

Der Molekülstruktur auf der Spur

Strukturaufklärung organischer Moleküle durch Rotationspektroskopie

Joshua Sky Hoke, Jakob van Spronsen, Finn Louis Köster, Finn Knüppe, Alexander Kanzow, Dr. Beppo Hartwig, Jun.-Prof. Daniel A. Obenchain

Ziele des Projektes

- Charakterisierung des chemischen Gleichgewichts in (1)
- akkurate Strukturaufklärung der Moleküle

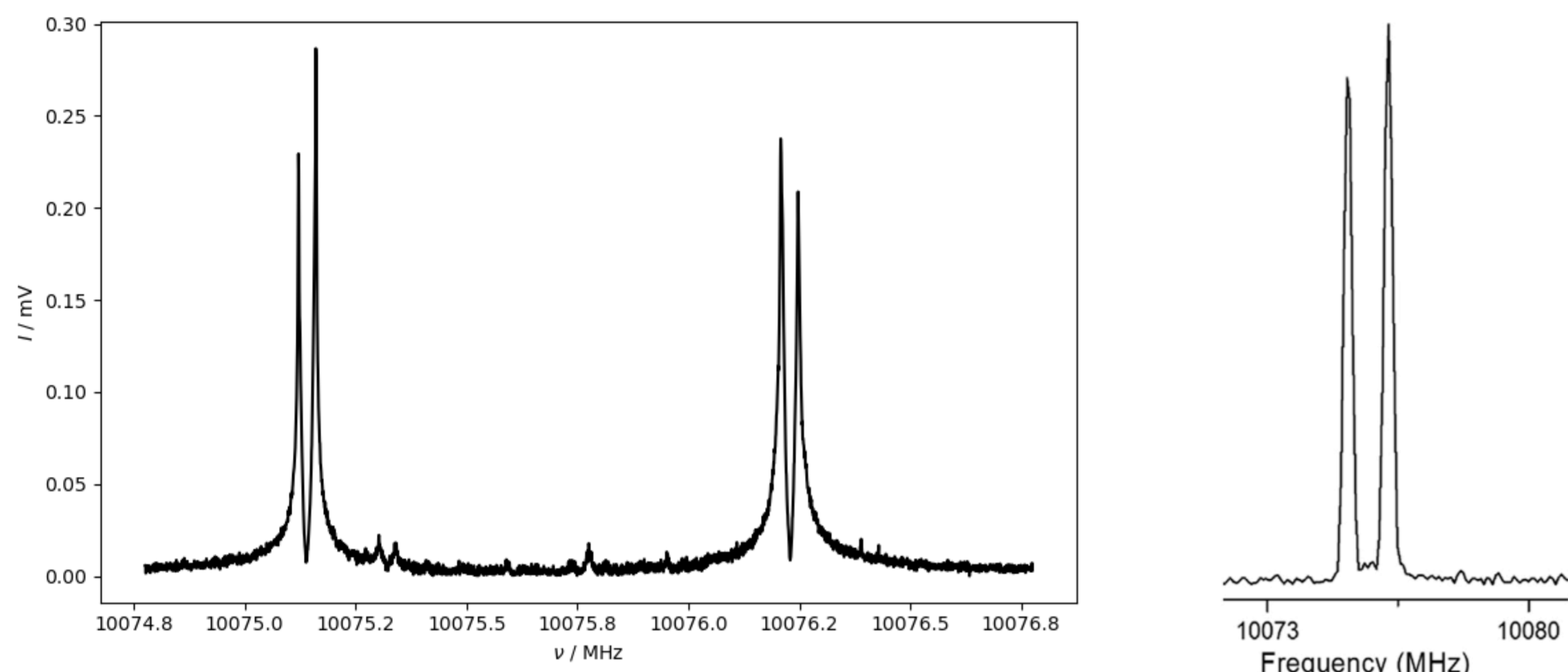
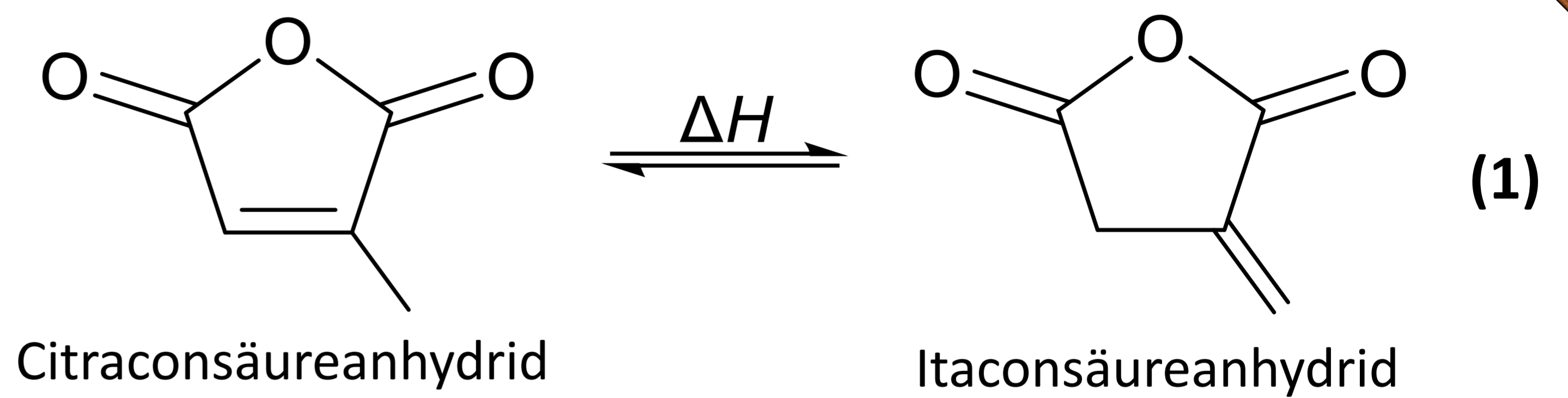


