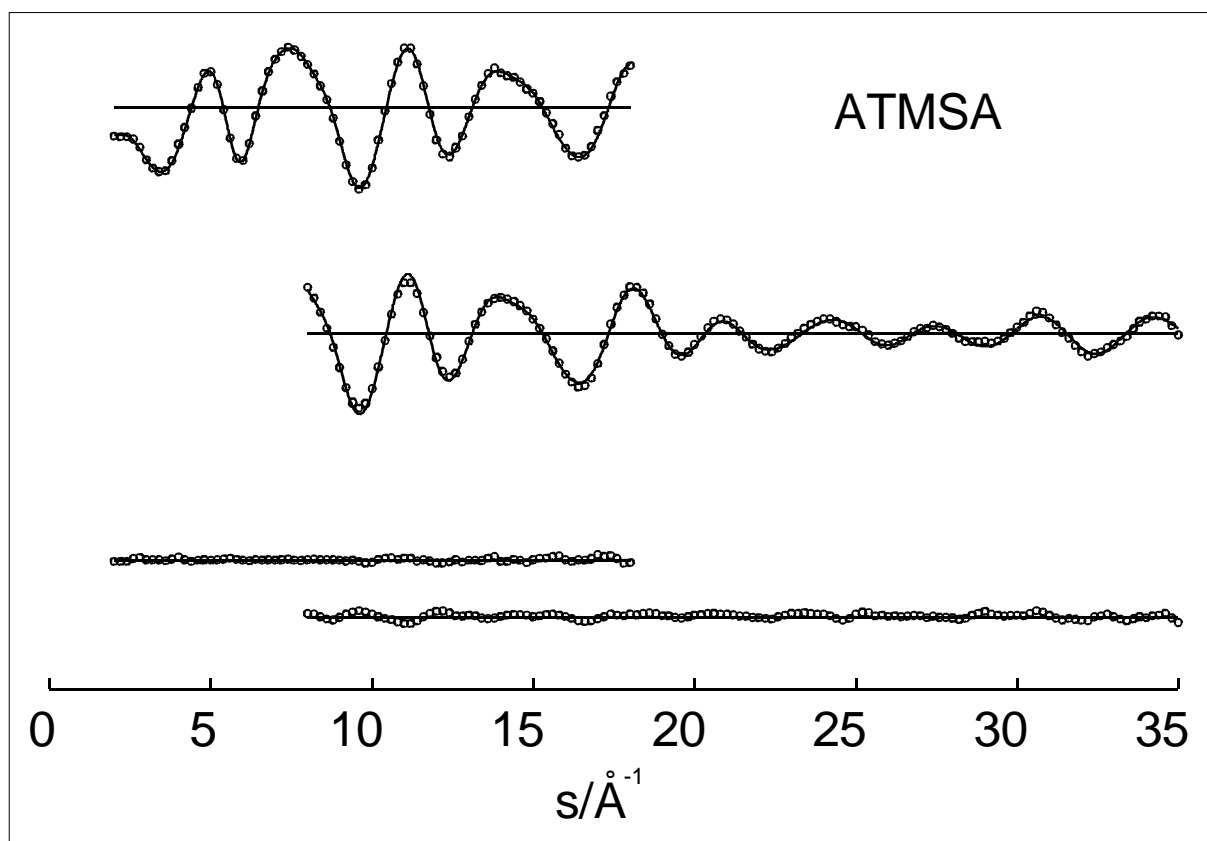


Abbildung 4.5.1: Experimentelle (ooo) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für ATMSA

Zu Beginn der Strukturaufklärung wurde versucht, die drei stabilsten der aus den Rechnungen erhaltenen Konformere getrennt anzupassen.

Dabei stellte sich heraus, dass die Konformationen (ac)(sp)(sc) und (sc)(sp)(sc) nahezu identische R500-Faktoren (9.85 und 9.87) besitzen, wohingegen die Konformation (ac)(a)(sc) einen höheren Wert von 10.33 aufwies. Daher wurde im weiteren Verlauf der Strukturanalyse ein Konformerengemisch aus den ersten beiden verfeinert. Die Abbildung 4.5.1 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion von ATMSA. Die experimentelle RVF im Vergleich zu den berechneten RVF der beiden Konformere ist in Abbildung 4.5.2 wiedergegeben.

Dieser direkte Vergleich zeigt gerade im Bereich von 3.5 - 5.5 Å deutlich, dass sich die experimentelle RVF aus fast gleichen Teilen der beiden RVFs der Einzelkonformere zusammensetzt.

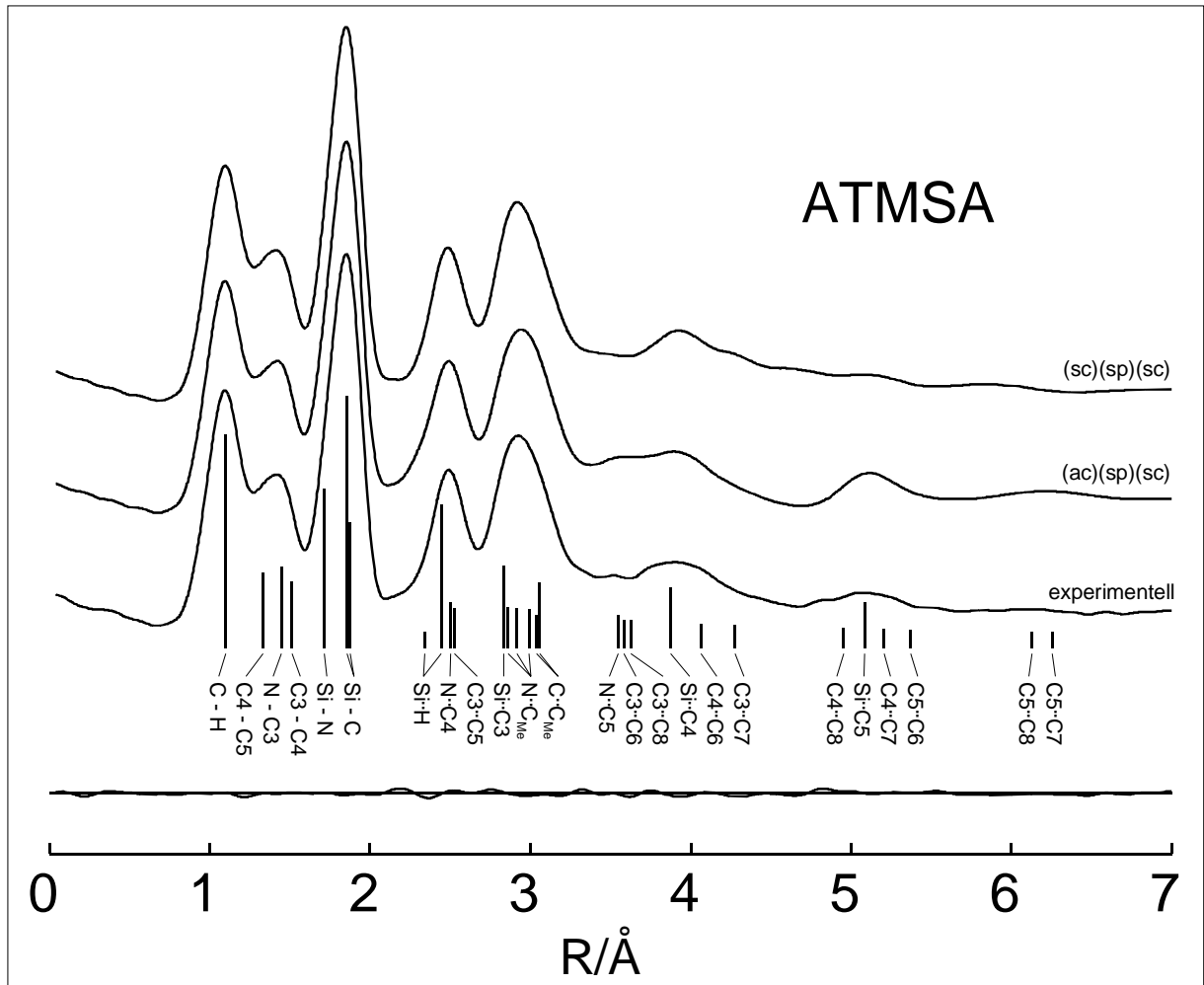


Abbildung 4.5.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von ATMSA. Die vertikalen Striche kennzeichnen die Lage der wichtigsten interatomarer Abstände im Hauptkonformer

Nicht nur graphisch, sondern auch anhand der erhaltenen jeweiligen R500-Faktoren musste von einem Gemischverhältnis von nahezu 50:50 ausgegangen werden, und daher konnte nicht eines als stabileres alleine angepaßt werden. Dies erschwerte die Strukturanpassung, da das Programm ELEKTRONENBEUGUNG nur jeweils ein Konformer anzupassen vermag. Um aber beiden Konformeren gerecht zu werden, wurden zuerst die geometrischen Parameter der einen Konformation verfeinert und anschließend als neue Startwerte eingesetzt, um danach die Parameter des anderen Konformers anzupassen. Dieser Vorgang wurde mehrmals im Wechsel durchgeführt. Die Ergebnisse der so, je nach Konformerenverhältnis, erhaltenen R500-Faktoren sind graphisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Darin bedeuten

Konformation 1: (ac)(sp)(sc) und Konformation 2: (sc)(sp)(sc), die Achsen stellen jeweils den %-turalen Anteil der jeweiligen Konformation im Gemisch dar:

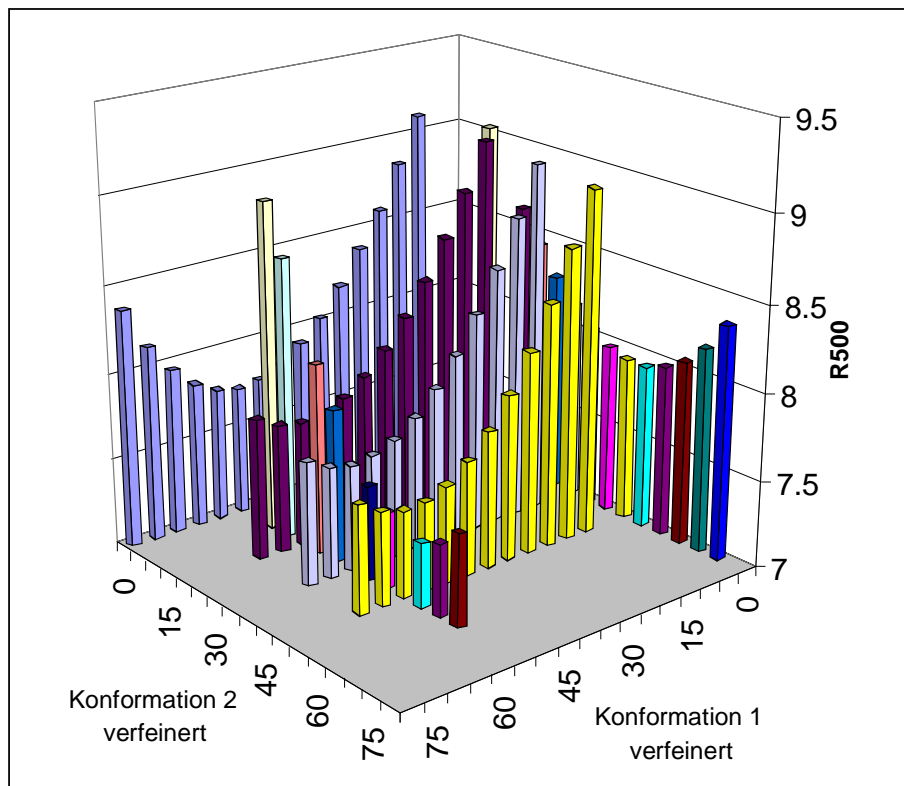


Abbildung 4.5.3: R500-Faktoren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Konformerengemisches

Der kleinste R500-Wert in dieser Abbildung wurde für eine Anpassung von Konformation 1 (K1) erhalten (Gemischverhältnis von K2:K1 = 55:45), in der die Geometrieparameter für Konformation 2 (K2) aus einem vorangegangenen Anpaßlauf für K2 verwendet wurden. Dadurch wurde quasi iterativ das Konformerengemisch für beide Konformationen verfeinert. Abschließend wurden für die Kombination mit dem geringsten R500-Faktor die Schwingungsamplituden angepaßt.

Letztendlich konnten so 14 Parameter (p_i) und gleichzeitig 6 Schwingungsamplituden (ℓ_i) (weitere führten zu starken Korrelationen) verfeinert werden. Dabei hatten folgende Korrelationskoeffizienten Werte größer als $|0.6|$: p_7/p_9 : -0.71, p_8/p_{10} : -0.72, p_{10}/ℓ_3 : -0.66 und p_{11}/ℓ_3 : 0.62.

Die beste Anpassung wurde für ein Konformerengemisch von 54(13)% an (sc)(sp)(sc) und 46(13)% an (ac)(sp)(sc) erhalten. Der Fehler wurde mit Hilfe des Hamilton-Tests [125] ermittelt, wobei von einer Signifikanz von 1% ausgegangen wurde. Die endgültigen Ergebnisse sind mit den Startparametern aus den Rechnungen in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 4.5.1: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter für ATMSA

ATMSA geometrische Parameter		(ac)(sp)(sc)		(sc)(sp)(sc)	
		B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}
Abstände [Å]					
r(Si-N)	p ₁	1.742	1.717(4)	1.742	1.727(3)
r(Si-C8)	p ₂	1.888	1.871(1)	1.888	1.874(1)
r(Si-C6,7) ^{b)}		1.881	1.864	1.881	1.864
r(N-C)	p ₃	1.455	1.445(6)	1.446	1.442(5)
r(C-C)	p ₄	1.501	1.513(8)	1.505	1.521(8)
r(C=C)	p ₅	1.329	1.333(6)	1.328	1.336(6)
r(N-H)		1.010	1.030	1.010	1.030
r(C-H) _{av}	p ₆	1.093	1.099(3)	1.094	1.101(3)
Winkel [°]					
∠(N-Si-C8)	p ₇	113.2	113.0(7)	113.0	111.9(8)
∠(N-Si-C6) ^{c)}		109.2	108.9	109.3	108.2
∠(N-Si-C7) ^{d)}		106.1	105.9	106.1	105.0
∠(N-C-C)	p ₈	111.6	116.1(33)	114.8	117.0(9)
∠(Si-N-C)	p ₉	126.2	127.0(16)	126.0	128.7(17)
∠(C=C-C)	p ₁₀	124.5	124.2(43)	125.6	123.4(23)
∠(Si-C-H) _{av}	p ₁₁	111.2	108.4(10)	111.3	113.0(13)
∠(H-C3-H)		106.2	106.2	104.7	104.7
∠(C=C-H) _{av}		121.1	121.1	120.7	120.7
∠(N-H + (C-N-Si) _{pl}) ^{e)}		21.3	21.3	18.2	18.2
Σ∠(N)		356.0	356.1	356.1	357.3
Dieder [°]					
D(C6-Si-N-C8)		120.7	120.7	120.8	120.8
D(C7-Si-N-C8)		-120.0	-120.0	-119.8	-119.8
α	p ₁₂	122.9	116(17)	-5.9	32(9)
β	p ₁₃	44.7	11(6)	38.6	22(4)
γ	p ₁₄	44.0	38(7)	42.5	36(10)
Δ G ⁰ [kcal/mol]		0.00	0.00	0.89	0.09(22)

^{a)} r_a-Abstände, Fehlergrenzen sind die 3σ-Werte in Klammern.

^{b)} Errechnet sich aus p₂ mit Δ = 0.008 Å.

c) Errechnet sich aus p_7 mit $\Delta = 4.0^\circ$ bzw. 3.7° , je nach Konformation 1 oder 2.

d) Errechnet sich aus p_7 mit $\Delta = 7.1^\circ$ bzw. 6.9° , je nach Konformation 1 oder 2.

e) Winkel der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C3-N-Si.

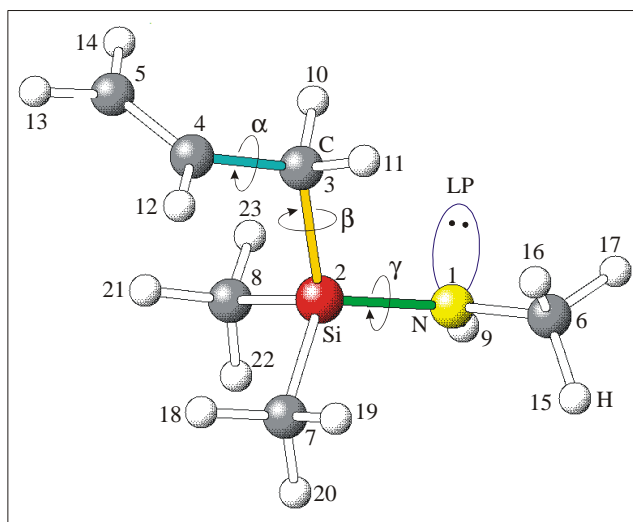
Tabelle 4.5.2: Berechnete und experimentelle Schwingungsamplituden für ATMSA

ATMSA Amplituden [\AA]	(ac)(sp)(sc)		(sc)(sp)(sc)	
	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}
Si-N	0.049	0.049	0.048	0.048
Si-C l_1	0.055	0.055(1)	0.055	0.054(2)
N,C-C	0.051	0.051	0.051	0.051
C=C	0.042	0.042	0.042	0.042
N,C-H l_2	0.078	0.090(3)	0.078	0.088(3)
Si:C	0.086	0.086	0.083	0.083
N,C:C1	0.072	0.072	0.066	0.066
N,C:C2	0.107	0.107	0.103	0.103
Si,N,C:H l_3	0.116	0.129(17)	0.115	0.120(12)
H:H	0.128	0.128	0.128	0.128
Si,C::C1 / Si::C l_4	0.102	0.140(22)	0.140	0.140
Si,C::C2 / Si,C::C l_5	0.206	0.231(55)	0.250	0.250
N::C / N,C::C	0.128		0.101	0.101
C::C / C::C1 l_6	0.360	0.355(106)	0.198	0.198
/ C::C2	---	---	0.431	0.431
Si,N,C::H / Si,N,C::H1	0.234	0.234	0.131	0.131
Si,C::H / Si,N,C::H2	0.452	0.452	0.235	0.235
N,C::H / Si,C::H	0.134	0.134	0.434	0.434
H::H	0.442	0.442	0.442	0.442

^{a)} Fehlergrenzen sind die 3σ -Werte in Klammern; Werte ohne Fehlergrenzen sind nicht verfeinert worden.

4.6 AUSWERTUNG DER GED-AUFNAHMEN VON MADSA

Die verwendeten Atomnumerierungen und Molekülparameter beziehen sich alle auf Abbildung 3.8.1, im folgenden noch einmal verkleinert dargestellt:



Für das Molekülmodell des MADSA wurden aufgrund der quantenchemischen Rechnungen (vgl. Kapitel 3.8) zu Beginn der Strukturanpassung folgende Vereinfachungen getroffen:

- die SiC_3 -Gruppe besitzt keine lokale C_3 -Symmetrie, da weder gleiche Si-C-Abstände noch ähnliche Winkel $\angle(\text{C-Si-C})$ [$107.0^\circ - 111.3^\circ$] laut Rechnungen vorhanden sind. Zur Vereinfachung für die Strukturanpassung wird die SiC_3 -Gruppe mit nur zwei veränderlichen Parametern ($r(\text{Si-C3})$ und $\angle(\text{N-Si-C8})$) beschrieben. Alle anderen notwendigen Parameter zum Aufbau dieser Gruppe werden den Rechnungen entnommen und fixiert ($\Delta r(\text{Si-C})$, $\Delta \angle(\text{N-Si-C7})$, $\Delta \angle(\text{N-Si-C8})$, $D(\text{C7-Si-N-C3})$ und $D(\text{C8-Si-N-C3})$).
- alle Methylgruppen besitzen eine lokale C_3 -Symmetrie. Die Silicium-Methylgruppen stehen exakt gestaffelt zu der Si-N-Bindung, die des Stickstoffs steht leicht verdreht aus der gestaffelten Stellung zum Lp. Werte hierfür werden der Rechnung entnommen (2.5°).
- alle C-H-Abstände der sp^3 -hybridisierten C-Atome sind gleich lang. Diejenigen der sp^2 -hybridisierten C-Atome sind nach den Rechnungen nur minimal kürzer ($\Delta = 0.008 \text{ \AA}$). Durch diesen kleinen Abstandsunterschied und die verhältnismäßig geringe Anzahl an =C-H-Bindungen im Vergleich zu den -C-H-Bindungen ist nicht zu erwarten, dass diese Abstände getrennt voneinander angepaßt werden können. Daher werden alle C-H-Abstände zu einem gewichteten Mittelwert zusammengefaßt.
- alle Winkel $\angle(\text{C=C-H})$ der Vinylgruppe sind gleich groß.
- die Lage von H9 zur Ebene (Si-N-C) wird aus den Rechnungen übernommen.

Während der Anpassung stellte sich aber heraus, dass die beiden Winkel $\angle(\text{Si-C3-C4})$ und $\angle(\text{Si-N-C6})$ zu stark miteinander korrelieren, als dass sie gleichzeitig verfeinert werden können. Daher wurde nur der Winkel $\angle(\text{Si-C3-C4})$ verfeinert und für den Winkel $\angle(\text{Si-N-C6})$ ein aus allen Rechnungen gemittelter Differenzwert $\Delta\angle(\text{Si-C/N-C})$ eingeführt und fixiert. Die sich aus der Mittelung ergebenden Fehlergrenzen werden in der nachfolgenden Tabelle durch eckige Klammern deutlich gemacht.

Ebenso korrelierten die beiden Parameter N-C und C-C stark miteinander. Es wurde daher versucht, einen der beiden festzuhalten und den anderen freizugeben. Da einerseits durch Fixierung des C-C-Abstandes eine geringfügig bessere Anpassung erreicht werden konnte, andererseits auch die Rechnungen bei den Molekülen DCPSA und ATMSA sehr verlässliche C-C-Abstände lieferten, wurde letztendlich der C-C-Abstand auf den Wert aus der B3PW91/6-311G**-Rechnung fixiert. Als Fehlergrenze für diesen Abstandes wurden 0.01 Å angenommen. Dies wird in der nachfolgenden Tabelle ebenfalls durch eckige Klammern kenntlich gemacht.

Zusätzlich ergab sich zu Beginn der Anpassung, dass der Bereich von 2.8 – 3.5 Å nicht zufriedenstellend mit dem bisherigen Molekülmodell angepaßt werden konnte. In diesem Intervall liegen hauptsächlich die ersten ungebundenen C:C-Abstände in der SiC₃-Gruppe. Diese hängen sowohl von dem Parameter $\angle(\text{N-Si-C3})$, als auch von den bis dahin fixierten Dieder D(C7-Si-N-C3) und D(C8-Si-N-C3) ab. Daher wurde der Dieder D(C7-Si-N-C3) als ein verfeinerbarer Parameter eingeführt und daraus der Dieder D(C8-Si-N-C3) über einen fixierten Differenzwert $\Delta\text{D}(\text{C7/8-Si-N-C3})$ berechnet.

So ergeben sich abschließend, zusammengefaßt folgende Vereinfachungen für MADSA:

- die SiC₃-Gruppe besitzt keine lokale C₃-Symmetrie und wird durch die veränderlichen Parametern $r(\text{Si-C3})$, $\angle(\text{N-Si-C8})$ und $\text{D}(\text{C7-Si-N-C3})$ beschrieben. Alle anderen notwendigen Parameter zum Aufbau dieser Gruppe werden den Rechnungen entnommen und fixiert ($\Delta r(\text{Si-C})$, $\Delta\angle(\text{N-Si-C7})$, $\Delta\angle(\text{N-Si-C8})$, und $\Delta\text{D}(\text{C7/8-Si-N-C3})$).
- der Winkel $\angle(\text{Si-N-C6})$ errechnet sich aus dem Winkel $\angle(\text{Si-C3-C4})$ und $\Delta\angle(\text{Si-C/N-C})$.
- der C-C-Abstand wird auf dem Wert der Rechnungen fixiert.
- alle Methylgruppen besitzen eine lokale C₃-Symmetrie und stehen je nachdem gestaffelt zur Si-N-Bindung bzw. nahezu gestaffelt zum Lp.
- alle C-H-Abstände werden zu einem gewichteten Mittelwert zusammengefaßt.
- alle Winkel $\angle(\text{C=C-H})$ der Vinylgruppe sind gleich groß.
- die Lage von H9 zur Ebene (Si-N-C) wird aus den Rechnungen übernommen.

Die Zusammenfassung der Schwingungsamplituden wurde nach Kriterien wie Größe des Anteils an der Streuintensität, Amplitudenwert und Atomabstand durchgeführt. Eine genauere Auflistung der Zusammenfassung der aus den Rechnungen erhaltenen Schwingungsamplituden wird in Kapitel 10.3 wiedergegeben.

Unter diesen Annahmen konnte die Molekülstruktur von MADSA mit insgesamt 24 Parametern und mit 19 Schwingungsamplituden beschrieben werden.

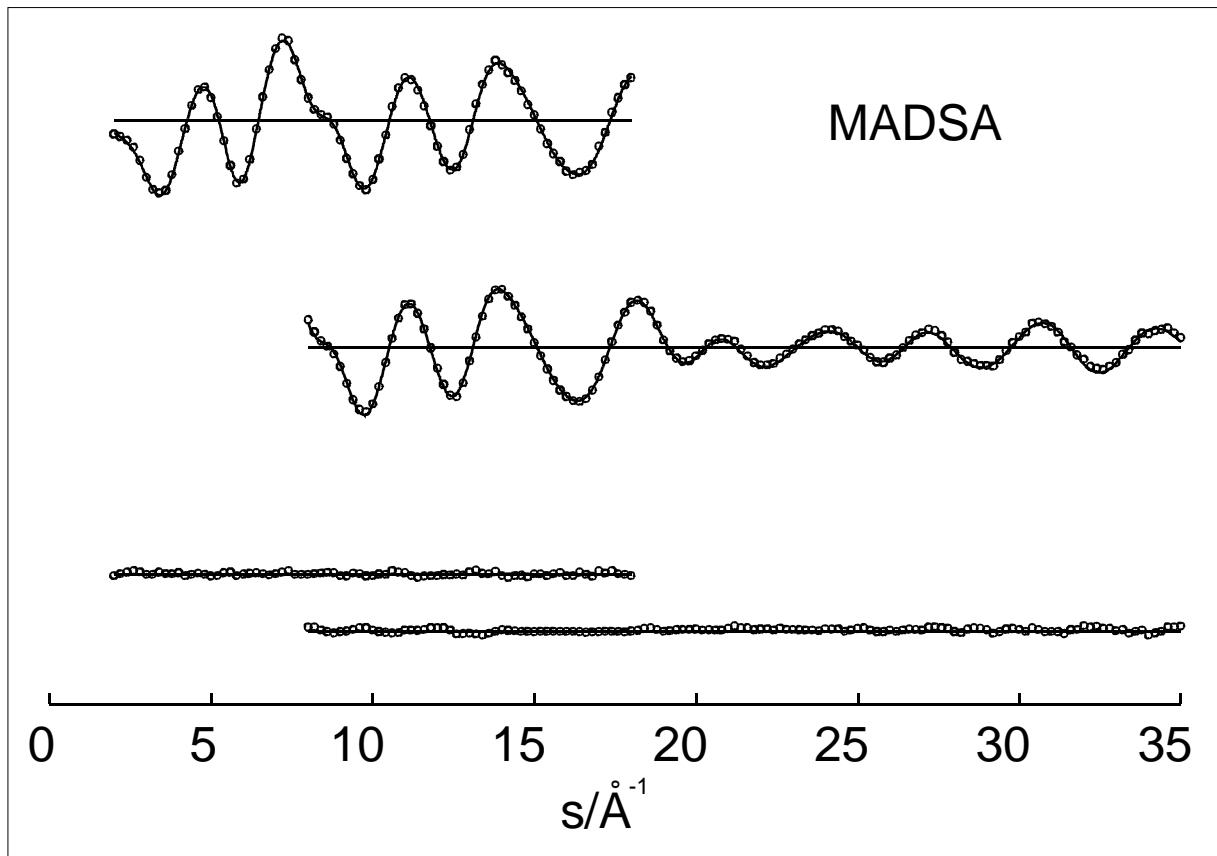


Abbildung 4.6.1: Experimentelle (○○○) und theoretische (—) modifizierte Streuintensitäten $s \cdot M(s)$ und Differenzkurven für MADSA

Zu Beginn der Strukturaufklärung wurde versucht, die vier stabilsten der aus den Rechnungen erhaltenen Konformere getrennt anzupassen.

Dabei stellte sich heraus, dass die R500-Faktoren der Konformationen (-ac)(-sc)(-ap) (K1) und (-ac)(sc)(sc) (K2) mit 7.48 und 7.83 deutlich unter den R500-Faktoren der Konformationen (ac)(a)(a) (K3) und (ac)(-sc)(a) mit 8.50 und 9.36 lagen. Aus den ersten drei Konformationen wurden die Konformerengemische K1/K2, K2/K1, K3/K2 und K3/K1 gebildet und jeweils versucht, das zweite Konformer zu verfeinern. Das Konformerengemisch K1/K2 lieferte eindeutig die besten R500-Werte und wurde daher weiter verfeinert. Die Abbildung 4.6.1 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion von MADSA. Die

experimentelle RVF im Vergleich zu den berechneten RVFs der beiden Konformere ist in Abbildung 4.6.2 wiedergegeben. Der direkte Vergleich zeigt gerade im Bereich von mehr als 3.5 Å, dass kein eindeutiges Hauptkonformer auszumachen ist.

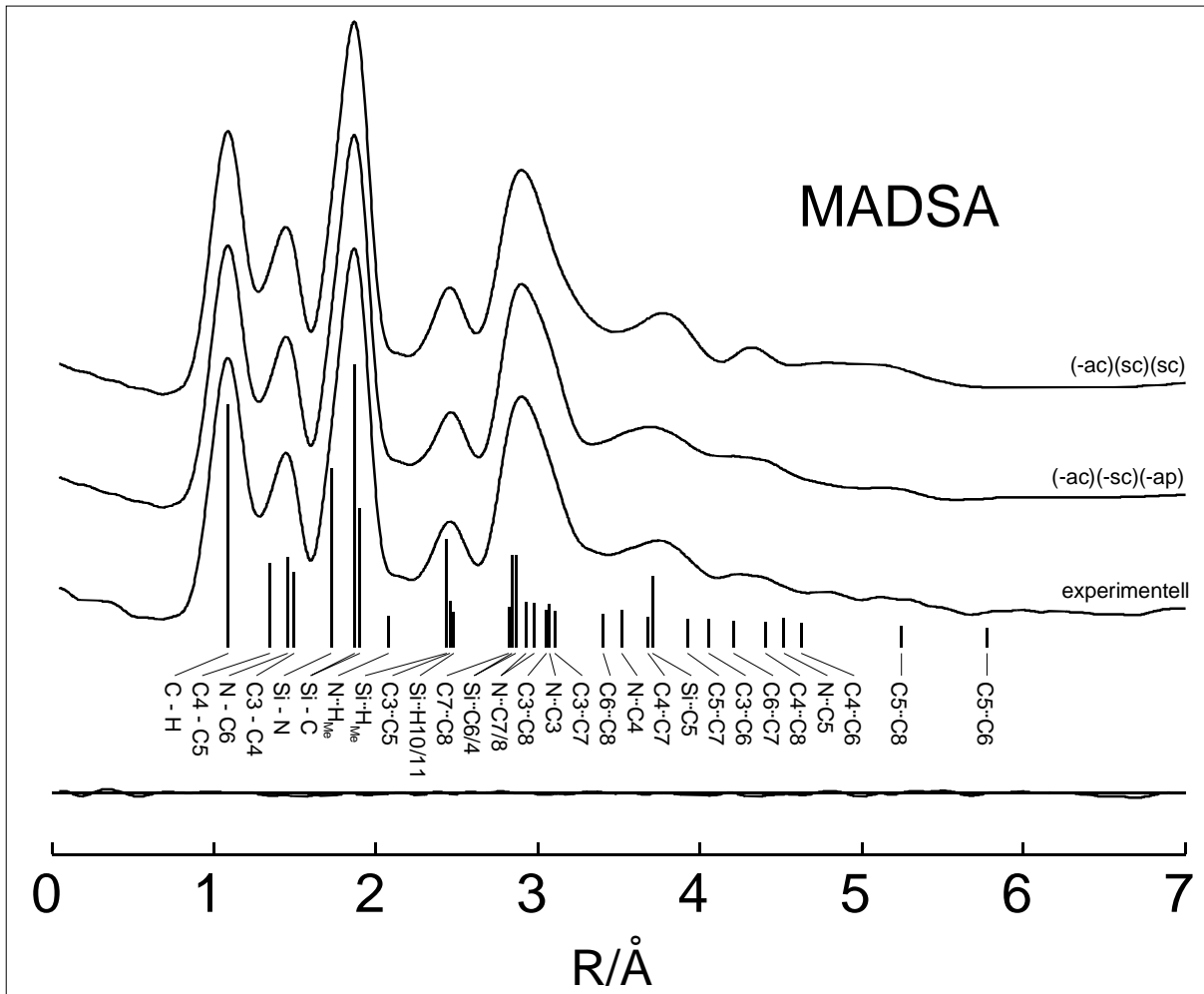


Abbildung 4.6.2: Experimentelle RVF und theoretische Kurven der beiden Konformere sowie Differenzkurve für die Mischung von MADSA. Die vertikalen Striche kennzeichnen die Lage der wichtigsten interatomarer Abstände im Hauptkonformer

Auch anhand der erhaltenen jeweiligen R500-Faktoren musste von einem Gemisch mit einer ungefähren Zusammensetzung von 50:50 (± 10) ausgegangen werden. Die dadurch entstehende Problematik wurde bereits im vorangegangenen Kapitel am Beispiel von ATMSA erklärt. Zur Strukturaufklärung wurden daher im Wechsel die geometrischen Parameter der Konformere (-ac)(-sc)(-ap) und (-ac)(sc)(sc) verfeinert. Abschließend wurden ebenfalls im Wechsel zusätzlich Schwingungsamplituden angepaßt.

Letztendlich konnten so gleichzeitig 13 Parameter (p_i) und 7 Schwingungsamplituden (ℓ_i) (weitere führten zu starken Korrelationen) verfeinert werden. Dabei hatten folgende Korrelationskoeffizienten Werte größer als |0.6|: p_7/p_8 : 0.86, p_8/p_9 : 0.77 und p_8/ℓ_5 : 0.69.

Die beste Anpassung wurde für ein Konformerengemisch von 40(16)% an (-ac)(sc)(sc) und 60(16)% an (-ac)(-sc)(-ap). Der Fehler wurde mit Hilfe des Hamilton-Tests [125] ermittelt, wobei von einer Signifikanz von 1% ausgegangen wurde. Die endgültigen Ergebnisse sind mit den Startparametern aus den Rechnungen in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 4.6.1: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter für MADSA

MADSA geometrische Parameter		(-ac)(-sc)(-ap)		(-ac)(sc)(sc)	
		B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}
Abstände [Å]					
r(Si-N)	p ₁	1.736	1.721(3)	1.733	1.724(3)
r(Si-C3)	p ₂	1.911	1.897(1)	1.903	1.889(1)
r(Si-C7,8) ^{b)}		1.879	1.865	1.885	1.871
r(N-C)	p ₃	1.451	1.456(11)	1.451	1.459(11)
r(C-C) ^{c)}		1.492	1.492[10]	1.492	1.492[10]
r(C=C)	p ₄	1.332	1.341(5)	1.333	1.345(5)
r(N-H)		1.009	1.030	1.011	1.030
r(C-H) _{av}	p ₅	1.094	1.086(2)	1.094	1.086(2)
Winkel [°]					
∠(N-Si-C3)	p ₆	113.3	115.9(3)	104.8	104.6(12)
∠(N-Si-C7) ^{d)}		106.7	109.3	109.9	109.7
∠(N-Si-C8) ^{e)}		109.4	112.0	114.2	114.0
∠(Si-C-C)	p ₇	113.6	114.2(9)	112.9	112.3(12)
∠(Si-N-C) ^{f)}		126.2	126.3[6]	126.3	125.2[9]
∠(C=C-C)	p ₈	126.2	121.3(14)	125.7	119.6(14)
∠(Si-C-H)	p ₉	111.3	108.7(18)	111.4	109.2(18)
∠(H-C3-H)		106.6	106.6	107.6	107.6
∠(C=C-H) _{av}		120.4	120.4	120.4	120.4
∠(N-H + (C-N-Si) _{pl}) ^{g)}		20.4	20.4	24.2	24.2
Σ∠(N)		356.4	356.4	355.0	354.9
Dieder [°]					
D(C7-Si-N-C3)	p ₁₀	120.3	126.4(8)	117.9	112.5(9)
D(C8-Si-N-C3) ^{h)}		119.3	125.4	120.1	114.7
α	p ₁₁	-107.7	-99(5)	-105.0	-115(5)

β	p_{12}	-56.8	-53(8)	54.2	58(7)
γ	p_{13}	-166.1	-162(4)	72.1	74(17)
ΔG^0 [kcal/mol]		0.00	0.00	-0.02	0.24(28)

^{a)} r_a -Abstände, Fehlergrenzen sind die 3σ -Werte in Klammern.

^{b)} Errechnet sich aus p_2 mit $\Delta = 0.032 \text{ \AA}$ bzw. 0.018 \AA , je nach Konformation 1 oder 2.

^{c)} []: angenommener Fehler.

^{d)} Errechnet sich aus p_6 mit $\Delta = 6.6^\circ$ bzw. -5.1° , je nach Konformation 1 oder 2.

^{e)} Errechnet sich aus p_6 mit $\Delta = 3.9^\circ$ bzw. -9.4° , je nach Konformation 1 oder 2.

^{f)} Errechnet sich aus p_7 mit K1: $\Delta = 12.6 / 12.1^\circ$ bzw. K2 $\Delta = 13.4 / 12.9^\circ$, []: angenommener Fehler.

^{g)} Winkel der N-H-Bindung auf die Ebene gegeben durch C6-N-Si.

^{h)} Errechnet sich aus p_{10} mit $\Delta = 1.0^\circ$ bzw. -2.2° , je nach Konformation 1 oder 2.

