

Diplomarbeit in Anorganischer Chemie  
im Diplom-Studiengang Chemie  
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig Maximilians Universität München

# **Gasphasenaciditäten CN-, NO- und NO<sub>2</sub>- substituierter Methanderivate**

von  
Nadja Kramer  
aus  
Nürnberg

2006

### **Ehrenwörtliche Versicherung**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe und die Stellen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, mit Quellenangaben kenntlich gemacht habe.

Unterinn, 5.10.2006

.....  
(Unterschrift des Verfassers)

Diplomarbeit eingereicht am 12.06.2006

### **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2005 bis Juni 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

**Herrn PD Dr. Axel Schulz**

angefertigt.

## Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG .....	9
1.1	Pseudohalogene/Pseudohalogenide.....	9
1.2	Darstellung CN-, NO- und NO <sub>2</sub> -substituierter Methanide.....	13
1.3	Tautomerie bei CN-, NO- und NO <sub>2</sub> -substituierten Methanen/Methaniden .....	14
1.4	Säure-Base-Begriff und <i>p</i> K <sub>a</sub> -Wert-Berechnung.....	15
1.5	Details zu den durchgeführten Rechnungen.....	18
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	19
2.1	Energiepotentialflächen.....	19
2.1.1	Methan/Methanid .....	19
2.1.2	Cyanmethane/Cyanmethanide.....	20
2.1.3	Nitrosomethane/Nitrosomethanide.....	24
2.1.4	Nitromethane/Nitromethanide.....	31
2.1.5	Cyannitrosomethane/Cyannitrosomethanide .....	36
2.1.6	Cyannitromethane/Cyannitromethanide.....	43
2.1.7	Nitronitrosomethane/Nitronitrosomethanide .....	47
2.1.8	Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid.....	55
2.2	Struktur.....	58
2.2.1	Methan/Methanid .....	58
2.2.2	Cyanmethane/Cyanmethanide.....	58
2.2.3	Nitrosomethane/Nitrosomethanide.....	59
2.2.4	Nitromethane/Nitromethanide.....	60
2.2.5	Cyannitrosomethane/Cyannitrosomethanide .....	62
2.2.6	Cyannitromethane/Cyannitromethanide.....	63
2.2.7	Nitronitrosomethane/Nitronitrosomethanide .....	64
2.2.8	Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid.....	65
2.3	Resonanzstabilisierung.....	66
2.4	Säurestärken in der Gasphase.....	67
2.4.1	Cyanmethane/Cyanmethanide.....	67
2.4.2	Nitrosomethane/Nitrosomethanide.....	69
2.4.3	Nitromethane/Nitromethanide.....	71
2.4.4	Einfach substituierte Methane .....	73
2.4.5	Doppelt substituierte Methane .....	75
2.4.6	Dreifach substituierte Methane .....	77

3	ZUSAMMENFASSUNG.....	79
4	LITERATUR.....	81

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.2: Schema des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes .....	9
Abbildung 1.3: Darstellung von Dicyan-, Tricyan-, Nitrosodicyan- und Nitrodicyanmethaniden. ....	13
Abbildung 1.4: Darstellung von Dinitro- und Trinitromethaniden. ....	13
Abbildung 1.5: C-H-gebundene und <i>aci</i> -Tautomere der Methan- und Methanid-Derivate. ...	14
Abbildung 1.6: Thermodynamischer Zyklus zur Berechnung der $pK_a$ -Werte. ....	16
Abbildung 2.1: Isomere des Methanids. ....	19
Abbildung 2.2: Methan. ....	19
Abbildung 2.3: Isomere des Cyanmethanids. ....	20
Abbildung 2.4: Isomere des Cyanmethans. ....	21
Abbildung 2.5: Dicyanmethanid. ....	22
Abbildung 2.6: Isomere des Dicyanmethans. ....	22
Abbildung 2.7: Tricyanmethanid. ....	23
Abbildung 2.8: Isomere des Tricyanmethans. ....	23
Abbildung 2.9: Isomere des Nitrosomethanids. ....	24
Abbildung 2.10: Isomere des Nitrosomethans. ....	25
Abbildung 2.11: Isomere des Dinitrosomethanids. ....	26
Abbildung 2.12: Isomere des Dinitrosomethans. ....	26
Abbildung 2.13: Isomere des Trinitrosomethanids. ....	28
Abbildung 2.14: Isomere des Trinitrosomethans. ....	29
Abbildung 2.15: Nitromethanid. ....	31
Abbildung 2.16: Isomere des Nitromethans. ....	31
Abbildung 2.17: Dinitromethanid. ....	32
Abbildung 2.18: Isomere des Dinitromethans. ....	33
Abbildung 2.19: Isomere des Trinitromethanids. ....	34
Abbildung 2.20: Isomere des Trinitromethans. ....	35
Abbildung 2.21: Isomere des Cyannitrosomethanids. ....	36
Abbildung 2.22: Isomere des Cyannitrosomethans. ....	37
Abbildung 2.23: Dicyannitrosomethanid. ....	38
Abbildung 2.24: Isomere des Dicyannitrosomethans. ....	39
Abbildung 2.25: Isomere des Cyandinitrosomethanids. ....	40
Abbildung 2.26: Isomere des Cyandinitrosomethans. ....	41
Abbildung 2.27: Cyannitromethanid. ....	43

Abbildung 2.28: Isomere des Cyannitromethans. ....	44
Abbildung 2.29: Dicyannitromethanid. ....	45
Abbildung 2.30: Isomere des Dicyannitromethans. ....	45
Abbildung 2.31: Cyandinitromethanid. ....	46
Abbildung 2.32: Isomere des Cyandinitromethans. ....	47
Abbildung 2.33: Isomere des Nitronitrosomethanids. ....	48
Abbildung 2.34: Isomere des Nitronitrosomethans. ....	49
Abbildung 2.35: Isomere des Dinitrosnitromethanids. ....	51
Abbildung 2.36: Isomere des Dinitrosnitromethans. ....	52
Abbildung 2.37: Dinitronitrosomethanid. ....	54
Abbildung 2.38: Isomere des Dinitronitrosomethans. ....	54
Abbildung 2.39: Isomere des Cyannitronitrosomethanids. ....	55
Abbildung 2.40: Isomere des Cyannitronitrosomethans. ....	56
Abbildung 2.41: Methanid. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	58
Abbildung 2.42: Methan. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	58
Abbildung 2.43: Cyanmethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	59
Abbildung 2.44: Cyanmethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	59
Abbildung 2.45: Nitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	60
Abbildung 2.46: Nitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	60
Abbildung 2.47: Nitromethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	61
Abbildung 2.48: Nitromethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	61
Abbildung 2.49: Cyannitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	62
Abbildung 2.50: Cyannitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	62
Abbildung 2.51: Cyannitromethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	63
Abbildung 2.52: Cyannitromethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	63
Abbildung 2.53: Nitronitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	64
Abbildung 2.54: Nitronitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	64
Abbildung 2.55: Cyannitronitrosomethanid. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °. ....	65

Abbildung 2.56: Cyannitrosomethan. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und ° .....	65
Abbildung 2.57: Delokalisierung des freien <i>p</i> -Elektronenpaars am zentralen Kohlenstoff-Atom bei (a) einfach substituierten Methaniden, (b) doppelt substituierten Methaniden und (c) dreifach substituierten Methaniden.....	66
Abbildung 2.58: Gasphasenaciditäten der Cyanmethane.....	67
Abbildung 2.59: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Cyanmethane.....	68
Abbildung 2.60: Gasphasenaciditäten der Nitrosomethane.....	69
Abbildung 2.61: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Nitrosomethane.....	70
Abbildung 2.62: Gasphasenaciditäten der Nitromethane.....	71
Abbildung 2.63: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Nitromethane.....	72
Abbildung 2.64: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten Methane.....	73
Abbildung 2.65: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten <i>aci</i> -Methane.....	74
Abbildung 2.66: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter Methane.....	75
Abbildung 2.67: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter <i>aci</i> -Methane.....	76
Abbildung 2.68: Gasphasenaciditäten dreifach substituierter Methane.....	77
Abbildung 2.69: Gasphasenaciditäten dreifach substituierter <i>aci</i> -Methane.....	78

### Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Alle Permutationen der Methanide des Typs $[CR_1R_2R_3]^-$ mit $R_{1,2,3} = H, CN, NO, NO_2$ .....	12
Tabelle 2.1: Absolute Energiewerte Methan/Methanid.....	20
Tabelle 2.2: Absolute Energiewerte Cyanmethan/Cyanmethanid.....	21
Tabelle 2.3: Absolute Energiewerte Dicyanmethan/Dicyanmethanid.....	22
Tabelle 2.4: Absolute Energiewerte Tricyanmethan/Tricyanmethanid.....	24
Tabelle 2.5: Absolute Energiewerte Nitrosomethan/Nitrosomethanid.....	25
Tabelle 2.6: Absolute Energiewerte Dinitrosomethan/Dinitrosomethanid.....	27
Tabelle 2.7: Absolute Energiewerte Trinitrosomethan/Trinitrosomethanid.....	30
Tabelle 2.8: Absolute Energiewerte Nitromethan/Nitromethanid.....	32
Tabelle 2.9: Absolute Energiewerte Dinitromethan/Dinitromethanid.....	34
Tabelle 2.10: Absolute Energiewerte Trinitromethan/Trinitromethanid.....	35
Tabelle 2.11: Absolute Energiewerte Cyannitrosomethan/Cyannitrosomethanid.....	38
Tabelle 2.12: Absolute Energiewerte Dicyannitrosomethan/Dicyannitrosomethanid.....	39
Tabelle 2.13: Absolute Energiewerte Cyandinitrosomethan/Cyandinitrosomethanid.....	42