Abb. 1: Vergleich der von uns (l.) und in R. G. Bird, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **2018**, 347, 37 [1] (r.) gemessenen Frequenzen einer Rotation.

In der Primärliteratur wurden die Signale Itaconsäureanhydrid zugeordnet, was wir durch unsere Messungen widerlegen konnten: Die Frequenzen gehören eigentlich zu Citraconsäureanhydrid.

Grund für die falsche Zuordnung war, dass Paper-Spektrum mit Itaconsäureanhydrid gemessen wurde, sich wohl aber Teile der Chemikalie in Citraconsäureanhydrid umgewandelt haben. Diese Option wurde im ganzen Paper nicht in Betracht gezogen.

Dies hat uns den Anlass für das Projekt gegeben, gegebenes Gleichgewicht genauer mit Rotationspektroskopie zu untersuchen und mit thermochemischen Größen zu quantifizieren.

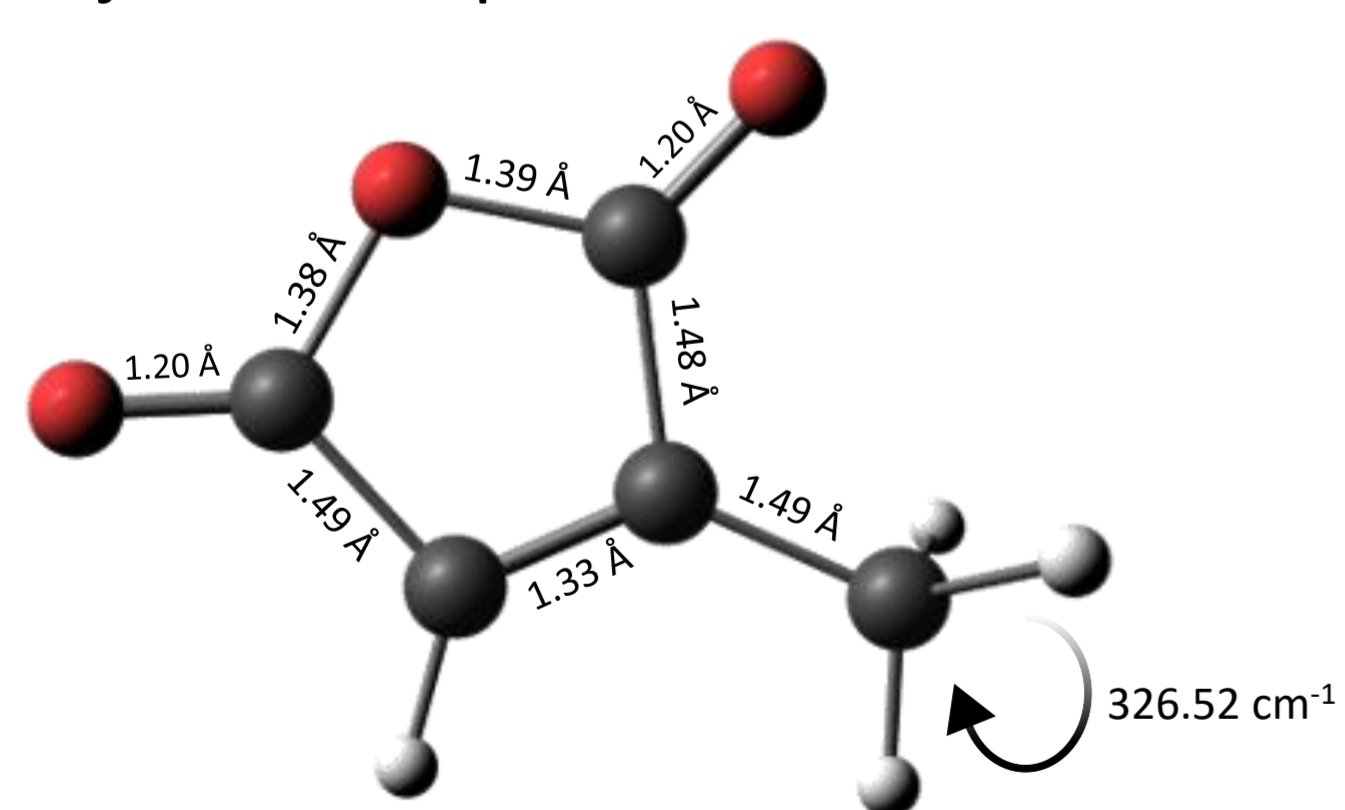
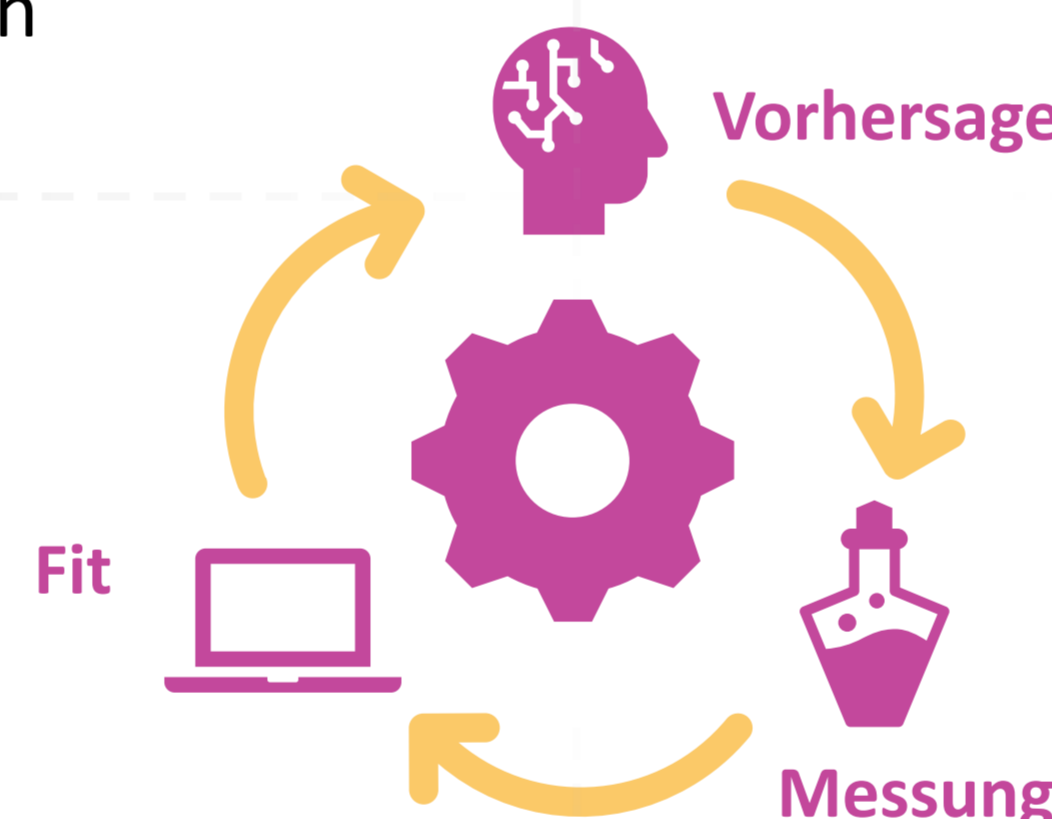