Tabelle 4.6.2: Berechnete und experimentelle Schwingungsamplituden für MADSA

MADSA Amplituden [\AA]	(-ac)(-sc)(-ap)		(-ac)(sc)(sc)	
	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}	B3PW91/ 6-311G**	GED ^{a)}
Si-N	0.048	0.048	0.048	0.048
Si-C l_1	0.055	0.051(1)	0.055	0.052(1)
N,C-C l_2	0.050	0.043(3)	0.050	0.048(3)
C=C	0.042	0.042	0.042	0.042
N,C-H l_3	0.078	0.076(2)	0.078	0.075(2)
Si:C	0.082	0.082	0.084	0.084
Si,N,C:C l_4	0.102	0.079(7)	0.101	0.091(11)
C:C	0.066	0.066	0.066	0.066
Si:H l_5	0.125	0.146(10)	0.125	0.132(73)
N,C:H	0.104	0.104	0.104	0.104
H:H	0.127	0.127	0.127	0.127
Si,C::C	0.164	0.164	0.150	0.150
N,C::C1 l_6	0.218	0.178(40)	0.208	0.270(78)
N,C::C2 l_7	0.356	0.273(65)	0.287	0.249(52)
C::C	0.096	0.096	0.097	0.097
Si,N,C::H1	0.127	0.127	0.125	0.125
Si,N,C::H2	0.227	0.227	0.220	0.220
Si,N,C::H3 / N,C::H	0.414	0.414	0.351	0.351
H::H	0.362	0.362	0.340	0.340

^{a)} Fehlergrenzen sind die 3σ -Werte in Klammern; Werte ohne Fehlergrenzen sind nicht verfeinert worden.

5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1 DCPSA

5.1.1 Die Cyclopropylsilylgruppe

5.1.1.1 Die C-C-Bindungen im Cyclopropylring

Betrachtet man den unsubstituierten Cyclopropanring, so zeigt sich, dass alle C-C-Bindungen die gleiche Länge von 1.510 Å [126] besitzen. Durch mehrere Untersuchungen an Cyclopropanderivaten (nähere Informationen siehe [123]) hat sich gezeigt, dass je nach Substituent sich eine Ladungsverschiebung im Cyclopropanring ergibt, die eine Veränderung der Längen der C-C-Bindungen zur Folge hat. So erhält man bei Silicium als Substituenten eine Verlängerung der anliegenden (vicinale) C-C-Bindungen und eine Verkürzung der gegenüberliegenden (distalen) C-C-Bindung. In Arbeit [123] wird dies durch einen Elektronentransfer des Rings hin zum Siliciums erklärt. Unter Verwendung des Walsh-MO-Models bedeutet das, dass Elektronendichte vom pseudo- π -Systems des Rings (besetzte $3e'$ Orbitale des Rings) transferiert wird in die energetisch niedrig liegenden 3d Orbitale des Siliciums. Da dieses höchste besetzte Orbital (HOMO) des Rings einen bindenden Charakter für die vicinalen C-C-Bindungen und einen antibindenden Charakter für die distale C-C-Bindung besitzt, führt dies zu einer Schwächung der anliegenden und zu einer Stärkung der gegenüberliegenden C-C-Bindungen und damit zu einer Bindungsverlängerung bzw. Bindungsverkürzung.

Diese Effekte können mit dem erweiterten (p-d) π -Bindungskonzept von M. Dakkouri [123] beschrieben werden. Es soll hier an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass in diesem Konzept nicht - wie in früheren Arbeiten - etwaige Si-X-Bindungsverkürzungen alleine auf der Grundlage von Ausbildungen von weiteren Bindungen durch Überlagerungen mit den leeren d-Orbitalen des Siliciums erklärt werden.

Dieses Gesamtkonzept beinhaltet drei verschiedene Interaktionen:

- i) elektrostatische Interaktionen basierend auf der Bildung von ionischen Strukturen des Typs $Y_{4-n}Si^+ X_n^-$ ($Y = H$ oder eine andere Gruppe; $X =$ Halogen oder ein anderer Substituent),
- ii) „through bond“ und „through space“ sterische Interaktionen,
- iii) Interaktionen durch die Überlappung der stabilisierenden d-Orbitale und der damit einhergehenden Fähigkeit dieser Orbitale, Bindungen auszubilden (d- π -Bindungen).

Dabei können einer der drei Effekte alleine oder auch mehrere der Effekte gleichzeitig auftreten und sich somit gegenseitig verstärken oder abschwächen. Welcher der drei Effekte dann überwiegt, ist von Molekül zu Molekül verschieden und bedarf einer genaueren Betrachtung.

Die verschiedenen Längen der C-C-Bindungen in Cyclopropylsilyl-Verbindungen sind zusammen mit weiteren Strukturparametern in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.1.1: Wichtige Strukturparameter in Cyclopropylderivaten

Verbindung	$r(\text{C-C})_{\text{vicinal}}^{\text{a)}$	$r(\text{C-C})_{\text{distal}}^{\text{a)}$	$r(\text{Si-C})^{\text{a)}$	α [$^\circ$] ^{a)}	Literatur
c-Pr	1.510	1.510	---	---	[126]
c-Pr-SiMe ₃	1.533(8) ^{b)}	1.533(8) ^{b)}	1.872(4) ^{c)}	125.5(20)	[127]
c-Pr-SiH ₃	1.528(2)	1.490(4)	1.840(2)	124.1(3)	[123]
c-Pr-SiH ₂ Cl	1.526(4)	1.490(8)	1.833(3)	120.6(8)	[28]
c-Pr-SiF ₃	1.522(8)	1.490 ^{d)}	1.807(2)	124.5(9)	[128]
DCPSA	1.521(2)	1.489 ^{d)}	1.859(4)	124.3(16)	diese Arbeit
DCPSA-C ^{e)}	1.505	1.504	---	---	

^{a)} Alle Abstände sind r_{α} -Werte in Å, Winkel sind r_{α} -Werte in $^\circ$.

^{b)} Leider wurden bei der Auswertung in dieser Arbeit die Einflüsse des Si auf den Ring nicht mit berücksichtigt.

^{c)} Mittelwert über alle Si-C-Bindungen.

^{d)} Über fixierte Δ -Werte aus dem langen C-C-Abstand errechnet.

^{e)} Kohlenstoffanalogon des DCPSA, Werte aus quantenchemischen Rechnungen (B3PW91/6-311G**).

Aus der Tabelle kann man ersehen, dass die Veränderungen der C-C-Bindungslängen von den weiteren Substituenten am Silicium abhängen. Leider existieren nur sehr wenige Strukturuntersuchungen von Cyclopropylsilanen, so dass eine Trendforschung bezüglich des Zusammenhangs zwischen den Substituenten und dem Einfluß auf den Ring nur unter Vorbehalten gemacht werden kann. Es hat den Anschein, als ob elektronenschiebende Substituenten am Si, im Vergleich zum Cyclopropylsilan, zu einer Verlängerung und

elektronegativere Substituenten zu einer Verkürzung der der vicinalen C-C-Bindung führen, wohingegen die distale C-C-Bindung relativ unbeeinflusst zu sein scheint (Literaturstelle [127] darf dabei nicht in Betracht gezogen werden; siehe Fußnote a)). Betrachtet man aber die Fehlergrenzen, so lässt sich keine klare Aussage darüber treffen.

Die Verbindung DCPSA zeigt im Vergleich mit Cyclopropan eine deutliche Verlängerung der vicinalen C-C-Bindungslänge auf 1.521 Å und eine Verkürzung der distalen C-C-Bindung auf 1.489 Å. Damit weist DCPSA die gleichen typischen Bindungsveränderungen auf wie die anderen aufgeführten Cyclopropylsilylderivate. Im Gegensatz dazu zeigten die Rechnungen für das Kohlenstoffanalogon des DCPSA keine Bindungslängenunterschiede im Cyclopropylring.

Um daher den Einfluß der d-Orbitale am Silicium (Interaktion iii)) genauer einschätzen zu können, wurde eine Natural Bond Orbital Analyse (NBO) mit der B3PW91/6-311G**-Methode durchgeführt. Betrachtet man die Besetzung aller Orbitalfunktionen am Silicium, so fällt auf, dass die d-Funktionen mit 0.026 a.u. eines Elektrons des Si besetzt sind. Das ist im Vergleich zu den C-Atomen ca. der fünffache Wert, aber dennoch zeigt sich keine sehr starke Besetzung dieser d-Funktionen am Si. Dies spiegelt auch die komplette Elektronenkonfiguration des Siliciums wieder: [core] 3s (0.88) 3p (1.77) 3d (0.03).

Mit Hilfe der Second Order Perturbation Analyse wurden schwache Interaktionen zwischen den σ -MO (Molekülorbitalen) der vicinalen C-C-Bindungen und den σ^* -MO der Si-C-Bindung ($\sigma(\text{C-C})_{\text{vic}} \rightarrow \sigma^*(\text{Si-C})$) und umgekehrt ermittelt. Die Werte hierfür liegen bei ungefähr 0.6 kcal/mol. Ebenso ergaben die Rechnungen eine stärkere Wechselwirkung der Art $\sigma(\text{C-C})_{\text{dis}} \rightarrow \sigma^*(\text{Si-C})$ (3.3 kcal/mol). Eine direkte Deutung dieser Wechselwirkungen im Cyclopropylring gestaltet sich wesentlich schwieriger als bei anomeren Effekten (vgl. dazu bei der Si-C-Bindung), und es wird daher an dieser Stelle darauf verzichtet. Außerdem soll darauf hingewiesen werden, dass die NBO-Stabilisierungsenergien keine wahre physikalische Bedeutung haben und hier nur zum Vergleich der einzelnen Wechselwirkungen verwendet werden.

Zusammengefaßt zeigen die Rechnungen jedoch, dass eine - wenn auch nicht sonderlich starke - Wechselwirkung im Falle des DCPSA zwischen dem Cyclopropylring und der Si-C-Bindung vorliegt, die sich in der oben angesprochenen C-C-Bindungsverlängerung/-verkürzung äußert und über das erweiterte (p-d) π -Bindungskonzept erklärt werden kann.

5.1.1.2 Die Si-C-Bindung

Die Besonderheit des Siliciums, im Unterschied zum Kohlenstoff, die d-Orbitale für Wechselwirkungen zu verwenden, äußert sich auch in der Si-C-Bindungslänge. Ausgehend von den reinen Atomradien von Silicium (1.17 Å) und Kohlenstoff (0.77 Å) würde man für die Summe der kovalenten Radien einen Si-C-Bindungsabstand von 1.94 Å erwarten. Tatsächlich liegt die Si-C-Bindung aber in einem Bereich um 1.88 Å [2]. Bei zunehmend elektronegativeren Substituenten tritt eine weitere Bindungsverkürzung ein. Eine mögliche Erklärung hierfür kann das erweiterte Konzept der (p-d) π -Bindung geben. Durch die steigende Differenz der Elektronegativität werden Interaktionen vom Typ i) (elektrostatische Interaktionen) zunehmend stärker gebildet. Zusätzlich können Interaktionen vom Typ iii) (d- π -Bindungen) auftreten, deren Ausbildung durch elektronegative Substituenten infolge zunehmender Kontraktion der Si 3d-Orbitale begünstigt wird.

Im Falle der Cyclopropylsilane tritt, wie vorher schon erwähnt, eine Verschiebung der Elektronendichte vom Cyclopropylring hin zur Si-C-Bindung auf. Dieser Effekt führt zu einer Si-C-Bindungsverkürzung. Bei Cyclopropylsilanen mit elektronegativeren Substituenten als Silicium wird dieser Effekt der Verkürzung dieser Bindung noch verstärkt. Am Beispiel des Trifluorcyclopropylsilan kann die Auswirkung dieser beiden Effekte sehr schön demonstriert werden. Hier verkürzt sich die Si-C-Bindung auf 1.807 Å (vgl. Tabelle 5.1.1). Da auch Stickstoff elektronegativer als Silicium ist, sollte bei DCPSA ebenfalls eine relativ kurze Si-C-Bindung beobachtet werden. Dies ist aber nicht der Fall: im DCPSA beträgt die Si-C-Bindung 1.859 Å. Das ist im Rahmen der Fehlergrenzen keine sonderliche Abweichung vom Normalwert (1.86 Å) für die Länge der Si-C-Bindung. Dies lässt sich mit einem weiteren, im DCPSA auftretenden Effekt erklären. Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff spielt der anomere Effekt (auch negative Hyperkonjugation genannt) eine große Rolle. Durch die p(Lp-N) \rightarrow σ^* (Si-C)-Wechselwirkung erfolgt normalerweise eine Verlängerung der Si-C-Bindung. Erklärt werden kann diese Verlängerung mittels einer Grenzstruktur („double bond - no bond“-Charakter), die in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt wird:

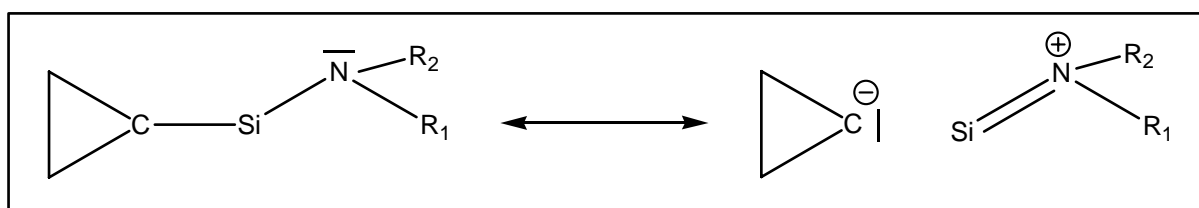


Abbildung 5.1.1: „double bond - no bond“-Charakter im anomeren Effekt

Durch die Ladungsverschiebung vom lone pair hin zum σ^* -MO der Si-C-Bindung erfährt die Si-N-Bindung einen Doppelbindungscharakter, wohingegen die Si-C-Bindung ihren Einfachbindungscharakter verliert, was zu einer Verlängerung dieser Bindung führt.

Dadurch wirken im DCPSA zwei konträre Effekte auf die Si-C-Bindung, die sich gegenseitig aufzuheben scheinen. Die NBO-Analyse hat ergeben, dass dieser anomere Effekt auf beide Si-C-Bindungen im DCPSA wirkt und zusammen damit eine Energiestabilisierung um 12.7 kcal/mol erreicht wird. Ebenfalls hat sich gezeigt, dass die Si-C-Bindung aus einem C- $sp^{2.20}$ - und einem Si- $sp^{2.60}d^{0.03}$ -Hybridorbital gebildet wird.

5.1.1.3 Der Winkel der Si-C-Bindung auf den Cyclopropylring

Wie aus Tabelle 5.1.1 ersichtlich ist, scheint der Winkel der Si-C-Bindung auf den Cyclopropylring (α) innerhalb der Fehlergrenzen gegenüber den Substituenten am Silicium invariant zu sein. Für eine genauere Aussage fehlen leider weitere Strukturuntersuchungen. DCPSA unterstützt durch seinen Winkel α von 124.3° jedoch diese Aussage.

5.1.2 Die Si-N-Bindung

Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 / Si-C-Bindung erwähnt, tritt durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff ein anomerer Effekt auf. Dadurch erhält die Si-N-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter, der zu einer Verkürzung dieser Bindung führt (vgl. Abbildung 5.1.1). Einen Überblick über verschiedene Si-N-Bindungslängen in Monosilylaminen, die durch elektronektivere Substituenten am Stickstoff noch zusätzlich verkürzt werden, liefert die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 5.1.2: Si-N-Bindungslängen in Mono- und Disilylaminen

Monosilylamin	$r(\text{Si-N})_{\text{mono}}^{\text{a)}$	$r(\text{Si-N})_{\text{di}}^{\text{a)}$	Disilylamin	Literatur
H(Me)N-SiMe ₃	1.72(3)	1.738(5)	H-N-(SiMe ₃) ₂	[129, 134]
Me ₂ N-SiMe ₃	1.710(5)	1.719(4)	Me-N-(SiMe ₃) ₂	[130, 135]
Me ₂ N-Si(Me) ₂ H	1.719(5)	1.727(4)	Me-N-(Si(Me) ₂ H) ₂	[131, 136]
Me ₂ N-Si(Me)H ₂	1.715(6)	1.718(3)	Me-N-(Si(Me)H ₂) ₂	[131, 136]
Me ₂ N-SiH ₃	1.713(5)	1.723(1)	Me-N-(SiH ₃) ₂	[131, 137]
		1.725(3)	H-N-(SiH ₃) ₂	[138]
Me ₂ N-Si(Cl)H ₂	1.687(2)	1.715(1)	Me-N-(Si(Me)ClH) ₂	[132, 139]

Me ₂ N-Si(Cl) ₂ H	1.681(4)	1.711(2)	Me-N-(Si(Cl) ₂ H) ₂	[132, 140]
		1.712(2)	H-N-(Si(Me)ClH) ₂	[139]
		1.719(2)	H-N-(Si(Cl) ₂ H) ₂	[140]
Me ₂ N-SiCl ₃	1.657(12)			[133]
Me ₂ N-SiF ₃	1.654(15)			[133]
		1.728(2)	DCPSA	diese Arbeit

^{a)} Alle Abstände sind r_a -Werte in Å.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, verlängert sich die Si-N-Bindung beim Übergang von den Monosilylaminen hin zu den entsprechenden Disilylaminen. Dies liegt in verschiedenen Ursachen begründet. Zum einen kann der anomere Effekt in Disilylaminen nicht nur auf eine Si-N-Bindung wirken sondern auf zwei. Dadurch verliert jede Si-N-Bindung im Unterschied zu den Monosilylaminen an Doppelbindungscharakter und damit nimmt die Länge der Bindung zu. Zum zweiten ergeben sich in Disilylaminen durch die Restgruppen am Silicium evtl. sterische Hinderungen, die ebenfalls zu einer Verlängerung der Si-N-Bindung führen können. Als dritter Grund muß die Partialladung des Siliciums angeführt werden. Da beide Siliciumatome das gleiche Vorzeichen (normalerweise positiv) in der Partialladung aufweisen, treten hier noch zusätzlich elektrostatische Abstoßungen auf, die wiederum zu einer Si-N-Bindungsverlängerung führen. Bei genauerer Betrachtung der oben aufgeführten Argumente fällt auf, dass sie – wenn auch in umgekehrter Reihenfolge – die Punkte i) bis iii) des erweiterten π -Bindungskonzepts widerspiegeln.

Führt man nun in die Disilylamine eine weitere Silylgruppe ein, so ist, aus den gleichen Gründen wie oben genannt, eine noch längere Si-N-Bindung zu erwarten. Anhand von experimentell untersuchten Trisilylaminen, deren Werte in der nachfolgenden Tabelle dargestellt sind, wird man in dieser Annahme bestätigt.

Tabelle 5.1.3: Si-N-Bindungslängen in Trisilylaminen

Trisilylamin	$r(\text{Si-N})$ [Å]	Methode ^{a)}	Literatur
N-(SiMe ₃) ₃	1.755(3)	GED, r_a	[141]
N-(SiMe ₂ H) ₃	1.729(3)	GED, r_a	[142]
N-(SiH ₃) ₃	1.734(2)	GED, r_g	[38]

^{a)} GED: Elektronenbeugung in der Gasphase.

Da für die Länge der Si-N-Bindung drei Effekte gleichzeitig verantwortlich sind, ist es sehr schwer einen Trend bezüglich der Si-N-Bindungslänge und den Silylsubstituenten am Stickstoff anzugeben. Klar ersichtlich ist jedoch, dass vom Übergang der Gruppe der Monosilylamine hin zu den Di- und Trisilylaminen eine Verlängerung der Si-N-Bindung auftritt, und dass innerhalb einer der drei Gruppen elektronenziehende Substituenten am Silicium zu einer Verkürzung der Si-N-Bindung führen.

Leider konnte die Verbindung MCPSA nicht synthetisiert und keine Elektronenbeugungsaufnahmen für das TCPSA an der Universität Tübingen durchgeführt werden (vgl. Kapitel 2.3 – 2.5), um einen Vergleich der Si-N-Bindungslänge innerhalb dieser homologen Reihe zu ziehen. Wie bereits erwähnt, wurde die Verbindung TCPSA an Prof. L. Vilkov (Universität Moskau) weitergegeben, der die notwendige Apparatur für Aufnahmen von Beugungsbilder dieser Substanz besitzt. Bei der Auswertung der dort erhaltenen Daten für TCPSA sollte sich eine längere Si-N-Bindung als in DCPSA ergeben.

Für das DCPSA wurde eine Si-N-Bindungslänge von 1.728 Å erhalten. Dieser Wert liegt im Vergleich mit H-N-(SiMe₃)₂ (1.738 Å) und H-N-(Si(Me)ClH)₂ (1.712 Å) genau dazwischen. Eine Aussage über den Einfluß der Elektronegativität der Cyclopropylgruppe kann daraus jedoch nicht getroffen werden, da noch andere Einflüsse, wie z.B. die sterische Hinderung durch die SiMe₃-Gruppe in der Vergleichssubstanz, eine Rolle spielen.

Betrachtet man die Ladungsverteilungen aus der NBO-Analyse, so erhält man für Stickstoff einen Wert von -1.48 und für beide Siliciumatome +1.31 als natürliche Ladung („natürliche“ im Sinne von Ladung die aus der NBO-Analyse erhalten wurde). Diese große Ladungsdifferenz ist ein Indiz auf die starke Interaktion i) oder den anomeren Effekt (i)/iii)). Im Hinblick auf die starke positive Ladung am Silicium ergeben sich elektrostatische Abstoßungen der beiden Siliciumatome (ebenfalls i)), die wie oben schon erklärt der Si-N-Bindungsverkürzung durch den anomeren Effekt entgegenwirkt. Sterische Interaktionen der Cyclopropylgruppen werden durch entsprechende Stellung der Cyclopropylgruppe und der Koordination am Stickstoff (vgl. nächster Abschnitt) minimiert. Laut NBO-Analyse wird die Si-N-Bindung aus einem N-sp^{1.62}- und einem Si-sp^{3.08}d^{0.04}-Hybridorbital gebildet.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass bei der Si-N-Bindung, ähnlich wie bei der Si-C-Bindung, zwei vom Typ gleiche, aber entgegengesetzte Effekte (anomerer Effekt / elektrostatische Anziehung contra elektrostatischer Abstoßung) auftreten.

5.1.3 Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(\text{Si-N-Si})$

Wie eine Vielzahl an Untersuchungen belegen, bevorzugt der Stickstoff in Di- oder Trisilylaminen eine planare Konfiguration. Sogar in sehr vielen Monosilylaminen zeigt sich eher eine Tendenz zur planaren als zur pyramidalen Koordination. Um das Ausmaß der Planarität besser beschreiben zu können, empfiehlt es sich einen Dip-Winkel zu definieren. Dieser Winkel entspricht dem Winkel der N-X-Bindung auf die Ebene, gebildet durch Stickstoff und zwei seiner „schwersten“ Substituenten. X ist daher derjenige Substituent mit dem leichtesten Atomgewicht. Der Dip-Winkel stellt also den Winkel zwischen einer Gerade und einer Ebene dar (spitzer Winkel) und bewegt sich daher zwischen 0° und 90° . Ein positives Vorzeichen bedeutet, dass die Substituenten am Stickstoff auf der gegenüberliegenden Seite des gedachten lone pairs (Lp) liegen. Ein negatives Vorzeichen würde sogar auf eine Inversion der Substituenten auf die Seite des Lp hinweisen (vgl. Kapitel 3.5 Rechnungen für TCPSA). Eine andere Beschreibungsmöglichkeit der Planarität der Liganden am Stickstoff liefert die Summe der Winkel um den Stickstoff. Das bedeutet, dass je näher die Summe bei 360° liegt, desto planarer die Anordnung der Substituenten am Stickstoff ist.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Dip-Winkel der vorher schon zitierten Silylaminverbindungen zusammengestellt:

Tabelle 5.1.4: Dip-Winkel in Mono- und Disilylaminen

Monosilylamin	Dip _{mono} [°] ^{a)}	Dip _{di} [°] ^{b)}	Disilylamin	Literatur
H(Me)N-SiMe ₃	---	0.0	H-N-(SiMe ₃) ₂	[129, 134]
Me ₂ N-SiMe ₃	0.0 ^{b)}	0.0	Me-N-(SiMe ₃) ₂	[130, 135]
Me ₂ N-Si(Me) ₂ H	26.5(24)	0.0	Me-N-(Si(Me) ₂ H) ₂	[131, 136]
Me ₂ N-Si(Me)H ₂	19.6(30)	0.0	Me-N-(Si(Me)H ₂) ₂	[131, 136]
Me ₂ N-SiH ₃	23.2(18)	0.0	Me-N-(SiH ₃) ₂	[131, 137]
		~ 0.0	H-N-(SiH ₃) ₂	[138]
Me ₂ N-Si(Cl)H ₂	17.2(11)	0.0	Me-N-(Si(Me)ClH) ₂	[132, 139]
Me ₂ N-Si(Cl) ₂ H	6.0	0.0	Me-N-(Si(Cl) ₂ H) ₂	[132, 140]
Me ₂ N-SiCl ₃	~ 0.0	~ 0.0	H-N-(Si(Me)ClH) ₂	[133, 139]
Me ₂ N-SiF ₃	~ 0.0	0.0	H-N-(Si(Cl) ₂ H) ₂	[133, 140]
		0.0	DCPSA	diese Arbeit

^{a)} Winkel der N-H- oder N-C-Bindung auf die Ebene gebildet durch N und die restlichen Substituenten

^{b)} Angenommener und fixierter Wert.

In der Tabelle fällt auf, dass die Dip-Winkel der Disilylamine alle angenommen und fixiert wurden. Für Wasserstoff als dritten Substituenten ist dies eine notwendige Annahme, da mit der Methode der Elektronenbeugung in der Gasphase bei Disilylaminen die Lage eines einzelnen Wasserstoffatoms nicht zu bestimmen ist (vgl. Kapitel 4.4). Betrachtet man nun die Methyl-Disilylamine so trifft diese Aussage nicht mehr zu. Natürlich ist es nicht einfach, die Lage des C-Atoms zu bestimmen, aber wenn die Annahme der Planarität falsch gewesen wäre, so hätte sich dies sicherlich in der Güte der Anpassung wiedergespiegelt.

Der oft verwendete Erklärungsversuch, dass die Planarität einzig und allein durch Ausbildung von $p(\text{Lp-N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugation) zustande kommt, wurde 1998 von N.W. Mitzel, H. Oberhammer et al. [143] widerlegt. In dieser Arbeit wurde das N,O-Dimethyl-N-silylhydroxylamin untersucht und durch eine NBO-Analyse stellte sich heraus, dass, obwohl anomere Effekte auftraten und der Stickstoff nahezu sp^2 -hybridisiert vorlag, die Koordination am Stickstoff fast pyramidal war.

Die planare Konfiguration am Stickstoff ist daher nicht nur mit einem Effekt zu beschreiben, sondern resultiert eigentlich aus den gleichen Effekten wie bei der Si-N-Bindungslänge. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben besitzt die Si-N-Bindung durch den anomeren Effekt und/oder der starken Ladungsdifferenz zwischen Silicium und Stickstoff einen partiellen Doppelbindungscharakter. Dadurch wird die Si-N-Bindung verkürzt. Dieser Abnahme der Bindungslänge steht der Effekt der elektrostatischen Abstoßung beider Siliciumatome (sowie die sterische Abstoßung der Cyclopropylgruppen) entgegen. Die einzig mögliche Lösung, um beiden Effekte gerecht zu werden, liegt darin, die Siliciumatome möglichst weit voneinander zu platzieren, ohne dabei die Si-N-Bindung übermäßig zu verlängern. Dies kann durch Aufweitung des $\angle(\text{Si-N-Si})$ -Winkels erfolgen. Je größer dieser wird, desto weiter liegen die beiden Siliciumatome voneinander entfernt, und damit besteht auch die Möglichkeit, die Si-N-Bindung etwas zu verkürzen, ohne dass sich die Si-Atome zu nahe kommen. Dies bedeutet aber, dass die beiden Siliciumatome in eine Ebene mit Stickstoff und dem dritten Substituenten wandern müssen. Im Falle des DCPSA wurde bei der Auswertung der Elektronenbeugungsdaten ein $\angle(\text{Si-N-Si})$ -Winkel von $128.6(14)^\circ$ ermittelt.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass durch die Planarität der Liganden am Stickstoff die negative Hyperkonjugation verstärkt und damit eine größere Stabilisierungsenergie erhalten wird. Dies könnte z.B. durch bessere Überlappung der Silicium-Hybridorbitale (inclusive d-Orbitale) mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs erklärt werden.

Im Vergleich zu der stabilisierenden Energie von 12.7 kcal/mol durch den anomeren Effekt (Si-C-Bindung) im DCPSA ergibt sich im Kohlenstoffanalogon zu DCPSA nur eine

Stabilisierung von 9.8 kcal/mol. Dies deutet darauf hin, dass, selbst wenn die d-Orbitale des Siliciums nicht direkt besetzt werden, ihre Anwesenheit in den Si-Hybridorbitalen zu einer Verstärkung von verschiedenen Effekten führen kann.

Im Falle des DCPSA wurde ebenfalls eine planare Koordination der Substituenten am Stickstoff angenommen und fixiert, da alle quantenchemischen Rechnungen einen Dip-Winkel von ungefähr 0° vorausgesagt haben. Die abschließend durchgeführte NBO-Analyse für DCPSA ergab am Stickstoff eine nahezu sp^2 -Hybridisierung und für das Lp einen 99.72 %igen p-Orbitalcharakter.

Auf die oben beschriebenen Effekte wird in Arbeiten von Y. Mo et al. näher eingegangen. Durch theoretische Analysen der Delokalisierung von Elektronen mit Hilfe der block-localized wave function Methode (BLW [144]; darin werden die Orbitale im Unterschied zur HF-Methode exakt lokalisiert) wurde im Vergleich zum pyramidal gebauten $N(CH_3)_3$ untersucht, welchen Anteil diese Effekte für die Planarität des $N(SiH_3)_3$ liefern [145]. Nach Y. Mo und Mitarbeitern stellt dabei die elektrostatische Abstoßung der beiden stark partial positiv geladenen Si-Atome den Hauptgrund dar.

5.1.4 Torsionen um die einzelnen Achsen: T(Si-C) und T(Si-N)

Für die Stellung der Cyclopropylgruppe (T(Si-C)) ergeben sich zwei Möglichkeiten um eine gestaffelte Molekülstruktur zu erhalten: syn oder \pm anticlinal. Die \pm ac-Stellung wird im DCPSA auf Grund von sterischer Hinderung gegenüber der syn-Konformation bevorzugt. Die Torsionen um die Si-N-Achse lassen sich durch zwei Gesichtspunkte erklären. Zum einen wird dadurch eine möglichst gestaffelte Molekülstruktur erhalten, in der zum anderen die beiden Cyclopropylgruppen so weit wie möglich voneinander entfernt liegen. Für das Hauptkonformer (-sc)(-ac)₂(ac) wurden folgende Drehwinkel bestimmt (Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel vgl. Abbildung 3.4.1): T(Si-C): $\pm 111(10)^\circ$, T(Si3-N): $-32(16)^\circ$ und T(Si4-N): $-141(20)^\circ$.

5.2 ATMSA

5.2.1 Die Allylgruppe

5.2.1.1 Die C=C-Bindung

Die C=C-Bindungslänge in Allylderivaten ist relativ unabhängig von den Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-Atom der Allylgruppe. Sie liegt bei einem Wert von ungefähr 1.33 Å. Anhand der Werte in Tabelle 5.4.1 könnte vermutet werden, dass im Rahmen der Fehlergrenzen und unter Berücksichtigung der verschiedenen Untersuchungsmethoden, elektronenziehende Substituenten zu einer leichten C=C-Bindungsverlängerung führen. Eine Ausnahme würde dann jedoch das Allyltrifluorsilan [149] darstellen. Außerdem zeigt sich am 1-Buten [146], dass elektronenschiebende Substituenten eher eine C=C-Bindungsverlängerung zur Folge haben. Die Stellung der C=C- zur C-C-Bindung (Torsion(C-C); gauche: g, syn: s) liefert ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in der Bindungslänge. Diese Invarianz zeigt sich auch beim untersuchten ATMSA, in dem für die C=C-Bindungslänge für beide Konformationen ein Wert von ca. 1.336 Å erhalten wurde.

Tabelle 5.2.1: Wichtige geometrische Parameter in Allylderivaten ($C=C-C \hat{=} H_2C=C(H)-CH_2$)

Allylverbindung	^{a)}	$r(C=C)$ ^{b)}	$r(C-C)$ ^{b)}	$\angle(C=C-C)$ ^{b)}	Methode ^{c)}	Literatur
C=C-C – Me	g	1.342(9)	1.493(8)	125.4(2)	MW, r_0	[146]
C=C-C – Me	s	1.336(8)	1.507(10)	126.7(4)	MW, r_0	[146]
C=C-C – CH ₂ Cl	g	1.339(6)	1.508(5)	123.9(21)	GED, $r_{a,\alpha}$	[147]
C=C-C – CH ₂ Br	g	1.339(10)	1.508(7)	122.9(32)	GED, $r_{a,\alpha}$	[147]
C=C-C – C(H)=CH ₂		1.336(1)	1.505(1)	125.0(10)	GED, $r_{a,\alpha}$	[148]
C=C-C – H		1.336(3)	1.503(4)	124.3(8)	GED, r_g	[149]
C=C-C – Cl		1.344(5)	1.506(6)	122.7(11)	GED, $r_{a,\alpha}$	[150]
C=C-C – Br		1.335(7)	1.485(8)	126.0(26)	GED, r_g	[151]
C=C-C – I		1.348	1.478	123.0	GED, r_g	[152]
C=C-C – F	g	1.335(3)	1.490(4)	123.3(5)	MW, r_0	[153]
C=C-C – F	s	1.333(3)	1.495(4)	124.5(4)	MW, r_0	[153]
C=C-CF ₃		1.317(17)	1.493(9)	125.4(16)	GED, r_g	[149]

C=C-C – NH ₂	-g	1.336(7)	1.495	125.6(6)	GED, r _g	[154]
C=C-C – N(H)Me	g	1.331	1.496	124.3	MW, r ₀	[155]
C=C-C-N=N≡N	g	1.331(7)	1.508	121.6(30)	GED, r _{a,α}	[156]
ATMSA	g	1.333(6)	1.513(8)	124.2(43)	GED, r _{a,α}	diese Arbeit
ATMSA	s	1.336(6)	1.521(8)	123.4(23)	GED, r _{a,α}	diese Arbeit

a) g: gauche / (ac)(sp)(sc); s: syn / (sc)(sp)(sc).

b) Alle Abstände sind Werte in Å, Winkel sind Werte in °.

c) GED: Elektronenbeugung in der Gasphase; MW: Mikrowellenspektroskopie.

5.2.1.2 Die C-C-Bindung

Für die C-C-Bindung hat die Stellung der Doppelbindung zur Einfachbindung (Torsion(C-C)) einen größeren Einfluss. In der jeweiligen gauche-Konformation liegt der C-C-Bindungsabstand stets deutlich unter dem der syn-Konformation. Dies lässt sich durch die aus der verdeckten Stellung resultierende sterische Hinderung schlüssig erklären. Dieser Effekt ist auch bei den beiden Strukturformen des ATMSA zu beobachten. Einen weiteren Einfluß auf die C-C-Bindungslänge liefern die Substituenten. Elektronegativere, wie z.B. Halogenatome, führen in der Regel zu einer Bindungsverkürzung. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass keine quantitative Aussage über die Bindungsverkürzung getroffen werden kann, da bei Substituenten mit freien Elektronenpaaren zusätzlich anomere Effekte einen Einfluß auf die Bindungslänge ausüben können. Im Falle des ATMSA wurde durch eine NBO-Analyse ein nur schwacher anomerer Effekt $p(\text{Lp-N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})_{\text{Allyl}}$ ermittelt. Die daraus resultierende Energiestabilisierung liegt lediglich bei 3.1 kcal/mol für die ac-Konformation (gauche) und bei 4.3 kcal/mol für die sc-Stellung (syn). Diese negative Hyperkonjugation führt, wie schon im vorherigen Kapitel bei DCPSA ausführlich erklärt, zu einer Bindungsverlängerung. Vergleicht man die Bindungslängen vom Propen mit denjenigen der in Tabelle 5.1.4 aufgeführten Allyl-N-Verbindungen, so zeigt sich für die ersten beiden Moleküle eine deutlich kürzere Bindungslänge, wohingegen das Silylazid einen annähernd gleich großen C-C-Bindungsabstand besitzt. Leider sind nur von diesen drei Allyl-N-Molekülen Strukturdaten in der Gasphase bekannt, und daher müssen allgemeine Aussagen als nicht sonderlich repräsentativ betrachtet werden. Nach Betrachtung der ersten beiden Allyl-N-Verbindungen wäre anzunehmen, dass auch bei ATMSA eine Bindungsverkürzung im Vergleich zu Propen zu beobachten sein müsste. Tatsächlich ist der C-C-Abstand im ATMSA aber um 0.01 Å größer. Ein Erklärungsversuch dieser Bindungsverlängerung über den anomeren Effekt alleine ist ebenfalls nicht schlüssig. Dann müsste im Allylamin [154] eine noch stärkere Bindungsverlängerung zu beobachten sein. Betrachtet man jedoch innerhalb der Reihe der

Allylamine die C-C-Bindungslängen, so fällt auf, dass mit zunehmender Substitution am Stickstoff eine C-C-Bindungsverlängerung eintritt. Diese resultiert aus sterischen/elektrostatischen Abstoßungen (Interaktion i), ii) des erweiterten (p-d) π -Bindungskonzeptes, vgl. Kapitel 5.1.1) der Allylgruppe mit den entsprechenden Substituenten am Stickstoff. Im ATMSA liegt eine sterisch sehr raumfüllende Trimethylsilylgruppe (TMS) als Ligand am Stickstoff vor, in der die Kohlenstoffatome alle eine ungefähre natürliche Ladung von -1.09 tragen. Da die Kohlenstoffatome der Allylgruppe ebenfalls schwach negativ (-0.18) geladen sind, entsteht eine elektrostatische Abstoßung, mit der sich die Bindungsverlängerung auf 1.513 \AA erklären läßt.