Tabelle 2.14: Absolute Energiewerte Cyannitromethan/Cyannitromethanid. ....	44
Tabelle 2.15: Absolute Energiewerte Dicyannitromethan/Dicyannitromethanid. ....	46
Tabelle 2.16: Absolute Energiewerte Cyandinitromethan/Cyandinitromethanid. ....	47
Tabelle 2.17: Absolute Energiewerte Nitronitrosomethan/Nitronitrosomethanid. ....	50
Tabelle 2.18: Absolute Energiewerte Dinitrosonitromethan/Dinitrosonitromethanid. ....	53
Tabelle 2.19: Absolute Energiewerte Dinitronitrosomethan/Dinitronitrosomethanid. ....	55
Tabelle 2.20: Absolute Energiewerte Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid. ...	57
Tabelle 2.21: Gasphasenaciditäten der Cyanmethane. ....	67
Tabelle 2.22: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Cyanmethane. ....	68
Tabelle 2.23: Gasphasenaciditäten der Nitrosomethane. ....	69
Tabelle 2.24: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Nitrosomethane. ....	70
Tabelle 2.25: Gasphasenaciditäten der Nitromethane. ....	71
Tabelle 2.26: Gasphasenaciditäten der <i>aci</i> -Nitromethane. ....	72
Tabelle 2.27: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten Methane. ....	73
Tabelle 2.28: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten <i>aci</i> -Methane. ....	74
Tabelle 2.29: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter Methane. ....	75
Tabelle 2.30: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter <i>aci</i> -Methane. ....	76
Tabelle 2.31: Gasphasenaciditäten dreifach substituierter Methane. ....	77
Tabelle 2.32: Gasphasenaciditäten dreifach substituierter <i>aci</i> -Methane. ....	78



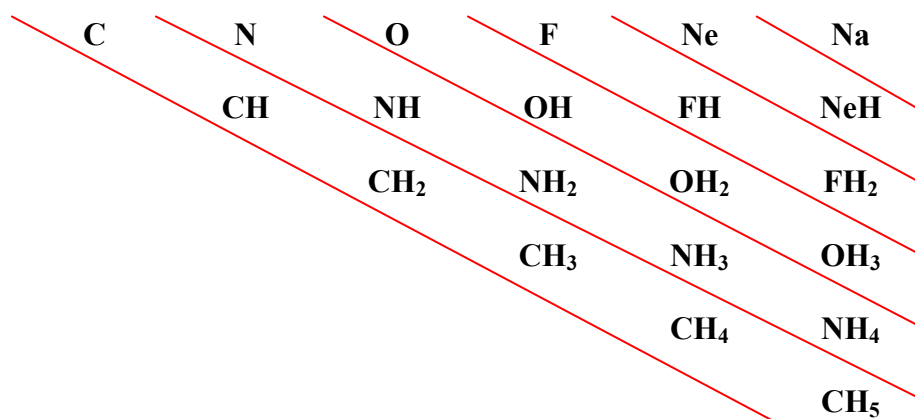
## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Pseudohalogene/Pseudohalogenide

Der Begriff *Pseudohalogen* wurde 1925 von *Birckenbach* eingeführt<sup>1</sup> und in den folgenden Jahren in weiteren Veröffentlichungen beschrieben.<sup>2,3</sup> Bereits im Jahr 1704 entdeckte *Diesbach* das erste Pseudohalogenid in Form von in Berliner Blau gebundenem Cyanid.<sup>4</sup> Weitere Cyanide wie Kaliumcyanid, und Cyanwasserstoff gewann *Scheele* 1782<sup>5,6</sup> und 1815 erhielt *Gay-Lussac* Dicyan<sup>7</sup>.

Die Anionen der Pseudohalogene nehmen eine zentrale Stellung innerhalb der Pseudohalogenverbindungen ein. Zu den Pseudohalogeniden zählt man z.B. Cyanid  $\text{CN}^-$ , Fulminat  $\text{CNO}^-$ , Cyanat  $\text{OCN}^-$ , Thiocyanat  $\text{SCN}^-$ , Selenocyanat  $\text{SeCN}^-$ , Azid  $\text{N}_3^-$ , Dicyanamid  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ .

Eine weitere Klasse von Pseudohalogeniden lässt sich mit Hilfe des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes erschließen: Im Jahr 1925 entwickelte *Grimm* den nach ihm benannten Grimmschen Hydridverschiebungssatz.<sup>8</sup> Dieser Regel nach nehmen Atome durch Aufnahme von  $n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) Wasserstoffatomen die Eigenschaften der im Periodensystem um  $n$  Ordnungszahlen höheren Atome an. Sie bilden so genannte Pseudoatome. Entsprechend der Aufstellung in Abbildung 1.1 liegen die hydroisosteren (= isoelektronisch und isoprotonisch) Atomgruppen  $\text{FH}_2$ ,  $\text{OH}_3$ ,  $\text{NH}_4$  wie Natrium in Form einfach geladener Kationen vor. Die ungeladenen Verbindungen  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_4$  entsprechen dem Edelgas Neon. Durch den Grimmschen Hydridverschiebungssatz lässt sich erklären, dass sich Fluorid- und Hydroxidionen in Silikaten, Phosphaten u.s.w. gegenseitig ersetzen.



**Abbildung 1.1:** Schema des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes

Die Pseudoelemente OH, NH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> besitzen demnach ähnliche Eigenschaften, wie z.B. die Bildung einfach geladener Anionen, wie das Element Fluor. Werden nun bei den Verbindungen NH<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub><sup>-</sup>) die Wasserstoffatome durch die elektronenziehenden mesomeriefähigen Gruppen CN, NO und NO<sub>2</sub> ersetzt, gelangt man zur Klasse der resonanzstabilisierten nichtlinearen Pseudohalogene bzw. Pseudohalogenide.<sup>9</sup> Im Falle des Methanids erhält man Verbindungen des Typs [H<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>]<sup>-</sup>, [HCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>]<sup>-</sup> und [CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]<sup>-</sup> mit R<sup>1,2,3</sup> = CN, NO, NO<sub>2</sub> sowie alle möglichen Permutationen von R<sup>1,2,3</sup>.

Die Pseudohalogenide zeichnen sich in ihrem chemischen Verhalten durch ihre ausgeprägte Ähnlichkeit zu den Halogeniden aus:

- Sie bilden schwer lösliche Silber(I)-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-Salze.
- Es existieren Pseudohalogenwasserstoffe mit unterschiedlicher Acidität in wässriger Lösung.
- Mit Metallen bilden Pseudohalogenide verschiedene Typen von Metallpseudohalogeniden, wie z.B. Pseudohalogenkomplexe, mit Nichtmetallen kovalente Nichtmetallpseudohalogenide.
- Durch geeignete Oxidationsmittel werden Pseudohalogenidionen zu den entsprechenden Pseudohalogenen oxidiert, was jedoch noch nicht mit allen Pseudohalogeniden gelungen ist.
- Die flüchtigen kovalenten Pseudohalogene vermögen Metalle zu Metallpseudohalogeniden zu oxidieren.
- Viele Pseudohalogene bilden kovalente Halogenpseudohalogenide oder Interpseudohalogenverbindungen.

Zunächst wurden nur die chemischen Eigenschaften von CN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> und XCN<sup>-</sup> (X = O, S, Se) mit denen der Halogenide verglichen.<sup>10</sup> Später wurde auch die Ähnlichkeit des Tricyanmethanidions, das bereits 1896 entdeckt worden war<sup>11</sup>, mit den Halogeniden von *Birckenbach* festgestellt.<sup>12</sup> Außerdem erstreckt sich der Begriff Pseudohalogene bzw. Pseudohalogenide auch in gewissem Umfang auf Nitritgruppen und -Ionen.<sup>13</sup>

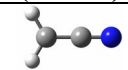
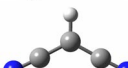
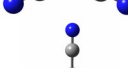
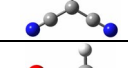
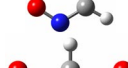
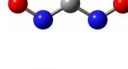
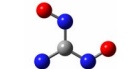
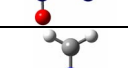
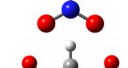
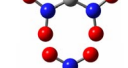

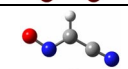
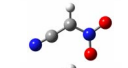
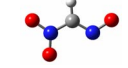
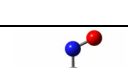
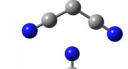
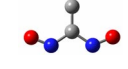
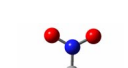
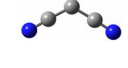
Obwohl zwischen Pseudohalogeniden und Halogeniden Ähnlichkeit besteht, unterscheiden sie sich auch in vielen Punkten. Pseudohalogenide besitzen eine kompliziertere Struktur als Halogenide und sind somit auch vielfältiger. Dass sie jedoch Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten aufweisen, liegt an gemeinsamen Strukturmerkmalen. Alle Pseudohalogenide sind einwertig negative Anionen, die durch Mesomerie stabilisiert werden. Die meisten von ihnen

sind linear aufgebaut, jedoch gibt es auch planare Strukturen ( $C(CN)_3^-$ ,  $NO_2^-$ ). Durch die Mehratomigkeit besitzen Pseudohalogenide im Vergleich zu den Halogeniden größere Ionenradien und dadurch auch veränderte sterische Eigenschaften.

Die Wasserstoffverbindungen der Pseudohalogenide nennt man Pseudohalogenidwasserstoffsäuren, da sie in polaren Lösungsmitteln Pseudohalogenidionen bilden.

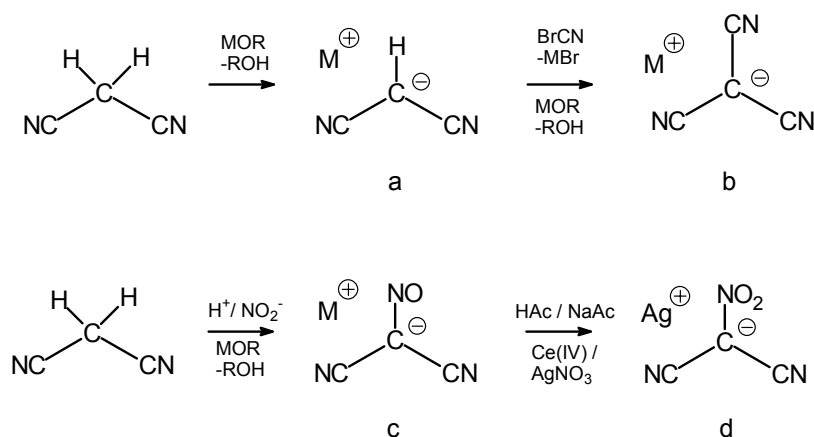
In dieser Arbeit sollen nun die theoretischen Gasphasenaciditäten, welche ein Maß für die Säurestärke sind, der Pseudohalogenide des Typs  $[H_2CR^1]^-$ ,  $[HCR^1R^2]^-$  und  $[CR^1R^2R^3]^-$  mit  $R^{1,2,3} = CN, NO, NO_2$  sowie alle möglichen Permutationen von  $R^{1,2,3}$  berechnet werden (siehe Tabelle 1).