Rotationspektroskopie

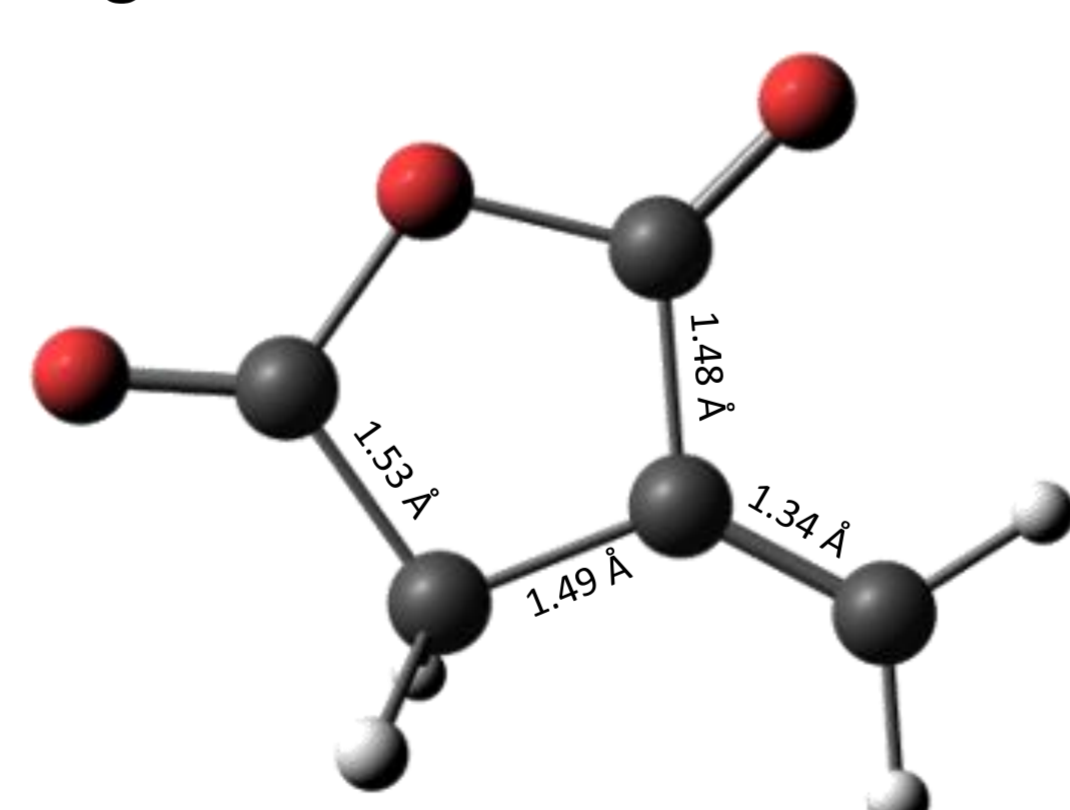
- Anregung der quantisierten Rotationsniveaus mit Mikrowellen
- Frequenz von 1-100 GHz bzw. Wellenlänge von 0.1 mm - 1 cm
- Messung in der Gasphase bei kleinen Drücken, da zwischenmolekulare Wechselwirkungen die Messung verfälschen
- Rotation eines Dipolmoleküls erzeugt elektrisches Feld, Spannung wird gemessen
- Rotationen werden bei sehr kleinen Temperaturen (< -270 °C) gemessen, um andere Energiebeiträge vernachlässigen zu können
- Kombination von Messungen und quantenchemischen Vorhersagen
- digitale Vorhersagen werden konstant durch Messungen verfeinert (Fits)
- Computerprogramme (Pickett [2], XIAM [3]) optimieren Molekülparameter anhand gemessener Übergänge
 - Molekülparameter liefern Informationen über räumlichen Bau des Moleküls

Strukturaufklärung

- Bestimmung von Bindungsabständen und -winkeln
- Messen von allen Molekül-Isotopen in *natural abundance*
- rel. Häufigkeiten sind ¹²C: 98.9 %, ¹³C: 1.1 % und ¹⁶O: 99.8 %, ¹⁸O: 0.2 % [4]
- da die Isotope selten sind, werden besonders starke Signale benötigt
- durch Änderung der Rotationskonstanten und Schwerpunkte lassen sich genaue Positionen von Atomen im normierten Koordinatensystem bestimmen (*Kraitchman equations*) [5]
- jedes isotopische Molekül muss hinreichend genau charakterisiert werden