5.2.1.3 Der $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel

Auf den ersten Blick liegen die $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel in der Tabelle 5.2.1 je nach Substituenten in einem Bereich von $123 \pm 4^\circ$. Geht man zu einer genaueren Untersuchung der Werte über, so zeigt sich, dass der $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel in der syn-Form stets größer als in der gauche-Konformation ist. Dies läßt sich ganz einfach durch sterische Hinderung der C=C-Gruppe in syn-Stellung erklären. Innerhalb der gauche-Formen hängt dieser Winkel von der Länge der =C-C-, sowie der -C-Substituent-Bindung ab. Je kürzer diese sind, desto stärker werden die sterischen/elektrostatischen Interaktionen der C=C-Gruppe und desto größer wird dadurch der Winkel $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$.

Im ATMSA ergibt sich aus den Auswertungen ein nur von 123° leicht vergrößerter Bindungswinkel von ungefähr 124° . Zurückzuführen ist diese leichte Zunahme durch die normale C-C-Bindungslänge und dem kurzen C-N-Abstand (N = Substituent; vgl. nächster Abschnitt). Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen hat sich zwar für das ATMSA ein kleinerer syn- als gauche-Winkel ergeben, aber im Rahmen der Fehlergrenzen erfüllen die Winkel der beiden Konformationen sicherlich das vorher erklärte Verhältnis.

5.2.2 Die C-N-Bindung und der $\angle(=\text{C}-\text{C}-\text{N})$ -Bindungswinkel

Vergleicht man die unterschiedlichen N-C-Bindungslängen in Tabelle 5.2.2, so zeigt sich, dass im ATMSA ein kürzerer N-C-Bindungsabstand im Vergleich zu Silylaminen und Allylaminen vorliegt. Bei dem sehr ähnlichen Trimethylsilyl-methyl-amin [129] liegt dieser Bindungsabstand sogar bei 1.470 \AA . Dieser Wert stammt jedoch aus einer Arbeit von 1962, in der er in der Strukturanpassung nicht verfeinert wurde.

Tabelle 5.2.2: N-C-Bindungslängen und $\angle(\text{C-C-N})$ -Bindungswinkel in verschiedenen Stickstoffverbindungen

N-C-Verbindung	$r(\text{C-N})^{\text{a)}$	$\angle(=\text{C-C-N})^{\text{a)}$	Methode ^{b)}	Literatur
H ₃ Si-N-Me ₂	1.462(4)	---	GED, r _a	[131]
Me(H ₂)Si-N-Me ₂	1.455(3)	---	GED, r _a	[131]
Me ₂ (H)Si-N-Me ₂	1.460(4)	---	GED, r _a	[131]
Me ₃ Si-N-Me ₂	1.462(4)	---	GED, r _a	[130]
Me ₃ Si-N(H)Me	1.470	---	GED, r _a	[129]
C=C-C – NH ₂	1.473	109.6	GED, r _g	[154]
C=C-C – N(H)Me	1.464	110.0	MW, r ₀	[155]
C=C-C-N=N≡N	1.475(15)	111.8(34)	GED, r _{a,α}	[156]
ATMSA g ^{c)}	1.445(6)	116.1(33)	GED, r _{a,α}	diese Arbeit
ATMSA s ^{c)}	1.442(5)	117.0(9)	GED, r _{a,α}	

^{a)} Abstände sind Werte in Å, Winkel in °.

^{b)} GED: Elektronenbeugung in der Gasphase; MW: Mikrowellenspektroskopie.

^{c)} g: gauche / (ac)(sp)(sc); s: syn / (sc)(sp)(sc).

Eine mögliche Erklärung für diese Bindungsverkürzung könnte im anomeren Effekt liegen. Wie bereits bei der C-C-Bindung erwähnt wurde anhand von NBO-Analysen ein schwacher anomerer Effekt berechnet. Die experimentellen Daten, insbesondere der N-C-Abstand, deuten jedoch darauf hin, dass dieser Effekt durchaus stärker ausgeprägt sein muss, als aus den Rechnungen hervorgeht. Durch die Verschiebung der Elektronendichte am Stickstoff $p(\text{Lp-N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})_{\text{Allyl}}$ erhält die N-C-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter (vgl. hierzu in Analogie Kapitel 5.1.2/Abbildung 5.1.1), der zu einer Bindungsverkürzung führt. Diese quantenchemischen Rechnungen haben ergeben, dass die N-C-Bindung aus einem C-sp^{2,97}- und einem N-sp^{1,95}-Hybridorbital gebildet werden. Die Hybridisierung am Stickstoff kann als weitere Erklärung für die Verkürzung im Vergleich mit den Allylaminen verwendet werden. Da in diesen Verbindungen der Stickstoff sp³-hybridisiert vorliegt, sind entsprechende gebildete Bindungen normalerweise geringfügig länger.

Die Stellung der Allylgruppe (Torsionswinkel T(C-C)) beim ATMSA beeinflusst, im Rahmen der Fehlergrenzen, den N-C-Bindungsabstand nicht.

Betrachtet man die $\angle(=\text{C-C-N})$ -Bindungswinkel in den Allylverbindungen in Tabelle 5.2.2, so zeigt sich auch hier, wie bei den Längen der C-C-Bindungen der Allylgruppe, ein Anstieg des Wertes bei zunehmender Substituierung am Stickstoff. Dies kann ebenfalls durch sterische Hinderung der Allylgruppe durch die restlichen Substituenten am Stickstoff erklärt werden. Im Falle des ATMSA nimmt der $\angle(=\text{C-C-N})$ -Winkel durch die Trimethylsilylgruppe

auf 116.1° für die *gauche*-Konformation zu. Besonders deutlich wird dieser Effekt der sterischen Hinderung für die *syn*-Stellung der Allylgruppe, da sich hier der $\angle(=C-C-N)$ -Winkel noch weiter auf 117.0° öffnet.

5.2.3 Die Si-N-Bindung

Wie Tabelle 5.2.3 zeigt, wird die Si-N-Bindung in Monosilylaminen mit zunehmendem Methylierungsgrad am Silicium [131] länger. Leider wurde in den in der folgenden Tabelle aufgeführten Literaturstellen der anomere Effekt nicht berücksichtigt (zeigt sich hauptsächlich in den Si-C-Bindungslängen). Die durchgeführte NBO-Analyse (Second Order Perturbation) für ATMSA deutet aber auf das Vorhandensein der negativen Hyperkonjugation $p(Lp-N) \rightarrow \sigma^*(Si-C)$ hin, welche durch die experimentellen Daten bestätigt wurde. Aus diesen Rechnungen ergibt sich für beide Molekülkonformationen eine Energiestabilisierung von ca. 9.4 kcal/mol. Im Vergleich zu Trimethylsilyl-methyl-amin [129] besitzt die *gauche*-Konformation daher einen etwas kleineren Si-N-Bindungsabstand (Doppelbindungscharakter, vgl. DCPSA). Gebildet wird die Si-N-Bindung aus einem N- $sp^{1.60}$ - und einem Si- $sp^{3.27}d^{0.05}$ -Hybridorbital, und die errechneten Ladungsverteilungen ergeben für Stickstoff eine natürliche Ladung von -1.08 und für Silicium +1.73 (Interaktion i)).

Die Si-N-Bindungsverlängerung von der *gauche*- zur *syn*-Konformation im ATMSA kann wiederum auf die sterische/elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Allylgruppe und der Trimethylsilylgruppe zurückgeführt werden.

Tabelle 5.2.3: Si-N- und Si-C-Bindungslängen in einigen Monosilylaminen

Monosilylamin	$r(Si-N)^a$	$r(Si-C)^a$	Literatur
H ₃ Si-N-Me ₂	1.713(5)	---	[131]
Me(H ₂)Si-N-Me ₂	1.715(6)	1.867(6)	[131]
Me ₂ (H)Si-N-Me ₂	1.719(5)	1.869(3) ^b	[131]
Me ₃ Si-N-Me ₂	1.710(5)	1.868(4) ^b	[130]
Me ₃ Si-N(H)Me	1.72(3)	1.89 ^b	[129]
ATMSA g ^c	1.717(4)	1.871(1) ^d	diese Arbeit
ATMSA s ^c	1.727(3)	1.874(1) ^d	

^a) Abstände sind r_a -Werte in Å.

^b) Alle Si-C-Abstände wurden als gleich lang betrachtet.

^c) g: *gauche* / (ac)(sp)(sc); s: *syn* / (sc)(sp)(sc).

^d) Langer Si-C-Abstand; kurzer Si-C-Abstand, berechnet sich mit $\Delta = 0.007$ Å.

5.2.4 Die Trimethylsilylgruppe

Wie bereits bei der Si-N-Bindung erwähnt, wurde bei den in Tabelle 5.2.3 aufgeführten Arbeiten keine Unterscheidung in der Struktur der einzelnen Si-Me-Gruppen gemacht. Für die Trimethylsilylamine [129, 130] wurde für die TMS-Gruppe sogar eine tetraedrische C_3 -Symmetrie angenommen. Daher sind in diesen Arbeiten alle Si-C-Bindungslängen gleich lang. Für das Trimethylsilyl-dimethyl-amin [130] wurde für den $\angle(N-Si-C)$ -Bindungswinkel ein Wert von $110.3(7)^\circ$ erhalten, und somit besitzen die $\angle(C-Si-C)$ -Bindungswinkel alle den selben Wert von 108.6° (vgl. hierzu auch Tabelle 5.3.3, nächstes Kapitel). Im ATMSA wurde anhand von quantenchemischen Rechnungen eine nichtsymmetrische TMS-Gruppe für die Auswertung der Elektronenbeugungsdaten aufgestellt (vgl. Kapitel 4.5). Auf Grund des anomeren Effektes liegen beim ATMSA zwei unterschiedlich lange Si-C-Abstände vor. Der in der Tabelle 5.2.3 aufgeführte Wert entspricht dem Längeren der beiden, der Kürzere kann durch Abzug des Differenzwertes von 0.007 \AA errechnet werden. Bildet man den gewichteten Mittelwert, so ergibt sich ein $(Si-C)_{av}$ -Bindungsabstand von 1.866 \AA , der im Bereich der anderen aufgeführten Si-C-Bindungslängen liegt. Die C-Si-C-Bindungswinkel ergeben sich aus den N-Si-C-Bindungswinkeln und den entsprechenden Deltawerten (Kapitel 4.5). Durch den bei der Anpassung der Strukturdaten verfeinerten N-Si-C-Winkel von $113.0(7)^\circ$ wurden folgende C-Si-C-Winkel erhalten: $\angle(C8-Si-C6) = 108.9^\circ$, $\angle(C8-Si-C7) = 109.4^\circ$ und $\angle(C6-Si-C7) = 110.6^\circ$, die damit in der Nähe des Tetraederwinkels liegen (zur Atomnumerierung vgl. Abbildung 3.7.1). Die einzelnen Methylgruppen der TMS-Gruppe stehen exakt gestaffelt zur Si-N-Bindung.

5.2.5 Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(Si-N-C)$

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt, zeigt sich in Monosilanen eher eine Tendenz zu einer annähernd planaren als zur einer pyramidalen Koordination. Das Ausmaß der Planarität kann durch einen Dip-Winkel angegeben werden (vgl. Kapitel 5.1.3). In der nachfolgenden Tabelle sind die Dip-Winkel verschiedener Allylamin- und Silylamin-Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 5.2.4: Dip- und $\angle(\text{Si-N-C})$ -Winkel in verschiedenen Stickstoffverbindungen

Stickstoffverbindung	Dip [$^\circ$] ^{a)}	$\angle(\text{Si-N-C})$	Methode ^{b)}	Literatur
C=C-C – NH ₂	54.0	---	r _g	[154]
C=C-C – N(H)Me	55.0	---	r ₀	[155]
H ₃ Si-N-Me ₂	23.2(18)	121.3(3)	r _a	[131]
Me(H ₂)Si-N-Me ₂	19.6(30)	121.5(8)	r _a	[131]
Me ₂ (H)Si-N-Me ₂	26.5(24)	119.3(8)	r _a	[131]
Me ₃ Si-N-Me ₂	0.0 ^{c)}	121.4(5)	r _a	[130]
Me ₃ Si-N(H)Me	---	130.0(50)	r _a	[129]
ATMSA	g ^{d)} 21.3 ^{e)}	127.0(16)	r _a	diese
ATMSA	s ^{d)} 18.2 ^{e)}	128.7(17)	r _a	Arbeit

a) Winkel der N-H- oder N-C-Bindung auf die Ebene gebildet durch N und die restlichen Liganden.

b) GED: Elektronenbeugung in der Gasphase; MW: Mikrowellenspektroskopie.

c) Angenommener und fixierter Wert.

d) g: gauche / (ac)(sp)(sc); s: syn / (sc)(sp)(sc).

e) Aus quantenchemischen Rechnungen übernommener und fixierter Wert.

Auch im Falle des ATMSA wurden aus quantenmechanischen Rechnungen Werte für den Dip-Winkel von ca. 20° erhalten. Dies ist im Unterschied zur pyramidalen Anordnung (70.5° = 180° - 109.5°!) eine fast planare Anordnung. Es spielen hier ebenfalls mehrere Effekte gleichzeitig eine Rolle, die über das erweiterte (p-d) π -Bindungskonzept erklärt werden können.

Der anomere Effekt (Interaktion iii)) liefert dabei sicherlich den größten Anteil. Zum einen kann als Erklärungsversuch angeführt werden, dass beim Übergang in eine nahezu planare Konfiguration die Überlappung der an der negativen Hyperkonjugation beteiligten Molekülorbitale verstärkt und damit eine erhöhte Energiestabilisierung erreicht wird. Zum anderen tritt durch den anomeren Effekt, wie schon gezeigt, eine N-C- und eine Si-N-Bindungsverkürzung ein. Dadurch kommt es zu einer größeren sterischen Hinderung (Interaktion ii) der beiden Liganden C und Si am Stickstoff, die einen Übergang in Richtung Planarität hervorruft. Im Unterschied zu den Di- oder Trisilylaminen besitzen die Atome Si und C im ATMSA entgegengesetzte natürliche Ladungen, so dass die sterische Wechselwirkung nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen (Interaktion i)) verstärkt, sondern abgeschwächt wird, und dadurch keine totale Planarität der Koordination am Stickstoff erreicht wird. Jedoch gelten die oben aufgeführten Argumente auch für das bereits erwähnte N,O-Dimethyl-N-silylhydroxylamin [143], in dem eine pyramidale Anordnung der

Substituenten am Stickstoff ermittelt wurde. Ein möglicher Erklärungsversuch hierfür könnte sein, dass in diesem Molekül der Stickstoff, bedingt durch den Sauerstoff als einen der Substituenten, eine positive natürliche Ladung trägt. In den meisten der bisher untersuchten Monosilylaminen (inclusive ATMSA) liegt jedoch eine negative natürliche Ladung am Stickstoff vor. Durch diesen Unterschied können möglicherweise die elektrostatischen Interaktionen, basierend auf der Bildung von ionischen Strukturen des Typs $Y_{4-n}Si^+ X_n^-$ (Wechselwirkung i), vgl. Kapitel 5.1.1), nicht realisiert werden.

Als Folge der fast planaren Anordnung am Stickstoff (anhand der NBO-Analyse nahezu sp^2 -hybridisiert; Lp mit 96.72 % p-Orbitalcharakter) resultiert ein relativ großer $\angle(Si-N-C)$ -Winkel. Dieser liegt, im Vergleich zu den meisten in Tabelle 5.2.4 aufgeführten Winkeln, mit 127° etwas über dem Wert von ungefähr 121° , aber dennoch sehr gut in der Nähe des strukturell am ähnlichsten Trimethylsilyl-methyl-amins.

5.2.6 Torsionen um die einzelnen Achsen: T(C-C), T(C-N) und T(Si-N)

Die beiden Konformationen des ATMSA unterscheiden sich nur in der Stellung der Allylgruppe grundlegend. Die einzelnen Torsionswinkel sind in der nachfolgenden Tabelle noch einmal zusammengefaßt dargestellt:

Tabelle 5.2.5: Torsionswinkel im ATMSA

Torsion	[°]	Konformation	
		(ac)(sp)(sc)	(sc)(sp)(sc)
T(C-C)	α	116(17)	32(9)
T(N-C)	β	11(6)	22(4)
T(Si-N)	γ	38(7)	36(10)

Als Folge der syn-Stellung der Allylgruppe in (sc)(sp)(sc) wird der Torsionswinkel der N-C-Achse etwas größer. Dadurch wird eine sterische Hinderung durch die TMS-Gruppe verringert. Die Stellung der TMS-Gruppe zum lone pair ist in beiden Formen nahezu identisch. Durch die entsprechenden Drehungen um alle drei Torsionsachsen wurde somit eine möglichst gestaffelte Molekülstruktur erreicht.

5.3 MADSA

5.3.1 Die Allylgruppe

5.3.1.1 Die C=C-Bindung

Die C=C-Bindungslänge in Allylderivaten ist relativ unabhängig von den Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-Atom der Allylgruppe. Sie liegt bei einem Wert von ungefähr 1.33 Å (vgl. hierzu auch Kapitel 5.2.1). Anhand der Werte der nachfolgenden Tabelle 5.3.1 zeigt sich, dass lediglich im 1-Buten [146] die elektronenschiebende Methylgruppe eine C=C-Bindungsverlängerung zur Folge hat. Die Stellung der C=C- zur C-C-Bindung (Torsion(C-C); gauche: g, syn: s) liefert jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Bindungslänge.

Im Falle des MADSA besitzt die Allylgruppe eine Dimethylsilylgruppe als Substituenten. Diese besitzt, wie die Methylgruppe, einen +i-Effekt (elektronenschiebend). Daher ergibt sich auch hier eine Verlängerung der C=C-Bindung. In beiden Konformationen des MADSA steht die C=C-Bindung in gauche Stellung zur C-C-Bindung (T(C-C)), so dass annähernd gleiche Bindungslängen von ungefähr 1.34 Å bei der Auswertung erhalten wurden.

Tabelle 5.3.1: Wichtige geometrische Parameter in Allylderivaten ($C=C-C \hat{=} H_2C=C(H)-CH_2$)

Allylverbindung	^{a)}	$r(C=C)$ ^{b)}	$r(C-C)$ ^{b)}	$\angle(C=C-C)$ ^{b)}	Methode ^{c)}	Literatur
C=C-C – Me	g	1.342(9)	1.493(8)	125.4(2)	MW, r_0	[146]
C=C-C – Me	s	1.336(8)	1.507(10)	126.7(4)	MW, r_0	[146]
C=C-C – CH ₂ Cl	g	1.339(6)	1.508(5)	123.9(21)	GED, $r_{a,\alpha}$	[147]
C=C-C – CH ₂ Br	g	1.339(10)	1.508(7)	122.9(32)	GED, $r_{a,\alpha}$	[147]
C=C-C – C(H)=CH ₂		1.336(1)	1.505(1)	125.0(10)	GED, $r_{a,\alpha}$	[148]
C=C-C – H		1.336(3)	1.503(4)	124.3(8)	GED, r_g	[149]
C=C-C – Cl		1.344(5)	1.506(6)	122.7(11)	GED, $r_{a,\alpha}$	[150]
C=C-C – Br		1.335(7)	1.485(8)	126.0(26)	GED, r_g	[151]
C=C-C – I		1.348	1.478	123.0	GED, r_g	[152]
C=C-C – F	g	1.335(3)	1.490(4)	123.3(5)	MW, r_0	[153]
C=C-C – F	s	1.333(3)	1.495(4)	124.5(4)	MW, r_0	[153]
C=C-CF ₃		1.317(17)	1.493(9)	125.4(16)	GED, r_g	[149]
C=C-C – SiH ₃		1.325	1.500	125.6	GED, r_a	[157]

C=C-C – SiF ₃		1.333(18)	1.478(25)	119.0(42)	GED, r _a	[158]
MADSA	-g ₁	1.341(5)	1.492[10] ^{d)}	121.3(14)	GED, r _{a,α}	diese Arbeit
MADSA	-g ₂	1.345(5)	1.492[10] ^{d)}	119.6(14)	GED, r _{a,α}	diese Arbeit

^{a)} g: gauche; -g₁: (-ac)(-sc)(-ap) / -g₂: (-ac)(sc)(sc).

^{b)} Alle Abstände sind Werte in Å, Winkel sind Werte in °.

^{c)} GED: Elektronenbeugung in der Gasphase; MW: Mikrowellenspektroskopie.

^{d)} Wert wurde auf Grund von starker Korrelation mit r(N-C) fixiert; angenommener Fehler von 0.010 Å.

5.3.1.2 Die C-C-Bindung

Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen hat sich gezeigt, dass die C-C-Bindungslänge zu stark mit dem N-C-Bindungsabstand korreliert, so dass diese beiden Parameter nicht gleichzeitig angepaßt werden konnten. Daher wurde der Wert für die C-C-Bindung aus den quantenmechanischen Rechnungen (B3PW91/6-311G**) übernommen und festgehalten (vgl. Kapitel 4.6). Im Unterschied zum ATMSA existiert im MADSA kein anomerer Einfluß auf die C-C-Bindung, der zu einer Bindungsverlängerung führen könnte. Vergleicht man den fixierten Wert von 1.492 Å mit dem Wert des 1-Buten zeigt sich jedoch eine sehr gute Übereinstimmung (für elektronenschiebenden Substituenten an der Allylgruppe).

5.3.1.3 Der ∠(C=C-C)-Bindungswinkel

Auf den ersten Blick liegen die ∠(C=C-C)-Bindungswinkel in der Tabelle 5.2.1 je nach Substituenten in einem Bereich von 123 ± 4°. Geht man zu einer genaueren Untersuchung der Werte über, so zeigt sich, dass der ∠(C=C-C)-Bindungswinkel in der syn-Form stets größer als in der gauche-Konformation ist. Dies läßt sich ganz einfach durch sterische Hinderung der C=C-Gruppe in syn-Stellung erklären. Innerhalb der gauche-Formen hängt dieser Winkel von der Länge der =C-C- sowie von der -C-Substituent-Bindung ab. Je kürzer diese sind, desto stärker werden die sterischen/elektrostatischen Interaktionen der C=C-Gruppe und desto größer wird dadurch der Winkel ∠(C=C-C).

Im MADSA ergibt sich aus den Auswertungen ein leicht verkleinerter Bindungswinkel von ungefähr 121°. Zurückzuführen ist diese geringfügige Abnahme vor allem durch den verlängerten C-Si -Abstand (Si = Substituent; vgl. nächster Abschnitt).

5.3.2 Die Si-C-Bindung und der $\angle(\text{C-C-Si})$ -Bindungswinkel

Der Austausch einer Methylgruppe durch die Allylgruppe am Silicium entspricht einer Substitution eines Methylwasserstoffs durch eine Vinylgruppe. Daher kann vermutet werden, dass der Aufbau dieser Allyl-Si-Gruppe dem der TMS-Gruppe ähnelt. Für das MADSA wurden daher, analog wie im ATMSA, aufgrund des anomeren Effektes zwei unterschiedlich lange Si-C-Abstände erhalten. Wie bereits in Kapitel 5.2.4 erwähnt, wurde bei den in Tabelle 5.3.2 aufgeführten Literaturstellen keine Unterscheidung in der Struktur der einzelnen Si-Me-Gruppen gemacht. Daher sind in diesen Arbeiten alle Si-C-Bindungslängen gleich lang und können nur bedingt für Vergleiche herangezogen werden.

Im Falle des MADSA wurde aus den Auswertungen für beide Konformationen ein relativ langer Si-C3-Bindungsabstand erhalten (Atomnumerierung vgl. Abbildung 3.8.1). Dieser ist durch zwei Effekte erklärbar. Zum einen erfolgt eine Bindungsverlängerung durch den anomeren Effekt $p(\text{Lp-N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-C})$ (Interaktion iii)) und zum anderen ergibt sich aus der Substitution des Methylwasserstoffs am C3 durch eine Vinylgruppe eine verstärkte sterische Abstoßung mit den beiden anderen Methylgruppen am Silicium. Eine durchgeführte NBO-Analyse mit der Methode B3PW91/6-311G** liefert eine Energiestabilisierung von 10.4 kcal/mol für die Konformation (-ac)(-sc)(-ap) sowie von 9.0 kcal/mol für die (-ac)(sc)(sc)-Form. Über die Stärke der negativen Hyperkonjugation lässt sich auch der Unterschied der Si-C3-Bindungslängen in beiden Konformationen erklären. Die Bindung der zwei Atome C3 und Si besteht aus einem C- $\text{sp}^{2.97}$ - und einem Si- $\text{sp}^{3.00}\text{d}^{0.03}$ -Hybridorbital. Als natürliche Ladungen werden für Silicium +1.75, für C3 -0.88 und für C7/C8 -1.09 erhalten.

Zieht man von beiden Si-C3-Bindungslängen die jeweiligen Δ -Werte (vgl. Tabelle 5.3.2) ab, so erhält man einen ungefähren Si-C-Bindungsabstand von 1.87 Å für die beiden Si-Me-Gruppen. Bildet man den gewichteten Mittelwert dieser Längen, so ergibt sich ein Wert von ca. 1.876 Å für beide Molekülformen. Leider existieren nur sehr wenige Arbeiten über Allylsilane und damit auch nur wenige Referenzabstände, aber wenn man die so erhaltenen Si-C-Bindungsabstände mit denen der Verbindungen Allylsilan [157] und Trimethylsilylmethyl-amin [129] vergleicht, so zeigt sich doch eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 5.3.2: Si-C-Bindungen und $\angle(\text{C-C-Si})$ -Bindungswinkel in einigen Monosilylaminen

Monosilylamin	$r(\text{Si-C})^{\text{a)}$	$\angle(\text{C-C-Si})^{\text{a)}$	Literatur
$\text{Me}(\text{H}_2)\text{Si-N-Me}_2$	1.867(6)	---	[131]
$\text{Me}_2(\text{H})\text{Si-N-Me}_2$	1.869(3) ^{b)}	---	[131]
$\text{Me}_3\text{Si-N-Me}_2$	1.868(4) ^{b)}	---	[130]
$\text{Me}_3\text{Si-N}(\text{H})\text{Me}$	1.89 ^{b)}	---	[129]
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{SiH}_3$	1.875	113.1	[157]
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{SiF}_3$	1.837(10)	109.1(57)	[158]
MADSA $-\text{g}_1^{\text{c)}$	1.897(1) ^{d)}	114.2(9)	diese Arbeit
MADSA $-\text{g}_2^{\text{c)}$	1.889(1) ^{e)}	112.3(12)	

^{a)} Abstände sind r_a -Werte in Å, Winkel sind r_α -Werte in °.

^{b)} Alle Si-C-Abstände wurden als gleich lang betrachtet.

^{c)} g: gauche ; $-\text{g}_1$: (-ac)(-sc)(-ap) / $-\text{g}_2$: (-ac)(sc)(sc).

^{d)} Langer Si-C-Abstand; kurzer Si-C-Abstand, berechnet sich mit $\Delta = 0.032$ Å.

^{e)} Langer Si-C-Abstand; kurzer Si-C-Abstand, berechnet sich mit $\Delta = 0.018$ Å.

Für den Winkel $\angle(\text{C-C-Si})$ stehen nur die Literaturstellen [157, 158] als Referenzen zur Verfügung. Dabei muß jedoch beachtet werden, dass SiF_3 -Gruppen auf Grund der negativen Hyperkonjugation eine Sonderstellung einnehmen. Der erhaltene Winkel für MADSA stimmt aber sehr gut mit dem des Allylamins [158] überein. Eine Erklärung für den leicht größeren Winkel in der Konformation (-ac)(-sc)(-ap) könnte in der Position der gesamten Allylgruppe (zweite Torsionsangabe) liegen. Für den Fall (-sc) zeigt die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in Richtung der C7-Methylgruppe (vgl. Abbildung 10.3.1), bei (+sc) von C7 und C8 weg (vgl. Abbildung 10.3.2). Daraus resultiert in der (-sc)-Stellung eine geringfügig größere sterische/elektrostatische Abstoßung (Interaktion ii), die sich dann in der Öffnung des $\angle(\text{C-C-Si})$ -Bindungswinkels äußert.

5.3.3 Die Bindungswinkel $\angle(\text{N-Si-C})$ und $\angle(\text{C-Si-C})$

Für das MADSA wurde analog zum ATMSA die Si-C_3 -Gruppe (ohne Symmetrie) durch den entsprechenden $\angle(\text{N-Si-C}_3)$ -Winkel und die zugehörigen Δ -Werte (vgl. Kapitel 4.6; aus quantenchemischen Rechnungen mit der Methode B3PW91/6-311G**) beschrieben. Zusätzlich wurde noch ein Diederwinkel $\text{D}(\text{C7/8-Si-N-C}_3)$ eingeführt, durch den die Lage der beiden Methylgruppen am Silicium definiert ist. Sowohl der $\angle(\text{N-Si-C}_3)$ -Bindungswinkel als auch der Diederwinkel wurden verfeinert. Daraus resultieren jeweils drei $\angle(\text{C-Si-C})$ -Winkel,

die, im Unterschied zu den anderen in Tabelle 5.3.3 aufgeführten Winkeln, verschiedene Werte annehmen können.

Tabelle 5.3.3: $\angle(\text{N-Si-C})$ - und $\angle(\text{C-Si-C})$ -Bindungswinkel in einigen Monosilylaminen

Monosilylamin	$\angle(\text{N-Si-C})^{\text{a)}$	$\angle(\text{C-Si-C})^{\text{a)}$	Literatur
$\text{Me}(\text{H}_2)\text{Si-N-Me}_2$	113.3(23)	105.4	[131]
$\text{Me}_2(\text{H})\text{Si-N-Me}_2$	109.9(18) ^{b)}	109.0 ^{b)}	[131]
$\text{Me}_3\text{Si-N-Me}_2$	110.3(7) ^{b)}	108.6 ^{b)}	[130]
$\text{Me}_3\text{Si-N}(\text{H})\text{Me}$	109.5 ^{b)}	109.5 ^{b)}	[129]
MADSA -g ₁ ^{c)}	115.9(3) ^{d)}	111.0 / 108.6 / 104.5 ^{e)}	diese Arbeit
MADSA -g ₂ ^{c)}	104.6(12) ^{d)}	105.2 / 105.4 / 113.6 ^{e)}	diese Arbeit

a) Abstände sind r_a -Werte in Å, Winkel sind r_α -Werte in °.

b) Alle Si-Me-Gruppen besitzen exakt gleiche Struktur.

c) g: gauche ; -g₁: (-ac)(-sc)(-ap) / -g₂: (-ac)(sc)(sc).

d) $\angle(\text{C3-Si-N})$; $\angle(\text{C7-Si-N})$ und $\angle(\text{C8-Si-N})$ werden über entsprechende fixierte Deltawerte berechnet.

e) $\angle(\text{C3-Si-C7})$ / $\angle(\text{C3-Si-C8})$ / $\angle(\text{C7-Si-C8})$.

Für die Größe des $\angle(\text{N-Si-C3})$ -Winkels ist wiederum die Position der gesamten Allylgruppe mit verantwortlich. Für die (-sc)-Konformation ergeben sich (vgl. vorheriger Abschnitt $\angle(\text{C-C-Si})$) stärkere sterische Hinderungen als für die (+sc)-Stellung, so dass daher dieser Winkel einen größeren Wert annimmt. Analog resultieren daraus auch entsprechend die Werte der $\angle(\text{C-Si-C})$ -Bindungswinkel. Ein Beispiel soll hier nur für die Konformation (-ac)(-sc)(-ap) gegeben werden (vgl. Abbildung 10.3.1). Die C=C-Bindung der Allylgruppe zeigt hier in Richtung der C7-Methylgruppe, die durch sterische Hinderung dieser „auszuweichen“ versucht. Daher vergrößert sich der Winkel $\angle(\text{C3-Si-C7})$ auf 111.0° und $\angle(\text{C7-Si-C8})$ verringert sich auf 104.5°. Im Vergleich der je nach Konformation erhaltenen $\angle(\text{N-Si-C3})$ -Winkels liegen diese relativ symmetrisch über oder unter dem Referenzwert des Trimethylsilyl-dimethyl-amins [130].

5.3.4 Die Si-N-Bindung und die N-Me-Gruppe

Auf Grund des anomeren Effektes (vgl. Kapitel 5.3.2, Si-C-Bindung) tritt beim MADSA eine Si-N-Bindungsverlängerung auf. Der aus der Anpassung erhaltene Wert stimmt sehr gut mit dem des strukturell ähnlichen Trimethylsilyl-methyl-amins [129] überein. Diese Bindung wird aus einem Si-sp^{3.22}d^{0.05}- und einem N-sp^{1.52}-Hybridorbital gebildet, und die berechneten

Ladungsverteilungen ergeben für Silicium eine natürliche Ladung von +1.75 und für Stickstoff von -1.08 (Interaktion i)).

Tabelle 5.3.4: Si-N- und N-C-Bindungslängen in verschiedenen Stickstoffverbindungen

N-C-Verbindung	$r(\text{Si-N})^{\text{a)}$	$r(\text{N-C})^{\text{a)}$	Literatur
$\text{H}_3\text{Si-N-Me}_2$	1.713(5)	1.462(4)	[131]
$\text{Me}(\text{H}_2)\text{Si-N-Me}_2$	1.715(6)	1.455(3)	[131]
$\text{Me}_2(\text{H})\text{Si-N-Me}_2$	1.719(5)	1.460(4)	[131]
$\text{Me}_3\text{Si-N-Me}_2$	1.710(5)	1.462(4)	[130]
$\text{Me}_3\text{Si-N}(\text{H})\text{Me}$	1.72(3)	1.470	[129]
MADSA $-\text{g}_1^{\text{b)}$	1.721(3)	1.456(11)	diese
MADSA $-\text{g}_2^{\text{b)}$	1.724(3)	1.459(11)	Arbeit

^{a)} Abstände sind r_a -Werte in Å.

^{b)} g_1 : gauche; $-\text{g}_1$: (-ac)(-sc)(-ap) / $-\text{g}_2$: (-ac)(sc)(sc).

Für die N-C-Bindung wurde durch die NBO-Analyse ebenfalls ein anomerer Effekt ermittelt. Aus diesen Rechnungen ergibt sich für beide Strukturformen eine Energiestabilisierung von ungefähr 8.9 kcal/mol. Gebildet wird diese Bindung durch ein $\text{N-sp}^{2.01}$ - und ein $\text{C-sp}^{2.68}$ -Hybridorbital. Im Vergleich mit den anderen Literaturwerten sind im Rahmen der Fehlergrenzen keine Besonderheiten zu beobachten.

Die Stellung der C6-Methylgruppe (Torsion um die N-C-Achse) wurde aus den quantenchemischen Rechnungen (B3PW91/6-311G**) übernommen.

5.3.5 Konfiguration am Stickstoff und der Winkel $\angle(\text{Si-N-C})$

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 und 5.2.5 erwähnt, zeigt sich in Monosilanen eher eine Tendenz zu einer annähernd planaren als zur einer pyramidalen Konfiguration. Das Ausmaß der Planarität kann wieder durch einen Dip-Winkel angegeben werden (vgl. Kapitel 5.1.3). In der nachfolgenden Tabelle sind die Dip-Winkel verschiedener Monosilylamin-Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 5.3.5: Dip- und $\angle(\text{Si-N-C})$ -Winkel in verschiedenen Monosilylaminen

Monosilylamin	Dip [$^\circ$] ^{a)}	$\angle(\text{Si-N-C})$	Literatur
H ₃ Si-N-Me ₂	23.2(18)	121.3(3)	[131]
Me(H ₂)Si-N-Me ₂	19.6(30)	121.5(8)	[131]
Me ₂ (H)Si-N-Me ₂	26.5(24)	119.3(8)	[131]
Me ₃ Si-N-Me ₂	0.0 ^{b)}	121.4(5)	[130]
Me ₃ Si-N(H)Me	---	130.0(50)	[129]
MADSA -g ₁ ^{c)}	20.4 ^{d)}	126.3 ^{e)}	diese Arbeit
MADSA -g ₂ ^{c)}	24.2 ^{d)}	125.2 ^{e)}	

^{a)} r_{α} -Winkel der N-H- oder N-C-Bindung auf die Ebene gebildet durch N und die restlichen Liganden.

^{b)} Angenommener und fixierter Wert.

^{c)} g: gauche ; -g₁: (-ac)(-sc)(-ap) / -g₂: (-ac)(sc)(sc).

^{d)} Aus quantenchemischen Rechnungen übernommener und fixierter Wert.

^{e)} Wert wird durch $\angle(\text{Si-C-C}) + \Delta$ -Wert aus quantenchemischen Rechnungen bestimmt.

Auch beim MADSA wurden aus quantenmechanischen Rechnungen Werte für den Dip-Winkel von 20.4° und 24.2° erhalten. Dies ist im Unterschied zur pyramidalen Anordnung (70.5° = 180° - 109.5°!) eine fast planare Anordnung. Es spielen hier ebenfalls mehrere Effekte gleichzeitig eine Rolle, die über das erweiterte (p-d) π -Bindungskonzept erklärt werden können.

Der anomere Effekt (Interaktion iii)) liefert dabei sicherlich den größten Anteil. Zum einen kann als Erklärungsversuch angegeben werden, dass bei Übergang in eine nahezu planare Koordination die Überlappung der an der negativen Hyperkonjugation beteiligten Molekülorbitale verstärkt wird, und damit eine erhöhte Energiestabilisierung erreicht wird. Zum anderen tritt durch den anomeren Effekt, wie schon gezeigt, eine N-C- und eine Si-N-Bindungsverkürzung ein. Dadurch kommt es zu einer verstärkten sterischen Hinderung (Interaktion ii) der beiden Liganden C und Si am Stickstoff, die einen Übergang in Richtung Planarität hervorruft. Im Unterschied zu den Di- oder Trisilylaminen besitzen die Atome Si und C im ATMSA entgegengesetzte natürliche Ladungen, so dass die sterische Wechselwirkung nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen (Interaktion i)) verstärkt sondern abgeschwächt wird, und dadurch keine totale Planarität der Konfiguration am Stickstoff erreicht wird. Jedoch gelten die oben aufgeführten Argumente auch für das bereits erwähnte N,O-Dimethyl-N-silylhydroxylamin [143], in dem eine pyramidale Anordnung der Substituenten am Stickstoff ermittelt wurde. Ein möglicher Erklärungsversuch hierfür könnte sein, dass in diesem Molekül der Stickstoff, bedingt durch den Sauerstoff als einen der Substituenten, eine positive natürliche Ladung trägt. In den meisten der bisher untersuchten

Monosilylaminen (incl. ATMSA) liegt jedoch eine negative natürliche Ladung am Stickstoff vor. Durch diesen Unterschied können möglicherweise die elektrostatischen Interaktionen, basierend auf der Bildung von ionischen Strukturen des Typs $Y_{4-n}Si^+ X_n^-$ (Wechselwirkung i), vgl. Kapitel 5.1.1), nicht ermöglicht werden (siehe auch [145]).