**Tabelle 1.1:** Alle Permutationen der Methanide des Typs  $[\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3]^-$  mit  $\text{R}_{1,2,3} = \text{H}, \text{CN}, \text{NO}, \text{NO}_2$ 

Säure	Anion	Struktur (Anion)	Literatur
$\text{CH}_3(\text{CN})$	$[\text{CH}_2(\text{CN})]^-$		14
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	$[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$		15
$\text{CH}(\text{CN})_3$	$[\text{C}(\text{CN})_3]^-$		16
$\text{CH}_3(\text{NO})$	$[\text{CH}_2(\text{NO})]^-$		17
$\text{CH}_2(\text{NO})_2$	$[\text{CH}(\text{NO})_2]^-$		18
$\text{CH}(\text{NO})_3$	$[\text{C}(\text{NO})_3]^-$		nicht bekannt
$\text{CH}_3(\text{NO}_2)$	$[\text{CH}_2(\text{NO}_2)]^-$		19
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	$[\text{CH}(\text{NO}_2)_2]^-$		20
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	$[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$		21
$\text{CH}_2(\text{CN})(\text{NO})$	$[\text{CH}(\text{CN})(\text{NO})]^-$		22
$\text{CH}_2(\text{CN})(\text{NO}_2)$	$[\text{CH}(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$		23
$\text{CH}_2(\text{NO})(\text{NO}_2)$	$[\text{CH}(\text{NO})(\text{NO}_2)]^-$		24
$\text{CH}(\text{CN})_2(\text{NO})$	$[\text{C}(\text{CN})_2(\text{NO})]^-$		25
$\text{CH}(\text{CN})(\text{NO})_2$	$[\text{C}(\text{CN})(\text{NO})_2]^-$		nicht bekannt
$\text{CH}(\text{CN})_2(\text{NO}_2)$	$[\text{C}(\text{CN})_2(\text{NO}_2)]^-$		26
$\text{CH}(\text{CN})(\text{NO}_2)_2$	$[\text{CH}(\text{CN})(\text{NO}_2)_2]^-$		27
$\text{CH}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2$	$[\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2]^-$		28
$\text{CH}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)$	$[\text{C}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)]^-$		nicht bekannt
$\text{CH}(\text{CN})(\text{NO})(\text{NO}_2)$	$[\text{C}(\text{CN})(\text{NO})(\text{NO}_2)]^-$		29

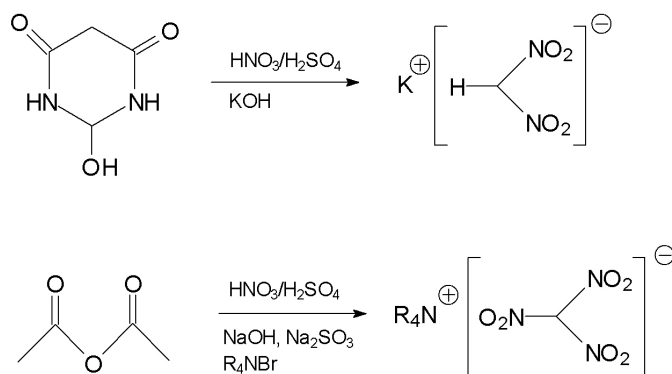
## 1.2 Darstellung CN-, NO- und NO<sub>2</sub>-substituierter Methanide

Meist geht die Synthese der Methanide von den freien Säuren aus. Diese werden intermediär erzeugt oder isoliert, um dann neutralisiert zu werden. Dicyanmethanid<sup>30</sup> und Tricyanmethanid<sup>31</sup> werden über Malondinitril dargestellt (s. Abbildung 1.2 a und b). Zur Synthese von Dicyannitrosomethanid wird ebenfalls Malondinitril verwendet. Es wird Nitrosiert und danach basisch aufgearbeitet (s. Abbildung 1.2 c).<sup>32</sup> Dicyannitromethanid wird durch Oxidation des Dicyannitrosomethanids mit Ammoniumcer(IV)nitrat dargestellt (s. Abbildung 1.2 d).<sup>33</sup>



**Abbildung 1.2:** Darstellung von Dicyan-, Tricyan-, Nitrosodicyan- und Nitrodicyanmethaniden.

Durch Nitrierung von Babisäure und anschließende basische Aufarbeitung wird Dinitromethanid dargestellt (s. Abbildung 1.3).<sup>34</sup> Durch schonende Nitrierung von Essigsäureanhydrid und anschließender basischer Aufarbeitung in Gegenwart von Natriumsulfit wird Trinitromethanid dargestellt (s. Abbildung 1.3).<sup>35</sup>



**Abbildung 1.3:** Darstellung von Dinitro- und Trinitromethaniden.

Die Alkalimethanide sind bei Raumtemperatur meistens stabil, jedoch sind die Nitro- und Nitrosoderivate wärme- und schlagempfindlich und zersetzen sich langsam in polaren Lösemitteln.

### 1.3 Tautomerie bei CN-, NO- und NO<sub>2</sub>-substituierten Methanen/Methaniden

Bei den CN-, NO- und NO<sub>2</sub>-substituierten Methanen und Methaniden gibt es zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster. Einerseits kann das Proton am zentralen Kohlenstoff-Atom gebunden sein, was im Folgenden als C-H-gebundenes Tautomer bezeichnet wird, andererseits kann das Proton am elektronegativsten Atom einer der funktionellen Gruppen gebunden sein, was im Folgenden als *aci*-Tautomer bezeichnet wird. Die den unterschiedlichen funktionellen Gruppen entsprechenden Verknüpfungsmöglichkeiten sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Dementsprechend muss vor der Berechnung der Gasphasenaciditäten herausgefunden werden, welches der möglichen Tautomere das energetisch begünstigte ist.

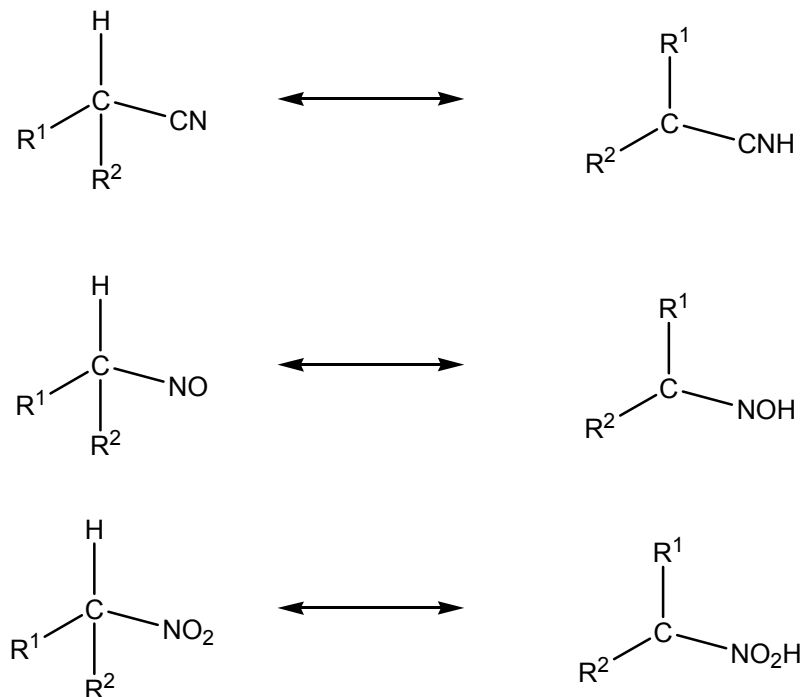


Abbildung 1.4: C-H-gebundene und *aci*-Tautomere der Methan- und Methanid-Derivate.

#### 1.4 Säure-Base-Begriff und $pK_a$ -Wert-Berechnung

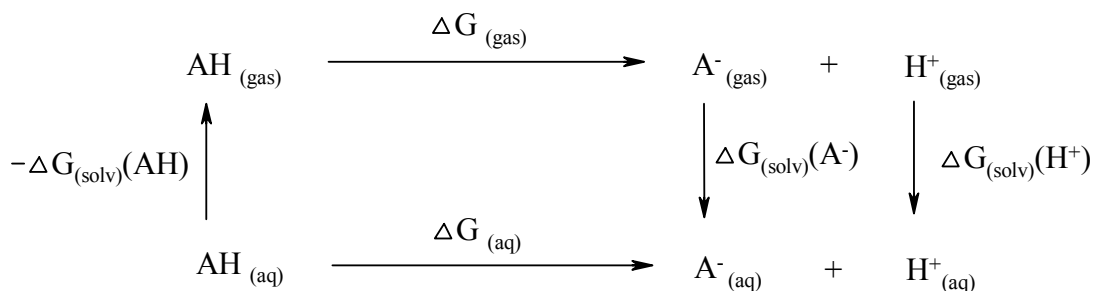
Nach der ersten allgemein gültigen Säure-Base-Theorie nach *Arrhenius* aus dem Jahr 1883 sind Säuren Wasserstoffverbindungen, die durch Dissoziation in wässriger Lösung  $H^+$ -Ionen bilden, und Basen Hydroxide, die durch Dissoziation in wässriger Lösung  $OH^-$ -Ionen bilden.

Diese Theorie wurde im Jahre 1923 von *Brönsted* erweitert: Demnach sind Säuren Stoffe, die  $H^+$ -Ionen (Protonen) abspalten können und Basen Stoffe, die  $H^+$ -Ionen aufnehmen können. Man bezeichnet die durch Protonenabspaltung aus einer Säure entstandene Base als konjugierte Base. Säure und konjugierte Base ergeben ein Säure-Base-Paar. In der Folgereaktion, in der das Proton verbraucht wird, entsteht aus einer Base wiederum eine Säure. Es sind also immer zwei Säure-Base-Paare an einer Protonenübertragung (Protolyse) beteiligt, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht. Bei einer starken Säure ist die Tendenz Protonen abzugeben groß. Ihre konjugierte Base, deren Tendenz Protonen aufzunehmen gering ist, ist dann schwach. Bei einer schwachen Säure verhält es sich genau umgekehrt, ihre konjugierte Base ist stark. Durch die Säure- bzw. Basenkonstante kann die Stärke einer Brönsted-Säure bzw. -Base quantitativ erfasst werden.

