

1-Oxadisulfan in der Gasphase – Entwicklung von Synthesen und Nachweismethoden

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Markus Behnke

aus Köln

Köln 2001

Berichterstatter:

Prof. Dr. J. Hahn

Prof. Dr. U. Deiters

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

22.05.2001

Berichte aus der Chemie

Markus Behnke

**1-Oxadisulfan in der Gasphase - Entwicklung von
Synthesen und Nachweismethoden**

D 38 (Diss. Universität zu Köln)

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Behnke, Markus:

1-Oxadisulfan in der Gasphase - Entwicklung von Synthesen
und Nachweismethoden/Markus Behnke.

Aachen : Shaker, 2001

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-8265-9294-8

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-9294-8

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1998 bis Januar 2001 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Hahn an der Universität zu Köln im Institut für Anorganische Chemie am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. D. Naumann und im I. Physikalischen Institut am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. G. Winnewisser durchgeführt.

Der DFG, Herrn Prof. Dr. G. Winnewisser und Herrn Prof. Dr. D. Naumann danke ich für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

Im Besonderen möchte ich meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. J. Hahn danken. Er hat mich bei der Bearbeitung meines Themas ausgezeichnet betreut, wobei er mir bei der Verwirklichung meiner Vorstellungen große Freiräume ließ. Darüber hinaus habe ich ihn als einen stets interessierten Diskussionspartner kennen gelernt, der meine Begeisterung für die kleinen Moleküle geweckt hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 EINFÜHRUNG	1
1.2 STAND DER FORSCHUNG	6
1.3 PROBLEMSTELLUNG	8
2 Allgemeiner Teil	11
2.1 SYNTHESEMETHODEN FÜR DIE LABORSPEKTROSKOPIE	11
2.2 SYNTHESEPLANUNG	13
2.2.1 <i>Vakuumpyrolyse</i>	13
2.2.2 <i>Plasmachemie</i>	20
2.3 AUSWAHL DER ANALYTISCHEN METHODEN	23
2.3.1 <i>Massenspektrometrie</i>	24
2.3.2 <i>Gasphasen IR-Spektroskopie</i>	25
2.3.3 <i>Rotationspektroskopie</i>	26
2.3.4 <i>Quantenchemische Berechnungen</i>	27
2.3.5 <i>NMR-Spektroskopie</i>	27
3 Apparative Entwicklungen	29
3.1 GASPHASENSYNTHESEMETHODEN	29
3.1.1 <i>Vakuumtechnische Aspekte</i>	29
3.1.2 <i>Vakuumpyrolysesysteme</i>	34
3.1.3 <i>Eigenschaften der Radiofrequenzentladung</i>	36
3.1.4 <i>HF-Abschirmung einer Radiofrequenzentladungsapparatur</i>	39
3.2 DETEKTIONSMETHODEN	42
3.2.1 <i>Das Quadrupolmassenspektrometer mit geschlossener Ionenquelle</i>	42
3.2.2 <i>Gasphasen FT-IR-Spektroskopie</i>	51

3.2.3 Rotationsspektroskopie	57
4 Quantenchemische Rechnungen	63
4.1 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM HSOH	64
4.2 BERECHNUNGEN ZUR VINYLSULFENSÄURE	71
4.3 BERECHNUNGEN ZUM ETHANTHIAL-S-OXID	78
4.4 BERECHNUNGEN ZUR <i>TERT</i> -BUTYLSULFENSÄURE	83
5 Experimentelle Ergebnisse	87
5.1 PYROLYSEEXPERIMENTE	87
5.1.1 <i>Vakuumpyrolyse des Divinylsulfoxids im Quarzrohr</i>	87
5.1.2 <i>Vakuumpyrolyse des Divinylsulfoxids an der Glühwendel</i>	103
5.1.3 <i>Vakuumpyrolyse des Di-tert-butylsulfoxids im Quarzrohr</i>	108
5.1.4 <i>Vakuumpyrolyse des Di-tert-butylsulfoxids an der Glühwendel</i>	124
5.2 RADIOFREQUENZENTLADUNGSEXPERIMENTE	131
5.2.1 <i>Radiofrequenzentladung von Wasserdampf</i>	131
5.2.2 <i>Radiofrequenzentladung von Schwefelwasserstoff</i>	144
5.2.3 <i>Radiofrequenzentladung eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Wasserdampf</i>	154
6 Zusammenfassung und Ausblick	161
7 Experimenteller Teil	167
7.1 PRÄPARATIVE ARBEITSTECHNIKEN	167
7.2 SYNTHSEVORSCHRIFTEN	168
7.3 MESSGERÄTE UND SOFTWARE	173
8 Literatur	177

α	<u>α</u> -Spaltung (Massenspektrometrie)
amu	<u>a</u> tomar <u>m</u> ass <u>u</u> nit
AP	<u>A</u> uftrittspotential
BWO	<u>B</u> ackward <u>w</u> ave <u>o</u> scillator
CC	<u>c</u> oupled <u>c</u> luster
CI	<u>C</u> hemische <u>I</u> onisation (Massenspektrometrie)
D	<u>D</u> urchlässigkeit
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie
DTGS	<u>D</u> euterated <u>T</u> ri- <u>G</u> lycine <u>S</u> ulphate
EI	<u>E</u> lektronenstoß <u>i</u> onisation (Massenspektrometrie)
FIR	<u>f</u> ernes <u>I</u> nfrarot
FVP	<u>F</u> lash <u>V</u> acuum <u>P</u> yrolyses
HF	<u>H</u> och <u>f</u> requenz
i	<u>i</u> nduktive Spaltung (Massenspektrometrie)
MP	<u>M</u> øller- <u>P</u> lesset
MIR	<u>m</u> ittleres <u>I</u> nfrarot
MS	<u>M</u> assenspektrometrie
MW	<u>M</u> ikrowellen
MCT	<u>M</u> ercury <u>C</u> admium <u>T</u> elluride
NIR	<u>n</u> ahes <u>I</u> nfrarot
NR-MS	<u>N</u> eutralisierungs- <u>R</u> eionisierungs- <u>M</u> assenspektrometrie
PES	<u>P</u> otential <u>E</u> nergy <u>S</u> urface
PTFE	<u>P</u> olytetrafluorethylen
PLL	<u>P</u> hase <u>L</u> ock <u>L</u> oop
r	Umlagerung (Massenspektrometrie)
rH	Wasserstoffumlagerung (Massenspektrometrie)
RF	<u>R</u> adio <u>f</u> requenz
SFB	<u>S</u> onder <u>f</u> orschungs <u>b</u> ereich
SOFIA	<u>S</u> tratosphären <u>O</u> bservatorium <u>f</u> ür <u>I</u> nfrarot <u>A</u> stronomie
VIS	<u>v</u> isible