Als Folge der fast planaren Anordnung um den Stickstoff (anhand der NBO-Analyse nahezu sp^2 -hybridisiert; L_p mit 97.03 % p-Orbitalcharakter) resultieren für beide Konformationen relativ große $\angle(\text{Si-N-C})$ -Winkel. Diese liegen, im Vergleich zu den meisten in Tabelle 5.3.5 aufgeführten Winkeln, mit ca. 126° etwas über dem üblichen Wert von etwa 121° , aber dennoch sehr gut in der Nähe des strukturell am ähnlichsten Trimethylsilyl-methyl-amins.

5.3.6 Torsionen um die einzelnen Achsen: T(C-C), T(Si-C) und T(Si-N)

Die einzelnen Torsionswinkel sind in der nachfolgenden Tabelle noch einmal zusammengefaßt:

Tabelle 5.3.6: Torsionswinkel im MADSA

Torsion	[°]	Konformation	
		(-ac)(-sc)(-ap)	(-ac)(sc)(sc)
T(C-C)	α	-99(5)	-115(5)
T(Si-C)	β	-53(8)	58(7)
T(Si-N)	γ	-162(4)	74(17)

Durch die entsprechenden Drehungen um alle drei Torsionsachsen wurde eine möglichst gestaffelte Molekülstruktur erreicht.

5.4 QUALITÄT DER QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGEN

Für die Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen wird ein Startmodell benötigt. Dieses Modell wurde in dieser Arbeit anhand der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen aufgestellt. In diesem Kapitel soll die Güte der verwendeten Rechenmethoden diskutiert werden.

Für DCPSA werden die Methoden RHF/6-31G**, RHF/6-311G**, MP2/6-31G**, B3LYP/6-31G**, B3PW91/6-31G** sowie B3PW91/6-311G** (vgl. Kapitel 3.4), für ATMSA und MADSA RHF/6-31G**, MP2/6-31G**, B3LYP/6-31G**, B3PW91/6-31G**, B3PW91/6-31++G** sowie B3PW91/6-311G** (vgl. Kapitel 3.7 und 3.8) in die Diskussion einbezogen. Tabelle 5.4.1 spiegelt einen Vergleich der Ergebnisse der oben aufgeführten Rechenverfahren untereinander wieder. Die zusammengestellten Werte entsprechen den maximalen Unterschieden in den jeweils berechneten geometrischen Parametern.

Tabelle 5.4.1: Maximale Unterschiede für verschiedene geometrische Parameter zwischen allen durchgeführten quantenchemischen Rechnungen

Δ -Parameter ^{a)}	DCPSA	ATMSA	MADSA
Abstand [Å]			
r(X-Y)	0.006	0.020	0.023
r(X-H)	0.017	0.016	0.009
Winkel [°]			
$\angle(X-Y-Z)$	3.4	4.4	2.9
$\angle(X-Y-H), \angle(H-X-H)$	1.5	0.8	0.6
Torsionen [°]			
T(C-C)	---	3.9	5.3
T(N-C)	---	10.9	---
T(Si-N)	17.4	6.0	4.3
T(Si-C)	2.8	---	4.0

^{a)} X, Y, Z stehen für Schweratome Si, N oder C.

Für die drei Moleküle liefern alle Rechenmethoden relativ ähnliche Bindungsabstände sowie Bindungswinkel. Lediglich bei den Torsionswinkeln treten größere Differenzen auf. Betrachtet man in Tabelle 5.4.2 die Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen (B3PW91/6-311G**) geometrischen Parametern, so zeigt sich, dass die Werte

für Bindungslängen und Winkel sehr gut übereinstimmen. In den Torsionswinkeln treten jedoch größere Abweichungen auf, die mit darauf zurückzuführen sind, dass die quantenchemischen Rechenmethoden r_e -Werte und die Elektronenbeugung r_a -Werte liefern. Diese r_a -Werte sind etwas größer als die entsprechenden r_e -Werte (vgl. Kapitel 4.1.5). Das bedeutet, je weiter zwei Atome voneinander entfernt liegen, desto ungenauer werden durch diese Differenz die ungebundenen Atomabstände.

Tabelle 5.4.2: Maximaler %-tualer Unterschied zwischen theoretischen (B3PW91/6-311G**) und experimentellen geometrischen Parametern

Δ -Parameter	DCPSA	ATMSA	MADSA
Bindungen [%]	2.0	1.4	0.9
Winkel [%]	2.0	4.0	4.9
Torsionen [%]	27.0	642.4	50.0
Torsionen [°]	12.0	37.9	32.4

Tendenziell sind die Si-N- und Si-C-Bindungslängen für alle untersuchten Moleküle zu groß berechnet worden. Die Länge der C-C- sowie der C=C-Bindung wurde von allen verwendeten Rechenmethoden relativ gut wiedergegeben.

Wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt, hat sich während der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen von DCPSA, ATMSA und MADSA gezeigt, dass die stabilste berechnete Konformation nicht immer mit derjenigen des Experimentes übereinstimmt. Daher wurden für das DCPSA weitere Schwingungsfrequenzrechnungen durchgeführt, um zu untersuchen, ob verschiedene Rechenmethoden oder Basissätze unterschiedliche ΔE - bzw. ΔG^0 -Werte (Definition vgl. Tabelle 5.4.3) liefern, bzw. ob ein erkennbarer Zusammenhang zwischen diesen beiden Energiedifferenzen je nach Methode besteht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle noch einmal dargestellt.

Tabelle 5.4.3: ΔE - und ΔG^0 -Werte für die verschiedenen Konformationen von DCPSA, berechnet mit verschiedenen Methoden

Methode	Energie	„(-sc)(-ac)_(-ac)(ac) ^{a)}
B3PW91/6-311G**	ΔE	0.1104
	ΔG^0	0.1060
	$\Delta G^0 - \Delta E$	-0.0044
B3PW91/6-31G*	ΔE	0.1057
	ΔG^0	0.4412
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.3355
RHF/6-311G**	ΔE	0.0381
	ΔG^0	0.4732
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.4351
RHF/6-31G*	ΔE	-0.0044
	ΔG^0	0.5253
	$\Delta G^0 - \Delta E$	0.5297
MP2/6-31G*	ΔE	-0.3698
	ΔG^0	0.9300
	$\Delta G^0 - \Delta E$	1.2998

^{a)} $\Delta > 0$ bedeutet (-sc)(-ac)_(-ac)(ac) ist die stabilere Konformation.

Durch die Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen wurde eindeutig die Konformation (-sc)(-ac)_(-ac)(ac) als die stabilere der beiden Strukturformen ermittelt. Daher konnte nur mit den Methoden RHF und MP2 anhand der ΔE -Werte eine richtige Voraussage bezüglich der Stabilität der Konformationen getroffen werden. Dies liegt vielleicht mit darin begründet, dass die betrachteten Strukturformen des DCPSA lediglich eine sehr geringe Energiedifferenz ΔE von kleiner als 0.5 kcal/mol besitzen. Durch einen Vergleich der Differenzwerte $\Delta G^0 - \Delta E$ aus den jeweiligen Rechenmethoden konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den Energiedifferenzwerten ermittelt werden.

Für ATMSA liefern alle Rechenmethoden aufgrund der ΔE - sowie ΔG^0 -Werte die gleiche Reihenfolge der Stabilität der Konformere, wie sie aus dem Elektronenbeugungsexperiment erhalten werden. Im Falle des MADSA verhält es sich genau umgekehrt.

Zusammengefaßt bedeutet dies, dass für DCPSA, ATMSA und MADSA alle Rechenmethoden sehr gute Startwerte für Bindungslängen und Bindungswinkel liefern, wohingegen die Torsionswinkel oder die Stabilität einzelner Konformere mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind. Durch welche Rechenmethode für bestimmte Moleküle die besten Ergebnisse erhalten werden, kann jedoch nicht vorausgesagt werden.

5.5 DIE REIHE DER CYCLOPROPYLSILANE MCPSA, DCPSA, TCPSA UND ACPS

Da die quantenchemischen Rechnungen im allgemeinen gute, im Falle des DCPSA sogar sehr gute Ergebnisse bezüglich der Bindungsabstände und Bindungswinkel geliefert haben, ist eine Diskussion über die Strukturparameter der Reihe der Cyclopropylsilane MCPSA, DCPSA, TCPSA und ACPS anhand der theoretischen Werte sicherlich gerechtfertigt.

Wie aus Tabelle 5.5.1 zu ersehen ist, wird in allen Molekülen der Cyclopropylring durch die Kopplung mit dem Silicium verzerrt. Dadurch erhält man eine kürzere, der Si-C-Bindung gegenüberliegende, und eine längere C-C-Bindung (anliegend an Si-C). Die Werte der C-C-Bindungen bleiben innerhalb dieser Reihe relativ konstant. Ebenso zeigt sich, dass der Winkel der Si-C-Bindung auf die Ebene des Cyclopropylrings (α) verhältnismäßig invariant, und die Stellung der Cyclopropylgruppe (T(Si-C)) in allen Molekülen ähnlich ist. Vergleicht man die Reihe MCPSA, DCPSA und TCPSA, so fällt auf, dass mit zunehmender Cyclopropylsilylierung der Si-C-Bindungsabstand relativ konstant bleibt, wohingegen die Si-N-Bindung sich vergrößert. Dies unterstützt alle bisherigen gewonnenen experimentellen Ergebnisse (vgl. 5.1).

Außerdem spiegeln die Rechnungen die Tendenz zur Planarität bei den Silylaminen gut wieder. So verkleinert sich der Dip-Winkel vom Monosilylamin hin zum Di- und Trisilylamin. Jedoch kann die eher pyramidale Struktur in Monosilylaminen durch Einbindung des Stickstoffs in kleine Ringsysteme erzwungen werden [143]. Dies ist im ACPS durch den Aziridinring der Fall. Hier liefern die quantenchemischen Rechnungen einen vergrößerten Dip-Winkel von 47.2° und geben daher die experimentellen Ergebnisse korrekt wieder.

Tabelle 5.5.1: wichtige Strukturparameter der stabilsten Konformere der Reihe MCPSA, DCPSA, TCPSA und ACPS aus quantenchem. Rechnungen (B3PW91/6-31G*)

geom. Parameter ^{a)}	MCPSA	DCPSA	TCPSA	ACPS
$r(\text{C-C})_{\text{vic}}$ ^{b)}	1.519	1.518	1.522	1.518
$r(\text{C-C})_{\text{dis}}$ ^{b)}	1.494	1.494	1.495	1.494
$r(\text{Si-C})$	1.861	1.864	1.864	1.859
$r(\text{Si-N})$	1.737	1.742	1.754	1.742
α ^{c)}	125.4	125.0	125.2	125.2
Dip ^{d)}	32.0	~0.0	3.3	47.2
$ \text{T}(\text{Si-C}) $	124.6	122.3	123.9	122.9

^{a)} Alle Abstände sind r_a -Werte in Å, Winkel sind r_α -Werte in °.

^{b)} vic: vicinale C-C-Bindung; dis: distale C-C-Bindung im Cyclopropylring (vgl. Kapitel 5.1.1)

^{c)} Mittelwert der Winkel der Si-C-Bindungen auf die Ebene des Cyclopropylrings.

^{d)} Winkel der N-H-Bindung (im TCPSA: Si-N) auf die Ebene gebildet durch N und die restlichen Liganden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die strukturellen Trends in Silylaminen durch quantenchemischen Rechnungen sehr gut reproduziert werden und diese gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten liefern.

6 ZUSAMMENFASSUNG

6.1 DCPSA

Für DCPSA wurden zusammengefaßt folgende Ergebnisse erhalten:

- Die Auswertungen der Elektronenbeugungsaufnahmen ergaben im Cyclopropylring zwei verschieden lange C-C-Bindungen aufgrund von Silicium als Substituent: eine distale C-C-Bindung von 1.521(2) Å und zwei gleichlange, vicinale C-C-Bindungen mit 1.489 Å.
- Auf die Si-C-Bindung wirken zwei entgegengesetzte Effekte, die sich fast aufheben. Zum einen die Bindungsverkürzung durch den Cyclopropylring und zum anderen der anomere Effekt, der eine Verlängerung der Bindung zur Folge hat. Daraus resultiert ein Si-C-Bindungsabstand von 1.895(4) Å.
- Der Winkel dieser Si-C-Bindung auf die Ebene des Cyclopropylrings beträgt 124.3°.
- Für die Si-N-Bindungen wurde ein Abstand von 1.728(2) Å als Ergebnis der Auswertungen bestimmt. Auf sie wirken zum einen die negative Hyperkonjugation und zum anderen entgegengesetzt die Effekte der sterischen und elektrostatischen Hinderung.
- Zusätzlich wurde eine planare Konfiguration am Stickstoff erhalten. Aus der Planarität resultiert ein großer $\angle(\text{Si-N-Si})$ -Bindungswinkel von 125.6(14)°.
- Die Torsionen um die einzelnen Achsen ergeben eine möglichst gestaffelte Molekülstruktur. Im einzelnen wurden so 111.1(99)° für T(Si-C), -31.8(156)° für T(Si3-N) und 141.0(198)° für T(Si4-N) ermittelt (Atomnumerierung und Definition der Torsionswinkel vgl. Abbildung 3.4.1).
- Die beste Anpassung für die Molekülparameter lieferte das Konformerengemisch mit 90(10)% an (-sc)(-ac)₂(-ac)(ac) und 10(10)% an (-sc)(-ac)₂(ac)(-ac).
- Die Konformationseigenschaften wurden am besten durch die ΔE -Werte von RHF/6-31G** und MP2/6-31G**-Rechnungen wiedergegeben.

6.2 ATMSA

Die Auswertungen der Beugungsaufnahmen von ATMSA liefern folgende Ergebnisse:

- Die Allylgruppe besteht aus einer C=C-Doppelbindung mit 1.336(8) Å und einer C-C-Einfachbindung, die in Abhängigkeit von der jeweiligen Konformation variiert. Für das gauche-Konformer (g) ergibt sich einen Bindungsabstand von 1.513(8) Å und für die syn-Form (s), aufgrund verstärkter sterischer Hinderung, von 1.521(8) Å.
- Die $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel wurden zu 124.2(43)° (g) bzw. zu 123.4(23)° (s) ermittelt.
- Aufgrund eines anomeren Effektes erfolgt eine N-C-Bindungsverkürzung auf 1.445(6) Å (g) bzw. auf 1.442(5) Å (s).
- Durch sterische/elektrostatische Hinderung der Allylgruppe durch die zwei Silicium-Methylgruppen resultiert eine leichte Öffnung des $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{N})$ -Bindungswinkels auf 116.1(33)° in der gauche-Konformation und auf 117.0(9)° im syn-Konformer.
- Die Si-N-Bindung wird wegen der negativen Hyperkonjugation leicht verkürzt, so dass je nach Molekülform Abstände von 1.717(4) Å (g) und 1.727(3) Å (s) resultieren.
- Dieser anomere Effekt spiegelt sich auch in der Trimethylsilylgruppe wieder. So konnten ein längerer Si-C-Abstand von 1.871(1) Å (g) bzw. 1.874(1) Å (s) ermittelt werden. Die jeweils zwei kürzeren Bindungslängen berechnen sich aus dem Differenzwert $\Delta = 0.007$ Å.
- Ebenso führt dieser Effekt zu geringfügig unterschiedlichen $\angle(\text{N}-\text{Si}-\text{C})$ -Bindungswinkeln, die innerhalb der Trimethylsilylgruppe für die $\angle(\text{C}-\text{Si}-\text{C})$ -Winkel 109.5° (Tetraederwinkel) ergeben.
- Die Anordnung der Substituenten am Stickstoff liefern einen fast planare Konfiguration. Der ermittelte Dip-Winkel (vgl. Kapitel 5.1.3) beträgt ca. 20° in beiden Konformationen. Dadurch vergrößert sich der $\angle(\text{Si}-\text{N}-\text{C})$ -Bindungswinkel auf ungefähr 127.0(16)° (g) bzw. 128.7(17)° (s).
- Die Torsionen um die einzelnen Achsen führen zu einer möglichst gestaffelten Molekülstruktur. Im einzelnen wurden so 116.3(172)° bzw. 32.0(90)° für T(C-C) (g bzw. s), 10.5(64)° bzw. 21.9(49)° für T(N-C) und 37.8(65)° bzw. 35.8(102)° für T(Si-N) erhalten.
- Für das Gemisch der einzelnen Konformationen wurde ein Verhältnis von 54(13)% an (sc)(sp)(sc) zu 46(13)% an (ac)(sp)(sc) bestimmt.
- Alle verwendeten Rechenmethoden sagen die richtige Konformationseigenschaft voraus.

6.3 MADSA

Für MADSA wurden anhand der Beugungsaufnahmen die nachfolgenden Ergebnisse ermittelt:

- In der Allylgruppe wurde in beiden Konformeren eine leicht verlängerte C=C-Doppelbindung von 1.341(5) Å für die Struktur (-ac)(-sc)(-ap) (-g₁) und von 1.345(5) Å für die (-ac)(sc)(sc)-Form (-g₂) gefunden. Diese leichte Verlängerung ergibt sich durch die elektronenschiebende Dimethylsilylgruppe als Substituent. Die C-C-Bindungslänge wurde aufgrund von starker Korrelation aus quantenchemischen Rechnungen (B3PW91/6-311G**) übernommen und bei 1.492 Å festgehalten.
- Für die Allylgruppe hat sich ein $\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel von etwa 120.5° in beiden Strukturformen ergeben.
- Aufgrund des anomeren Effektes und sterischer/elektrostatischer Abstoßung wurde ein verlängerter Si3-C-Bindungsabstand mit 1.897(1) Å (-g₁) bzw. 1.889(1) Å (-g₂) ermittelt (Atomnumerierung vgl. Abbildung 3.7.1). Die jeweils zwei kürzeren Si-C-Bindungslängen können durch den Differenzwert $\Delta = 0.032$ Å (-g₁) bzw. 0.018 Å (-g₂) berechnet werden.
- Als eine weitere Folge der oben genannten Effekte wurden unterschiedliche $\angle(\text{N}-\text{Si}-\text{C})$ - und damit verschiedene $\angle(\text{C}-\text{Si}-\text{C})$ -Bindungswinkel zwischen 104.5° und 113.6° für beide Konformere erhalten. Für die genauen Werte wird auf die Tabelle 5.3.3 verwiesen.
- Der $\angle(\text{C}-\text{C}-\text{Si})$ -Winkel wurde zu 114.2(9)° (-g₁) bzw. 112.3(12)° (-g₂) bestimmt.
- Durch die negative Hyperkonjugation konnte eine Verlängerung der Si-N-Bindung auf über 1.72 Å sowie der N-C-Bindung auf über 1.45 Å beobachtet werden.
- Auch im MADSA wurde eine fast planare Anordnung der Substituenten am Stickstoff (Dip-Winkel von 20.4° (-g₁) bzw. 24.3° (-g₂)) ermittelt. Aus dieser Konfiguration resultiert der vergrößerte $\angle(\text{Si}-\text{N}-\text{C})$ -Bindungswinkel von 126.3° (-g₁) bzw. 125.2° (-g₂).
- Die Torsionen um die einzelnen Achsen ergeben eine möglichst gestaffelte Molekülstruktur. Im einzelnen wurden so -99.3(53)° bzw. -114.7(49)° für T(C-C) (-g₁ bzw. -g₂), -53.4(77)° bzw. 57.7(73)° für T(Si-C) und -161.7(42)° bzw. 73.9(173)° für T(Si-N) erhalten.
- Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen wurde ein Konformerengemisch von 40(16)% an (-ac)(sc)(sc) und 60(16)% an (-ac)(-sc)(-ap) bestimmt.
- Keine der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen konnte die Konformationseigenschaft korrekt wiedergeben.

6.4 QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN

- Für die Anpassung der geometrischen Parameter von DCPSA, ATMSA und MADSA lieferten alle verwendete Rechenmethoden sehr gute Startwerte für Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Torsionswinkel oder die Stabilität der jeweiligen Konformationen konnte jedoch nicht zufriedenstellend vorausgesagt werden.
- Dies spiegelt sich auch in der Reihe von MCPSA, DCPSA, TCPSA und ACPS wieder. Hier wurden die strukturellen Trends in Silylaminen durch quantenmechanische Rechnungen sehr gut reproduziert.

6.5 ABSCHLUSSBETRACHTUNG

Ein besonderer Augenmerk bei der Strukturaufklärung lag auf den Unterschieden beim Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein Siliciumatom. Im DCPSA konnte durch diese Substitution eine stärkere Interaktion des Cyclopropylrings mit der C-X-Bindung (X: C oder Si) beobachtet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Kohlenstoff und Silicium ergibt sich eine Verlängerung der Bindung von der C-C- hin zur C-Si-Bindung, bzw. analog von der C-N- hin zur Si-N-Bindung.

Der gravierendste Unterschied bei Ersatz eines am Stickstoff gebundenen C-Atoms durch ein Si-Atom ist jedoch der Wechsel der Konfiguration am Stickstoff. Sie geht von einer pyramidalen in Richtung einer planaren Anordnung über.

Die Folgen dieser drastischen strukturellen Änderung auf biologische Prozesse im menschlichen Organismus sind nicht abzuschätzen. Als Beispiel seien hier nur die Proteine erwähnt, die durch die Substitution von C durch Si somit eine andere Sekundärstruktur aufweisen und damit auch andere Tertiär- oder Quartärstrukturen bilden. Diese Strukturen sind gerade aber bei enzymatischen Prozessen von entscheidender Bedeutung. Betrachtet man die DNA des menschlichen Körpers, so kann auch hier nicht mehr die Helixstruktur ausgebildet werden. Dies führt dann zu genetischen Defekten.

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, ergeben sich gerade im pharmazeutischen Bereich durch Einsatz von Silicium ungeahnte Möglichkeiten. Es bleibt nun zu hoffen, dass viele segensreiche Entdeckungen, gerade im Hinblick auf Heilungen von Erkrankungen, in den nächsten Jahren gemacht werden.

7 SPEKTREN

Die Aufnahmen wurden mit den nachfolgend beschriebenen Geräten und unter den aufgeführten Bedingungen durchgeführt:

a) Massenspektren:

Gerät	: GC/MS SSQ 7000
Einlaßtemperatur	: 60-250°C
Ionisierungsart	: CI (chemische Ionisation)
Energie	: 100 eV

b) Infrarotspektren:

Gerät	: Perkin Elmer Spektrophotometer 580-76
Küvette	: Flüssigkeitsfilm, KBr-Fenster
Temperatur	: 22°C
Aufnahmebereich	: 4000 bis 200 cm^{-1}

Folgende Abkürzungen werden in der Auswertung der Spektren verwendet:

v: stretching	δ : bending	s: scissoring	ω : wagging
r: rocking (Si/CH ₂)	ρ : rocking CH ₃	t: twisting	
ip: in-phase	op: out-of-phase	ipl: in-plane	opl: out-of-plane

c) Kernspinresonanzspektren

Gerät	: Bruker AC 200 Kernresonanzspektrometer
Frequenz	: 500.135 MHz für ¹ H-Spektren
	: 125.759 MHz für ¹³ C-Spektren
	: 99.363 MHz für ²⁹ Si-Spektren
Lösungsmittel/Referenz	: Deuteriochloroform und TMS

Für Atomnumerierungen vgl. DCPSA: Abbildung 3.4.1, ATMSA: Abbildung 3.7.1 und ATMSA: Abbildung 3.8.1

7.1 MASSENSPEKTRUM ZUR CHARAKTERISIERUNG VON MCCPS

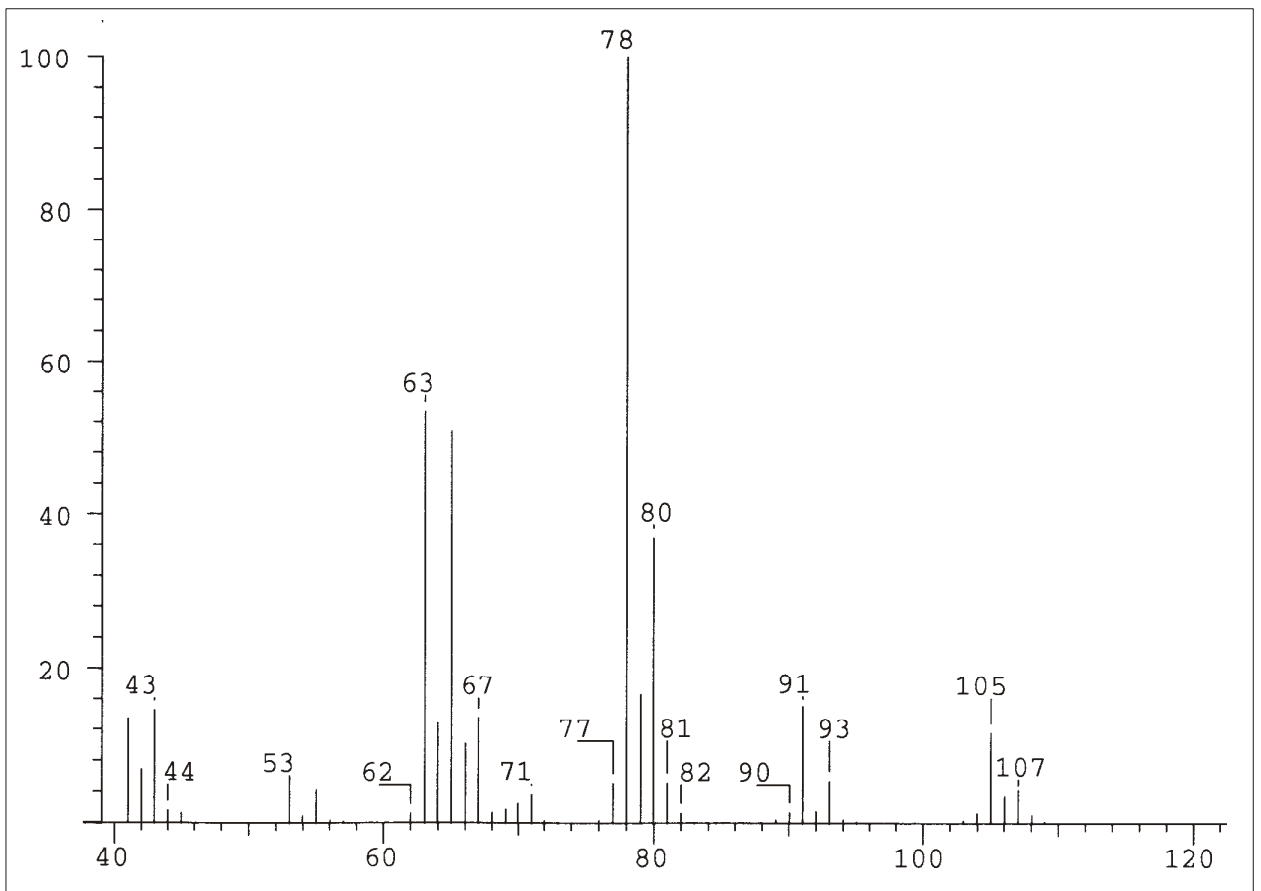


Abbildung 7.1.1: Massenspektrum von MCCPS

Die wichtigsten Fragmente sind:

m/z = 107	:	+ H ⁺
m/z = 106	:	MCCPS
m/z = 105	:	- H ⁺
m/z = 91	:	- CH ₃
m/z = 78	:	- C ₂ H ₄
m/z = 43	:	CH ₃ Si ⁺
m/z = 39	:	C ₃ H ₃ ⁺

7.2 SPEKTREN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON DCPSA

7.2.1 Massenspektrum

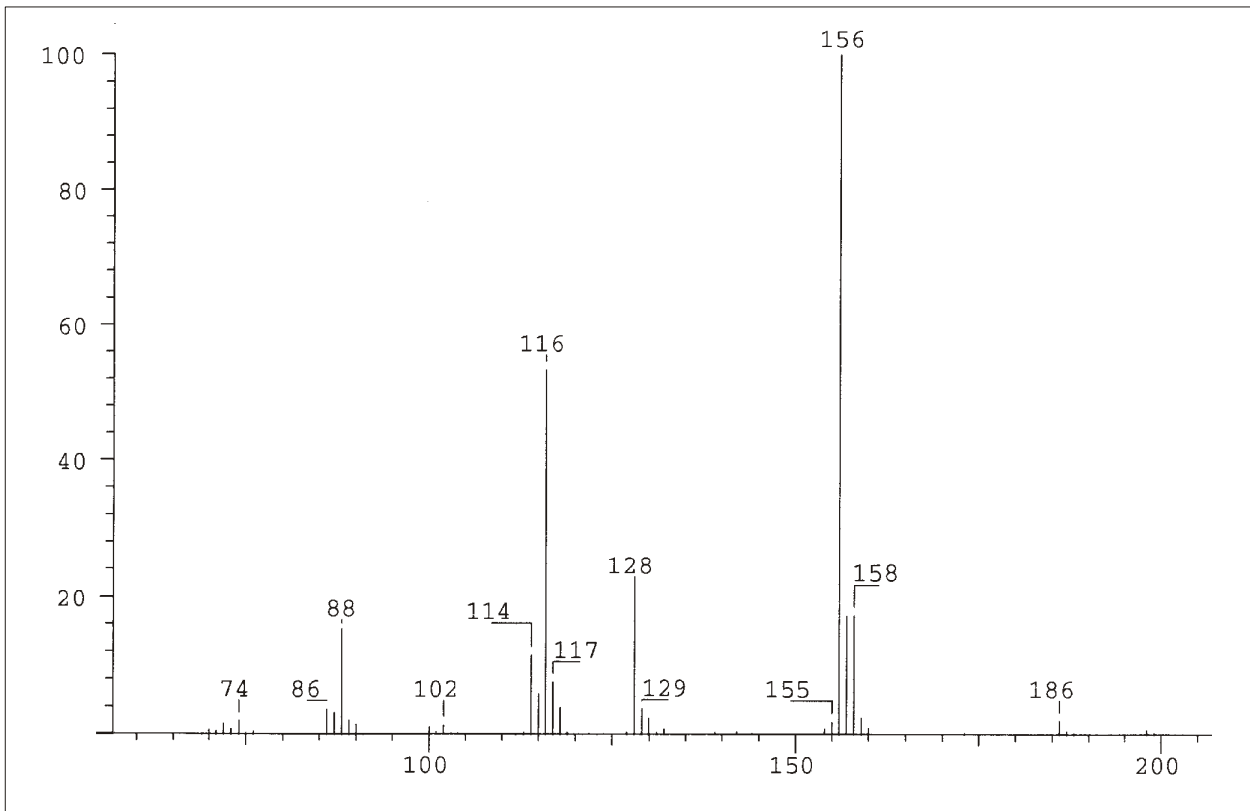


Abbildung 7.2.1: Massenspektrum von DCPSA

Die wichtigsten Fragmente sind:

m/z = 186	:	+ C ₂ H ₅
m/z = 158	:	+ H ⁺
m/z = 157	:	DCPSA
m/z = 156	:	- H ⁺
m/z = 128	:	- C ₂ H ₅
m/z = 116	:	- C ₃ H ₅ (Cyclopropyl)

7.2.2 IR-Spektrum

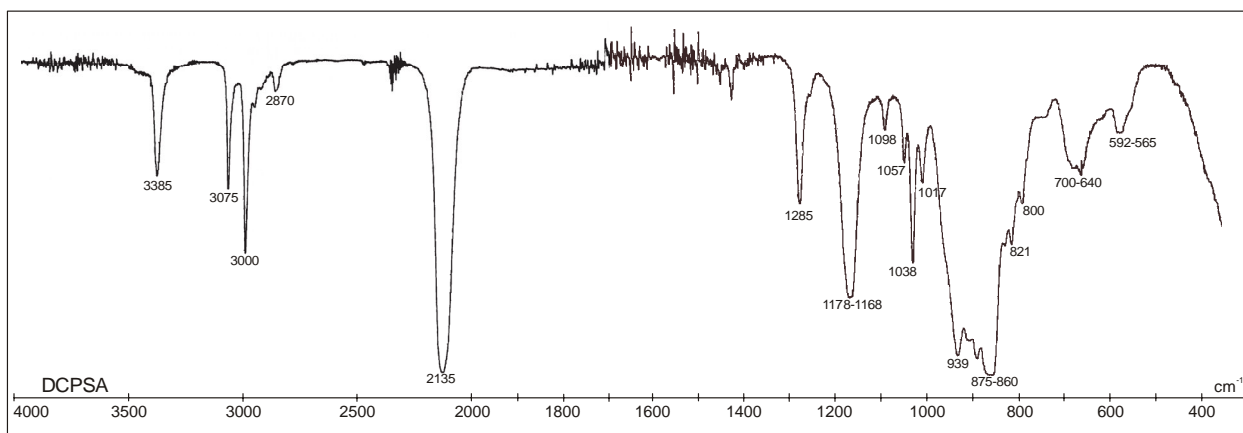


Abbildung 7.2.2: IR-Spektrum von DCPSA

Aus Spektren für ähnliche Silylamine aus der Literatur, z.B. [29, 159-167], und den errechneten Schwingungsfrequenzen (B3PW91/6-311G**) konnten folgende Banden zugeordnet werden:

cm ⁻¹	Schwingung(en)	cm ⁻¹	Schwingung(en)
3385	$\nu(\text{N-H})$	1017	$\omega_{\text{trans}}(\text{CH})_{\text{Ring}} \text{ op}$
3075	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) \text{ ip}$	939	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-N})$ und $s(\text{SiH}_2) \text{ ip}$
3000	$\nu_{\text{sy}}(\text{CH}_2) \text{ (ip und op)}$	915	$\delta_{\text{sy}}(\text{Ring})$, gekoppelt mit $s(\text{SiH}_2)$ und $s(\text{SiH}_2) \text{ op}$
2985– 2870	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ring}}$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) \text{ op}$	898	$\delta_{\text{as}}(\text{Ring})$, gekoppelt mit $\omega(\text{SiH}_2) \text{ I}$
2140– 2130	$\nu_{\text{as}}(\text{SiH}_2)$ und $\nu_{\text{sy}}(\text{SiH}_2)$	875– 860	$\delta_{\text{as}}(\text{Ring})$, gekoppelt mit $\omega(\text{SiH}_2) \text{ II}$
1285	$\phi_{\text{sy}} \text{ I}$ und $t(\text{CH}_2)$ ϕ : ringbreathing	837	$\nu_{\text{sy}}(\text{Si-N})$, stark gekoppelt
1178	$\phi_{\text{sy}} \text{ II}$ und $t(\text{CH}_2)$	821	$t(\text{C-H})_{\text{Ring}}$, stark gekoppelt
1168	$\omega_{\text{ip}}(\text{H}_2)$	800	$r(\text{CH}_2)$
1098	$\omega(\text{C-H})_{\text{Ring}}$	700– 640	$\nu_{\text{sy}}(\text{Si-C})$, gekoppelt mit $t(\text{SiH}_2)$
1057	$\omega(\text{CH}_2)$	592– 565	$r(\text{SiH}_2)$
1038	$\omega_{\text{cis}}(\text{CH})_{\text{Ring}} \text{ ip}$		

7.2.3 NMR-Spektren

Die Atomnumerierung in der Auswertung der NMR-Spektren (Referenzliteratur: [168-173]) bezieht sich nur auf eine Cyclopropylsilylgruppe in DCPSA. Analog gilt alles für die äquivalente zweite Gruppe.

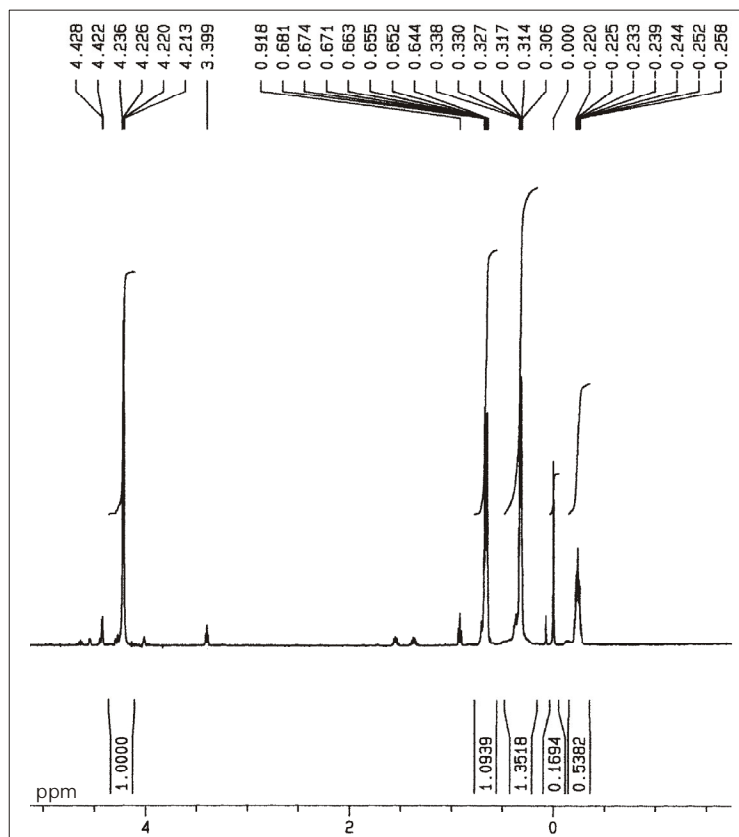


Abbildung 7.2.3: ¹H-Kernspinresonanzspektrum von DCPSA (normale Darstellung)

Im DCPSA lassen sich fünf verschieden beeinflusste H-Gruppen unterscheiden:

¹H_{Si}, ¹H_N, ¹H_{17/19}, ¹H_{16/18} und ¹H₁₅.

Die Flächen unter den Signalen verhalten sich wie die Anzahl der jeweils beteiligten Atome, in diesem Fall ¹H_{Si} : ¹H_{17/19} : ¹H_{16/18} : ¹H₁₅ = 2 : 2 : 2 : 1.