Brönsted-Säuren müssen wasserstoffhaltig (prototrop) sein. *Lewis* entwickelte im Jahr 1923 ein allgemeineres Säure-Base-Konzept, demnach Lewis-Säuren Teilchen mit unbesetzten Valenzorbitalen sind. Sie können unter Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen (Elektronenpaarakzeptoren). Lewis-Basen dagegen besitzen ein freies Elektronenpaar, welches zur Bildung einer kovalenten Bindung geeignet ist (Elektronenpaardonatoren). Durch *Pearson* erfolgte 1963 nur eine qualitative Einordnung der Lewis-Säuren und -Basen in harte und weiche Säuren und Basen.<sup>36</sup>

Der absolute  $pK_a$ -Wert (negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante) einer Säure-Base-Reaktion kann über ihre Gasphasenacidität berechnet werden. Die Gasphasenacidität ist die freie Reaktionsenthalpie einer Protolysereaktion in der Gasphase. Sie wird aus einer Frequenzanalyse der betreffenden Stoffe ermittelt.

Um die  $pK_a$ -Werte aus den Gasphasenaciditäten zu ermitteln, benötigt man folgenden thermodynamischen Zyklus<sup>37, 38, 39</sup>:



**Abbildung 1.5:** Thermodynamischer Zyklus zur Berechnung der  $pK_a$ -Werte.

Die Differenz der freien Reaktionsenthalpie in Lösung  $\Delta G_{\text{aq}}$  und daraus der  $pK_a$ -Wert können wie folgt berechnet werden:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$\Delta G_{\text{aq}} = -2,303 RT \log K_a$$

$$\text{daraus folgt: } pK_a = \Delta G_{\text{aq}} / 2,303 RT \quad (1)$$

$$\text{für } \Delta G_{\text{aq}} \text{ gilt: } \Delta G_{\text{aq}}(1\text{M}) = \Delta G_{\text{gas}}(1\text{M}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA}) \quad (2)$$

$$\text{mit } \Delta G_{\text{gas}}(1\text{M}) = G_{\text{gas}}(\text{A}^-, 1\text{M}) + G_{\text{gas}}(\text{H}^+, 1\text{M}) - G_{\text{gas}}(\text{HA}, 1\text{M}).$$

Da *Gaussian03* die Solvatationsenergien für 1M Lösungen berechnet, die Gasphasenaciditäten jedoch für Systeme mit einem Gesamtdruck von 1atm berechnet werden, müssen die Ausdrücke für die entsprechenden Gasphasenaciditäten umgerechnet werden:

allgemein gilt für volumenabhängiges G:

$$\Delta G = RT \ln (V_1/V_2)$$

$$\text{daraus folgt: } G_{\text{gas}}(1\text{M}) - G_{\text{gas}}(1\text{ atm}) = RT \ln (1 / 24,46)$$

$$G_{\text{gas}}(1\text{M}) = G_{\text{gas}}(1\text{ atm}) + RT \ln (24,46) \quad (3).$$

Der Wert 24,46 entspricht dem molaren Volumen eines idealen Gases bei Raumtemperatur (25 °C), womit das Umrechnungsproblem gelöst ist.



Für  $G_{\text{gas}}(\text{H}^+)$  gilt:  $G_{\text{gas}}(\text{H}^+) = H(\text{H}^+) - S(\text{H}^+)T$

$$G_{\text{gas}}(\text{H}^+) = E_{\text{trans}} + dw - S(\text{H}^+)T \quad dw = \text{Volumenarbeit}$$

$$G_{\text{gas}}(\text{H}^+) = 3/2 RT + RT - S(\text{H}^+)T$$

$$G_{\text{gas}}(\text{H}^+) = 5/2 RT - S(\text{H}^+)T.$$

Die Sackur-Tetrode-Gleichung<sup>40</sup> kann für ideale, einatomige Gase angewendet werden, so dass für die translatorische Entropie  $S(\text{H}^+)$  gilt:

$$S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{e^{\frac{5}{2}} \cdot k \cdot T}{p \cdot \Lambda^3} \right) \quad \text{mit} \quad \Lambda = \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}$$

daraus folgt:  $S(\text{H}^+) = 7,76 \text{ kcal mol}^{-1} = 32,47 \text{ kJ mol}^{-1}$

und somit:  $G_{\text{gas}}(\text{H}^+) = -6,28 \text{ kcal mol}^{-1} = -26,28 \text{ kJ mol}^{-1}$  (4).

Aus den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) kann der  $pK_a$ -Wert folgendermaßen ermittelt werden:

$$\begin{aligned} pK_a &= \Delta G_{\text{aq}} / 2,303 RT = \\ &= \Delta G_{\text{aq}}(1\text{M}) / 2,3030 RT = \{ \Delta G_{\text{gas}}(1\text{M}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA}) \} / \\ & \quad 2,3030 RT = \\ &= \{ G_{\text{gas}}(\text{A}^-, 1\text{M}) + G_{\text{gas}}(\text{H}^+, 1\text{M}) - G_{\text{gas}}(\text{HA}, 1\text{M}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+) - \\ & \quad - \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA}) \} / 2,3030 RT = \\ &= \{ [G_{\text{gas}}(\text{A}^-, 1 \text{ atm}) + RT \ln(24,46)] + [G_{\text{gas}}(\text{H}^+, 1 \text{ atm}) + RT \ln(24,46)] - \\ & \quad - [G_{\text{gas}}(\text{HA}, 1 \text{ atm}) + RT \ln(24,46)] + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA}) \} / \\ & \quad 2,3030 RT = \\ &= \{ [G_{\text{gas}}(\text{A}^-, 1 \text{ atm}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)] - [G_{\text{gas}}(\text{HA}, 1 \text{ atm}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA})] + RT \ln(24,46) - \\ & \quad - 1107 \text{ kJ mol}^{-1} - 26,28 \text{ kJ mol}^{-1} \} / 2,3030 RT = \\ &= \{ [G_{\text{gas}}(\text{A}^-, 1 \text{ atm}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)] - [G_{\text{gas}}(\text{HA}, 1 \text{ atm}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{HA})] - \\ & \quad - 1125 \text{ kJ mol}^{-1} \} / 5,709 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5).$$

## 1.5 Details zu den durchgeführten Rechnungen

Die Gasphasenaciditäten wurden per Geometrieoptimierung und anschließende Frequenzanalyse berechnet. Hierzu wurden die Basissätze B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/aug-cc-pvDZ und B3LYP/aug-cc-pvTZ verwendet.

Aus der Frequenzanalyse können die gesuchten Enthalpien  $H_{\text{tot}}$  ( $T = 0 \text{ K}$ ),  $H_{298}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) und die freie Enthalpie  $G_{298}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) als Summe der Grundzustandsenergie mit den entsprechenden Korrekturtermen berechnet werden. Dementsprechend wurde um  $H_{\text{tot}}$  zu ermitteln, der Nullpunktskorrekturterm zur Grundzustandsenergie addiert. Ebenso wurden die thermischen Korrekturterme für  $H_{298}$  (beinhalten Nullpunktskorrekturterm,  $E_{\text{vib}}$ ,  $E_{\text{rot}}$ ,  $E_{\text{trans}}$ ,  $E_{\text{el}}$ , etc.) und  $G_{298}$  (enthalten zusätzlich die translatorischen Entropieterme  $S \cdot T$ ) addiert.

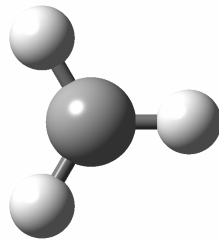
Die in den folgenden Kapiteln angegebenen Energiewerte beziehen sich soweit nicht anders angegeben auf die freie Enthalpie berechnet über B3LYP/aug-cc-pvTZ.

## 2 *ERGEBNISSE UND DISKUSSION*

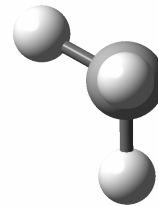
### 2.1 **Energiepotentialflächen**

#### 2.1.1 **Methan/Methanid**

Für das Methanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.1). Der Übergangszustand mit  $D_{3h}$ -Symmetrie (NIMAG = 1) liegt energetisch um  $2,35 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Molekül mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.



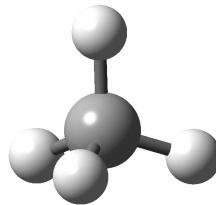
$\text{CH}_3^- D_{3h}$



$\text{CH}_3^- C_{3v}$

**Abbildung 2.1:** Isomere des Methanids.

Die korrespondierende Säure Methan besitzt  $T_d$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.2).



$\text{CH}_4 T_d$

**Abbildung 2.2:** Methan.

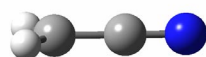
**Tabelle 2.1:** Absolute Energiewerte Methan/Methanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CH}_3^-$ $D_{3h}$	6-31G(d,p)	-39,777901	-39,746393	-39,767571
	aug-cc-pvDZ	-39,842922	-39,811247	-39,832431
	aug-cc-pvTZ	-39,858882	-39,827089	-39,848245
$\text{CH}_3^-$ $C_{3v}$	6-31G(d,p)	-39,796028	-39,764399	-39,786362
	aug-cc-pvDZ	-39,8471547	-39,815037	-39,837041
	aug-cc-pvTZ	-39,8623955	-39,830012	-39,851992
$\text{CH}_4$ $T_d$	6-31G(d,p)	-40,5240195	-40,475183	-40,496314
	aug-cc-pvDZ	-40,520627	-40,472577	-40,493730
	aug-cc-pvTZ	-40,538431	-40,490049	-40,511173

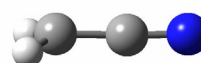
## 2.1.2 Cyanmethane/Cyanmethanide

### 2.1.2.1 Cyanmethan/Cyanmethanid

Für Cyanmethanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.3). Der Übergangszustand mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (NIMAG = 1), dessen Wasserstoff-Atome leicht aus der Molekülebene ragen, liegt energetisch um  $0,42 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem planaren Molekül mit  $C_s$ -Symmetrie.



$\text{CH}_2\text{CN}^- C_{2v}$



$\text{CH}_2\text{CN}^- C_s$

**Abbildung 2.3:** Isomere des Cyanmethanids.

Für die korrespondierende Säure Cyanmethan wurden ebenfalls zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.4). Das *aci*-Cyanmethan mit  $C_s$ -Symmetrie liegt energetisch um  $22,12 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Tautomer mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.