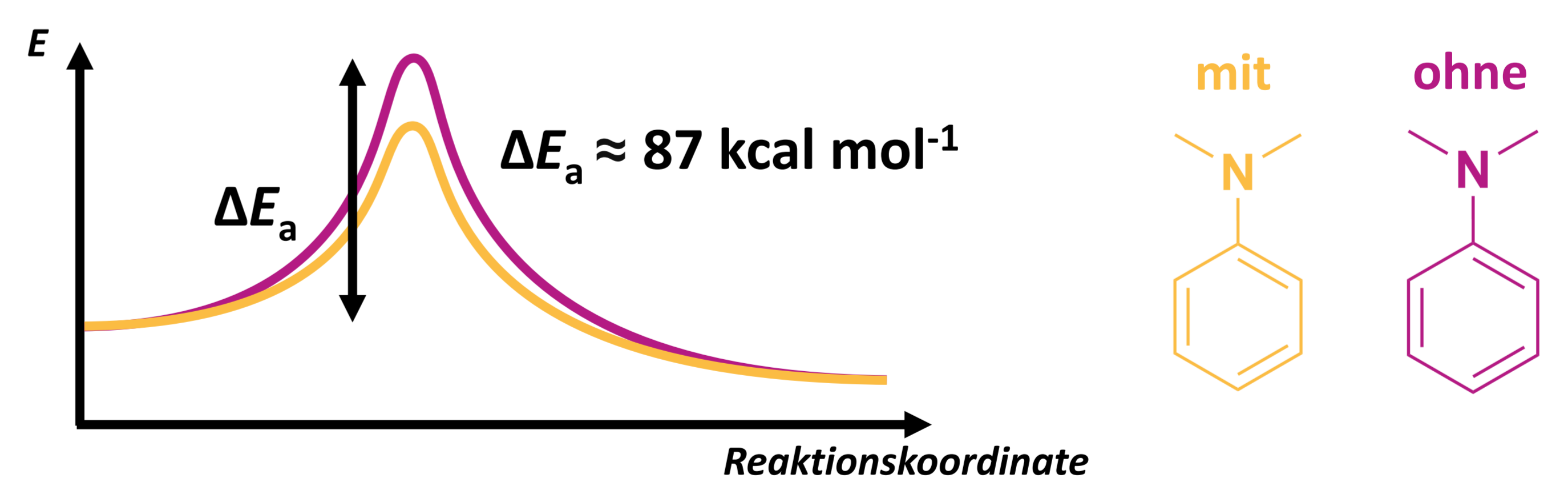
Citraconsäureanhydrid



Itaconsäureanhydrid

Chem. Gleichgewicht

- Umwandlung erfolgt über einen Wasserstoff-Transfer
- Untersuchen von molekülspezifischen Übergängen
- Messung bei verschiedenen Heiztemperaturen
- Vergleichen der Intensitäten liefert Rückschlüsse auf Lage des Gleichgewichts
- Verifizierung der Resultate mit *Raman*-Spektroskopie
- Problem: Transformation in der Gasphase energetisch ungünstig
- Ansatz: Aktivierungsbarriere mit Katalysator (*N,N*-Dimethylanilin) absenken [6]



Fazit

Die Strukturaufklärung von Citraconsäureanhydrid verlief sehr erfolgreich, da alle Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope gemessen werden konnten. Hier wurden alle Bindungen und Bindungswinkel außer die der C-H-Bindungen eindeutig charakterisiert. Die Strukturaufklärung von Itaconsäureanhydrid verlief ebenfalls erfolgreich. Allerdings konnten aufgrund des kleineren Dampfdrucks die Sauerstoff-Isotope noch nicht gemessen werden, da diese mehr Zeit benötigen würden. So sind hier bisher nur die C-C-Bindungen sowie die zugehörigen Bindungswinkel charakterisiert. Unser primäres Ziel, das Gleichgewicht thermochemisch zu charakterisieren, konnten wir leider noch nicht erreichen, da selbst mit Katalysator bei höheren Temperaturen keine anteilige Umwandlung beobachtet werden konnte. Um bessere Messungen zu erhalten, müsste der Aufbau des Rotationspektrometers verändert werden, sodass sich das Gleichgewicht einstellen kann. Alternative Ansätze wären andere Katalysatoren und noch höhere Temperaturen: Experimente, die in der Zukunft geplant sind.

Literatur

- [1] R. G. Bird, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **2018**, 347, 37
 [2] S. E. Novick, *J. Mol. Spectrosc.*, **2016**, 329, 1-7
 [3] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51a, 923-932
 [4] T. B. Coplen et al., *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(10), 1995-1998
 [5] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.*, **1953**, 21, 22
 [6] M. C. Galanti, A. V. Galanti, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47(8), 1573