Das Signal der ¹H_{Si} bei 4.224 ppm wurde leider nicht in gespreizter Form aufgenommen, aber anhand der ppm-Werte läßt sich mindestens ein Dublett eines Dubletts, auf jeden Fall ein Multiplett erkennen. Dies entsteht durch geminale Kopplung der Si-H-Atome untereinander, sowie durch Kopplung mit H_N und H₁₅.

Das Signal bei δ = 0.918 ppm läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit dem ¹H_N zuordnen. Es spaltet durch Kopplung mit den zwei benachbarten H_{Si} in ein Triplet auf.

Die Signale für die H-Atome der Cyclopropylgruppe werden auf der nächsten Seite erläutert.

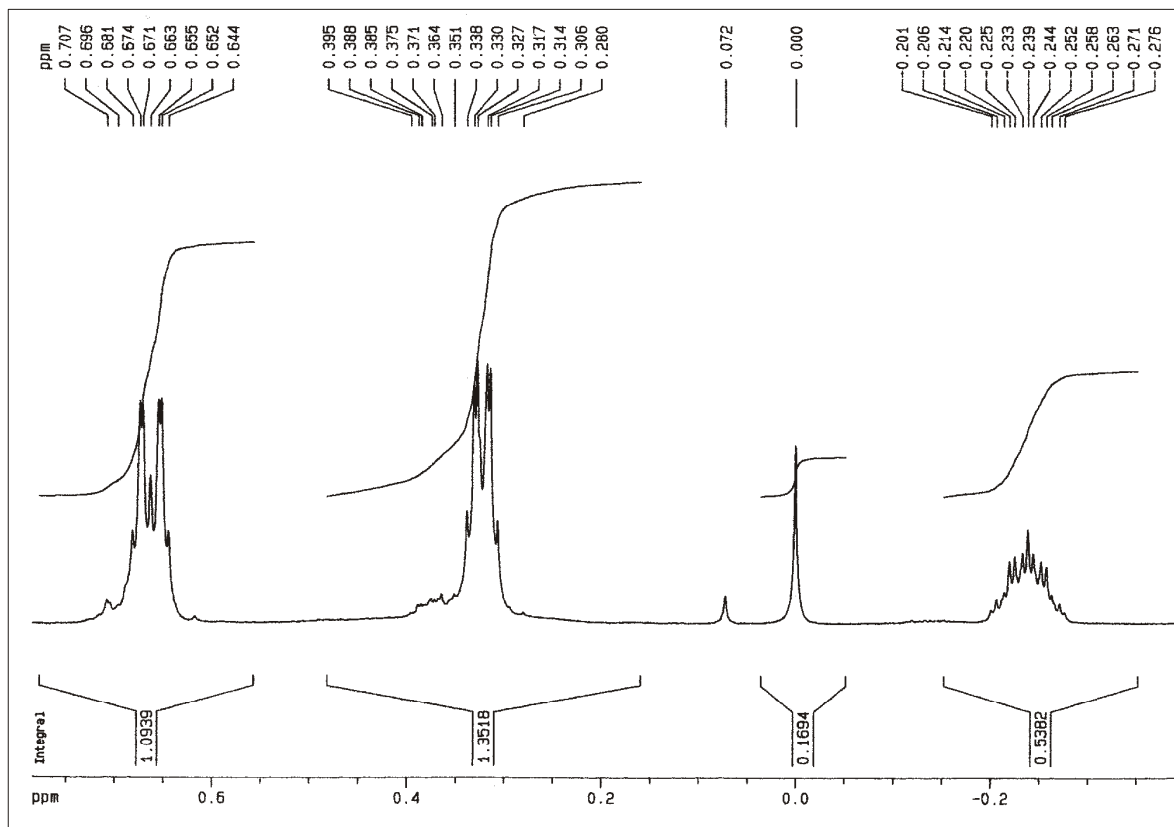


Abbildung 7.2.4: ¹H-Kernspinresonanzspektrum von DCPSA (gespreizte Darstellung)

Bei den chemischen Verschiebungen der ¹H der Cyclopropylgruppe zeigt sich durch Abnahme der Tieffeldverschiebung deutlich die Wechselwirkung mit Si: je näher die H-Atome zum Silicium stehen, desto geringer ihre Abschirmung durch die „Cyclopropylringelektronen“, desto höher der ppm-Wert. Dadurch erhält man folgende chemischen Verschiebungen: $\delta(^1\text{H}_{17/19}) = 0.662$ ppm, $\delta(^1\text{H}_{16/18}) = 0.322$ ppm und $\delta(^1\text{H}_{15}) = -0.239$. Das erste Signal spaltet durch geminale Kopplung mit ¹H_{16/18} sowie trans-Kopplung mit ¹H_{18/16} und cis-Kopplung mit ¹H₁₅ mindestens in ein Dublett eines Dubletts eines Dubletts ($2^3=8$) auf. Da H₁₇ und H₁₉ chemisch annähernd gleich sind, aber nicht magnetisch äquivalent, ergibt sich noch eine weitere Aufspaltung. Analoges gilt für das zweite Signal von ¹H_{16/18}. Die cis-Kopplung wird lediglich durch eine trans-Kopplung mit ¹H₁₅ ersetzt. Das Multiplett bei -0.239 ppm entsteht durch Kopplung von ¹H₁₅ trans mit ¹H_{16/18} sowie cis mit ¹H_{17/19} und den ¹H_{Si}. Kopplungskonstanten des komplexen Systems AA'BB'X konnten nicht ermittelt werden.

(wenn nach 1. Ordnung ausgewertet würde: geminal $J(^1\text{H}_{16}-^1\text{H}_{17}) = 4.0$ Hz, trans $J(^1\text{H}_{16}-^1\text{H}_{19}) = 5.5$ Hz, trans $J(^1\text{H}_{16}-^1\text{H}_{15}) = 6.5$ Hz und cis $J(^1\text{H}_{17}-^1\text{H}_{15}) = 9.5$ Hz.)

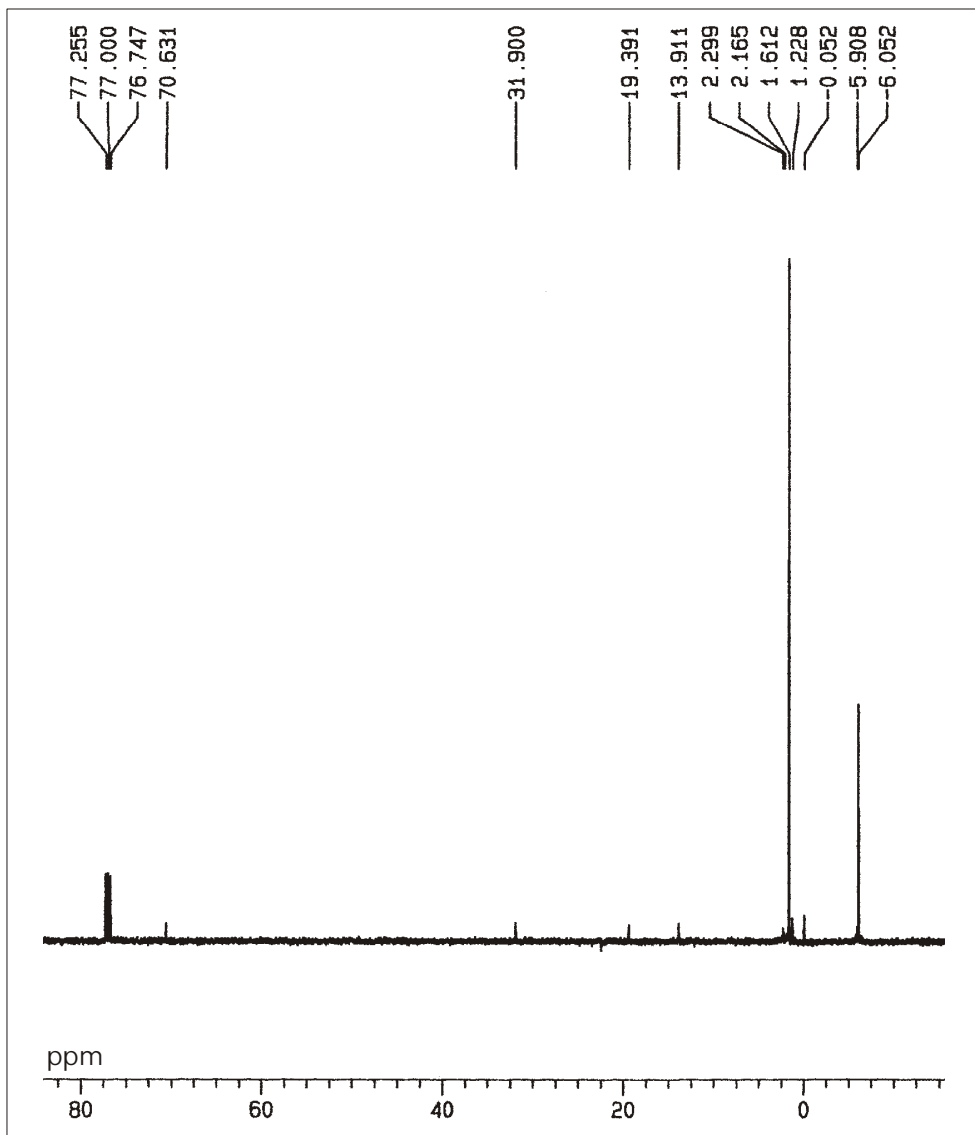


Abbildung 7.2.5: ^{13}C -Kernspinresonanzspektrum von DCPSA

Auch im ^{13}C -Spektrum zeigt sich die Abnahme der Tieffeldverschiebung durch Wechselwirkung mit Silicium von $\delta(^{13}\text{C}6/7) = 1.612$ ppm nach $\delta(^{13}\text{C}5) = 5.098$ ppm. Die Flächen unter den Signalen verhalten sich annähernd wie die Anzahl der jeweils beteiligten Atome, also wie 2 : 1.

Kopplung mit ^1H konnte durch die Breitband-Entkopplung nicht beobachtet werden. ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen wurden auf Grund der geringen Wahrscheinlichkeit nicht registriert.

Das Triplet bei 77 ppm stammt vom Lösungsmittel Deuteriochloroform.

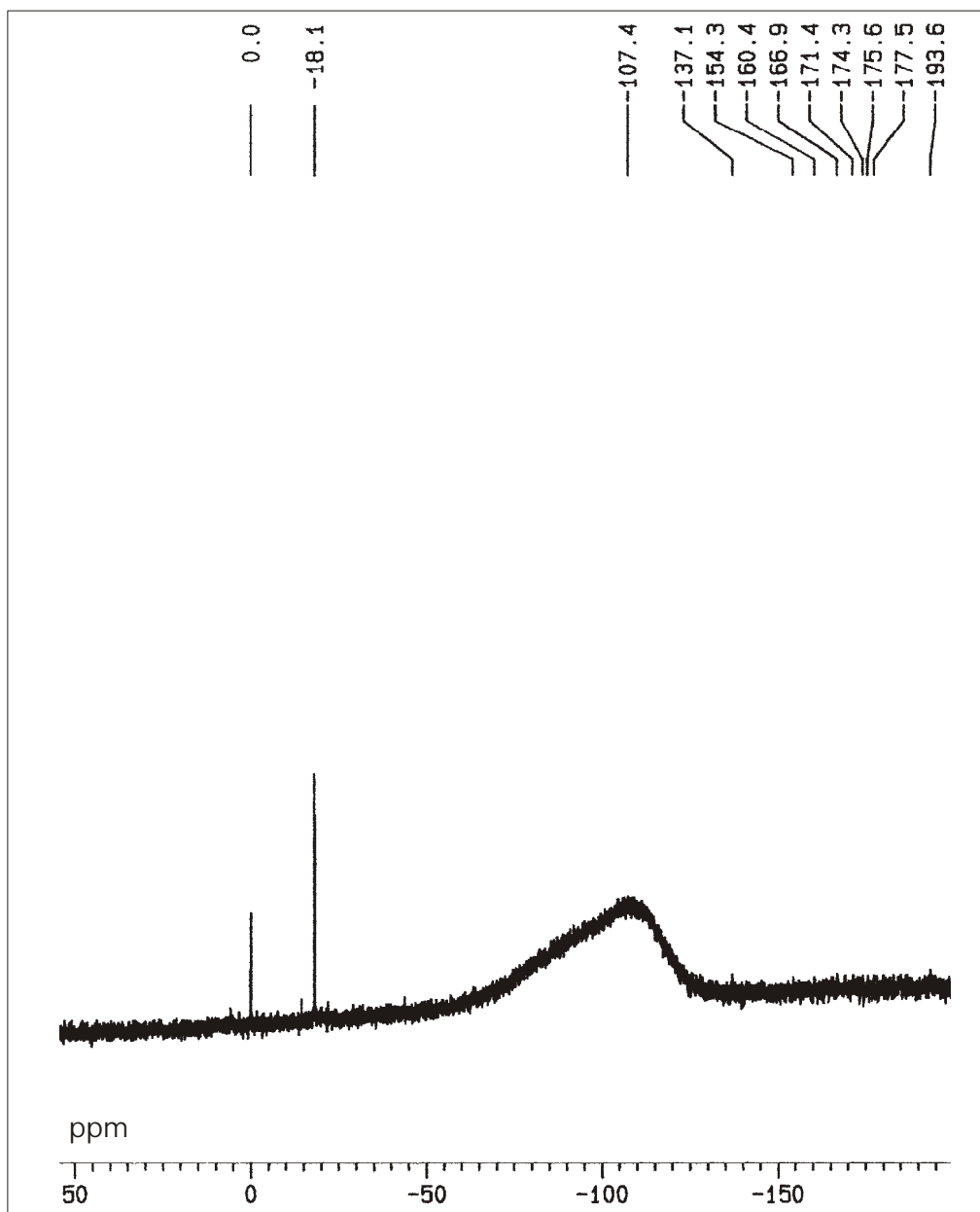


Abbildung 7.2.6: ^{29}Si -Kernspinresonanzspektrum von DCPSA

Es konnte nur ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -18.1$ ppm gemessen werden.

Eine Kopplung mit anderen Kernen war aus dem Spektrum nicht zu erkennen.

7.3 SPEKTREN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON ATMSA

7.3.1 Massenspektrum

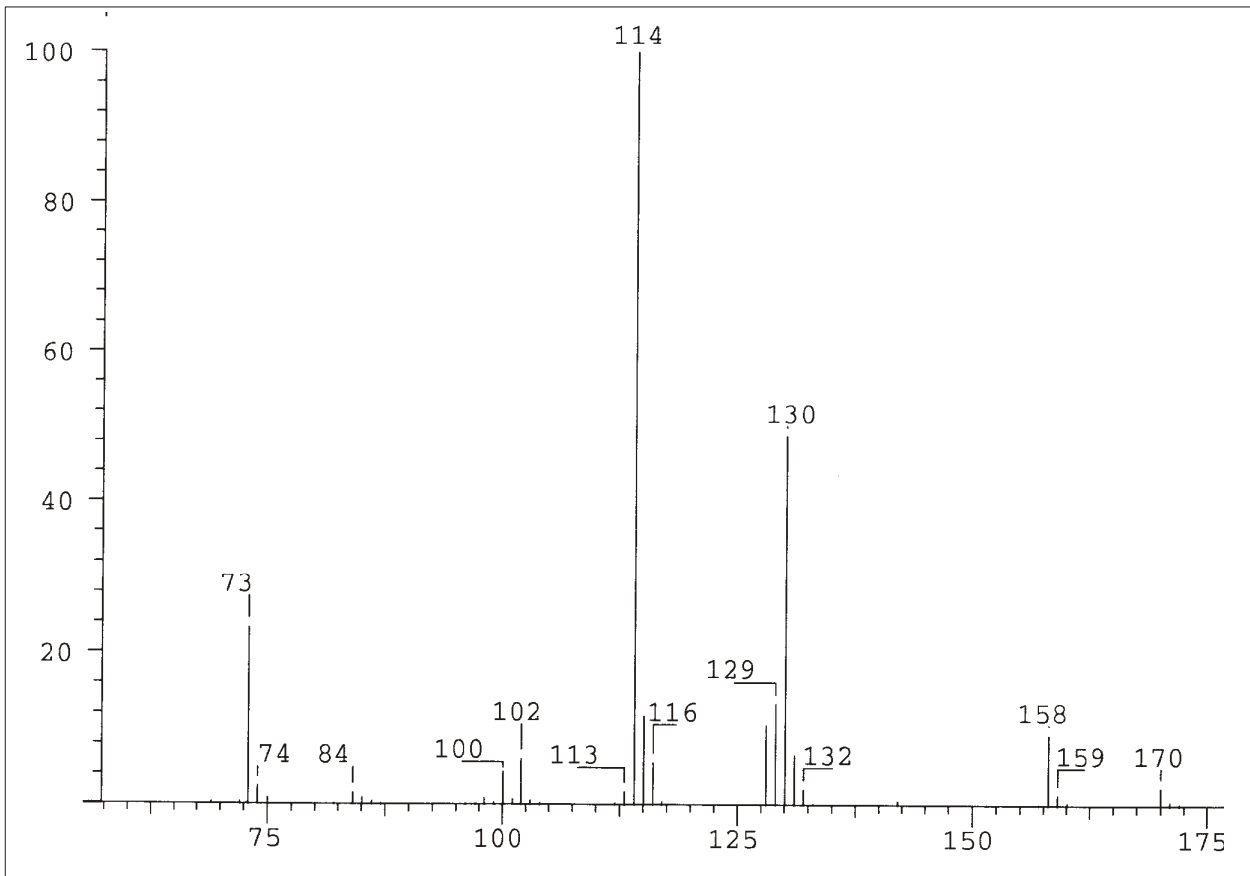


Abbildung 7.3.1: Massenspektrum von ATMSA

Die wichtigsten Fragmente sind:

m/z = 170	:	+ C ₃ H ₅ (Allyl)
m/z = 158	:	+ C ₂ H ₅
m/z = 130	:	+ H ⁺
m/z = 129	:	ATMSA
m/z = 114	:	- CH ₃
m/z = 73	:	Me ₃ Si ⁺

7.3.2 IR-Spektrum

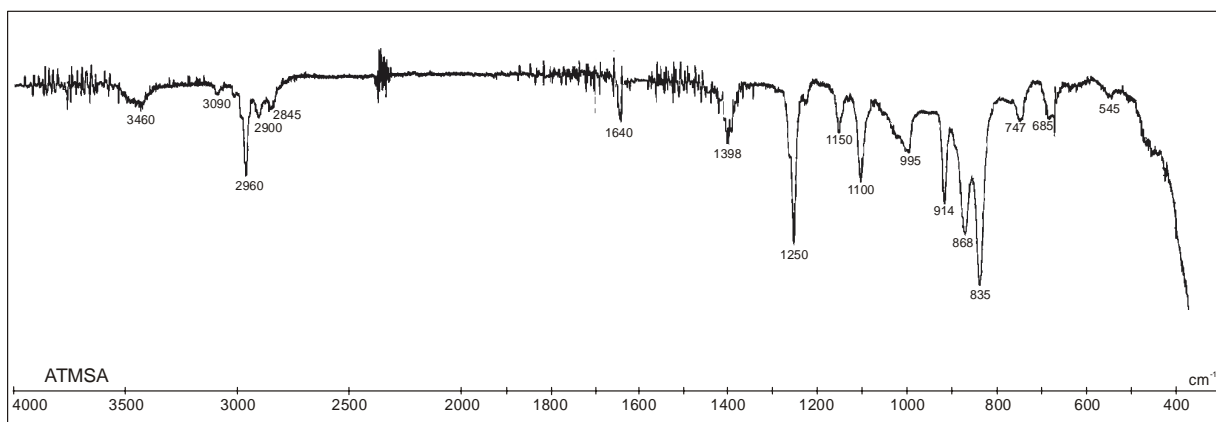


Abbildung 7.3.2: IR-Spektrum von ATMSA

Aus Spektren für ähnliche Silylamine, Allylamine oder Trimethylsilane aus der Literatur, z.B. [159, 174-184], und den errechneten Schwingungsfrequenzen (B3PW91/6-311G**) konnten folgende Banden zugeordnet werden:

cm ⁻¹	Schwingung(en)	cm ⁻¹	Schwingung(en)
3460	$\nu(\text{N-H})$	1260, 1250	$\delta_{\text{sy}}(\text{CH}_3)$ ip und $\delta_{\text{sy}}(\text{CH}_3)$ op
3090	$\nu_{\text{as}}(\text{=CH}_2)$	1225	$t(\text{CH}_2)$, gekoppelt mit $\omega_{\text{ipl}}(\text{H9})$
3015	$\nu_{\text{sy}}(\text{=CH}_2)$ ip + op $\nu(\text{=C-H})$	1150, 1100	$\nu(\text{N-C})$ und $\nu(\text{C-C})$, gekoppelt mit $\delta(\text{C=C-C})$
2960	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	995	$\omega_{\text{trans}}(\text{=CH})$
2942	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2)$	914	$\nu(\text{C-C})$, gekoppelt mit $\omega_{\text{ipl}}(\text{=CH}_2)$ und $\omega(\text{=CH}_2)$
2905- 2895	$\nu_{\text{sy}}(\text{CH}_3)$	868	$\nu(\text{Si-N})$, gekoppelt mit $\omega(\text{CH}_3)$ ip
2850 ^{a)}	(ac)(sp)(sc): $\nu_{\text{sy}}(\text{-CH}_2)$	835	$\rho(\text{CH}_3)$ ip
2840 ^{a)}	(sc)(sp)(sc): $\nu_{\text{sy}}(\text{-CH}_2)$	752- 742	$n(\text{Si-N})$, gekoppelt mit $\omega(\text{CH}_3)$ op und $\rho(\text{CH}_3)$ op
1640	$\nu(\text{C=C})$	685- 675	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})$ und $t(\text{CH}_3)$
1398	$s(\text{=CH}_2)$	~545 ^{b)}	(sc)(sp)(sc): $\omega_{\text{opl}}(\text{H9})$ gek. $\delta(\text{C=C-C})$

^{a)} Das Verhältnis der Intensitäten beträgt in etwa 1:1. Dies bestätigt das Konformerenverhältnis von $54:46 \pm 13$, erhalten aus der Elektronenbeugung.

^{b)} $\omega_{\text{opl}}(\text{H9})$ gekoppelt mit $\delta(\text{C=C-C})$ für **(ac)(sp)(sc)** liegt anhand der Ergebnisse aus den theoretischen Rechnungen unter 500 cm^{-1} und kann daher im Spektrum nicht mehr beobachtet werden.

7.4 SPEKTREN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON MADSA

7.4.1 Massenspektrum

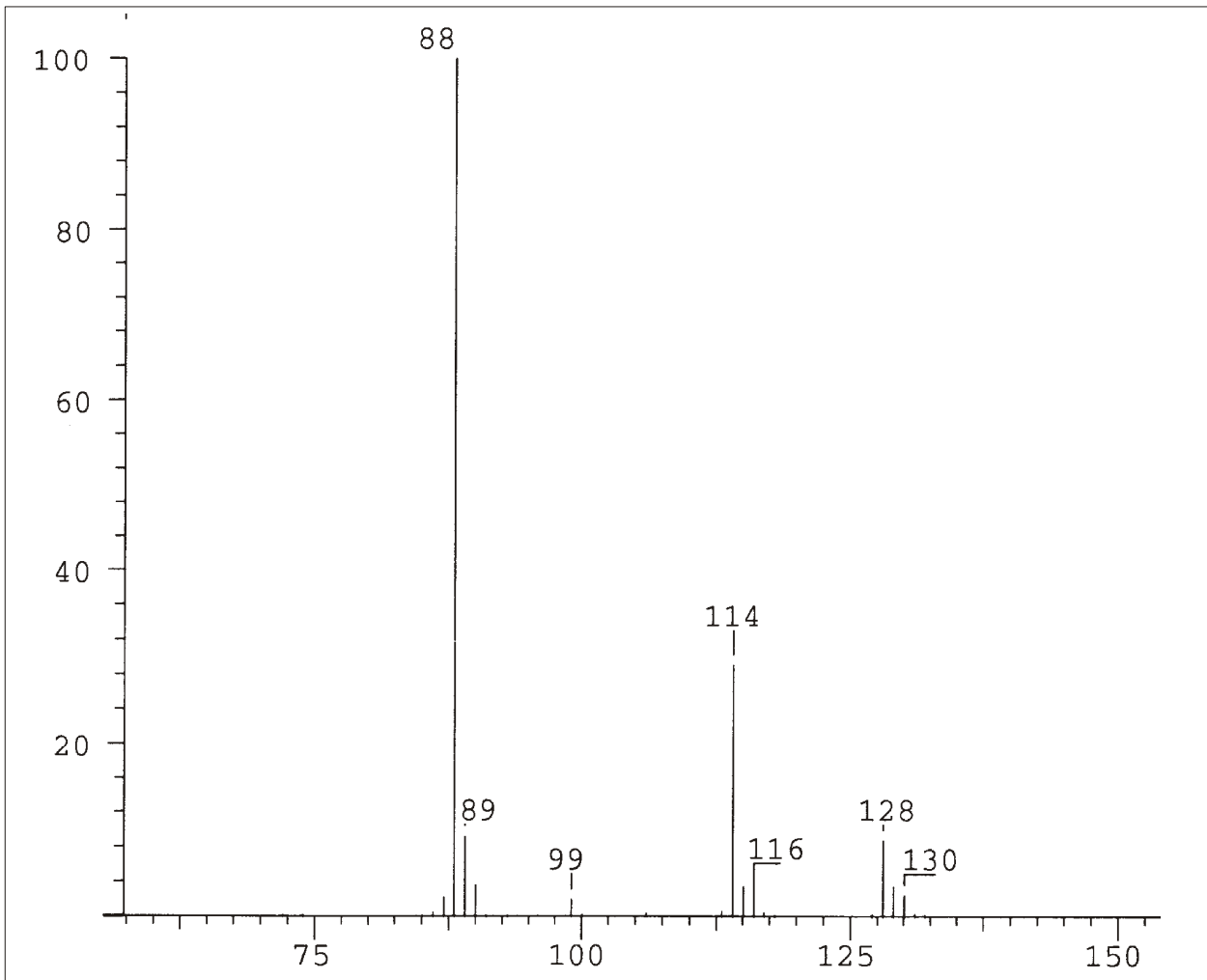


Abbildung 7.4.1: Massenspektrum von MADSA

Die wichtigsten Fragmente sind:

m/z = 130	:	+ H ⁺
m/z = 129	:	MADSA
m/z = 128	:	- H ⁺
m/z = 114	:	- CH ₃
m/z = 88	:	- C ₃ H ₅ (Allyl)

7.4.2 IR-Spektrum

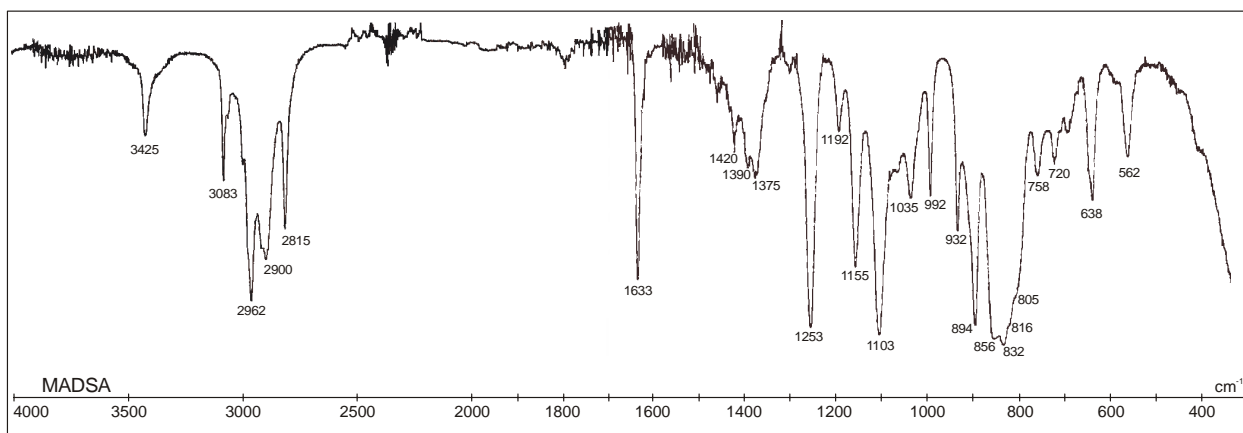


Abbildung 7.4.2: IR-Spektrum von MADSA

Aus Spektren von ähnlichen Silylaminen, Allylsilanen oder Dimethylsilanen aus der Literatur z.B. [159, 174, 181-183, 185-187] und den errechneten Schwingungsfrequenzen (B3PW91/6-311G**) konnten folgende Banden zugeordnet werden:

cm ⁻¹	Schwingung(en)	cm ⁻¹	Schwingung(en)
3425	$\nu(\text{N-H})$	1065	$\omega(\text{CH}_3)_\text{N}$, gekoppelt mit $\omega_{\text{ipl}}(\text{H9})$
3083	(-ac)(-sc)(-ap) (1): $\nu_{\text{as}}(=\text{CH}_2)$	1035	$\omega_{\text{trans}}(=\text{CH}_2)$, gek. $t(-\text{CH}_2)$ I ^{a)}
3070	(-ac)(sc)(sc) (2): $\nu_{\text{as}}(=\text{CH}_2)$	992	$\omega_{\text{trans}}(=\text{CH}_2)$, gek. $t(-\text{CH}_2)$ II ^{a)}
3000	$\nu_{\text{sv}}(=\text{CH}_2)$ ip und op $\nu(\text{C-H})$	932	$\nu(\text{C-C})$, gekoppelt mit $\omega_{\text{ipl}}(=\text{CH})$ ip
2920-2910	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$	894	$\omega(-\text{CH}_2)$
2900	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)_\text{N}$	856	$\nu(\text{Si-N})$, gekoppelt mit $\nu(\text{Si-C})_{\text{Me}}$
2895-2885	$\nu_{\text{sv}}(-\text{CH}_2)$ und $\nu_{\text{sv}}(\text{CH}_3)_\text{Si}$	848	$\nu(\text{Si-C})_{\text{Allyl}}$, gekoppelt mit $t(\text{CH}_3)_\text{Si}$
2815	$\nu_{\text{sv}}(\text{CH}_3)_\text{N}$	832	(1): $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})_{\text{Me}}$, gek. $\nu(\text{Si-N})$ ^{a)}
1633	$\nu(\text{C=C})$	816	(2): $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})_{\text{Me}}$, gek. $\nu(\text{Si-N})$ ^{a)}
1455, 1420	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_\text{N}$	805	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cx/N})$, gekoppelt mit $\omega(\text{CxH}_3)$
1395-1385	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_\text{Si}$; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_\text{Si}$, gek. $\delta_{\text{sv}}(\text{CH}_3)_\text{N}$ und $s(=\text{CH}_2)$ ip $s(-\text{CH}_2)$ ^{a)}	761-	
1375	$s(=\text{CH}_2)$ op $s(-\text{CH}_2)$ und $\omega_{\text{ipl}}(\text{H9})$	755	$\nu(\text{Si-N})$ ip und op $\nu(\text{Si-C})_{\text{Allyl}}$
1300	$\omega_{\text{ipl}}(=\text{CH})$ op	720	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})_{\text{Me,Allyl}}$, gek. $\omega_{\text{cis}}(=\text{CH})$ ^{a)}
1253	$\delta_{\text{sv}}(\text{CH}_3)_\text{Si}$	695	$\rho(\text{CH}_3)_\text{Si}$
1192	$\nu(\text{C-C})$, gekoppelt mit $\delta(\text{C=C-C})$	645	(2): $\nu_{\text{sv}}(\text{Si-C})_{\text{Me}}$ op $\nu(\text{Si-C})_{\text{Allyl}}$
1155	$\omega(-\text{CH}_2)$	638	(1): $\nu_{\text{sv}}(\text{Si-C})_{\text{Me}}$ op $\nu(\text{Si-C})_{\text{Allyl}}$
1103	$\nu(\text{N-C})$, gekoppelt mit $\nu(\text{Si-N})$	562	$\nu_{\text{sv}}(\text{Si-C})$, gekoppelt mit $\omega_{\text{cis}}(=\text{CH})$

^{a)} gek.: gekoppelt mit.

Anhand der Intensitäten bei den Wellenzahlen(3083/3070; 832/816; 645/638) kann aus dem Spektrum geschlossen werden, dass geringfügig mehr (-ac)(-sc)(-ap) vorhanden ist als (-ac)(sc)(sc). Dies unterstützt das aus der Elektronenbeugung gefundene Konformerenverhältnis von $60 : 40 \pm 16$.