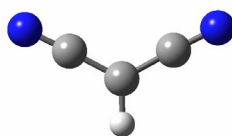
**Abbildung 2.4:** Isomere des Cyanmethans.

**Tabelle 2.2:** Absolute Energiewerte Cyanmethan/Cyanmethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CH}_2\text{CN}^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-132,125256	-132,091027	-132,118093
	aug-cc-pvDZ	-132,168705	-132,134835	-132,162003
	aug-cc-pvTZ	-132,204002	-132,170048	-132,197160
$\text{CH}_2\text{CN}^-$ $C_s$	6-31G(d,p)	-132,126002	-132,090802	-132,118956
	aug-cc-pvDZ	-132,168721	-132,133933	-132,162882
	aug-cc-pvTZ	-132,204043	-132,169128	-132,197834
$\text{CH}_2\text{CNH}$ $C_s$	6-31G(d,p)	-132,718343	-132,669928	-132,698319
	aug-cc-pvDZ	-132,734832	-132,686722	-132,715136
	aug-cc-pvTZ	-132,772045	-132,723873	-132,752228
$\text{CH}_3\text{CN}$ $C_{3v}$	6-31G(d,p)	-132,759146	-132,709161	-132,737723
	aug-cc-pvDZ	-132,770899	-132,721489	-132,750130
	aug-cc-pvTZ	-132,808632	-132,758912	-132,787481

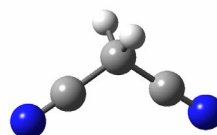
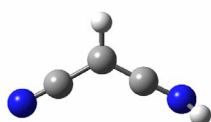
### 2.1.2.2 Dicyanmethan/Dicyanmethanid

Dicyanmethanid besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Dicyanmethanid.

Für die korrespondierende Säure Dicyanmethan wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.6). Das *aci*-Dicyanmethan mit  $C_1$ -Symmetrie liegt energetisch um 11,57 kcal mol<sup>-1</sup> über dem C-H-gebundenen Isomer mit  $C_{2v}$ -Symmetrie.



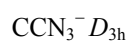
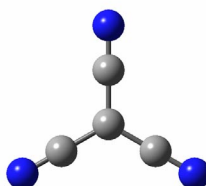
**Abbildung 2.6:** Isomere des Dicyanmethans.

**Tabelle 2.3:** Absolute Energiewerte Dicyanmethan/Dicyanmethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$	
$\text{CH(CN)}_2^-$	6-31G(d,p)	-224,423891	-224,386711	-224,419073	
	$C_{2v}$	aug-cc-pvDZ	-224,470492	-224,433674	-224,466073
	aug-cc-pvTZ	-224,526387	-224,489454	-224,521782	
$\text{CH(CNH)CN}$	6-31G(d,p)	-224,957887	-224,908370	-224,941694	
	$C_1$	aug-cc-pvDZ	-224,986463	-224,937245	-224,970609
	aug-cc-pvTZ	-225,044274	-224,994959	-225,028238	
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	6-31G(d,p)	-224,979963	-224,929455	-224,962985	
	$C_{2v}$	aug-cc-pvDZ	-225,005840	-224,955743	-224,989383
	aug-cc-pvTZ	-225,063513	-225,013160	-225,046681	

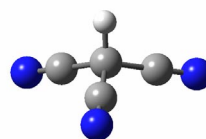
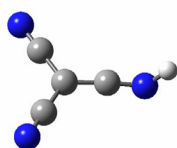
### 2.1.2.3 Tricyanmethan/Tricyanmethanid

Tricyanmethanid besitzt  $D_{3h}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.7).



**Abbildung 2.7:** Tricyanmethanid.

Für die korrespondierende Säure Tricyanmethan wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.8). Das *aci*-Tricyanmethan mit  $C_s$ -Symmetrie liegt energetisch um 0,73 kcal mol<sup>-1</sup> über dem C-H-gebundenen Isomer mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.



**Abbildung 2.8:** Isomere des Tricyanmethans.

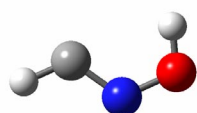
**Tabelle 2.4:** Absolute Energiewerte Tricyanmethan/Tricyanmethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{tot}/a.u.$	$H_{298}/a.u.$	$G_{298}/a.u.$
$CCN_3^-$ $D_{3h}$	6-31G(d,p)	-316,694623	-316,656212	-316,691975
	aug-cc-pvDZ	-316,749741	-316,711769	-316,747652
	aug-cc-pvTZ	-316,826204	-316,788073	-316,823866
$C(CNH)(CN)_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-317,186089	-317,136004	-317,174147
	aug-cc-pvDZ	-317,226585	-317,176837	-317,215044
	aug-cc-pvTZ	-317,305036	-317,255142	-317,293224
$CH(CN)_3$ $C_{3v}$	6-31G(d,p)	-317,189981	-317,139471	-317,177814
	aug-cc-pvDZ	-317,228650	-317,178492	-317,216995
	aug-cc-pvTZ	-317,306475	-317,256074	-317,294389

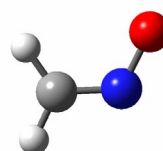
### 2.1.3 Nitrosomethane/Nitrosomethanide

#### 2.1.3.1 Nitrosomethan/Nitrosomethanid

Für Nitrosomethanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.9). Beide Moleküle besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Das *aci*-Nitrosomethanid liegt energetisch um 19,877 kcal mol<sup>-1</sup> über dem C-H-gebundenem Isomer.



CHNOH<sup>-</sup>  $C_s$



CH<sub>2</sub>NO<sup>-</sup>  $C_s$

**Abbildung 2.9:** Isomere des Nitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Nitrosomethan wurden ebenfalls zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.10). Das C-H-gebundene Nitrosomethan mit  $C_1$ -Symmetrie liegt energetisch um 12,519 kcal mol<sup>-1</sup> über dem *aci*-Nitrosomethan mit  $C_s$ -Symmetrie.





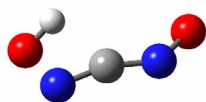
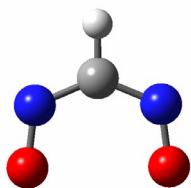
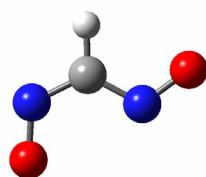
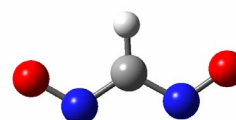
Abbildung 2.10: Isomere des Nitrosomethans.

Tabelle 2.5: Absolute Energiewerte Nitrosomethan/Nitrosomethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CHNOH}^-$ $C_s$	6-31G(d,p)	-169,162698	-169,128995	-169,157567
	aug-cc-pvDZ	-169,227037	-169,193315	-169,221942
	aug-cc-pvTZ	-169,267661	-169,233885	-169,262533
$\text{CH}_2\text{NO}^-$ $C_s$	6-31G(d,p)	-169,199900	-169,165412	-169,193705
	aug-cc-pvDZ	-169,259865	-169,225439	-169,253679
	aug-cc-pvTZ	-169,300425	-169,265996	-169,294209
$\text{CH}_3\text{NO}$ $C_1$	6-31G(d,p)	-169,798424	-169,750412	-169,779864
	aug-cc-pvDZ	-169,823668	-169,776062	-169,805530
	aug-cc-pvTZ	-169,866214	-169,818490	-169,847941
$\text{CH}_2\text{NOH}$ $C_s$	6-31G(d,p)	-169,816364	-169,767306	-169,796052
	aug-cc-pvDZ	-169,844917	-169,796060	-169,824792
	aug-cc-pvTZ	-169,888015	-169,839166	-169,867891

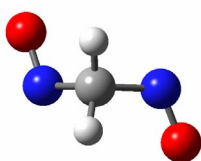
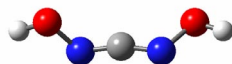
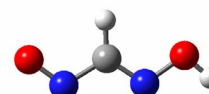
### 2.1.3.2 Dinitrosomethan/Dinitrosomethanid

Für Dinitrosomethanid wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.11). Das *aci*-Dinitrosomethanid besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $18,352 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen C-H-gebundenen Molekül. Das *u*-förmige C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $12,531 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen C-H-gebundenen Molekül. Das *s*-förmige C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $6,719 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen C-H-gebundenen Molekül. Das *w*-förmige C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.


 $C(\text{NOH})\text{NO}^- C_s$ 

 $u\text{-CH}(\text{NO})_2^- C_{2v}$ 

 $s\text{-CH}(\text{NO})_2^- C_s$ 

 $w\text{-CH}(\text{NO})_2^- C_{2v}$ 

**Abbildung 2.11:** Isomere des Dinitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Dinitrosomethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.12). Das C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $19,410 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *aci*-Dinitrosomethan. Das Molekül mit beiden Protonen an den Sauerstoff-Atomen der Nitrosogruppen besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $0,73 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *aci*-Dinitrosomethan. Das *aci*-Dinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.


 $\text{CH}_2(\text{NO})_2 C_1$ 

 $C(\text{NOH})_2 C_{2v}$ 

 $\text{CH}(\text{NOH})\text{NO} C_s$ 

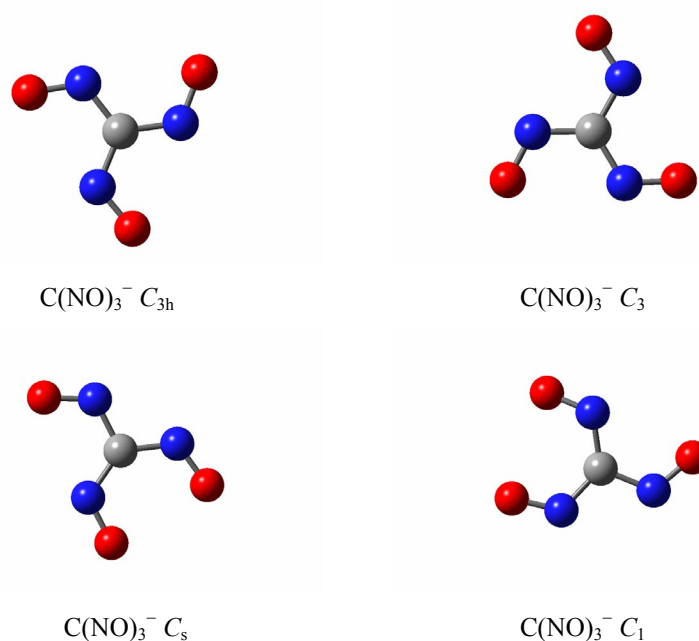
**Abbildung 2.12:** Isomere des Dinitrosomethans.

**Tabelle 2.6:** Absolute Energiewerte Dinitrosomethan/Dinitrosomethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot/a.u.}}$	$H_{298/\text{a.u.}}$	$G_{298/\text{a.u.}}$
<b>C(NO<sub>H</sub>)NO<sup>-</sup></b> $C_s$	6-31G(d,p)	-298,512924	-298,479430	-298,514592
	aug-cc-pvDZ	-298,591899	-298,558571	-298,593771
	aug-cc-pvTZ	-298,660913	-298,627592	-298,662693
<b><i>u</i>-CH(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-298,532355	-298,497883	-298,530641
	aug-cc-pvDZ	-298,607330	-298,573050	-298,605817
	aug-cc-pvTZ	-298,673529	-298,639292	-298,671969
<b><i>s</i>-CH(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> $C_s$	6-31G(d,p)	-298,541555	-298,507052	-298,540105
	aug-cc-pvDZ	-298,616123	-298,581938	-298,615128
	aug-cc-pvTZ	-298,682233	-298,648088	-298,681231
<b><i>w</i>-CH(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-298,551556	-298,517011	-298,549115
	aug-cc-pvDZ	-298,627999	-298,593711	-298,625822
	aug-cc-pvTZ	-298,694135	-298,659873	-298,691939
<b>CH<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub></b> $C_1$	6-31G(d,p)	-299,070263	-299,023822	-299,059027
	aug-cc-pvDZ	-299,121635	-299,075403	-299,110966
	aug-cc-pvTZ	-299,189549	-299,143347	-299,178878
<b>C(NO<sub>H</sub>)<sub>2</sub></b> $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-299,095141	-299,046846	-299,081364
	aug-cc-pvDZ	-299,150800	-299,102563	-299,137024
	aug-cc-pvTZ	-299,222392	-299,174179	-299,208641
<b>CH(NO<sub>H</sub>)NO</b> $C_s$	6-31G(d,p)	-299,102001	-299,054072	-299,087631
	aug-cc-pvDZ	-299,155241	-299,107512	-299,141053
	aug-cc-pvTZ	-299,223916	-299,176244	-299,209810

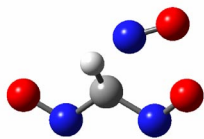
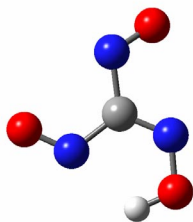
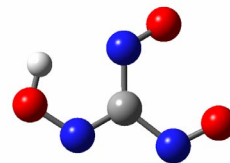
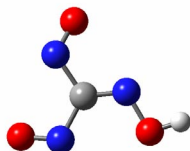
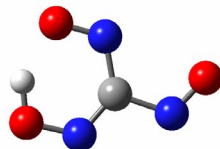
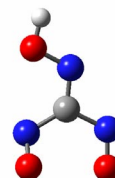
### 2.1.3.3 Trinitrosomethan/Trinitrosomethanid

Für Trinitrosomethanid wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.13). Der planare Übergangszustand mit  $C_{3h}$ -Symmetrie (NIMAG = 1) liegt energetisch um 1,506 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Molekül mit  $C_1$ -Symmetrie. Das Molekül mit  $C_3$ -Symmetrie, dessen NO-Gruppen leicht propellerförmig verdreht sind, liegt energetisch um 0,629 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Molekül mit  $C_1$ -Symmetrie. Der Übergangszustand mit  $C_s$ -Symmetrie (NIMAG = 1) liegt energetisch um 0,323 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Molekül mit  $C_1$ -Symmetrie. Das Molekül mit  $C_1$ -Symmetrie liegt energetisch am tiefsten.



**Abbildung 2.13:** Isomere des Trinitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Trinitrosomethan wurden sechs stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.14). Das C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $13,198 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $u$ -förmigen *aci*-Trinitrosomethan. Das *endo-s*-förmige *aci*-Trinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $2,920 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $u$ -förmigen *aci*-Trinitrosomethan. Das *exo-w*-förmige *aci*-Trinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $2,141 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $u$ -förmigen  $C_s$ . Das *exo-s*-förmige *aci*-Trinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $1,952 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $u$ -förmigen *aci*-Trinitrosomethan. Das *endo-w*-förmige *aci*-Trinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $0,239 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $u$ -förmigen *aci*-Trinitrosomethan. Das  $u$ -förmige *aci*-Trinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.

 $\text{CH}(\text{NO})_3$   $C_1$ *endo-s*- $\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2$   $C_s$ *exo-w*- $\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2$   $C_s$ *exo-s*- $\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2$   $C_s$ *endo-w*- $\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2$   $C_s$ *u*- $\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2$   $C_s$ **Abbildung 2.14:** Isomere des Trinitrosomethans.

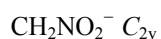
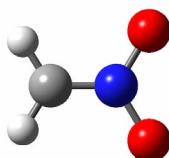
**Tabelle 2.7:** Absolute Energiewerte Trinitrosomethan/Trinitrosomethanid.

<b>Molekül</b>	<b>Basis Satz</b>	<b>E<sub>tot</sub>/a.u.</b>	<b>H<sub>298</sub>/a.u.</b>	<b>G<sub>298</sub>/a.u.</b>
<b>C(NO)<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-427,846179	-427,813408	-427,851295
<i>C<sub>3h</sub></i>	Aug-cc-pvDZ	-427,939902	-427,908375	-427,945011
	Aug-cc-pvTZ	-428,031581	-428,000206	-428,036791
<b>C(NO)<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-427,846169	-427,813403	-427,851314
<i>C<sub>3</sub></i>	Aug-cc-pvDZ	-427,939903	-427,907423	-427,946055
	Aug-cc-pvTZ	-428,031578	-427,999261	-428,038188
<b>C(NO)<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-427,846691	-427,814858	-427,851942
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvDZ	-427,941168	-427,909576	-427,946791
	Aug-cc-pvTZ	-428,032994	-428,001554	-428,038676
<b>C(NO)<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-427,847153	-427,814260	-427,852308
<i>C<sub>1</sub></i>	Aug-cc-pvDZ	-427,942079	-427,909385	-427,947365
	Aug-cc-pvTZ	-428,033790	-428,001250	-428,039191
<b>CH(NO)<sub>3</sub></b>	6-31G(d,p)	-428,346029	-428,301740	-428,341063
<i>C<sub>1</sub></i>	Aug-cc-pvDZ	-428,422429	-428,378308	-428,417838
	Aug-cc-pvTZ	-428,517392	-428,473232	-428,512729
<b><i>endo-s-</i></b>	6-31G(d,p)	-428,366778	-428,320748	-428,359541
<b>C(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub></b>	Aug-cc-pvDZ	-428,441195	-428,395440	-428,434261
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvTZ	-428,535938	-428,490 <sub>298</sub>	-428,529108
<b><i>exo-w-</i></b>	6-31G(d,p)	-428,368075	-428,322155	-428,361022
<b>C(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub></b>	Aug-cc-pvDZ	-428,442427	-428,396828	-428,435592
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvTZ	-428,537132	-428,491648	-428,530350
<b><i>exo-s-</i></b>	6-31G(d,p)	-428,365921	-428,320121	-428,359440
<b>C(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub></b>	Aug-cc-pvDZ	-428,441764	-428,395955	-428,435909
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvTZ	-428,536295	-428,490656	-428,530651
<b><i>endo-w-</i></b>	6-31G(d,p)	-428,372502	-428,326844	-428,366891
<b>C(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub></b>	Aug-cc-pvDZ	-428,446650	-428,401068	-428,439448
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvTZ	-428,540571	-428,495110	-428,533381
<b><i>u-</i></b>	6-31G(d,p)	-428,369922	-428,323999	-428,362522
<b>C(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub></b>	Aug-cc-pvDZ	-428,446248	-428,400449	-428,439069
<i>C<sub>s</sub></i>	Aug-cc-pvTZ	-428,540747	-428,495134	-428,533762

## 2.1.4 Nitromethane/Nitromethanide

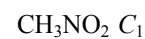
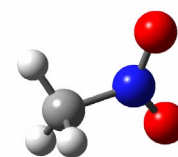
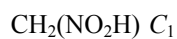
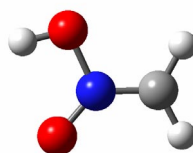
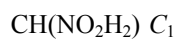
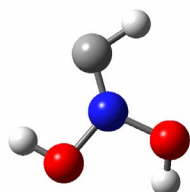
### 2.1.4.1 Nitromethan/Nitromethanid

Nitromethanid besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.15).



**Abbildung 2.15:** Nitromethanid.

Für die korrespondierende Säure Nitromethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.16). Das Molekül mit jeweils einem Proton an jedem Sauerstoff-Atom besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $52,96 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. Das *aci*-Nitromethan besitzt ebenfalls  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $14,34 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



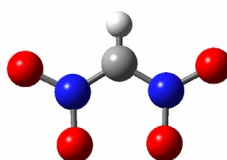
**Abbildung 2.16:** Isomere des Nitromethans.

**Tabelle 2.8:** Absolute Energiewerte Nitromethan/Nitromethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-244,409447	-244,368675	-244,399032
	aug-cc-pvDZ	-244,480810	-244,440284	-244,470206
	aug-cc-pvTZ	-244,538873	-244,498379	-244,528258
$\text{CH}(\text{NO}_2\text{H}_2)$ $C_1$	6-31G(d,p)	-244,921109	-244,868184	-244,900132
	aug-cc-pvDZ	-244,969481	-244,916830	-244,949249
	aug-cc-pvTZ	-245,030075	-244,977404	-245,009614
$\text{CH}_2(\text{NO}_2\text{H})$ $C_1$	6-31G(d,p)	-244,988924	-244,934636	-244,965762
	aug-cc-pvDZ	-245,033265	-244,979219	-245,010305
	aug-cc-pvTZ	-245,094008	-245,040027	-245,071159
$\text{CH}_3\text{NO}_2$ $C_1$	6-31G(d,p)	-245,013376	-244,958088	-244,992041
	aug-cc-pvDZ	-245,054722	-244,999885	-245,032727
	aug-cc-pvTZ	-245,115210	-245,060307	-245,094017

## 2.1.4.2 Dinitromethan/Dinitromethanid

Dinitromethanid besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.17).