Durch einen Vergleich zwischen den theoretisch (B3PW91/6-311G**) errechneten Schwingungsfrequenzen und den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen aus den Flüssigkeits-IR-Spektren erhält man folgendes Ergebnis:

Die Rechnungen lieferten für höhere Wellenzahlen zu hohe und bei kleineren Wellenzahlen teilweise zu niedrige Werte. Eine detailliertere Auflistung mit den zugehörigen Skalierungsfaktoren (um von den Ergebnissen der Rechnungen auf die experimentell ermittelten Wellenzahlen zu gelangen) wird in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 7.4.1: Skalierungsfaktoren für verschiedene Wellenzahlbereiche

Streckschwingung(en)	Wellenzahlbereich ca. [cm^{-1}]	Skalierungsfaktor
N-H	3400	0.96
C-H	3200-2950	0.96
Si-H	2100	0.97
C=C	1640	0.96
Si-N, N-C, C-C	1300-900	0.98
Si-N, N-C, C-C	800-670	0.99
Si-C	650-570	1.00
Si-C	560	1.01

8 INTENSITÄTEN AUS DEN PHOTOPLATTEN

8.1 STREUINTENSITÄTEN VON DCPSA

Tabelle 8.1.1: Totale Intensitäten von DCPSA aus Platte n6, Kameraabstand 500 mm

s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}
2.0	0.3740	6.2	0.5015	10.4	0.5170	14.6	0.5537
2.2	0.3878	6.4	0.5138	10.6	0.5287	14.8	0.5515
2.4	0.4002	6.6	0.5232	10.8	0.5382	15.0	0.5500
2.6	0.4098	6.8	0.5293	11.0	0.5448	15.2	0.5477
2.8	0.4135	7.0	0.5325	11.2	0.5466	15.4	0.5447
3.0	0.4142	7.2	0.5333	11.4	0.5429	15.6	0.5425
3.2	0.4193	7.4	0.5331	11.6	0.5378	15.8	0.5400
3.4	0.4282	7.6	0.5296	11.8	0.5310	16.0	0.5368
3.6	0.4422	7.8	0.5253	12.0	0.5245	16.2	0.5345
3.8	0.4637	8.0	0.5201	12.2	0.5218	16.4	0.5344
4.0	0.4879	8.2	0.5156	12.4	0.5228	16.6	0.5345
4.2	0.5088	8.4	0.5113	12.6	0.5267	16.8	0.5363
4.4	0.5309	8.6	0.5067	12.8	0.5320	17.0	0.5401
4.6	0.5500	8.8	0.5005	13.0	0.5389	17.2	0.5435
4.8	0.5611	9.0	0.4922	13.2	0.5455	17.4	0.5482
5.0	0.5618	9.2	0.4847	13.4	0.5505	17.6	0.5514
5.2	0.5516	9.4	0.4804	13.6	0.5547	17.8	0.5533
5.4	0.5326	9.6	0.4799	13.8	0.5570	18.0	0.5550
5.6	0.5122	9.8	0.4840	14.0	0.5560		
5.8	0.4974	10.0	0.4930	14.2	0.5552		
6.0	0.4944	10.2	0.5050	14.4	0.5550		

Tabelle 8.1.2: Totale Intensitäten von DCPSA aus Platte n7, Kameraabstand 500 mm

s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}
2.0	0.5134	6.2	0.6854	10.4	0.6824	14.6	0.7527
2.2	0.5130	6.4	0.6879	10.6	0.6936	14.8	0.7509
2.4	0.5153	6.6	0.6904	10.8	0.7028	15.0	0.7511
2.6	0.5170	6.8	0.6907	11.0	0.7107	15.2	0.7476
2.8	0.5144	7.0	0.6861	11.2	0.7169	15.4	0.7429
3.0	0.5144	7.2	0.6789	11.4	0.7203	15.6	0.7396
3.2	0.5240	7.4	0.6731	11.6	0.7223	15.8	0.7367
3.4	0.5366	7.6	0.6696	11.8	0.7236	16.0	0.7351
3.6	0.5550	7.8	0.6729	12.0	0.7241	16.2	0.7348
3.8	0.5855	8.0	0.6816	12.2	0.7262	16.4	0.7375
4.0	0.6302	8.2	0.6969	12.4	0.7300	16.6	0.7411
4.2	0.6849	8.4	0.7161	12.6	0.7353	16.8	0.7467
4.4	0.7491	8.6	0.7313	12.8	0.7409	17.0	0.7527
4.6	0.8044	8.8	0.7393	13.0	0.7466	17.2	0.7579

Fortsetzung der Tabelle 8.1.2:

4.8	0.8311	9.0	0.7356	13.2	0.7516	17.4	0.7635
5.0	0.8255	9.2	0.7214	13.4	0.7547	17.6	0.7663
5.2	0.7995	9.4	0.7037	13.6	0.7565	17.8	0.7680
5.4	0.7632	9.6	0.6863	13.8	0.7571	18.0	0.7679
5.6	0.7289	9.8	0.6748	14.0	0.7557		
5.8	0.7025	10.0	0.6726	14.2	0.7543		
6.0	0.6880	10.2	0.6749	14.4	0.7541		

Tabelle 8.1.3: Totale Intensitäten von DCPSA aus Platte n8, Kameraabstand 250 mm

s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}
8.0	0.3448	14.8	0.3653	21.6	0.3621	28.4	0.3591
8.2	0.3427	15.0	0.3644	21.8	0.3611	28.6	0.3595
8.4	0.3402	15.2	0.3635	22.0	0.3603	28.8	0.3598
8.6	0.3371	15.4	0.3624	22.2	0.3597	29.0	0.3601
8.8	0.3333	15.6	0.3611	22.4	0.3592	29.2	0.3600
9.0	0.3292	15.8	0.3598	22.6	0.3593	29.4	0.3604
9.2	0.3254	16.0	0.3586	22.8	0.3594	29.6	0.3609
9.4	0.3231	16.2	0.3579	23.0	0.3597	29.8	0.3617
9.6	0.3231	16.4	0.3576	23.2	0.3600	30.0	0.3625
9.8	0.3255	16.6	0.3581	23.4	0.3603	30.2	0.3631
10.0	0.3299	16.8	0.3595	23.6	0.3605	30.4	0.3638
10.2	0.3355	17.0	0.3617	23.8	0.3606	30.6	0.3643
10.4	0.3417	17.2	0.3643	24.0	0.3606	30.8	0.3644
10.6	0.3476	17.4	0.3670	24.2	0.3604	31.0	0.3643
10.8	0.3522	17.6	0.3691	24.4	0.3600	31.2	0.3641
11.0	0.3549	17.8	0.3705	24.6	0.3596	31.4	0.3638
11.2	0.3556	18.0	0.3713	24.8	0.3593	31.6	0.3637
11.4	0.3544	18.2	0.3709	25.0	0.3591	31.8	0.3634
11.6	0.3518	18.4	0.3700	25.2	0.3587	32.0	0.3631
11.8	0.3487	18.6	0.3686	25.4	0.3582	32.2	0.3630
12.0	0.3462	18.8	0.3667	25.6	0.3577	32.4	0.3633
12.2	0.3453	19.0	0.3648	25.8	0.3574	32.6	0.3637
12.4	0.3459	19.2	0.3634	26.0	0.3572	32.8	0.3643
12.6	0.3481	19.4	0.3623	26.2	0.3574	33.0	0.3647
12.8	0.3518	19.6	0.3620	26.4	0.3576	33.2	0.3652
13.0	0.3560	19.8	0.3623	26.6	0.3581	33.4	0.3658
13.2	0.3597	20.0	0.3631	26.8	0.3586	33.6	0.3667
13.4	0.3624	20.2	0.3640	27.0	0.3590	33.8	0.3675
13.6	0.3643	20.4	0.3649	27.2	0.3592	34.0	0.3680
13.8	0.3654	20.6	0.3655	27.4	0.3595	34.2	0.3685
14.0	0.3659	20.8	0.3655	27.6	0.3595	34.4	0.3688
14.2	0.3660	21.0	0.3651	27.8	0.3595	34.6	0.3689
14.4	0.3659	21.2	0.3643	28.0	0.3594	34.8	0.3686
14.6	0.3657	21.4	0.3631	28.2	0.3591	35.0	0.3683

Tabelle 8.1.4: Totale Intensitäten von DCPSA aus Platte n9, Kameraabstand 250 mm

S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}
8.0	0.4305	14.8	0.4915	21.6	0.4894	28.4	0.4625
8.2	0.4380	15.0	0.4916	21.8	0.4894	28.6	0.4628
8.4	0.4484	15.2	0.4914	22.0	0.4892	28.8	0.4631
8.6	0.4586	15.4	0.4902	22.2	0.4891	29.0	0.4632
8.8	0.4645	15.6	0.4880	22.4	0.4883	29.2	0.4627
9.0	0.4638	15.8	0.4856	22.6	0.4865	29.4	0.4626
9.2	0.4576	16.0	0.4843	22.8	0.4840	29.6	0.4626
9.4	0.4490	16.2	0.4840	23.0	0.4821	29.8	0.4627
9.6	0.4409	16.4	0.4842	23.2	0.4804	30.0	0.4624
9.8	0.4356	16.6	0.4851	23.4	0.4790	30.2	0.4618
10.0	0.4342	16.8	0.4869	23.6	0.4776	30.4	0.4610
10.2	0.4364	17.0	0.4895	23.8	0.4766	30.6	0.4601
10.4	0.4412	17.2	0.4930	24.0	0.4759	30.8	0.4591
10.6	0.4470	17.4	0.4967	24.2	0.4751	31.0	0.4580
10.8	0.4530	17.6	0.4993	24.4	0.4742	31.2	0.4570
11.0	0.4583	17.8	0.5003	24.6	0.4738	31.4	0.4556
11.2	0.4624	18.0	0.5003	24.8	0.4743	31.6	0.4543
11.4	0.4652	18.2	0.4996	25.0	0.4749	31.8	0.4529
11.6	0.4668	18.4	0.4988	25.2	0.4747	32.0	0.4521
11.8	0.4681	18.6	0.4972	25.4	0.4742	32.2	0.4520
12.0	0.4700	18.8	0.4949	25.6	0.4734	32.4	0.4521
12.2	0.4725	19.0	0.4924	25.8	0.4730	32.6	0.4518
12.4	0.4749	19.2	0.4900	26.0	0.4727	32.8	0.4518
12.6	0.4773	19.4	0.4881	26.2	0.4727	33.0	0.4515
12.8	0.4806	19.6	0.4870	26.4	0.4726	33.2	0.4513
13.0	0.4846	19.8	0.4864	26.6	0.4722	33.4	0.4510
13.2	0.4876	20.0	0.4864	26.8	0.4713	33.6	0.4509
13.4	0.4893	20.2	0.4859	27.0	0.4699	33.8	0.4511
13.6	0.4901	20.4	0.4855	27.2	0.4685	34.0	0.4511
13.8	0.4907	20.6	0.4857	27.4	0.4671	34.2	0.4513
14.0	0.4910	20.8	0.4863	27.6	0.4655	34.4	0.4512
14.2	0.4910	21.0	0.4872	27.8	0.4641	34.6	0.4511
14.4	0.4911	21.2	0.4883	28.0	0.4633	34.8	0.4504
14.6	0.4911	21.4	0.4891	28.2	0.4627	35.0	0.4492

8.2 STREUINTENSITÄTEN VON ATMSA

Tabelle 8.2.1: Totale Intensitäten von ATMSA aus Platte n1, Kameraabstand 500 mm

s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}
2.0	0.3453	6.2	0.4762	10.4	0.4953	14.6	0.5158
2.2	0.3558	6.4	0.4881	10.6	0.5078	14.8	0.5141
2.4	0.3696	6.6	0.4978	10.8	0.5145	15.0	0.5131
2.6	0.3820	6.8	0.5031	11.0	0.5196	15.2	0.5111
2.8	0.3860	7.0	0.5059	11.2	0.5202	15.4	0.5080
3.0	0.3843	7.2	0.5072	11.4	0.5165	15.6	0.5051
3.2	0.3882	7.4	0.5072	11.6	0.5097	15.8	0.5021
3.4	0.3994	7.6	0.5044	11.8	0.5019	16.0	0.4990
3.6	0.4128	7.8	0.5015	12.0	0.4947	16.2	0.4970
3.8	0.4337	8.0	0.4978	12.2	0.4909	16.4	0.4968
4.0	0.4605	8.2	0.4936	12.4	0.4905	16.6	0.4975
4.2	0.4832	8.4	0.4896	12.6	0.4939	16.8	0.4997
4.4	0.5027	8.6	0.4850	12.8	0.4987	17.0	0.5030
4.6	0.5207	8.8	0.4789	13.0	0.5042	17.2	0.5059
4.8	0.5319	9.0	0.4718	13.2	0.5097	17.4	0.5101
5.0	0.5326	9.2	0.4654	13.4	0.5145	17.6	0.5127
5.2	0.5234	9.4	0.4612	13.6	0.5179	17.8	0.5141
5.4	0.5064	9.6	0.4604	13.8	0.5198	18.0	0.5154
5.6	0.4881	9.8	0.4640	14.0	0.5189		
5.8	0.4742	10.0	0.4717	14.2	0.5178		
6.0	0.4704	10.2	0.4830	14.4	0.5171		

Tabelle 8.2.2: Totale Intensitäten von ATMSA aus Platte n2, Kameraabstand 500 mm

s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}
2.0	0.3740	6.2	0.5015	10.4	0.5170	14.6	0.5537
2.2	0.3878	6.4	0.5138	10.6	0.5287	14.8	0.5515
2.4	0.4002	6.6	0.5232	10.8	0.5382	15.0	0.5500
2.6	0.4098	6.8	0.5293	11.0	0.5448	15.2	0.5477
2.8	0.4135	7.0	0.5325	11.2	0.5466	15.4	0.5447
3.0	0.4142	7.2	0.5333	11.4	0.5429	15.6	0.5425
3.2	0.4193	7.4	0.5331	11.6	0.5378	15.8	0.5400
3.4	0.4282	7.6	0.5296	11.8	0.5310	16.0	0.5368
3.6	0.4422	7.8	0.5253	12.0	0.5245	16.2	0.5345
3.8	0.4637	8.0	0.5201	12.2	0.5218	16.4	0.5344
4.0	0.4879	8.2	0.5156	12.4	0.5228	16.6	0.5345
4.2	0.5088	8.4	0.5113	12.6	0.5267	16.8	0.5363
4.4	0.5309	8.6	0.5067	12.8	0.5320	17.0	0.5401
4.6	0.5500	8.8	0.5005	13.0	0.5389	17.2	0.5435
4.8	0.5611	9.0	0.4922	13.2	0.5455	17.4	0.5482

Fortsetzung der Tabelle 8.2.2:

5.0	0.5618	9.2	0.4847	13.4	0.5505	17.6	0.5514
5.2	0.5516	9.4	0.4804	13.6	0.5547	17.8	0.5533
5.4	0.5326	9.6	0.4799	13.8	0.5570	18.0	0.5550
5.6	0.5122	9.8	0.4840	14.0	0.5560		
5.8	0.4974	10.0	0.4930	14.2	0.5552		
6.0	0.4944	10.2	0.5050	14.4	0.5550		

Tabelle 8.2.3: Totale Intensitäten von ATMSA aus Platte n11, Kameraabstand 250 mm

s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}
8.0	0.5063	14.8	0.5210	21.6	0.5265	28.4	0.5155
8.2	0.5024	15.0	0.5201	21.8	0.5256	28.6	0.5150
8.4	0.4974	15.2	0.5189	22.0	0.5250	28.8	0.5148
8.6	0.4920	15.4	0.5175	22.2	0.5248	29.0	0.5146
8.8	0.4864	15.6	0.5157	22.4	0.5248	29.2	0.5142
9.0	0.4809	15.8	0.5139	22.6	0.5253	29.4	0.5141
9.2	0.4756	16.0	0.5126	22.8	0.5259	29.6	0.5140
9.4	0.4719	16.2	0.5117	23.0	0.5265	29.8	0.5139
9.6	0.4708	16.4	0.5114	23.2	0.5268	30.0	0.5139
9.8	0.4724	16.6	0.5122	23.4	0.5271	30.2	0.5139
10.0	0.4769	16.8	0.5140	23.6	0.5273	30.4	0.5142
10.2	0.4836	17.0	0.5170	23.8	0.5274	30.6	0.5143
10.4	0.4917	17.2	0.5207	24.0	0.5274	30.8	0.5137
10.6	0.4998	17.4	0.5247	24.2	0.5271	31.0	0.5127
10.8	0.5064	17.6	0.5281	24.4	0.5263	31.2	0.5115
11.0	0.5108	17.8	0.5307	24.6	0.5256	31.4	0.5102
11.2	0.5124	18.0	0.5326	24.8	0.5251	31.6	0.5093
11.4	0.5112	18.2	0.5331	25.0	0.5248	31.8	0.5081
11.6	0.5078	18.4	0.5325	25.2	0.5240	32.0	0.5072
11.8	0.5034	18.6	0.5310	25.4	0.5230	32.2	0.5065
12.0	0.4992	18.8	0.5288	25.6	0.5217	32.4	0.5064
12.2	0.4967	19.0	0.5265	25.8	0.5208	32.6	0.5061
12.4	0.4961	19.2	0.5248	26.0	0.5201	32.8	0.5060
12.6	0.4977	19.4	0.5237	26.2	0.5200	33.0	0.5059
12.8	0.5014	19.6	0.5235	26.4	0.5199	33.2	0.5058
13.0	0.5062	19.8	0.5242	26.6	0.5198	33.4	0.5057
13.2	0.5108	20.0	0.5254	26.8	0.5198	33.6	0.5058
13.4	0.5145	20.2	0.5265	27.0	0.5196	33.8	0.5058
13.6	0.5175	20.4	0.5276	27.2	0.5193	34.0	0.5055
13.8	0.5196	20.6	0.5284	27.4	0.5192	34.2	0.5053
14.0	0.5208	20.8	0.5286	27.6	0.5186	34.4	0.5049
14.2	0.5214	21.0	0.5286	27.8	0.5180	34.6	0.5044
14.4	0.5215	21.2	0.5281	28.0	0.5173	34.8	0.5033
14.6	0.5213	21.4	0.5273	28.2	0.5164	35.0	0.5020

Tabelle 8.2.4: Totale Intensitäten von ATMSA aus Platte n12, Kameraabstand 250 mm

s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}
8.0	0.3448	14.8	0.3653	21.6	0.3621	28.4	0.3591
8.2	0.3427	15.0	0.3644	21.8	0.3611	28.6	0.3595
8.4	0.3402	15.2	0.3635	22.0	0.3603	28.8	0.3598
8.6	0.3371	15.4	0.3624	22.2	0.3597	29.0	0.3601
8.8	0.3333	15.6	0.3611	22.4	0.3592	29.2	0.3600
9.0	0.3292	15.8	0.3598	22.6	0.3593	29.4	0.3604
9.2	0.3254	16.0	0.3586	22.8	0.3594	29.6	0.3609
9.4	0.3231	16.2	0.3579	23.0	0.3597	29.8	0.3617
9.6	0.3231	16.4	0.3576	23.2	0.3600	30.0	0.3625
9.8	0.3255	16.6	0.3581	23.4	0.3603	30.2	0.3631
10.0	0.3299	16.8	0.3595	23.6	0.3605	30.4	0.3638
10.2	0.3355	17.0	0.3617	23.8	0.3606	30.6	0.3643
10.4	0.3417	17.2	0.3643	24.0	0.3606	30.8	0.3644
10.6	0.3476	17.4	0.3670	24.2	0.3604	31.0	0.3643
10.8	0.3522	17.6	0.3691	24.4	0.3600	31.2	0.3641
11.0	0.3549	17.8	0.3705	24.6	0.3596	31.4	0.3638
11.2	0.3556	18.0	0.3713	24.8	0.3593	31.6	0.3637
11.4	0.3544	18.2	0.3709	25.0	0.3591	31.8	0.3634
11.6	0.3518	18.4	0.3700	25.2	0.3587	32.0	0.3631
11.8	0.3487	18.6	0.3686	25.4	0.3582	32.2	0.3630
12.0	0.3462	18.8	0.3667	25.6	0.3577	32.4	0.3633
12.2	0.3453	19.0	0.3648	25.8	0.3574	32.6	0.3637
12.4	0.3459	19.2	0.3634	26.0	0.3572	32.8	0.3643
12.6	0.3481	19.4	0.3623	26.2	0.3574	33.0	0.3647
12.8	0.3518	19.6	0.3620	26.4	0.3576	33.2	0.3652
13.0	0.3560	19.8	0.3623	26.6	0.3581	33.4	0.3658
13.2	0.3597	20.0	0.3631	26.8	0.3586	33.6	0.3667
13.4	0.3624	20.2	0.3640	27.0	0.3590	33.8	0.3675
13.6	0.3643	20.4	0.3649	27.2	0.3592	34.0	0.3680
13.8	0.3654	20.6	0.3655	27.4	0.3595	34.2	0.3685
14.0	0.3659	20.8	0.3655	27.6	0.3595	34.4	0.3688
14.2	0.3660	21.0	0.3651	27.8	0.3595	34.6	0.3689
14.4	0.3659	21.2	0.3643	28.0	0.3594	34.8	0.3686
14.6	0.3657	21.4	0.3631	28.2	0.3591	35.0	0.3683

8.3 STREUINTENSITÄTEN VON MADSA

Tabelle 8.3.1: Totale Intensitäten von MADSA aus Platte n3, Kameraabstand 500 mm

S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}
2.0	0.4494	6.2	0.5937	10.4	0.5539	14.6	0.5837
2.2	0.4508	6.4	0.5970	10.6	0.5627	14.8	0.5798
2.4	0.4536	6.6	0.6033	10.8	0.5681	15.0	0.5770
2.6	0.4550	6.8	0.6054	11.0	0.5713	15.2	0.5730
2.8	0.4524	7.0	0.6040	11.2	0.5715	15.4	0.5689
3.0	0.4519	7.2	0.5991	11.4	0.5687	15.6	0.5672
3.2	0.4629	7.4	0.5917	11.6	0.5647	15.8	0.5655
3.4	0.4796	7.6	0.5799	11.8	0.5596	16.0	0.5627
3.6	0.4981	7.8	0.5702	12.0	0.5552	16.2	0.5614
3.8	0.5245	8.0	0.5628	12.2	0.5531	16.4	0.5621
4.0	0.5542	8.2	0.5595	12.4	0.5529	16.6	0.5629
4.2	0.5814	8.4	0.5592	12.6	0.5554	16.8	0.5651
4.4	0.6099	8.6	0.5598	12.8	0.5602	17.0	0.5697
4.6	0.6306	8.8	0.5579	13.0	0.5686	17.2	0.5731
4.8	0.6400	9.0	0.5522	13.2	0.5780	17.4	0.5774
5.0	0.6402	9.2	0.5460	13.4	0.5847	17.6	0.5802
5.2	0.6351	9.4	0.5414	13.6	0.5890	17.8	0.5830
5.4	0.6269	9.6	0.5375	13.8	0.5919	18.0	0.5853
5.6	0.6136	9.8	0.5362	14.0	0.5908		
5.8	0.5997	10.0	0.5394	14.2	0.5892		
6.0	0.5945	10.2	0.5462	14.4	0.5871		

Tabelle 8.3.2: Totale Intensitäten von MADSA aus Platte n4, Kameraabstand 500 mm

S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}	S	I _{tot}
2.0	0.3547	6.2	0.5103	10.4	0.4882	14.6	0.5133
2.2	0.3590	6.4	0.5154	10.6	0.4972	14.8	0.5094
2.4	0.3627	6.6	0.5195	10.8	0.5033	15.0	0.5067
2.6	0.3659	6.8	0.5233	11.0	0.5068	15.2	0.5038
2.8	0.3665	7.0	0.5251	11.2	0.5065	15.4	0.5013
3.0	0.3672	7.2	0.5230	11.4	0.5038	15.6	0.4998
3.2	0.3751	7.4	0.5175	11.6	0.5009	15.8	0.4984
3.4	0.3883	7.6	0.5077	11.8	0.4969	16.0	0.4973
3.6	0.4050	7.8	0.4986	12.0	0.4925	16.2	0.4969
3.8	0.4290	8.0	0.4914	12.2	0.4899	16.4	0.4976
4.0	0.4575	8.2	0.4876	12.4	0.4893	16.6	0.4978
4.2	0.4832	8.4	0.4871	12.6	0.4921	16.8	0.4991
4.4	0.5076	8.6	0.4875	12.8	0.4973	17.0	0.5016
4.6	0.5273	8.8	0.4859	13.0	0.5041	17.2	0.5032
4.8	0.5375	9.0	0.4816	13.2	0.5111	17.4	0.5060

Fortsetzung der Tabelle 8.3.2:

5.0	0.5385	9.2	0.4765	13.4	0.5167	17.6	0.5075
5.2	0.5339	9.4	0.4722	13.6	0.5210	17.8	0.5085
5.4	0.5254	9.6	0.4691	13.8	0.5232	18.0	0.5078
5.6	0.5170	9.8	0.4690	14.0	0.5220		
5.8	0.5099	10.0	0.4729	14.2	0.5196		
6.0	0.5079	10.2	0.4801	14.4	0.5171		

Tabelle 8.3.3: Totale Intensitäten von MADSA aus Platte n13, Kameraabstand 250 mm

s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}	s	I _{tot}
8.0	0.4559	14.8	0.4785	21.6	0.4651	28.4	0.4469
8.2	0.4515	15.0	0.4767	21.8	0.4637	28.6	0.4459
8.4	0.4491	15.2	0.4749	22.0	0.4625	28.8	0.4451
8.6	0.4479	15.4	0.4731	22.2	0.4615	29.0	0.4447
8.8	0.4470	15.6	0.4715	22.4	0.4607	29.2	0.4444
9.0	0.4450	15.8	0.4702	22.6	0.4609	29.4	0.4444
9.2	0.4422	16.0	0.4694	22.8	0.4610	29.6	0.4444
9.4	0.4391	16.2	0.4689	23.0	0.4611	29.8	0.4444
9.6	0.4372	16.4	0.4688	23.2	0.4609	30.0	0.4443
9.8	0.4376	16.6	0.4693	23.4	0.4606	30.2	0.4442
10.0	0.4404	16.8	0.4705	23.6	0.4605	30.4	0.4443
10.2	0.4457	17.0	0.4725	23.8	0.4603	30.6	0.4440
10.4	0.4525	17.2	0.4749	24.0	0.4603	30.8	0.4435
10.6	0.4595	17.4	0.4776	24.2	0.4599	31.0	0.4424
10.8	0.4656	17.6	0.4800	24.4	0.4592	31.2	0.4411
11.0	0.4699	17.8	0.4817	24.6	0.4581	31.4	0.4398
11.2	0.4721	18.0	0.4829	24.8	0.4571	31.6	0.4389
11.4	0.4718	18.2	0.4831	25.0	0.4560	31.8	0.4377
11.6	0.4696	18.4	0.4824	25.2	0.4548	32.0	0.4369
11.8	0.4665	18.6	0.4807	25.4	0.4535	32.2	0.4361
12.0	0.4634	18.8	0.4782	25.6	0.4529	32.4	0.4357
12.2	0.4613	19.0	0.4754	25.8	0.4522	32.6	0.4351
12.4	0.4602	19.2	0.4730	26.0	0.4520	32.8	0.4346
12.6	0.4609	19.4	0.4713	26.2	0.4519	33.0	0.4341
12.8	0.4641	19.6	0.4702	26.4	0.4521	33.2	0.4339
13.0	0.4689	19.8	0.4697	26.6	0.4524	33.4	0.4338
13.2	0.4741	20.0	0.4696	26.8	0.4527	33.6	0.4341
13.4	0.4790	20.2	0.4697	27.0	0.4527	33.8	0.4345
13.6	0.4826	20.4	0.4700	27.2	0.4528	34.0	0.4344
13.8	0.4845	20.6	0.4699	27.4	0.4524	34.2	0.4343
14.0	0.4846	20.8	0.4700	27.6	0.4516	34.4	0.4341
14.2	0.4835	21.0	0.4695	27.8	0.4506	34.6	0.4338
14.4	0.4820	21.2	0.4685	28.0	0.4495	34.8	0.4331
14.6	0.4803	21.4	0.4666	28.2	0.4481	35.0	0.4325

Tabelle 8.3.4: Totale Intensitäten von MADSA aus Platte n14, Kameraabstand 250 mm

s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}	s	I_{tot}
8.0	0.3765	14.8	0.3969	21.6	0.3869	28.4	0.3733
8.2	0.3723	15.0	0.3950	21.8	0.3861	28.6	0.3726
8.4	0.3693	15.2	0.3932	22.0	0.3856	28.8	0.3721
8.6	0.3673	15.4	0.3914	22.2	0.3856	29.0	0.3719
8.8	0.3656	15.6	0.3898	22.4	0.3856	29.2	0.3716
9.0	0.3635	15.8	0.3884	22.6	0.3860	29.4	0.3718
9.2	0.3609	16.0	0.3875	22.8	0.3860	29.6	0.3720
9.4	0.3586	16.2	0.3870	23.0	0.3858	29.8	0.3722
9.6	0.3576	16.4	0.3869	23.2	0.3854	30.0	0.3723
9.8	0.3583	16.6	0.3875	23.4	0.3849	30.2	0.3722
10.0	0.3609	16.8	0.3888	23.6	0.3846	30.4	0.3724
10.2	0.3652	17.0	0.3906	23.8	0.3844	30.6	0.3724
10.4	0.3706	17.2	0.3928	24.0	0.3844	30.8	0.3721
10.6	0.3762	17.4	0.3951	24.2	0.3842	31.0	0.3715
10.8	0.3809	17.6	0.3969	24.4	0.3836	31.2	0.3708
11.0	0.3843	17.8	0.3984	24.6	0.3829	31.4	0.3700
11.2	0.3861	18.0	0.3994	24.8	0.3823	31.6	0.3696
11.4	0.3862	18.2	0.3994	25.0	0.3818	31.8	0.3689
11.6	0.3848	18.4	0.3988	25.2	0.3811	32.0	0.3683
11.8	0.3824	18.6	0.3974	25.4	0.3804	32.2	0.3675
12.0	0.3796	18.8	0.3954	25.6	0.3797	32.4	0.3669
12.2	0.3774	19.0	0.3934	25.8	0.3792	32.6	0.3663
12.4	0.3763	19.2	0.3918	26.0	0.3790	32.8	0.3660
12.6	0.3771	19.4	0.3906	26.2	0.3790	33.0	0.3659
12.8	0.3801	19.6	0.3898	26.4	0.3791	33.2	0.3660
13.0	0.3847	19.8	0.3896	26.6	0.3792	33.4	0.3660
13.2	0.3898	20.0	0.3898	26.8	0.3793	33.6	0.3662
13.4	0.3944	20.2	0.3900	27.0	0.3792	33.8	0.3662
13.6	0.3981	20.4	0.3902	27.2	0.3789	34.0	0.3659
13.8	0.4005	20.6	0.3903	27.4	0.3784	34.2	0.3660
14.0	0.4015	20.8	0.3899	27.6	0.3776	34.4	0.3659
14.2	0.4012	21.0	0.3894	27.8	0.3766	34.6	0.3658
14.4	0.4001	21.2	0.3886	28.0	0.3756	34.8	0.3651
14.6	0.3985	21.4	0.3877	28.2	0.3744	35.0	0.3643

9 VERWENDETE PROGRAMME

9.1 PROGRAMME ZUR BERECHNUNG DER GEOMETRISCHEN PARAMETER UND DER SCHWINGUNGSAMPLITUDEN

Das Programm SPARTAN

Zur Bestimmung der Molekülgeometrie von MCPSA, DCPSA und TCPSA wurden als erstes quantenchemische Rechnungen mit den Programmpaketen SPARTAN 4.1 und SPARTAN 5.0 [188] (RHF/3-21G* und RHF/6-31G*) durchgeführt.

Die Programme GAUSSIAN 94 / 98

Die Ergebnisse aus SPARTAN dienten als Startwerte für weitere *ab initio* Rechnungen mit den Programmpaketen GAUSSIAN 94 [189] und GAUSSIAN 98 [190]. Für MCPSA, DCPSA, TCPSA, ATMSA und MADSA wurden double- ζ -Basissätze mit Polarisationsfunktionen (6-31G*, 6-31G**), für DCPSA, ATMSA und MADSA zusätzlich diffuse Funktionen (6-31++G**) oder ein triple- ζ -Basissatz (6-311G**) gewählt. Hierbei wurden Hartree-Fock-SCF-Näherungen (RHF), Störungsrechnungen 2. Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) und verschiedene Dichtefunktionalmethoden (B3PW91, B3LYP) verwendet.

Bei der Bestimmung der Schwingungsamplituden aller bearbeiteter Moleküle aus den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen müssen zur Aufbereitung der Daten mehrere Programme verwendet werden. Die Aufgabe dieser Programme besteht darin, die aus den *ab initio* Rechnungen erhaltene Kraftkonstantenmatrix (*F*-Matrix), bezogen auf kartesische Verschiebungskoordinaten, in eine *F*-Matrix, bezogen auf innere Koordinaten zu transformieren. Mit dieser *F*-Matrix wird dann das Schwingungseigenwertproblem gelöst. Als Ergebnis erhält man einige spektroskopische Daten, sowie die Schwingungsamplituden bei verschiedenen ausgewählten Temperaturen.

Die wesentlichen Aspekte der verwendeten Programme sollen im folgenden kurz erläutert werden:

Das Programm GTAUZ

Das von V. Typke erstellte Programm für die Normalkoordinatenanalyse, das auf der Wilson'schen GF -Matrix-Methode beruht, hat mehrere Aufgaben. Eine ist die Transformation der kartesischen Koordinaten der Atome in Koordinaten im Hauptachsensystem. Außerdem wird eine Transformationsmatrix (B -Matrix) erzeugt, die die inneren Koordinaten definiert und die für die spätere Transformation der Kraftkonstanten benötigt wird. In einem weiteren Schritt wird diese Matrix symmetrisiert.

Das Programm GTSP_FXP

Dieses von V. Typke entwickelte Programm transformiert die in GTAUZ bestimmte, auf das Hauptachsensystem bezogene B -Matrix. Man erhält eine B -Matrix, die sich auf das Eingabesystem bezieht, in dem die Kraftkonstantenmatrix in der GAUSSIAN-Ergebnisdatei angegeben ist. Da in GTAUZ in der Regel die Atome in einer anderen Reihenfolge als in SPARTAN oder GAUSSIAN angeordnet sind, überprüft das Programm zusätzlich, ob die Positionen aller Atome übereinstimmen und führt diesbezüglich alle erforderlichen Transformationen durch.

Das Programm FXP

Mit Hilfe der in GTSP_FXP bestimmten B -Matrix transformiert das von W. Zhao entwickelte Programm die Kraftkonstantenmatrix (F -Matrix) von kartesischen Verschiebungskoordinaten (aus der GAUSSIAN-Ergebnisdatei) in innere- und Symmetriekoordinaten. Da die *ab initio* berechneten Kraftkonstanten systematisch von den experimentell bestimmten Daten abweichen, können die *ab initio* Kraftkonstanten skaliert werden. Die von W. Zhao vorgeschlagenen Skalierungsfaktoren lauten: 0.9 für Bindungslängen, 0.8 für Bindungswinkel und 1.0 für Torsionen. Für die Bindungswinkel wurde abweichend 0.9 verwendet, da bei dieser Skalierung geringere Differenzen zu den *ab initio* berechneten Schwingungsfrequenzen erhalten wurden.

Das Programm GTAUZ

In einem zweiten GTAUZ-Lauf wird mit der F -Matrix in inneren Koordinaten aus der Ergebnisdatei von FXP das Schwingungseigenwertproblem gelöst. Als Ergebnis erhält man unter anderem die Schwingungsamplituden für die vorher definierten Temperaturen.

In diesem Fall für DCPSA bei einer Temperatur von 353 Kelvin und für ATMSA und MADSA bei 293 Kelvin.

In Abbildung 9.1.1 ist der Weg von den *ab initio* Ergebnissen des GAUSSIAN-Laufs bis hin zu den Schwingungsamplituden nochmals anhand eines Flußdiagramms graphisch dargestellt.

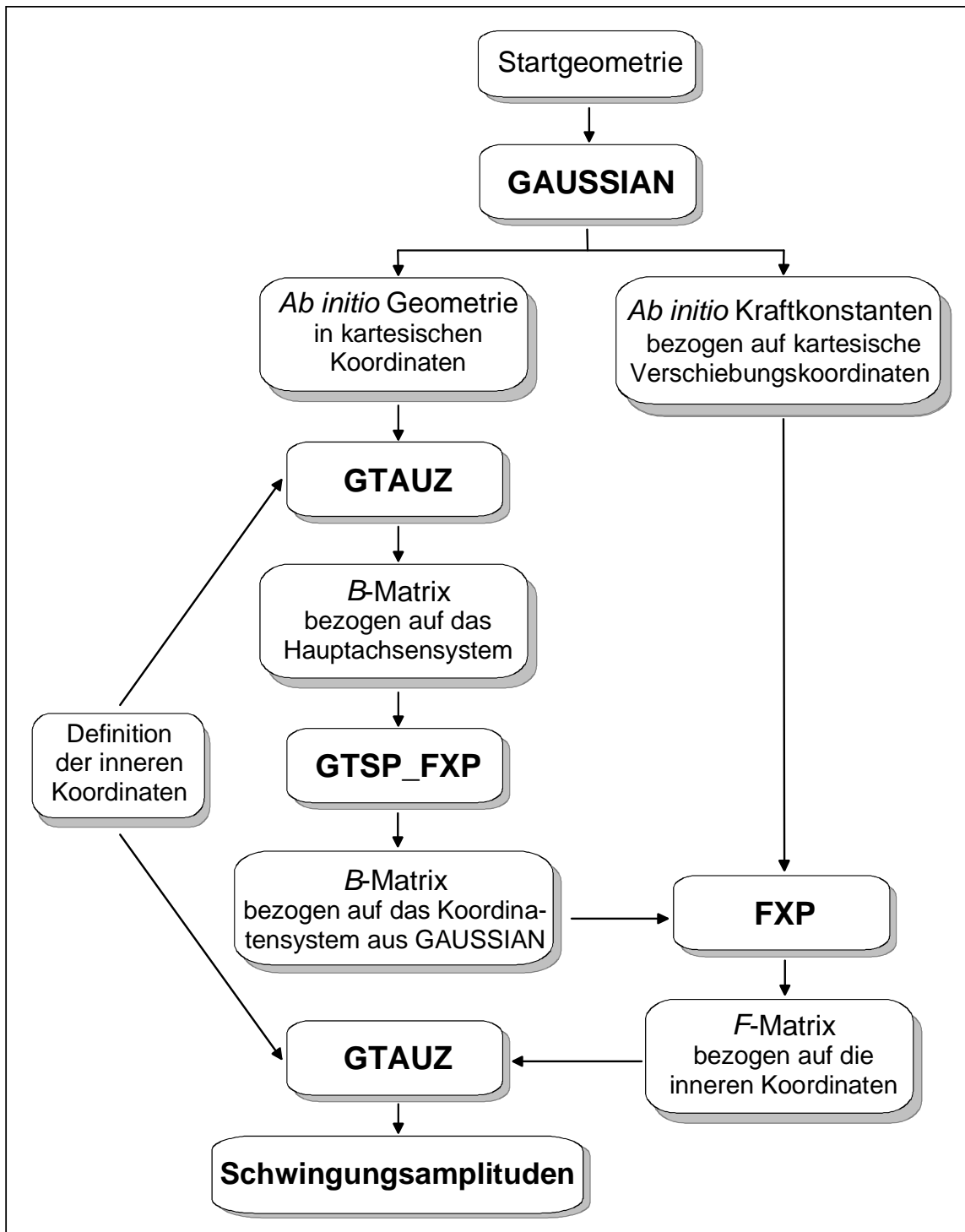


Abbildung 9.1.1: Flußdiagramm für die Berechnung der Schwingungsamplituden

9.2 PROGRAMME ZUR AUSWERTUNG DER PHOTOMETERDATEN

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 erhaltene Funktion sowie die ungeglätteten und geglätteten Transmissionskurven werden geplottet.

Das Programm WELLE

Dieses von M. v. Carlowitz entwickelte Programm 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 (vgl. Programm Elektronenbeugung; Teil Radial). Hierzu werden die Transmissionswerte, der alte, der neu errechnete Untergrund sowie der Korrelationsuntergrund (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 mehrere wählbare Aufgaben:

- *Modell*: hiermit wird die theoretische Radialverteilungsfunktion $RVF^{\text{theo}}(r)$ aus den kartesischen Koordinaten eines Moleküls errechnet.
- *Radial*: in diesem Modus werden die experimentellen und theoretischen $s \cdot M(s)$, sowie der verbesserte Untergrund errechnet.
- *Struct*: damit wird eine Verbesserung der Molekülstruktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an der Funktion $s \cdot M(s)$ errechnet.
- *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.

Eine Weiterentwicklung dieses Programms ist BEUGUNG.EXE von R. Haist.

Das Programm KONEU

Das von D. Kaess und H. Oberhammer entwickelte Programm hat die gleiche Funktion wie das Programm ELEKTRONENBEUGUNG, jedoch lassen sich hier Gemische aus bis zu drei Molekülkonformeren oder Molekül mit Verunreinigung(en) analysieren.