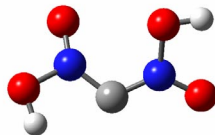
$\text{CH}(\text{NO}_2)_2$   $C_{2v}$

**Abbildung 2.17:** Dinitromethanid.

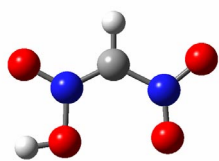
Für die korrespondierende Säure Dinitromethan wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.18). Das Molekül mit jeweils einem Proton an einem Sauerstoff-Atom der beiden Nitrogruppen besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $47,90 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. Es gibt zwei mögliche *aci*-Dinitromethane. Beide Moleküle sind planar und besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Das Molekül, dessen Proton *exo*-ständig zur zweiten Nitrogruppe ist, liegt energetisch um  $11,74 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. Das Molekül, dessen Proton *endo*-ständig zur zweiten Nitrogruppe ist, liegt energetisch um



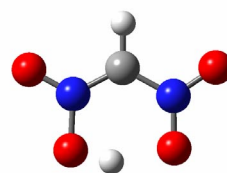
4,67 kcal mol<sup>-1</sup> über dem C-H-gebundenen Molekül. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls C<sub>s</sub>-Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



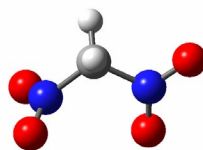
C(NO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> C<sub>1</sub>



*exo*-CH(NO<sub>2</sub>H)NO<sub>2</sub> C<sub>s</sub>



*endo*-CH(NO<sub>2</sub>H)NO<sub>2</sub> C<sub>s</sub>



CH<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C<sub>s</sub>

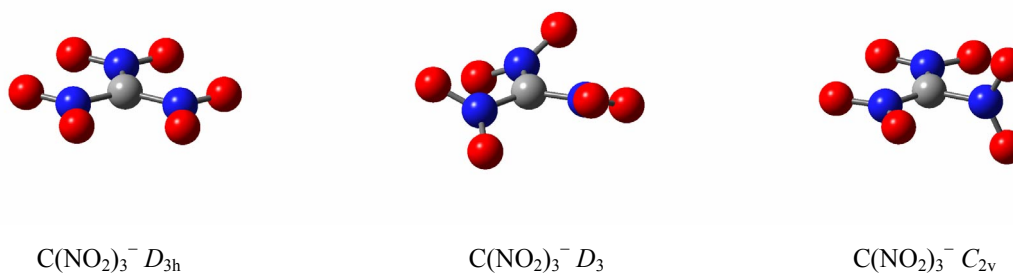
**Abbildung 2.18:** Isomere des Dinitromethans.

**Tabelle 2.9:** Absolute Energiewerte Dinitromethan/Dinitromethanid.

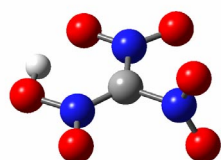
Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CH}(\text{NO}_2)_2^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-448,954131	-448,907156	-448,944004
	aug-cc-pvDZ	-449,057279	-449,010743	-449,047596
	aug-cc-pvTZ	-449,158888	-449,112454	-449,149226
$\text{C}(\text{NO}_2\text{H})_2$ $C_1$	6-31G(d,p)	-449,409541	-449,350921	-449,389210
	aug-cc-pvDZ	-449,495719	-449,437376	-449,475719
	aug-cc-pvTZ	-449,599559	-449,541336	-449,579689
<i>exo-</i> $\text{CH}(\text{NO}_2\text{H})\text{NO}_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-449,471138	-449,411463	-449,449710
	aug-cc-pvDZ	-449,554146	-449,494727	-449,532971
	aug-cc-pvTZ	-449,658320	-449,599034	-449,637309
<i>endo-</i> $\text{CH}(\text{NO}_2\text{H})\text{NO}_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-449,484195	-449,425371	-449,462021
	aug-cc-pvDZ	-449,566730	-449,507873	-449,544424
	aug-cc-pvTZ	-449,670802	-449,612057	-449,648585
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-449,489927	-449,429507	-449,469885
	aug-cc-pvDZ	-449,572894	-449,512799	-449,552170
	aug-cc-pvTZ	-449,676661	-449,616643	-449,656020

#### 2.1.4.3 Trinitromethan/Trinitromethanid

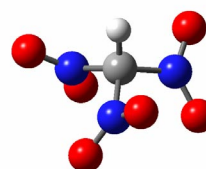
Für Trinitromethanid wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.19). Der planare Übergangszustand mit  $D_{3h}$ -Symmetrie (NIMAG = 3) liegt energetisch um 12,82 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Molekül mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Das nicht planare Molekül mit  $D_3$ -Symmetrie, dessen Nitrogruppen propellerförmig verdreht sind, liegt energetisch um 1,00 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Molekül mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Das nicht planare Molekül mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, bei dem eine der Nitrogruppen um 90° aus der Molekülebene gedreht ist, liegt energetisch am tiefsten.

**Abbildung 2.19:** Isomere des Trinitromethanids.

Für die korrespondierende Säure Trinitromethan wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.20). Das *aci*-Trinitromethan besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $7,92 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Trinitromethan mit  $C_3$ -Symmetrie.



$\text{CNO}_2\text{H}(\text{NO}_2)_2$   $C_1$



$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$   $C_3$

**Abbildung 2.20:** Isomere des Trinitromethans.

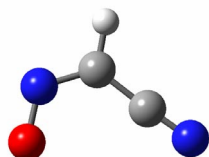
**Tabelle 2.10:** Absolute Energiewerte Trinitromethan/Trinitromethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ $D_{3h}$	6-31G(d,p)	-653,432467	-653,384092	-653,420460
	aug-cc-pvDZ	-653,569015	-653,521112	-653,557400
	aug-cc-pvTZ	-653,713903	-653,666233	-653,702479
$\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ $D_3$	6-31G(d,p)	-653,446071	-653,394347	-653,437232
	aug-cc-pvDZ	-653,583765	-653,532643	-653,575934
	aug-cc-pvTZ	-653,729116	-653,678208	-653,721325
$\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-653,445291	-653,393479	-653,439016
	aug-cc-pvDZ	-653,584682	-653,533351	-653,577385
	aug-cc-pvTZ	-653,730063	-653,678950	-653,722911
$\text{CNOH}(\text{NO}_2)_2$ $C_1$	6-31G(d,p)	-653,944340	-653,880899	-653,924893
	aug-cc-pvDZ	-654,066690	-654,002855	-654,047294
	aug-cc-pvTZ	-654,214570	-654,151142	-654,195524
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ $C_3$	6-31G(d,p)	-653,957586	-653,892979	-653,938987
	aug-cc-pvDZ	-654,079109	-654,014828	-654,060322
	aug-cc-pvTZ	-654,226796	-654,162692	-654,208138

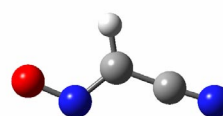
## 2.1.5 Cyannitrosomethane/Cyannitrosomethanide

### 2.1.5.1 Cyannitrosomethan/Cyannitrosomethanid

Für Cyannitrosomethanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.21). Beide Moleküle besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Das Molekül, dessen Nitrosogruppe *trans* zum Proton steht, liegt energetisch um  $2,46 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Molekül, dessen Nitrosogruppe *cis* zum Proton steht.



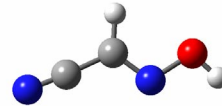
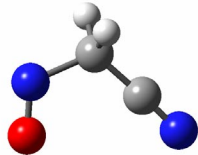
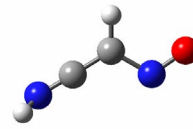
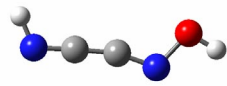
*trans*-CH(CN)NO<sup>-</sup>  $C_s$



*cis*-CH(CN)NO<sup>-</sup>  $C_s$

**Abbildung 2.21:** Isomere des Cyannitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Cyannitrosomethan wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.22). Das Molekül mit jeweils einem Proton am Stickstoff-Atom der Cyanogruppe und einem Proton am Sauerstoff-Atom der Nitrosogruppe besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $35,02 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Cyannitrosomethan. Das *CN-aci*-Cyannitrosomethan, besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $25,59 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Cyannitrosomethan. Das C-H- gebundene Cyannitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $16,06 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Cyannitrosomethan. Das *NO-aci*-Cyannitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



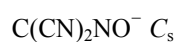
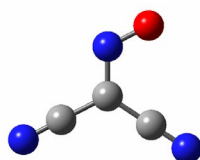
**Abbildung 2.22:** Isomere des Cyannitrosomethans.

**Tabelle 2.11:** Absolute Energiewerte Cyannitrosomethan/Cyannitrosomethanid.

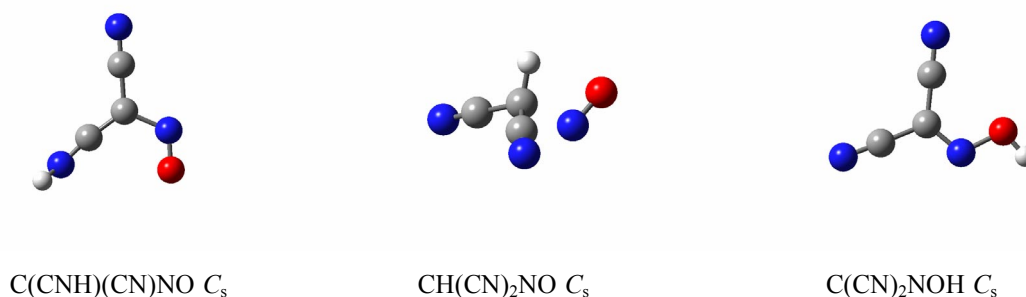
Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
<i>trans-</i>	6-31G(d,p)	-261,485610	-261,449675	-261,482720
<b>CH(CN)NO<sup>-</sup></b>	aug-cc-pvDZ	-261,548871	-261,513129	-261,546193
$C_s$	aug-cc-pvTZ	-261,609731	-261,573954	-261,606946
<i>cis-</i>	6-31G(d,p)	-261,489956	-261,454146	-261,486966
<b>CH(CN)NO<sup>-</sup></b>	aug-cc-pvDZ	-261,552730	-261,517194	-261,550046
$C_s$	aug-cc-pvTZ	-261,613658	-261,578068	-261,610863
<b>C(CNH)NOH</b>	6-31G(d,p)	-261,991797	-261,943169	-261,977605
$C_s$	aug-cc-pvDZ	-262,034888	-261,986519	-262,020924
	aug-cc-pvTZ	-262,099131	-262,050714	-262,084985
<b>CH(CNH)NO</b>	6-31G(d,p)	-262,008909	-261,961350	-261,994905
$C_1$	aug-cc-pvDZ	-262,050938	-262,003632	-262,037188
	aug-cc-pvTZ	-262,113869	-262,066530	-262,100007
<b>CH<sub>2</sub>(CN)NO</b>	6-31G(d,p)	-262,027475	-261,979241	-262,013543
$C_s$	aug-cc-pvDZ	-262,066162	-262,018226	-262,052586
	aug-cc-pvTZ	-262,128930	-262,080908	-262,115195
<b>CH(CN)NOH</b>	6-31G(d,p)	-262,053028	-262,003373	-262,036728
$C_s$	aug-cc-pvDZ	-262,093437	-262,044005	-262,077393
	aug-cc-pvTZ	-262,156880	-262,107440	-262,140794

### 2.1.5.2 Dicyannitrosomethan/Dicyannitrosomethanid

Dicyannitrosomethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.23).