Die Programme INTPLOT/RADPLOT

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

10 KARTESISCHE KOORDINATEN UND SCHWINGUNGSMAMPLITUDEN (SA)

10.1 KARTESISCHE KOORDINATEN UND SA VON DCPSA

Tabelle 10.1.1: Kartesische Koordinaten der DCPSA-Konformation (-sc)(-ac)_(-ac)(ac)

(-sc)(-ac)_(-ac)(ac)	x	y	z
N ₁	0.000	0.000	0.000
H ₂	-0.447	0.928	0.000
Si ₃	1.728	0.000	0.000
Si ₄	-1.078	-1.350	0.000
C ₅	2.393	0.914	1.476
C ₆	3.679	1.714	1.341
C ₇	2.374	2.435	1.482
C ₈	-1.101	-2.291	-1.603
C ₉	0.046	-3.234	-1.932
C ₁₀	-1.296	-3.799	-1.580
H ₁₁	2.218	-1.407	0.033
H ₁₂	2.218	0.656	-1.245
H ₁₃	-0.668	-2.282	1.088
H ₁₄	-2.456	-0.855	0.277
H ₁₅	2.211	0.397	2.438
H ₁₆	4.163	1.731	0.345
H ₁₇	4.363	1.726	2.212
H ₁₈	1.974	2.941	0.582
H ₁₉	2.174	2.936	2.449
H ₂₀	-1.557	-1.730	-2.442
H ₂₁	0.851	-3.335	-1.179
H ₂₂	0.362	-3.299	-2.990
H ₂₃	-1.400	-4.282	-0.590
H ₂₄	-1.889	-4.247	-2.401

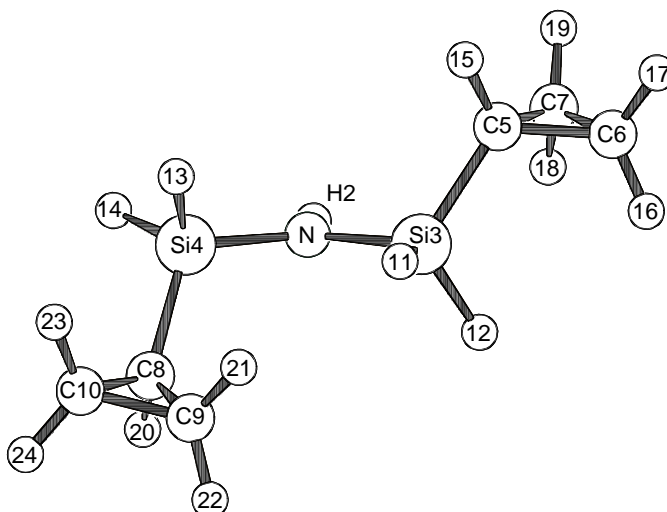


Abbildung 10.1.1: Molekülmodell von DCPSA-(-sc)(-ac)_(-ac)(ac) mit Atomnumerierung

Tabelle 10.1.2: Zusammengefaßte SA der Konformation (-sc)(-ac)_(-ac)(ac) aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwerte
gebundene:			
Si-N	0.0489	N-Si ₃ N-Si ₄	0.0489
Si,C-C	0.0537	Si ₃ -C ₅ Si ₄ -C ₈	0.0545
		C ₅ -C ₆ C ₅ -C ₇ C ₈ -C ₉ C ₈ -C ₁₀	0.0541
		C ₆ -C ₇ C ₉ -C ₁₀	0.0520
Si-H	0.0914	Si ₃ -H ₁₁ Si ₃ -H ₁₂ Si ₄ -H ₁₃ Si ₄ -H ₁₄	0.0914
N,C-H	0.0773	N-H ₂	0.0725
		C ₅ -H ₁₅ C ₈ -H ₂₀ C ₆ -H ₁₆ C ₆ -H ₁₇ C ₇ -H ₁₈ C ₇ -H ₁₉	0.0778
		C ₉ -H ₂₁ C ₉ -H ₂₂ C ₁₀ -H ₂₃ C ₁₀ -H ₂₄	
erste ungebundene:			
Si:Si	0.0947	Si ₃ :Si ₄	0.0947
Si:C	0.1037	Si ₃ :C ₆ Si ₃ :C ₇ Si ₄ :C ₉ Si ₄ :C ₁₀	0.1037
N:C	0.1137	N:C ₅ N:C ₈	0.1137
Si,N,C:H	0.1336	Si ₃ :H ₁₅ Si ₄ :H ₂₀	0.1199
		N:H ₁₁ N:H ₁₂ N:H ₁₃ N:H ₁₄	0.1347
		C ₅ :H ₁₁ C ₅ :H ₁₂ C ₈ :H ₁₃ C ₈ :H ₁₄	0.1393
Si,C:H	0.1096	Si ₃ :H ₂ Si ₄ :H ₂	0.1137
		C ₅ :H ₁₆ C ₅ :H ₁₇ C ₅ :H ₁₈ C ₅ :H ₁₉ C ₈ :H ₂₁ C ₈ :H ₂₂ C ₈ :H ₂₃	0.1092
		C ₈ :H ₂₄ C ₆ :H ₁₅ C ₆ :H ₁₈ C ₆ :H ₁₉ C ₇ :H ₁₅ C ₇ :H ₁₆ C ₇ :H ₁₇	
H:H	0.1344	H ₁₁ :H ₁₂ H ₁₃ :H ₁₄	0.1565
		H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₈ :H ₁₉ H ₂₁ :H ₂₂ H ₂₃ :H ₂₄	0.1233
weite ungebundene:			
Si::C1	0.3640	Si ₃ ::C ₈	0.3256
		Si ₃ ::C ₉	0.4551
		Si ₃ ::C ₁₀	0.3114
Si::C2	0.1914	Si ₄ ::C ₅	0.1955
		Si ₄ ::C ₆	0.2256
		Si ₄ ::C ₇	0.1532
N::C1	0.2337	N::C ₇ N::C ₉	0.2337
N::C2	0.1122	N::C ₆ N::C ₁₀	0.1122
C::C	0.3891	C ₅ ::C ₈	0.2654
		C ₅ ::C ₉	0.4759
		C ₇ ::C ₈	0.3803
		C ₆ ::C ₉	0.5595
		C ₇ ::C ₉	0.4923
		C ₇ ::C ₁₀	0.3001
		C ₆ ::C ₁₀	0.3701
C ₅ ::C ₁₀ C ₆ ::C ₈	0.3289		

^{a)} Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.1.2:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si::H1	0.1323	Si ₃ ::H ₁₇ Si ₃ ::H ₁₉ Si ₄ ::H ₂₂ Si ₄ ::H ₂₄ Si ₃ ::H ₁₄	0.1323
Si::H2	0.2353	Si ₄ ::H ₁₁ Si ₃ ::H ₁₃ Si ₄ ::H ₁₆ Si ₄ ::H ₁₇ Si ₄ ::H ₁₂ Si ₃ ::H ₁₆ Si ₃ ::H ₁₈ Si ₄ ::H ₂₁ Si ₄ ::H ₂₃	0.2553 0.3239 0.2126 0.2533 0.2679 0.2012
Si::H3	0.4145	Si ₃ ::H ₂₁ Si ₃ ::H ₂₀ Si ₄ ::H ₁₅ Si ₃ ::H ₂₂ Si ₃ ::H ₂₃ Si ₄ ::H ₁₈ Si ₄ ::H ₁₉ Si ₃ ::H ₂₄	0.4492 0.5120 0.3857 0.5870 0.3473 0.3623 0.3204 0.3517
N,C::H	0.3786	H ₂ ::C ₅ H ₂ ::C ₈ N::H ₁₅ N::H ₂₀ C ₆ ::H ₁₂ C ₉ ::H ₁₄ C ₇ ::H ₁₂ C ₁₀ ::H ₁₄ C ₆ ::H ₁₁ C ₉ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₁ C ₁₀ ::H ₁₃ N::H ₂₃ N::H ₁₈ N::H ₁₉ N::H ₂₄ N::H ₁₆ N::H ₂₁ N::H ₁₇ N::H ₂₂ H ₂ ::C ₇ H ₂ ::C ₁₀ H ₂ ::C ₆ H ₂ ::C ₉ C ₅ ::H ₁₃ C ₈ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₁₄ C ₈ ::H ₁₂ C ₇ ::H ₁₄ C ₁₀ ::H ₁₂ C ₆ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₃ C ₉ ::H ₁₁ C ₁₀ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₁₄ C ₉ ::H ₁₂ C ₅ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₀ C ₁₀ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₄ C ₈ ::H ₁₉ C ₉ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₂₄ C ₁₀ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₃ C ₉ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₁ C ₁₀ ::H ₁₆ C ₆ ::H ₂₄ C ₉ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₁ C ₉ ::H ₁₆ C ₇ ::H ₂₂ C ₁₀ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₂ C ₉ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₂₃ C ₁₀ ::H ₁₈	0.3366 0.2388 0.2417 0.2459 0.1435 0.3412 0.2945 0.2004 0.1463 0.4129 0.3004 0.4166 0.5915 0.6378 0.5990 0.3465 0.3301 0.5646 0.5330 0.5409 0.4448 0.4282 0.1648 0.6520 0.5028 0.4245 0.4834 0.3139 0.3440 0.2167 0.6500
H::H	0.3996	alle restlichen H::H	

Tabelle 10.1.3: Kartesische Koordinaten der DCPSA-Konformation (-sc)(-ac)₂(ac)₂

(-sc)(-ac) ₂ (ac) ₂	x	y	z
N ₁	0.000	0.000	0.000
H ₂	-0.450	0.926	0.000
Si ₃	1.724	0.000	0.000
Si ₄	-1.065	-1.356	0.000
C ₅	2.419	1.011	1.390
C ₆	3.708	1.785	1.170
C ₇	2.413	2.526	1.278
C ₈	-2.290	-1.278	-1.390
C ₉	-3.695	-1.813	-1.170
C ₁₀	-3.477	-0.336	-1.278
H ₁₁	2.209	-1.403	0.132
H ₁₂	2.209	0.558	-1.294
H ₁₃	-0.261	-2.603	-0.132
H ₁₄	-1.803	-1.392	1.294
H ₁₅	2.252	0.572	2.391
H ₁₆	4.176	1.722	0.170
H ₁₇	4.410	1.859	2.021
H ₁₈	1.999	2.967	0.352
H ₁₉	2.232	3.104	2.204
H ₂₀	-1.841	-1.418	-2.391
H ₂₁	-3.934	-2.221	-0.170
H ₂₂	-4.186	-2.320	-2.021
H ₂₃	-3.568	0.261	-0.352
H ₂₄	-3.820	0.162	-2.204

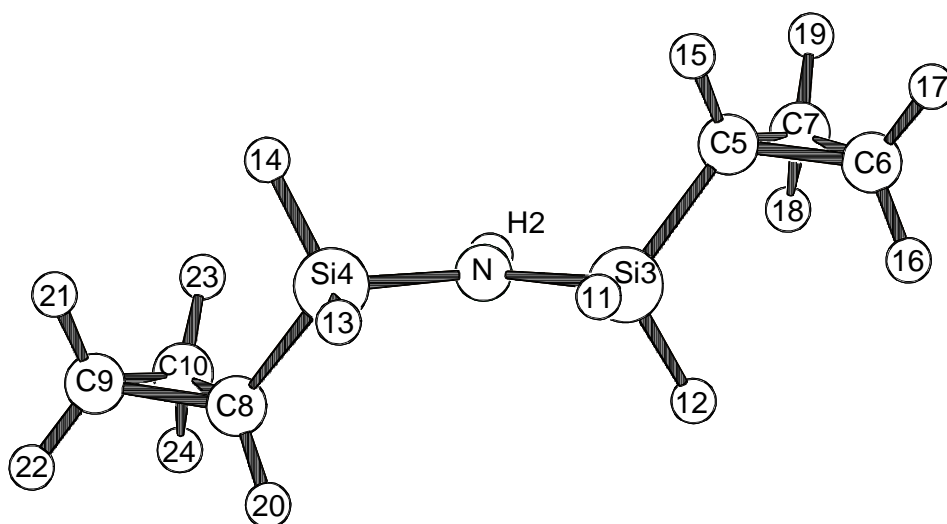
Abbildung 10.1.2: Molekülmodell von DCPSA-(-sc)(-ac)₂(ac)₂ mit Atomnumerierung

Tabelle 10.1.4: Zusammengefaßte SA der DCPSA-Konformation (-sc)(-ac)₁(ac)₂(-ac)₃ aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwerte
gebundene:			
Si-N	0.0489	N-Si ₃ N-Si ₄	0.0489
Si,C-C	0.0537	Si ₃ -C ₅ Si ₄ -C ₈	0.0545
		C ₅ -C ₆ C ₅ -C ₇ C ₈ -C ₉ C ₈ -C ₁₀	0.0541
		C ₆ -C ₇ C ₉ -C ₁₀	0.0520
Si-H	0.0910	Si ₃ -H ₁₁ Si ₃ -H ₁₂ Si ₄ -H ₁₃ Si ₄ -H ₁₄	0.0910
N,C-H	0.0773	N-H ₂	0.0727
		C ₅ -H ₁₅ C ₈ -H ₂₀ C ₆ -H ₁₆ C ₆ -H ₁₇ C ₇ -H ₁₈ C ₇ -H ₁₉ C ₉ -H ₂₁	
		C ₉ -H ₂₂ C ₁₀ -H ₂₈ C ₁₀ -H ₂₄	0.0778
erste ungebundene:			
Si:Si	0.0856	Si ₃ :Si ₄	0.0856
Si:C	0.1030	Si ₃ :C ₆ Si ₃ :C ₇ Si ₄ :C ₉ Si ₄ :C ₁₀	0.1030
N:C	0.1234	N:C ₅ N:C ₈	0.1234
Si,N,C:H	0.1336	Si ₃ :H ₁₅ Si ₄ :H ₂₀	0.1201
		N:H ₁₁ N:H ₁₂ N:H ₁₃ N:H ₁₄	0.1350
		C ₅ :H ₁₁ C ₅ :H ₁₂ C ₈ :H ₁₃ C ₈ :H ₁₄	0.1389
Si,C:H	0.1095	Si ₃ :H ₂ Si ₄ :H ₂	0.1128
		C ₅ :H ₁₇ C ₅ :H ₁₈ C ₅ :H ₁₉ C ₈ :H ₂₁ C ₈ :H ₂₂ C ₈ :H ₂₃ C ₈ :H ₂₃	
		C ₆ :H ₁₅ C ₆ :H ₁₈ C ₆ :H ₁₉ C ₇ :H ₁₅ C ₇ :H ₁₆ C ₇ :H ₁₇ C ₉ :H ₂₀ C ₉ :H ₂₃ C ₉ :H ₂₄ C ₁₀ :H ₂₀ C ₁₀ :H ₂₁ C ₁₀ :H ₂₂	0.1092
H:H	0.1346	H ₁₁ :H ₁₂ H ₁₃ :H ₁₄	0.1573
		H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₈ :H ₁₉ H ₂₁ :H ₂₂ H ₂₃ :H ₂₄	0.1233
weite ungebundene:			
Si::C1	0.2615	Si ₃ ::C ₈ Si ₄ ::C ₅	0.2488
		Si ₃ ::C ₁₀ Si ₄ ::C ₇	0.2742
Si::C2	0.1864	Si ₃ ::C ₉ Si ₄ ::C ₆	0.1864
N::C1	0.2332	N::C ₇ N::C ₁₀	0.2332
N::C2	0.1174	N::C ₆ N::C ₉	0.1174
C::C	0.2784	C ₅ ::C ₈	0.1380
		C ₇ ::C ₁₀	0.5055
		C ₆ ::C ₁₀ C ₇ ::C ₉	0.3270
		C ₆ ::C ₉	0.1347
		C ₅ ::C ₁₀ C ₇ ::C ₈	0.3340
		C ₅ ::C ₉ C ₆ ::C ₈	0.2025
Si::H1	0.1319	Si ₃ ::H ₁₇ Si ₃ ::H ₁₉ Si ₄ ::H ₂₂ Si ₄ ::H ₂₄	0.1319
Si::H2	0.2211	Si ₃ ::H ₁₃ Si ₄ ::H ₁₁	0.2140
		Si ₃ ::H ₁₄ Si ₄ ::H ₁₂	0.2684
		Si ₃ ::H ₁₆ Si ₃ ::H ₁₈ Si ₄ ::H ₂₁ Si ₄ ::H ₂₃	0.2011

^{a)} Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.1.4:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si::H3	0.3379	Si ₃ ::H ₂₀ Si ₄ ::H ₁₅ Si ₃ ::H ₂₃ Si ₄ ::H ₁₈ Si ₃ ::H ₂₄ Si ₄ ::H ₁₉ Si ₃ ::H ₂₁ Si ₄ ::H ₁₆ Si ₃ ::H ₂₂ Si ₄ ::H ₁₇	0.4492 0.3474 0.3953 0.2099 0.2879
N,C::H	0.3786	H ₂ ::C ₅ H ₂ ::C ₈ N::H ₁₅ N::H ₂₀ C ₆ ::H ₁₂ C ₉ ::H ₁₄ C ₇ ::H ₁₂ C ₁₀ ::H ₁₄ C ₆ ::H ₁₁ C ₉ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₁ C ₁₀ ::H ₁₃ N::H ₂₃ N::H ₁₈ N::H ₁₉ N::H ₂₄ N::H ₁₆ N::H ₂₁ N::H ₁₇ N::H ₂₂ H ₂ ::C ₇ H ₂ ::C ₁₀ H ₂ ::C ₆ H ₂ ::C ₉ C ₅ ::H ₁₃ C ₈ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₁₄ C ₈ ::H ₁₂ C ₇ ::H ₁₄ C ₁₀ ::H ₁₂ C ₆ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₃ C ₉ ::H ₁₁ C ₁₀ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₁₄ C ₉ ::H ₁₂ C ₅ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₀ C ₁₀ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₄ C ₈ ::H ₁₉ C ₉ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₂₄ C ₁₀ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₃ C ₉ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₁ C ₁₀ ::H ₁₆ C ₆ ::H ₂₄ C ₉ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₁ C ₉ ::H ₁₆ C ₇ ::H ₂₂ C ₁₀ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₂ C ₉ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₂₃ C ₁₀ ::H ₁₈	0.3366 0.2388 0.2417 0.2459 0.1435 0.3412 0.2945 0.2004 0.1463 0.4129 0.3004 0.4166 0.5915 0.6378 0.5990 0.3465 0.3301 0.5646 0.5330 0.5409 0.4448 0.4282 0.1648 0.6520 0.5028 0.4245 0.4834 0.3139 0.3440 0.2167 0.6500
H::H	0.3996	alle restlichen H::H	

10.2 KARTESISCHE KOORDINATEN UND SA VON ATMSA

Tabelle 10.2.1: Kartesische Koordinaten der ATMSA-Konformation (ac)(sp)(sc)

ATMSA-(ac)(sp)(sc)	x	y	z
N ₁	0.000	0.000	0.000
Si ₂	1.717	0.000	0.000
C ₃	-0.870	-1.154	0.000
C ₄	-1.682	-1.376	1.257
C ₅	-3.014	-1.334	1.306
C ₆	2.322	-0.772	1.585
C ₇	2.228	1.791	-0.079
C ₈	2.448	-0.936	-1.445
H ₉	-0.428	0.859	-0.375
H ₁₀	-0.261	-2.050	-0.185
H ₁₁	-1.561	-1.071	-0.851
H ₁₂	-1.087	-1.581	2.158
H ₁₃	-3.553	-1.502	2.249
H ₁₄	-3.609	-1.129	0.405
H ₁₅	3.421	-0.768	1.575
H ₁₆	1.942	-1.802	1.636
H ₁₇	1.942	-0.178	2.427
H ₁₈	3.326	1.838	-0.081
H ₁₉	1.822	2.306	0.803
H ₂₀	1.822	2.227	-1.002
H ₂₁	3.543	-0.888	-1.371
H ₂₂	2.103	-0.462	-2.375
H ₂₃	2.103	-1.979	-1.393

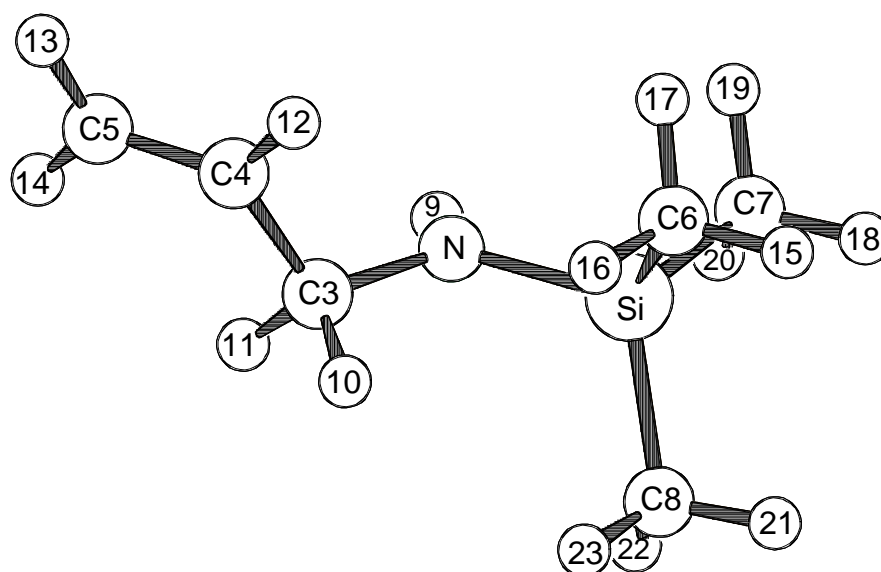


Abbildung 10.2.1: Molekülmodell von ATMSA-(ac)(sp)(sc) mit Atomnumerierung

Tabelle 10.2.2: Zusammengefaßte SA der ATMSA-Konformation (ac)(sp)(sc) aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwert
gebundene:			
Si-N	0.0492	N-Si	0.0492
Si-C	0.0546	Si-C ₇ Si-C ₆ Si-C ₈	0.0546
N,C-C	0.0507	N-C ₃	0.0502
		C ₃ -C ₄	0.0513
C=C	0.0421	C ₄ -C ₅	0.0421
N,C-H	0.0783	N-H ₉	0.0726
		C ₆ -H ₁₇ C ₇ -H ₁₉ C ₇ -H ₁₈ C ₈ -H ₂₂ C ₆ -H ₁₅ C ₆ -H ₁₆	0.0790
		C ₇ -H ₂₀ C ₈ -H ₂₃ C ₈ -H ₂₁ C ₃ -H ₁₀ C ₃ -H ₁₁	0.0777
		C ₅ -H ₁₃ C ₅ -H ₁₄ C ₄ -H ₁₂	
erste ungebundene:			
Si:C	0.0864	Si:C ₃	0.0864
N,C:C1	0.0715	N:C ₄	0.0756
		C ₃ :C ₅	0.0675
N,C:C2	0.1068	N:C ₇ N:C ₆	0.1000
		N:C ₈	0.1138
		C ₆ :C ₈ C ₆ :C ₇	0.1075
		C ₇ :C ₈	0.1121
Si,N,C:H	0.1159	Si:H ₉	0.1150
		Si:H ₂₀ Si:H ₁₆ Si:H ₁₉ Si:H ₂₂	0.1265
		Si:H ₁₇ Si:H ₁₈ Si:H ₂₁ Si:H ₂₃	0.1308
		Si:H ₁₅	0.1071
		N:H ₁₀ N:H ₁₁	0.1029
		C ₅ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₃ C ₄ :H ₁₄ C ₃ :H ₉ C ₃ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₁	0.1108
		C ₄ :H ₁₀	
H:H	0.1278	H ₁₃ :H ₁₄ H ₁₀ :H ₁₁ H ₁₉ :H ₂₀ H ₂₂ :H ₂₃ H ₁₅ :H ₁₇ H ₂₁ :H ₂₂	0.1278
		H ₁₈ :H ₂₀ H ₂₁ :H ₂₃ H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₈ :H ₁₉ H ₁₅ :H ₁₆	
weite ungebundene:			
Si,C::C1	0.1024	Si::C ₅	0.1098
		C ₃ ::C ₇	0.0950
Si,C::C2	0.2056	Si::C ₄	0.1821
		C ₄ ::C ₇	0.2059
		C ₅ ::C ₇	0.2287
N::C	0.1278	N::C ₅	0.1278
C::C	0.3601	C ₄ ::C ₈ C ₃ ::C ₆ C ₅ ::C ₈	0.3255
		C ₅ ::C ₆	0.3555
		C ₃ ::C ₈	0.3719
		C ₄ ::C ₆	0.4567
Si,N,C::H	0.2338	Si::H ₁₃	0.1853
		Si::H ₁₀	0.2096
		Si::H ₁₄	0.2508
		N::H ₁₄	0.2186
		N::H ₂₂ N::H ₁₉	0.2346

^{a)} Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.2.2:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si,N,C::H		N::H ₂₀ N::H ₂₃ N::H ₁₆ N::H ₁₇ C ₆ ::H ₉ C ₄ ::H ₁₈ C ₅ ::H ₁₈ C ₄ ::H ₉ C ₇ ::H ₁₁ C ₇ ::H ₂₂ C ₇ ::H ₉ C ₆ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₁₅ C ₃ ::H ₂₀ C ₆ ::H ₁₉ C ₈ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₂₁	0.2484 0.2550 0.1821 0.2071 0.2115 0.2274 0.2376 0.2475 0.1267
Si,C::H	0.4516	Si::H ₁₁ Si::H ₁₂ C ₈ ::H ₁₈ C ₈ ::H ₁₆ C ₃ ::H ₁₅ C ₇ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₉ C ₆ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₄ C ₇ ::H ₁₃ C ₄ ::H ₂₁ C ₃ ::H ₂₁ C ₅ ::H ₁₅ C ₃ ::H ₁₆ C ₄ ::H ₁₉ C ₈ ::H ₉ C ₄ ::H ₂₂ C ₇ ::H ₁₂ C ₄ ::H ₂₀ C ₅ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₂₀ C ₄ ::H ₁₅ C ₈ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₂₃ C ₃ ::H ₂₃ C ₃ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₂ C ₅ ::H ₂₂ C ₄ ::H ₂₃ C ₆ ::H ₁₀ C ₈ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₁₇ C ₄ ::H ₁₇ C ₅ ::H ₁₆ C ₆ ::H ₁₃ C ₃ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₁₁ C ₄ ::H ₁₆ C ₈ ::H ₁₀ C ₆ ::H ₁₂	0.3107 0.4278 0.2662 0.2813 0.2947 0.3041 0.3377 0.3424 0.3651 0.3829 0.3923 0.4036 0.4304 0.4403 0.4564 0.4868 0.5027 0.5164 0.5231 0.5445 0.5570 0.5760 0.5838 0.5949 0.6255 0.7218 0.7576 0.9259 0.9556
N,C::H	0.1338	N::H ₁₈ N::H ₁₅ N::H ₂₁ N::H ₁₃ N::H ₁₂ C ₃ ::H ₁₃ C ₆ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₃ C ₇ ::H ₁₆ C ₈ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₁₀ C ₅ ::H ₁₁ C ₃ ::H ₁₄ C ₇ ::H ₁₀	0.1203 0.1546 0.1719 0.0992 0.1232 0.1403 0.1527 0.1742
H::H	0.4416	alle restlichen H::H	

Tabelle 10.2.3: Kartesische Koordinaten der ATMSA-Konformation (sc)(sp)(sc)

ATMSA-(sc)(sp)(sc)	x	y	z
N ₁	0.000	0.000	0.000
Si ₂	1.727	0.000	0.000
C ₃	-0.901	-1.126	0.000
C ₄	-1.824	-1.074	1.208
C ₅	-2.246	0.065	1.763
C ₆	2.310	-0.770	1.597
C ₇	2.209	1.801	-0.091
C ₈	2.427	-0.950	-1.456
H ₉	-0.424	0.882	-0.322
H ₁₀	-0.335	-2.069	-0.009
H ₁₁	-1.489	-1.145	-0.930
H ₁₂	-2.138	-2.047	1.617
H ₁₃	-2.915	0.050	2.637
H ₁₄	-1.933	1.038	1.354
H ₁₅	3.407	-0.810	1.680
H ₁₆	1.963	-1.807	1.726
H ₁₇	1.963	-0.226	2.489
H ₁₈	3.299	1.954	-0.098
H ₁₉	1.831	2.391	0.758
H ₂₀	1.831	2.302	-0.995
H ₂₁	3.528	-0.961	-1.473
H ₂₂	2.118	-0.536	-2.428
H ₂₃	2.118	-2.006	-1.469

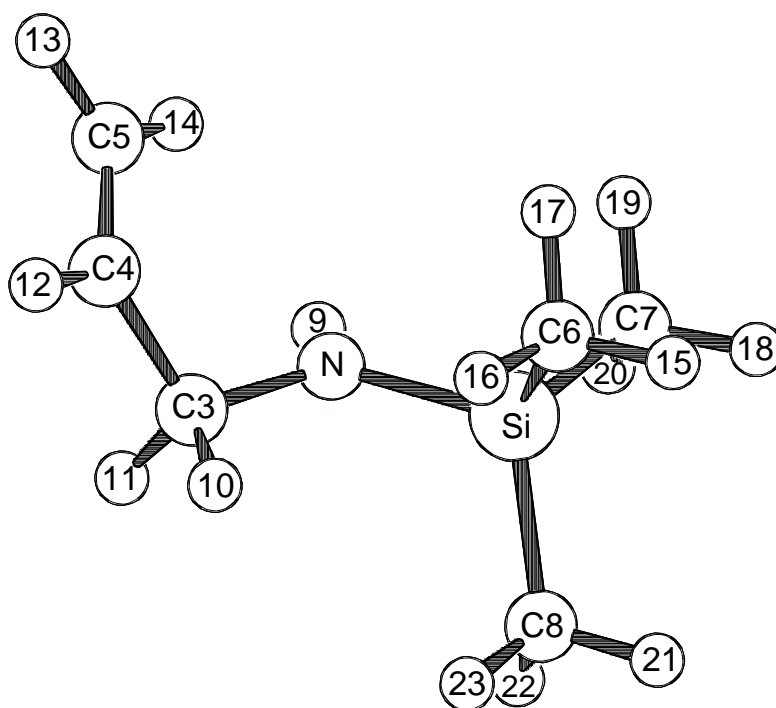


Abbildung 10.2.2: Molekülmodell von ATMSA-(sc)(sp)(sc) mit Atomnumerierung

Tabelle 10.2.4: Zusammengefaßte SA der ATMSA-Konformation (sc)(sp)(sc) aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwert
gebundene:			
Si-N	0.0483	N-Si	0.0483
Si-C	0.0545	Si-C ₆ Si-C ₇ Si-C ₈	0.0545
N,C-C	0.0506	N-C ₃	0.0494
		C ₃ -C ₄	0.0517
C=C	0.0421	C ₄ -C ₅	0.0421
N,C-H	0.0783	N-H ₉	0.0725
		C ₆ -H ₁₇ C ₇ -H ₁₉ C ₇ -H ₁₈ C ₆ -H ₁₆ C ₈ -H ₂₂ C ₆ -H ₁₅	0.0790
		C ₇ -H ₂₀ C ₈ -H ₂₃ C ₈ -H ₂₁ C ₃ -H ₁₀ C ₃ -H ₁₁ C ₄ -H ₁₂ C ₅ -H ₁₃ C ₅ -H ₁₄	0.0777
erste ungebundene:			
Si:C	0.0830	Si:C ₃	0.0830
N,C:C1	0.0662	N:C ₄	0.0681
		C ₃ :C ₅	0.0643
N,C:C2	0.1032	N:C ₇ N:C ₆	0.0972
		N:C ₈	0.1021
		C ₆ :C ₈ C ₆ :C ₇ C ₇ :C ₈	0.1075
Si,N,C:H	0.1152	Si:H ₉ Si:H ₁₉ Si:H ₂₀ Si:H ₁₆ Si:H ₁₇ Si:H ₂₂ Si:H ₁₈ Si:H ₂₃ Si:H ₁₅ Si:H ₂₁ N:H ₁₀ N:H ₁₁	0.1248
		C ₅ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₃ C ₄ :H ₁₄ C ₃ :H ₉ C ₃ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₁ C ₄ :H ₁₀	0.1053
		H ₁₃ :H ₁₄ H ₁₉ :H ₂₀ H ₁₅ :H ₁₇ H ₁₀ :H ₁₁ H ₂₂ :H ₂₃ H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₈ :H ₁₉ H ₂₁ :H ₂₂ H ₁₈ :H ₂₀ H ₂₁ :H ₂₃ H ₁₅ :H ₁₆	0.1043
H:H	0.1278		0.1278
weite ungebundene:			
Si::C	0.1403	Si::C ₄	0.1403
Si,C::C	0.2504	Si::C ₅	0.2573
		C ₄ ::C ₈	0.2361
		C ₃ ::C ₈	0.2578
N,C::C	0.1011	N::C ₅	0.1080
		C ₃ ::C ₇	0.0942
C::C1	0.1976	C ₄ ::C ₇	0.1846
		C ₅ ::C ₈	0.1922
		C ₃ ::C ₆	0.2160
C::C2	0.4309	C ₅ ::C ₇	0.3298
		C ₄ ::C ₆	0.3691
		C ₅ ::C ₆	0.5938
Si,N,C::H1	0.1305	Si::H ₁₂	0.1492
		Si::H ₁₀	0.1700
		N::H ₁₂	0.1017
		N::H ₁₈ N::H ₁₅ N::H ₂₁	0.1176

^{a)} Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.2.4:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si,N,C::H1		N::H ₁₃ C ₃ ::H ₁₃ C ₈ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₂ C ₆ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₁₈ C ₈ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₂₃ C ₇ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₁₁ C ₆ ::H ₉ C ₅ ::H ₁₀ C ₃ ::H ₁₄ C ₇ ::H ₁₀ C ₇ ::H ₁₂	0.1301 0.0988 0.1227 0.1393 0.1533 0.1711
Si,N,C::H2	0.2345	Si::H ₁₁ N::H ₁₄ N::H ₂₂ N::H ₂₃ N::H ₁₉ N::H ₁₆ N::H ₂₀ N::H ₁₇ C ₄ ::H ₉ C ₇ ::H ₉ C ₄ ::H ₁₈ C ₃ ::H ₁₅ C ₇ ::H ₁₁ C ₈ ::H ₁₃ C ₆ ::H ₂₁ C ₇ ::H ₂₂ C ₃ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₉ C ₄ ::H ₂₁ C ₃ ::H ₂₀ C ₆ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₁₈ C ₈ ::H ₁₆ C ₇ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₁₈	0.2336 0.1961 0.2319 0.2476 0.1940 0.2055 0.2365 0.2454 0.2548
Si,C::H	0.4341	Si::H ₁₃ Si::H ₁₄ C ₈ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₉ C ₅ ::H ₂₂ C ₃ ::H ₁₆ C ₈ ::H ₁₂ C ₄ ::H ₂₀ C ₄ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₁₈ C ₅ ::H ₂₃ C ₄ ::H ₂₂ C ₆ ::H ₁₀ C ₄ ::H ₁₅ C ₇ ::H ₁₃ C ₃ ::H ₂₃ C ₆ ::H ₁₂ C ₃ ::H ₂₂ C ₄ ::H ₂₃ C ₇ ::H ₁₄ C ₃ ::H ₁₇ C ₈ ::H ₁₁ C ₈ ::H ₁₀ C ₅ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₂₀ C ₄ ::H ₁₆ C ₄ ::H ₁₇ C ₅ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₁₃ C ₆ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₁₇ C ₅ ::H ₁₆	0.2895 0.3613 0.2642 0.2813 0.3126 0.3209 0.3351 0.3495 0.3556 0.3655 0.3848 0.3928 0.4082 0.4284 0.4524 0.4611 0.4851 0.5590 0.5902 0.6919 0.7004 0.7278 0.8187
H::H	0.4416	alle restlichen H::H	

10.3 KARTESISCHE KOORDINATEN UND SA VON MADSA

Tabelle 10.3.1: Kartesische Koordinaten der MADSA-Konformation (-ac)(-sc)(-ap)

MADSA-(-ac)(-sc)(-ap)	x	y	z
N ₁	1.721	0.000	0.000
Si ₂	0.000	0.000	0.000
C ₃	-0.830	0.208	-1.693
C ₄	-0.368	1.403	-2.458
C ₅	-1.083	2.537	-2.477
C ₆	2.584	-1.173	0.000
C ₇	-0.618	1.278	1.210
C ₈	-0.700	-1.521	0.822
H ₉	2.157	0.861	-0.359
H ₁₀	-1.905	0.274	-1.553
H ₁₁	-0.647	-0.683	-2.287
H ₁₂	0.569	1.333	-3.004
H ₁₃	-0.733	3.399	-3.039
H ₁₄	-2.019	2.607	-1.931
H ₁₅	2.773	-1.465	-1.029
H ₁₆	2.080	-1.975	0.532
H ₁₇	3.516	-0.919	0.497
H ₁₈	-1.704	1.269	1.201
H ₁₉	-0.248	2.253	0.905
H ₂₀	-0.248	1.027	2.200
H ₂₁	-1.785	-1.465	0.792
H ₂₂	-0.354	-1.551	1.851
H ₂₃	-0.354	-2.398	0.283

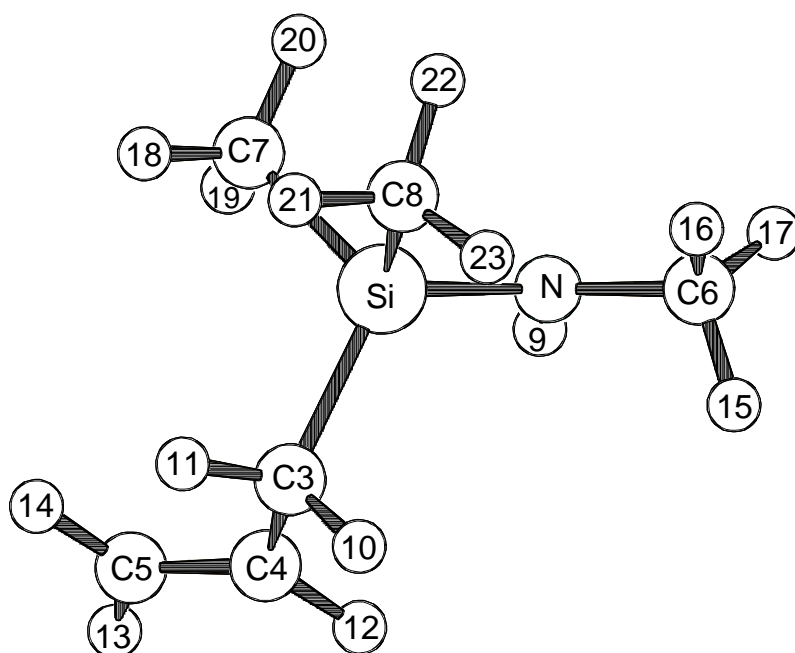


Abbildung 10.3.1: Molekülmodell von MADSA-(-ac)(-sc)(-ap) mit Atomnumerierung

Tabelle 10.3.2: Zusammengefaßte SA der MADSA-Konformation (-ac)(-sc)(-ap) aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwerte
gebundene:			
Si-N	0.0481	N-Si	0.0481
Si-C	0.0551	Si-C ₇ Si-C ₈	0.0542
		Si-C ₃	0.0569
N,C-C	0.0502	N-C ₆	0.0494
		C ₃ -C ₄	0.0511
C=C	0.0423	C ₄ -C ₅	0.0423
N,C-H	0.0783	N-H ₉	0.0724
		C ₇ -H ₂₀ C ₈ -H ₂₂ C ₇ -H ₁₉ C ₇ -H ₁₈ C ₈ -H ₂₃ C ₆ -H ₁₆ C ₈ -H ₂₁	0.0787
		C ₃ -H ₁₀ C ₆ -H ₁₇ C ₃ -H ₁₁ C ₆ -H ₁₅	0.0795
		C ₅ -H ₁₃ C ₅ -H ₁₄ C ₄ -H ₁₂	0.0778
erste ungebundene:			
Si:C	0.0821	Si:C ₆	0.0821
Si,N,C:C	0.1018	Si:C ₄	0.0973
		N:C ₈ N:C ₇ N:C ₃	0.0979
		C ₃ :C ₇ C ₇ :C ₈ C ₃ :C ₈	0.1072
C:C	0.0660	C ₃ :C ₅	0.0660
Si:H	0.1249	Si:H ₉	0.1105
		Si:H ₁₉ Si:H ₂₀ Si:H ₂₃ Si:H ₂₂	
		Si:H ₁₈ Si:H ₂₁ Si:H ₁₁ Si:H ₁₀	0.1267
N,C:H	0.1044	N:H ₁₆ N:H ₁₅ N:H ₁₇	0.1053
		C ₄ :H ₁₃ C ₄ :H ₁₄ C ₅ :H ₁₂ C ₆ :H ₉ C ₃ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₀ C ₄ :H ₁₁	0.1040
H:H	0.1274	H ₁₃ :H ₁₄ H ₁₅ :H ₁₇ H ₁₅ :H ₁₆ H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₉ :H ₂₀ H ₂₂ :H ₂₃	
		H ₂₁ :H ₂₂ H ₁₈ :H ₂₀ H ₂₁ :H ₂₃ H ₁₈ :H ₁₉ H ₁₀ :H ₁₁	0.1274
weite ungebundene:			
Si,C::C	0.1636	Si::C ₅	0.1704
		C ₅ ::C ₈	0.1568
N,C::C1	0.2179	N::C ₄	0.2211
		C ₄ ::C ₇ C ₆ ::C ₈	0.2036
		C ₃ ::C ₆	0.2433
N,C::C2	0.3555	N::C ₅	0.3064
		C ₅ ::C ₇	0.3244
		C ₄ ::C ₆	0.3796
		C ₅ ::C ₆	0.4117
C::C	0.0955	C ₆ ::C ₇ C ₄ ::C ₈	0.0955
Si,N,C::H1	0.1265	Si::H ₁₇	0.1344
		N::H ₁₈ N::H ₂₁ N::H ₁₀	0.1175
		C ₃ ::H ₁₃	0.0990
		C ₃ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₂₃ C ₃ ::H ₂₂ C ₆ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₁₁	0.1225
		C ₄ ::H ₂₂ C ₅ ::H ₁₁ C ₈ ::H ₉	0.1324
		C ₃ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₁₀	0.1528

^{a)} Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.3.2:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si,N,C::H2	0.2273	Si::H ₁₃ Si::H ₁₆ Si::H ₁₂ Si::H ₁₅ N::H ₂₃ N::H ₁₁ N::H ₂₀ N::H ₂₂ N::H ₁₉ C ₈ ::H ₁₃ C ₇ ::H ₁₆ C ₇ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₁ C ₇ ::H ₁₅ C ₇ ::H ₉ C ₈ ::H ₁₂ C ₅ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₁ C ₄ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₁₇ C ₄ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₁₀ C ₆ ::H ₁₀ C ₆ ::H ₂₀ C ₄ ::H ₂₃ C ₃ ::H ₉ C ₆ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₂₃ C ₇ ::H ₁₀ C ₃ ::H ₂₁ C ₃ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₈ C ₈ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₁₉ C ₃ ::H ₂₃	0.1934 0.2169 0.2491 0.2379 0.2443 0.1655 0.1771 0.1952 0.2030 0.2159 0.2268 0.2372 0.2429 0.2559
Si,N,C::H3	0.4144	Si::H ₁₄ N::H ₁₄ N::H ₁₂ N::H ₁₃ C ₇ ::H ₂₁ C ₈ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₁₆ C ₈ ::H ₁₇ C ₄ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₂₀ C ₇ ::H ₁₂ C ₇ ::H ₁₃ C ₆ ::H ₁₄ C ₆ ::H ₁₁ C ₈ ::H ₁₅ C ₄ ::H ₁₈ C ₄ ::H ₉ C ₄ ::H ₁₇ C ₆ ::H ₂₂ C ₃ ::H ₁₅ C ₃ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₁₇ C ₅ ::H ₁₉ C ₅ ::H ₁₆ C ₇ ::H ₁₄ C ₆ ::H ₁₃ C ₆ ::H ₁₂ C ₄ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₁₈ C ₅ ::H ₉ C ₄ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₁₅	0.2800 0.3494 0.3521 0.3750 0.2607 0.2928 0.3040 0.3145 0.3282 0.3320 0.3560 0.3695 0.3784 0.3960 0.4093 0.4169 0.4413 0.4627 0.4740 0.4839 0.4985 0.5153 0.5244 0.5301 0.5864 0.6234
H::H	0.3620	alle restlichen H::H	

Tabelle 10.3.3: Kartesische Koordinaten der MADSA-Konformation (-ac)(sc)(sc)

MADSA-(-ac)(sc)(sc)	x	y	z
N ₁	1.724	0.000	0.000
Si ₂	0.000	0.000	0.000
C ₃	-0.476	1.826	0.085
C ₄	0.096	2.613	-1.047
C ₅	1.010	3.567	-0.796
C ₆	2.565	-1.193	0.000
C ₇	-0.631	-0.748	1.595
C ₈	-0.762	-0.640	-1.584
H ₉	2.157	0.834	-0.421
H ₁₀	-0.126	2.243	1.024
H ₁₁	-1.559	1.914	0.071
H ₁₂	-0.225	2.413	-2.065
H ₁₃	1.435	4.148	-1.609
H ₁₄	1.331	3.766	0.223
H ₁₅	2.700	-1.534	-1.022
H ₁₆	2.082	-1.970	0.586
H ₁₇	3.529	-0.950	0.436
H ₁₈	-1.717	-0.744	1.586
H ₁₉	-0.268	-0.160	2.433
H ₂₀	-0.268	-1.768	1.679
H ₂₁	-1.844	-0.606	-1.500
H ₂₂	-0.439	-1.664	-1.748
H ₂₃	-0.439	-0.016	-2.413

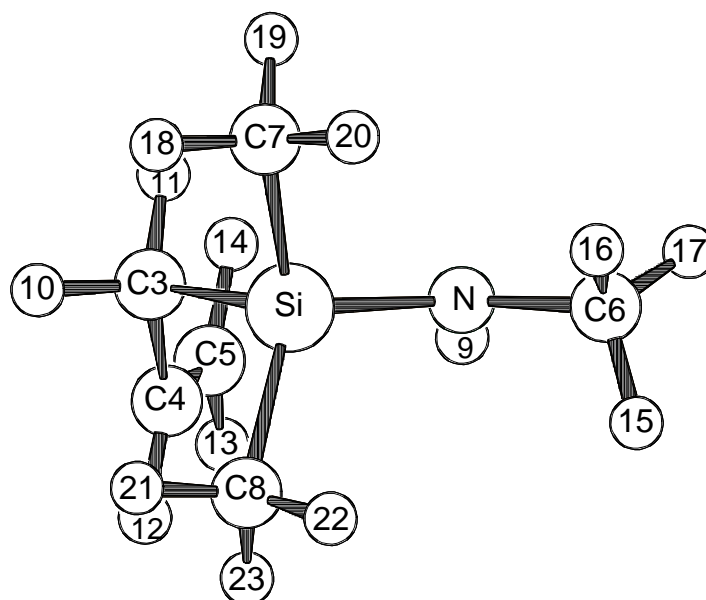


Abbildung 10.3.2: Molekülmodell von MADSA-(-ac)(sc)(sc) mit Atomnumerierung

Tabelle 10.3.4: Zusammengefaßte SA der MADSA-Konformation (-ac)(sc)(sc) aus den Rechnungen (B3PW91/6-311G**)

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden ^{a)}	Einzelwerte
gebundene:			
Si-N	0.0479	N-Si	0.0479
Si-C	0.0551	Si-C ₇ Si-C ₈ Si-C ₃	0.0551
N,C-C	0.0503	N-C ₆	0.0494
		C ₃ -C ₄	0.0511
C=C	0.0424	C ₄ -C ₅	0.0424
N,C-H	0.0783	N-H ₉	0.0726
		C ₇ -H ₁₉ C ₈ -H ₂₃ C ₇ -H ₁₈ C ₇ -H ₂₀ C ₆ -H ₁₆ C ₈ -H ₂₂	
		C ₈ -H ₂₁ C ₃ -H ₁₀ C ₆ -H ₁₇ C ₃ -H ₁₁ C ₆ -H ₁₅	0.0790
		C ₅ -H ₁₃ C ₅ -H ₁₄ C ₄ -H ₁₂	0.0778
erste ungebundene:			
Si:C	0.0839	Si:C ₆	0.0839
Si,N,C:C	0.1014	Si:C ₄	0.0916
		N:C ₃ N:C ₇ N:C ₈	0.0970
		C ₇ :C ₈ C ₃ :C ₈ C ₃ :C ₇	0.1091
C:C	0.0659	C ₃ :C ₅	0.0659
Si:H	0.1250	Si:H ₉	0.1103
		Si:H ₁₉ Si:H ₁₁ Si:H ₂₃ Si:H ₂₀	
		Si:H ₁₀ Si:H ₁₈ Si:H ₂₁ Si:H ₂₂	0.1268
N,C:H	0.1042	N:H ₁₅ N:H ₁₆ N:H ₁₇	0.1050
		C ₅ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₃ C ₄ :H ₁₄ C ₆ :H ₉ C ₃ :H ₁₂ C ₄ :H ₁₀ C ₄ :H ₁₁	0.1039
H:H	0.1274	H ₁₃ :H ₁₄ H ₁₅ :H ₁₇ H ₁₅ :H ₁₆ H ₁₆ :H ₁₇ H ₁₀ :H ₁₁ H ₁₈ :H ₁₉	
		H ₂₁ :H ₂₃ H ₂₂ :H ₂₃ H ₁₉ :H ₂₀ H ₂₁ :H ₂₂ H ₁₈ :H ₂₀	0.1274
weite ungebundene:			
Si::C	0.1500	Si::C ₅	0.1500
N,C::C1	0.2082	N::C ₄	0.1991
		C ₅ ::C ₇	0.1810
		C ₄ ::C ₆ C ₆ ::C ₇	0.2184
		C ₄ ::C ₈	0.2243
N,C::C2	0.2865	N::C ₅	0.2921
		C ₆ ::C ₈	0.2553
		C ₅ ::C ₈	0.2691
		C ₅ ::C ₆	0.3295
C::C	0.0968	C ₃ ::C ₆	0.0929
		C ₄ ::C ₇	0.1007
Si,N,C::H1	0.1250	Si::H ₁₇	0.1207
		N::H ₁₁ N::H ₂₁ N::H ₁₈	0.1176
		C ₃ ::H ₁₈	0.0989
		C ₈ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₂₃ C ₃ ::H ₂₂ C ₆ ::H ₁₁	
		C ₅ ::H ₁₁ C ₃ ::H ₂₀ C ₇ ::H ₉ C ₈ ::H ₁₀	0.1235
		C ₄ ::H ₂₀	0.1357
		C ₃ ::H ₁₄	0.1499
		C ₅ ::H ₁₀	0.1536

a) Sortierreihenfolge: Einzelintensität > Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Atomen > Amplitudenwert

Fortsetzung der Tabelle 10.3.4:

Name	SA-Wert	zusammengefaßte Schwingungsamplituden	Einzelwerte
Si,N,C::H2	0.2204	Si::H ₁₃ Si::H ₁₆ Si::H ₁₂ Si::H ₁₅ Si::H ₁₄ N::H ₂₃ N::H ₁₀ N::H ₂₂ N::H ₁₉ C ₃ ::H ₁₆ C ₃ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₁₂ C ₇ ::H ₁₃ C ₃ ::H ₁₅ C ₃ ::H ₉ C ₈ ::H ₉ C ₄ ::H ₁₆ C ₆ ::H ₁₈ C ₇ ::H ₁₁ C ₇ ::H ₁₀ C ₄ ::H ₂₂ C ₈ ::H ₁₁ C ₅ ::H ₂₀ C ₃ ::H ₂₃ C ₈ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₂₁ C ₇ ::H ₂₂ C ₃ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₁₀ C ₄ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₂₁ C ₄ ::H ₁₈ C ₈ ::H ₁₈	0.1764 0.1894 0.1919 0.2271 0.2484 0.2222 0.2327 0.2495 0.1746 0.1836 0.1974 0.2073 0.2135 0.2255 0.2344 0.2468 0.2573
N,C::H	0.3505	N::H ₂₀ N::H ₁₂ N::H ₁₃ N::H ₁₄ C ₃ ::H ₁₉ C ₈ ::H ₂₀ C ₈ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₁₈ C ₃ ::H ₁₈ C ₄ ::H ₁₇ C ₅ ::H ₂₂ C ₄ ::H ₉ C ₇ ::H ₁₇ C ₇ ::H ₁₄ C ₅ ::H ₁₆ C ₄ ::H ₂₃ C ₄ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₁₉ C ₇ ::H ₁₆ C ₈ ::H ₁₂ C ₈ ::H ₁₃ C ₅ ::H ₉ C ₇ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₂₀ C ₅ ::H ₂₁ C ₄ ::H ₂₁ C ₆ ::H ₁₂ C ₆ ::H ₂₃ C ₆ ::H ₂₂ C ₅ ::H ₁₅ C ₅ ::H ₂₃ C ₆ ::H ₁₃ C ₈ ::H ₁₆ C ₅ ::H ₁₇ C ₈ ::H ₁₅ C ₆ ::H ₁₉ C ₆ ::H ₁₄	0.2664 0.3157 0.3384 0.4043 0.2675 0.2843 0.2953 0.3012 0.3175 0.3222 0.3334 0.3431 0.3593 0.3671 0.3745 0.3814 0.3956 0.4041 0.4359 0.4405 0.4503 0.4648
H::H	0.3397	alle restlichen H::H	

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M.G. Voronkov, E. Zelchan, E. Lukevitz; „Silizium und Leben“; Akademie-Verlag; Berlin; **1975**
- [2] R. Tacke; *Chem.unserer Zeit*; 6; **1980**; 197
- [3] J.D. Birchall, A.W. Espie; *Ciba.Found.Symp.*; **1986**; 121140
- [4] J. Loeper, J. Goy-Loeper; *Bull.Acad.Natl.Med.*; 165; **1981**; 485
- [5] Y. Mauras, J.C. Reinier, A. Tricard, P. Allein; *Therapie*; 38; **1983**; 175
- [6] P. Allain, A. Cailleux, Y. Mauras, J.C. Reinier; *Therapie*; 38; **1983**; 171
- [7] J. Loeper, J.Goy-Loeper, J. Emerit, L. Rozensztajn, M. Fragny; *Pathol.Biol.*; 32 ; **1984**; 693
- [8] J.G. Henrotte, D. Viza, J.M. Vich, J. Gueyne; *C.R.Acad.Sci.III*; 306; **1988**; 525
- [9] M. Dal Zotto, N. Realdon, E. Ragazzi, G. Dalla Fini; *Farmaco*; 46; **1991**; 699
- [10] J. Uhlemann, M. Lender, R. Freyer; *Biomed.Tech.*; 43; **1998**; 438
- [11] H. Busch; *Semin.Arthritis.Rheum.*; 24; **1994**; 11
- [12] D.C. Muir; *Am.J.Ind.Med.*; 25; **1994**; 769
- [13] I. Svensson, E. Artursson, P. Leanderson, R. Berglind, F. Lindgren; *Am.J.Ind.Med.*; 31; **1997**; 335
- [14] V. Vallyathan, R. Blake, S. Leonard, M. Greskevitch, W. Jones, D. Pack, D. Schwegler-Berry, W. Miller, V. Castranova; *Am.J.Ind.Med.*; **1999**; 1158
- [15] S. Holtzmann; *Ann.N.Y.Acad.Sci.*; **2000**; 91968
- [16] H. Tawfik, K. Greeff, P. Schlieper; *Arzneimittelforschung*; 36; **1986**; 916
- [17] R. Tacke, M. Strecker; *Arch.Pharm.*; 317; **1984**; 207
- [18] G. Lambrecht, G. Gmelin, K. Rafeiner, C. Strohmann, R. Tacke, E. Mutschler; *Eur.J.Pharmacol.*; 151; **1988**; 155
- [19] M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, R. Feifel, E. Mutschler, R. Tacke, C. Strohmann, K. Rafeiner, J.F. Rodrigues de Miranda, G. Lambrecht; *Br.J.Pharmacol.*; 112; **1994**; 505
- [20] G. Lambrecht, R. Feifel, B. Forth, C. Strohmann, R. Tacke, E. Mutschler; *Eur.J.Pharmacol.*; 152; **1988**; 193
- [21] N.M. Rettenmayr, J.F. Rodrigues de Miranda, N.V. Rijntjes, F.G. Russel, C.A. van Ginneken, C. Strohmann, R. Tacke, G. Lambrecht, E. Mutschler; *Naunyn Schmiedebergs Arch.Pharmacol.*; 342; **1990**; 146
- [22] R.J. Fessenden, J.S. Fessenden; *Adv.Organomet.Chem.*; 18; **1980**; 275

- [23] K. Rühlmann, A. Reiche, M. Becker; *Chem.Ber.*; 98; **1965**; 1814
- [24] F.T. Chiu, Y.H. Chang, G. Oezkan, G. Zon, K.C. Fichter, L.R. Phillips; *J.Pharm.Sci.*; 71; **1982**; 542
- [25] J. Satge, A. Cazes, M. Bouchaut, M. Fatome, H. Sentenac-Roumanou, C. Lion; *Eur.J.Med.Chem.Chim.Ther.*; 17; **1982**; 433
- [26] M. Gerlach, P. Jutzi, P. Jutzi, J.-P. Stasch, H. Przuntek; *Z.Naturforsch.B*; 38; **1983**; 237
- [27] A. Kumar, S. Gurtu, J.N. Sinham K.P. Bhargava, K. Shanker; *Indian J.Chem.Sect.B*; 22; **1983**; 1072
- [28] A. Grünvogel-Hurst; Dissertation; Universität Ulm **2001**
- [29] V.I. Glizerman, V.S. Nikitin, A.N. Egorochkin, V.D. Sheludyakov, V.V. Shcherbinin, N.A. Viktorov, V.F. Mironov; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 45; **1975**; 1875
- [30] K. Ulrich; *Nachr.Chem.Tech.Lab.*; 43; **1995**; 435
- [31] C. Einhorn, J. Einhorn, J.L. Luche; *Synthesis*; **1989**; 787
- [32] M. Dakkouri, H. Kehrer, P. Buhmann; *Chem.Ber.*; 112; **1979**; 3523
- [33] M. Dakkouri, H. Kehrer; *Chem.Ber.*; 116; **1983**; 2041
- [34] B.A. Bolotov, N.P. Kharutonov, E.A. Batyaev, E.G. Romyantseva; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 37; **1967**; 1602
- [35] N. Wiberg, W. Uhlenbrock; *Chem.Ber.*; 104; **1971**; 2643
- [36] H.-J. Götze, B. Bartylla, M. Ismeier; *Spectrochim.Acta A*; 49; (4); **1993**; 497
- [37] E.A.V. Ebsworth, H.J. Emelús; *J.Chem.Soc.*; **1958**; 2150
- [38] B. Beagley, A.R. Conrad; *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*; **1970**; 2740
- [39] D.F. Fritz, A. Sahil, H.-P. Keller, E. Kováts; *Anal.Chem.*; 51; **1979**; 7
- [40] J.R. Bowser, R.H. Neilson, R.L. Wells ; *Inorg.Chem.*; 17; **1978**; 1882
- [41] T. Müller, Y. Apeloig, I. Hemme, U. Klingebiel, M. Noltemeyer; *J.Organomet.Chem.*; 494; **1995**; 133
- [42] H. Landolt, R. Börnstein; „Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik“; Band II 1; Springer Verlag; Berlin; **1961-1974**; 92
- [43] H. Landolt, R. Börnstein; „Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik“; Band IV 4a; Springer Verlag; Berlin; **1961-1974**; 548
- [44] <http://www.chemfinder.com>
- [45] Chemikalien Reagenzien; Merck Katalog; **1999**; 225
- [46] L.W. Breed, R.L. Elliott; *Inorg.Chem.*; 3; **1964**; 1622
- [47] K.A. Andrianov, Zh.S. Syrtsova, V.M. Kopylov, T.L. Dozortseva; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 42; **1972**; 1339

- [48] W.J. Hehre, L. Random, P.R. Schleyer, J.Pople; „Ab Initio Molecular Orbital Theory“; Wiley; New York; **1986**
- [49] H.F. Schaefer; „Modern Theoretical Chemistry“; Vols. 3 und 4; Plenum Press; New York; **1977**
- [50] G.A. Segal; „Modern Theoretical Chemistry“; Vols. 7 und 8; Plenum Press; New York; **1977**
- [51] K.P. Lawley; *Adv.Chem.Phys.*;67; **1987**, 127
- [52] T. Clark; „A Handbook of Computational Chemistry. A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations“; J. Wiley & Sons; New York; **1985**
- [53] H.-G. Mack; Habilitationsschrift; Universität Tübingen; **1994**
- [54] A. Hermann; Dissertation; Universität Tübingen; **2000**
- [55] H. Primas, U. Müller-Herold; „Elementare Quantenchemie“ B.G. Teubner; Stuttgart; **1984**
- [56] W. Kutzelnigg; „Einführung in die Theoretische Chemie“; Band 1; VCH; Weinheim; **1992**
- [57] H.-H. Schmidtke; „Quantenchemie“; VCH; Weinheim; **1994**
- [58] F. Jensen; „Introduction to Computational Chemistry“; J. Wiley & Sons; New York; **1998**
- [59] C.C.J. Roothan; *Rev.Mod.Phys.*; 23; **1951**; 69
- [60] G.G. Hall; *Proc.Royal Soc.A*; 205; **1951**; 541
- [61] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople; *J.Chem.Phys.*; 51; **1969**; 2657
- [62] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople; *J.Chem.Phys.*; 56; **1972**; 2257
- [63] P.C. Harihan, J.A. Pople; *Theor.Chim.Acta*; 28; **1973**; 213
- [64] M.S. Gordon; *Chem.Phys.Lett.*; 76; **1980**; 163
- [65] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople; *J.Chem.Phys.*; 72; **1980**; 650
- [66] J.B. Collins, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley, J.A. Pople; *J.Chem.Phys.*; 64; **1976**; 5412
- [67] W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople, J.S. Binkley; *J.Amer.Chem.Soc.*;104; **1982**; 5039
- [68] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople; *J.Chem.Phys.*; 77; **1982**; 3654
- [69] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer; *J.Comp.Chem.*; 4; **1983**; 294
- [70] C. Møller, M.S. Plesset; *Phys.Rev.A*; 14; **1969**; 35
- [71] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys.Rev.A*; 136; **1964**; 864
- [72] W. Kohn, L.J. Sham; *Phys.Rev.A*; 140; **1965**; 1133

- [73] T. Ziegler; *Chem.Rev.*; 91; **1991**; 651
- [74] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson D.J. Singh, C. Fiolhais; *Phys.Rev.B*; 46; **1992**; 6671
- [75] J. Andzelm, E. Wimmer; *J.Chem.Phys.*; 96; **1992**; 1280
- [76] J.C. Slater; „Quantum Theory of Molecules and Solids“; Band 4; McGraw-Hill; New York; **1974**
- [77] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair; *Can.J.Phys.*; 58; **1980**; 1200
- [78] A.D. Becke; *Phys.Rev.A*; 38; **1988**; 3098
- [79] A.D. Becke; *J.Chem.Phys.*; 96; **1992**; 2155
- [80] J.P. Perdew; *Phys.Rev.B*; 33; **1986**; 8822
- [81] J.P. Perdew, Y. Wang; *Phys.Rev.B*; 45; **1992**; 13244
- [82] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang; *Phys.Rev.B*; 54; **1996**; 16533
- [83] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; *Phys.Rev.B*; 37; **1988**; 785
- [84] A.D. Becke; *J.Chem.Phys.*; 98; **1993**; 5648
- [85] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch; *Chem.Phys.Lett.*; 197; **1992**; 499
- [86] W. Saenger; „Principles of Nucleic Acid Structure“; Springer Verlag; Stuttgart; **1988**; 13
- [87] L. Schäfer; *Appl.Spectrosc.*; 30; **1976**; 123
- [88] L.V. Vilkov, V.S. Mastyukov, N.I. Sadova; Mir Publish. Moscow; **1978**; 1. Auflage
- [89] I. Hargittai; *Z.Chem.*; 20; **1980**; 248
- [90] L.S. Bartell in: A. Weissberger, B.W. Rossiter (Eds); „Physical Methods of Chemistry“; Vol. I/IIID; New York; **1972**; 125
- [91] I. Hargittai in: I.Hargittai, M. Hargittai (Eds); „Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction“; Part A/1; VCH Publishers; New York; **1988**; „A Survey: The Gas-Phase Electron Diffraction Technique of Molecular Structure Determination“
- [92] H.M. Seip in: „Molecular Structure by Diffraction Methods“; The Chemical Society; London; 1; Kapitel 1; **1973**; 7
- [93] G. Robiette in: „Molecular Structure by Diffraction Methods“; The Chemical Society; London; 1; Kapitel 4; **1973**; 160
- [94] I. Hargittai; *Z.Chem.*; 20; **1980**; 406
- [95] K. Kuchitsu, T. Fukuyama; Y. Morino; *J.Mol.Struct.*; 1; **1967**; 463
- [96] K. Kuchitsu; *J.Chem.Phys.*; 44; **1966**; 906
- [97] T. Mayer-Kuckuk; „Kernphysik“; Teubner Verlag; Stuttgart; **1979**
- [98] R. Glauber, V. Schomaker; *Phys.Rev.*; 89; **1953**; 667
- [99] J. Haase; *Z.Naturforsch.*; 23a; **1968**; 1000

- [100] J. Haase; *Z.Naturforsch.*; 25a; **1970**; 936
- [101] M. Born; *Z.Physik*; 38; **1926**; 803
- [102] N.F. Mott, H.S.W. Massey; „The Theory of Atomic Collision“; 3rd Ed.; Oxford University Press; New York; **1965**
- [103] A. Messiah; in „Grundlagen der Quantenmechanik“; Verlag Harri Deutsch; Thun; Frankfurt; **1977**
- [104] L.Bewilogua; *Phys.Zs.*; 32; **1931**; 740
- [105] L.S. Bartell; *J.Chem.Phys.*; 23; **1955**; 1219
- [106] K. Kuchitsu, L.S. Bartell; *J.Chem.Phys.*; 35; **1961**; 1945
- [107] P.P. Debye; *J.Chem.Phys.*; 9; **1941**; 55
- [108] R. Haist; Dissertation; Universität Tübingen; **1997**
- [109] W.C. Hamilton; „Statistics in Physical Science“; The Roland Press Co.; NY; **1964**
- [110] A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Munthe-Kaas; *Acta Chem.Scand.*; 10; **1956**; 261
- [111] A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Munthe-Kaas; *Acta Chem.Scand.*; 13; **1956**; 1699
- [112] A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Munthe-Kaas; *Acta Chem.Scand.*; 15; **1956**; 1557
- [113] G. Robiette in: „Molecular Structure by Diffraction Methods“; The Chemical Society; London; 4; Kapitel 3; **1976**; 45
- [114] W. Zeil, J. Haase, L. Wegmann; *Z.Instr.*; 74; **1966**; 84
- [115] H. Oberhammer in: „Molecular Structure by Diffraction Methods“; The Chemical Society; London; 4; Kapitel 2; **1976**; 24
- [116] W.J. Moore, D.O. Hummel; „Physikalische Chemie“; Walter der Gruyter; 3. Auflage; Berlin; **1983**; 848
- [117] L. Karle, J. Karle; *J.Chem.Phys.*; 17; **1949**; 1052
- [118] V. Typke, M. Dakkouri, M. Schiele; *Z.Naturforsch.*; 35a; **1980**; 1402
- [119] A. Grünvogel-Hurst; Diplomarbeit; Universität Ulm; **1991**
- [120] A. Grünvogel-Hurst; Beschreibung des Mikrodensitometers; Universität Ulm
- [121] D.W. Marquardt; *J.Soc.Ind.Appl.Math.*; 11; **1963**; 431
- [122] K. Brutscher; *Nachr.Chem.Tech.Lab.*; 42; No. 7/8; **1994**
- [123] M. Dakkouri, V. Typke; *J.Mol.Struct.*; 158; **1987**; 323
- [124] V. Typke, I. Botskor, K.H. Wiedenmann; *J.Mol.Spectrosc.*; 120; **1986**; 435
- [125] W. Hamilton; *Acta Cryst.*; 18; **1965**; 502
- [126] S. Yamamoto, M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu; *J.Phys.Chem.*; 89; **1985**; 3298
- [127] T.M. Kuznetsova, N.N. Veniaminov, N.V. Alekseev; *J.Struct.Chem.(Engl.Transl.)*; 20; **1979**; 454
- [128] M. Dakkouri, V. Typke; *J.Mol.Struct.*; 320; **1994**; 13

- [129] W.R. Roper, C.J. Wilkins; *Trans.Farad.Soc.*; 58; **1962**; 1686
- [130] A.J. Blake; D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, D.E. Smith, A.J. Welch; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1986**; 91
- [131] G. Gundersen, D.W.H. Rankin; *Acta Chem.Scand. A*; 38; **1984**; 579
- [132] D.G. Anderson, A.J. Blake, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, A.J. Welch; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1987**; 3035
- [133] W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, J.M. Freeman; *J.Mol.Struct.*; 8; **1971**; 423
- [134] T. Fjeldberg; *J.Mol.Struct.*; 112; **1984**; 159
- [135] D.W.H. Rankin, H.E. Robertson; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1987**; 785
- [136] G. Gundersen, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1985**; 191
- [137] D.G. Anderson, D.W.H. Rankin; *J.Mol.Struct.*; 195; **1989**; 261
- [138] D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, B.J. Aylett, I.A. Ellis, J.J. Monaghan; *J.Chem.Soc.A*; **1969**; 1224
- [139] H. Fleischer, P.T. Brain, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, M. Bühl, W. Thiel; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1998**; 593
- [140] H. Fleischer, D. Hnyk, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, M. Bühl, W. Thiel; *Chem.Ber.*; 128; **1995**; 807
- [141] D.G. Anderson, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, G. Gundersen, R. Seip; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1990**; 161
- [142] E.A.V. Ebsworth, E.K. Murray, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1981**; 1501
- [143] N.W. Mitzel, H. Oberhammer; *Inorg.Chem.*; 37; **1998**; 3593
- [144] Y. Mo, S.D. Peyerimhoff; *J.Chem.Phys.*; 109; **1998**; 1687
- [145] Y. Mo, Y. Zhang, J. Gao; *J.Amer.Chem.Soc.*; 121; **1999**; 5737
- [146] S. Kondo, E. Hirota, Y. Morino; *J.Mol.Spectrosc.*; 28; **1968**; 471
- [147] S.H. Schei; *J.Mol.Struct.*; 128 ; **1985**; 151
- [148] J.H.M. ter Brake; *J.Mol.Struct.*; 118; **1984**; 73
- [149] I. Tokue, T. Fukuyama, K. Kuchitsu; *J.Mol.Struct.*, 17; **1973**; 207
- [150] S. H. Schei, Q. Shen; *J.Mol.Struct.*; 128; **1985**; 161
- [151] S.H. Schei, Q. Shen; *J.Mol.Struct.*; 81; **1982**; 269
- [152] K. Hagen, Q. Shen, R. Stølevik; *J.Phys.Chem.*; 95; **1991**; 8632
- [153] D.T. Durig, T.S. Little, T.G. Costner, J.R. Durig; *J.Mol.Struct.*; 266; **1992**; 277
- [154] Y. Hamad, M. Tsuboi, K. Yamanouchi, T. Matsuzawa, K. Kuchitsu; *J.Mol.Struct.*; 224; **1990**; 345

- [155] K.-M. Marstokk, H. Møllendal; *Acta Chem.Scand.A*; 40; **1986**; 615
- [156] P. Klæboe, K. Kosa, C.J. Nielsen, H. Priebe; *J.Mol.Struct.*; 176; **1988**; 107
- [157] B. Beagley, A. Foord, R. Moutran, B. Rozsondai; *J.Mol.Struct.*; 42; **1977**; 117
- [158] T.M. Kuznetsova, N.V. Alekseev, N.N. Veniaminov; *J.Struct.Chem.(Engl.Transl.)*; 20; **1979**; 281
- [159] H. Günzler, H. Böck; „IR-Spektroskopie – Eine Einführung“; VCH Taschentext; Weinheim; **1990**
- [160] C. Glidewell, D.W.H. Rankin; *J.Chem.Soc.A*; **1970**; 279
- [161] J.E. Drake, N.P.C. Westwood; *J.Chem.Soc.A*; **1971**; 3617
- [162] E. Bacqué, J.-P. Pillot, M. Birot, J. Dunoguès; *J.Organomet.Chem.*; 481; **1994**; 167
- [163] H. Schmidbaur, H. Schuh; *Z.Naturforsch.B*; 45; **1990**; 1679
- [164] H. Kriegsmann, G. Engelhardt; *Z.Anorg.Allg.Chem.*; 310; **1961**; 320
- [165] H. Fleischer, D.C. McKean; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; 4; **1998**; 585
- [166] T.K. Gounev, J.W. Westen, S. Shen, M. Dakkouri, A. Grünvogel-Hurst, J.R. Durig; *J.Phys.Chem.A*; 101; **1997**; 8614
- [167] M. Dakkouri, H. Kehrler, P. Buhmann; *Chem.Ber.*; 112; **1979**; 3523
- [168] H. Friebolin; „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“; VCH; Weinheim; **1988**
- [169] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“; Georg Thieme Verlag; Stuttgart; 5. Auflage; **1995**
- [170] M. Grignon-Dubois, A. Marchand, J. Dunoguès; *J.Organomet.Chem.*; 272; **1984**; 19
- [171] V.I. Zhun', O.L. Ustinova, V.D. Sheludyakov, G.N. Turkel'taub, T.F. Slyusarenko, S.N. Tandura, S.I. Androsenko; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 60; **1990**; 986
- [172] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*; **1998**; 847
- [173] K.A. Andrianov, A.I. Chernyshev, D.Ya. Zhinkin, V.V. Yastrebov, V.M. Kopylov, M.I. Shkol'nik, Zh.S. Syrsova; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 47; **1977**; 1881
- [174] K.A. Andrianov V.M. Kopylov, K.I. Petrov, Zh.S. Syrsova, M.A. Ratomskaya, A.Ya. Nuikin; *J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.)*; 43; **1973**; 1050
- [175] B.N. Ghose; *J.Organomet.Chem.*; 164; **1979**; 11
- [176] E.W. Colvin, D. McGarry, M.J. Nugent; *Tetrahedron*; 44; **1988**; 4157
- [177] J.-M. Denis, P. Guenot, M. Letulle, B. Pellerin, J.-L. Ripoll; *Chem.Ber.*; 125; **1992**; 1397
- [178] M. Letulle, A. Systemans, J.-L. Ripoll, P. Guenot; *J.Organomet.Chem.*; 484; **1994**; 89
- [179] J.R. Durig, J.F. Sullivan, C.M. Whang; *Spectrochim.Acta Part A*; 41; **1985**; 129

- [180] J.-M. Surzur, P. Tordo, L. Stella; *Bull.Soc.Chim.Fr.*; **1970**; 111
- [181] J. Goubeau, J. Jiménez-Barberá; *Z.Anorg.Allg.Chem.*; 303; **1960**; 217
- [182] H. Bürger, U. Goetze; *Monatsh.Chem.*; 99; **1968**; 155
- [183] H. Bürger, U. Goetze, W. Sawodny; *Spectrochim.Acta Part A*; 26; **1970**; 671
- [184] H. Biedermann, H. Bürger, K. Hassler, F. Höfler; *Monatsh.Chem.*; 111; **1980**; 703
- [185] K. Ohno, K. Taga, H. Murata; *Bull.Chem.Soc.Japan*; 50; **1977**; 2870
- [186] J. Slutsky, H. Kwart; *J.Amer.Chem.Soc.*; 95; **1973**; 8678
- [187] G. Davidson, P.G. Harrison, E.M. Riley; *Spectrochim.Acta A*; 29; **1973**; 1265
- [188] SPARTAN 5.0; User's Guide; T.S. Hehre, W.W. Huang, W.J. Hehre; Wavefunction Inc., Irvine CA, **1996**
- [189] 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. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, 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., Pittsburg PA, **1995**
- [190] GAUSSIAN 98 (Revision A.7); M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratman, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millan, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pommeli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E.S. Regplogle, J.A. Pople; Gaussian Inc., Pittsburg PA, **1998**

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Ballschmiter, M. Dakkouri, H. Fiedler, P. Fromherz, K. Giel, E. Haslinger, H.-G. Kilian, M. Kleinert, D.M. Kolb, O. Körner, W.A. Kreiner, J. Mennicke, H. Oberhammer, R. Opferkuch, A. Peyerimhoff, U. Reuter, W. Sawodny, W. Scherer, C. Stadelhofer, H. Wolff, H.-J. Zwiesler.

Lebenslauf

Name: Sven Josef Müller
Anschrift: Poststraße 2
87784 Westerheim

Geburtsdatum: 26.04.1972
Geburtsort: 87527 Sonthofen

Mutter: Brigitte Frank, geb. Frank
Vater: Josef Helmut Müller Elternteile seit 08.12.1994 geschieden
Bruder: Björn Josef Müller, sieben Jahre jünger

Bildungsgang:

1978 - 1980 Volksschule Immenstadt im Allgäu (Grundschule)
1980 - 1982 Volksschule Sonthofen - Ost (Grundschule)
1982 - Feb. 1985 Albert-Schweizer-Gymnasium Sonthofen
Feb. 1985 - 1991 Bernhard-Strigel-Gymnasium Memmingen
Juli 1991 Abitur im Bernhard-Strigel-Gymnasium Memmingen
1991 - 1998 ab WS 91/92 in der Universität Ulm eingeschrieben;
Fachrichtung Mathematik/Chemie Lehramt

September 1994 für Pädagogik ein freiwilliges Blockpraktikum
(gemäß § 38 Abs. 3 LPO I) von 18 Tagen am
Bernhard-Strigel-Gymnasium Memmingen abgeleistet

April 1996 -
September 1996 Staatsexamensarbeit an der Universität Ulm unter der Anleitung von
Prof. Dr. M. Dakkouri über das Thema „Bestimmung der
Molekülstruktur von Para-Tolyltrifluorsilan mit der Methode der
Elektronenbeugung in der Gasphase“

30.11.1998 Abschlusszeugnis 1. Staatsexamen für Lehramt an Gymnasien
Fachrichtung Mathematik/Chemie

Oktober 1998 -
September 2000 Dissertation an der Abteilung für Elektrochemie der Universität Ulm
unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Dakkouri über das Thema
„Bestimmung der Molekülstruktur von Dicyclopropylsilylamin,
Allyl-trimethylsilyl-amin und Methyl-allyldimethylsilyl-amin mit der
Methode der Elektronenbeugung in der Gasphase und quanten-
chemische Rechnungen“

Oktober 2000 -
März 2002 Fortsetzung der Dissertation am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von
Prof. Dr. H. Oberhammer

Oktober 2000 -
Oktober 2001 Betreuung verschiedener Praktika als wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie (IPTC)

seit Oktober 2001 Wissenschaftlicher Angestellter am IPTC, DFG-Projekt