**Abbildung 2.23:** Dicyannitrosomethanid.

Für die korrespondierende Säure Dicyannitrosomethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.24). Das *CN-aci*-Dicyannitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $21,91 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Dicyannitrosomethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $19,23 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Dicyannitrosomethan. Das *NO-aci*-Dicyannitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



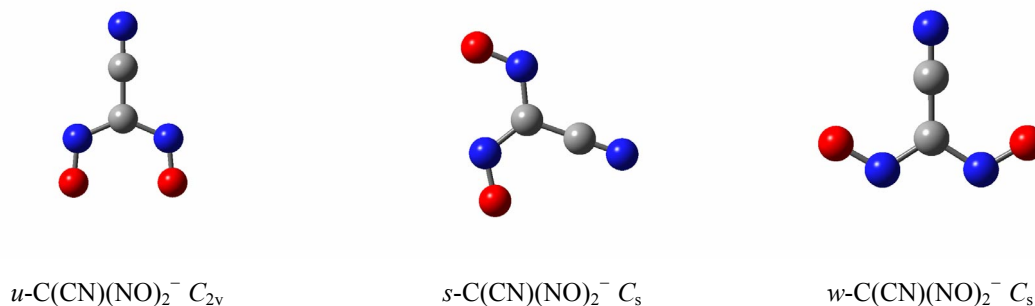
**Abbildung 2.24:** Isomere des Dicyannitrosomethans.

**Tabelle 2.12:** Absolute Energiewerte Dicyannitrosomethan/Dicyannitrosomethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$C(CN)_2NO^-$ $C_s$	6-31G(d,p)	-353,754919	-353,718360	-353,755822
	aug-cc-pvDZ	-353,825259	-353,789001	-353,826553
	aug-cc-pvTZ	-353,906657	-353,870346	-353,907787
$C(CNH)(CN)NO$ $C_s$	6-31G(d,p)	-354,239487	-354,191824	-354,230551
	aug-cc-pvDZ	-354,293247	-354,245844	-354,284561
	aug-cc-pvTZ	-354,376893	-354,329466	-354,368099
$CH(CN)_2NO$ $C_s$	6-31G(d,p)	-354,245159	-354,196984	-354,237083
	aug-cc-pvDZ	-354,296408	-354,248545	-354,288748
	aug-cc-pvTZ	-354,380114	-354,332165	-354,372365
$C(CN)_2NOH$ $C_s$	6-31G(d,p)	-354,279126	-354,229055	-354,267028
	aug-cc-pvDZ	-354,331135	-354,281312	-354,319363
	aug-cc-pvTZ	-354,414937	-354,365074	-354,403016

### 2.1.5.3 Cyandinitrosomethan/Cyandinitrosomethanid

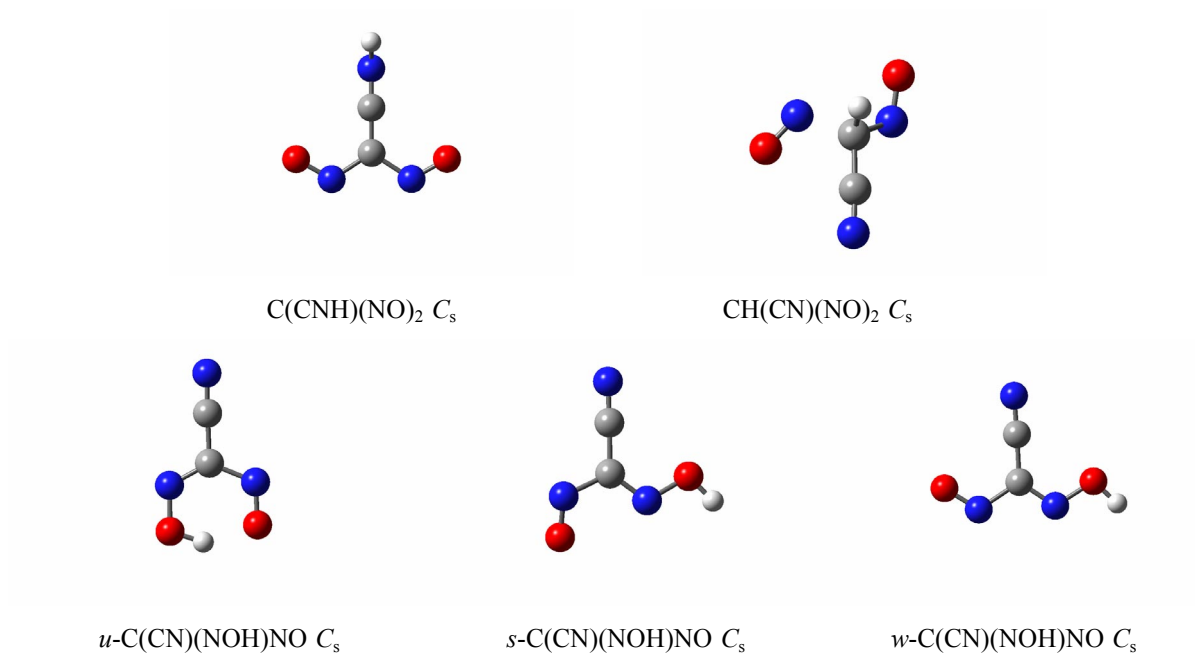
Für Cyandinitrosomethanid wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.25). Das Molekül in *u*-Form besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $8,07 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen Molekül. Das *s*-förmige Molekül besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $4,52 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen Molekül. Das *w*-förmige Molekül besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



**Abbildung 2.25:** Isomere des Cyandinitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Cyandinitrosomethan wurden fünf stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.26). Das *CN-aci*-Cyandinitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $22,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen *NO-aci*-Cyandinitrosomethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $19,36 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen *NO-aci*-Cyandinitrosomethan. Das *u*-förmige *NO-aci*-Cyandinitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $5,54 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen *NO-aci*-Cyandinitrosomethan. Das *s*-förmige *NO-aci*-Cyandinitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $3,63 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *w*-förmigen *NO-aci*-Cyandinitrosomethan. Das *w*-förmige *NO-aci*-Cyandinitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.





**Abbildung 2.26:** Isomere des Cyandinitrosomethans.

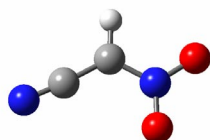
**Tabelle 2.13:** Absolute Energiewerte Cyandinitrosomethan/Cyandinitrosomethanid.

<b>Molekül</b>	<b>Basis Satz</b>	<b>E<sub>tot</sub>/a.u.</b>	<b>H<sub>298</sub>/a.u.</b>	<b>G<sub>298</sub>/a.u.</b>
<b><i>u</i>-C(CN)(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> <i>C</i> <sub>2v</sub>	6-31G(d,p)	-390,799956	-390,765491	-390,803396
	aug-cc-pvDZ	-390,881711	-390,847525	-390,885659
	aug-cc-pvTZ	-390,968338	-390,934179	-390,972133
<b><i>s</i>-C(CN)(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-390,805591	-390,770865	-390,808532
	aug-cc-pvDZ	-390,887916	-390,853483	-390,891343
	aug-cc-pvTZ	-390,974408	-390,940018	-390,977788
<b><i>w</i>-C(CN)(NO)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-390,812536	-390,777512	-390,814326
	aug-cc-pvDZ	-390,896401	-390,861640	-390,898545
	aug-cc-pvTZ	-390,982892	-390,948178	-390,984987
<b>C(CNH)(NO)<sub>2</sub></b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-391,290130	-391,244493	-391,283827
	aug-cc-pvDZ	-391,357145	-391,311743	-391,351069
	aug-cc-pvTZ	-391,446059	-391,400730	-391,440019
<b>CH(CN)(NO)<sub>2</sub></b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-391,297190	-391,251213	-391,291173
	aug-cc-pvDZ	-391,360955	-391,315233	-391,355351
	aug-cc-pvTZ	-391,449692	-391,403994	-391,444213
<b><i>u</i>-C(CN)(NOH)NO</b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-391,325987	-391,278462	-391,315766
	aug-cc-pvDZ	-391,387579	-391,340204	-391,377623
<b><i>s</i>-C(CN)(NOH)NO</b> <i>C</i> <sub>s</sub>	aug-cc-pvTZ	-391,476171	-391,428831	-391,466245
	6-31G(d,p)	-391,324506	-391,276606	-391,315504
<b><i>w</i>-C(CN)(NOH)NO</b> <i>C</i> <sub>s</sub>	aug-cc-pvDZ	-391,388949	-391,341215	-391,380024
	aug-cc-pvTZ	-391,478228	-391,430558	-391,469282
<b>C(CN)(NOH)NO</b> <i>C</i> <sub>s</sub>	6-31G(d,p)	-391,331051	-391,282831	-391,321116
	aug-cc-pvDZ	-391,395697	-391,347670	-391,386042
	aug-cc-pvTZ	-391,484728	-391,436759	-391,475071

## 2.1.6 Cyannitromethane/Cyannitromethanide

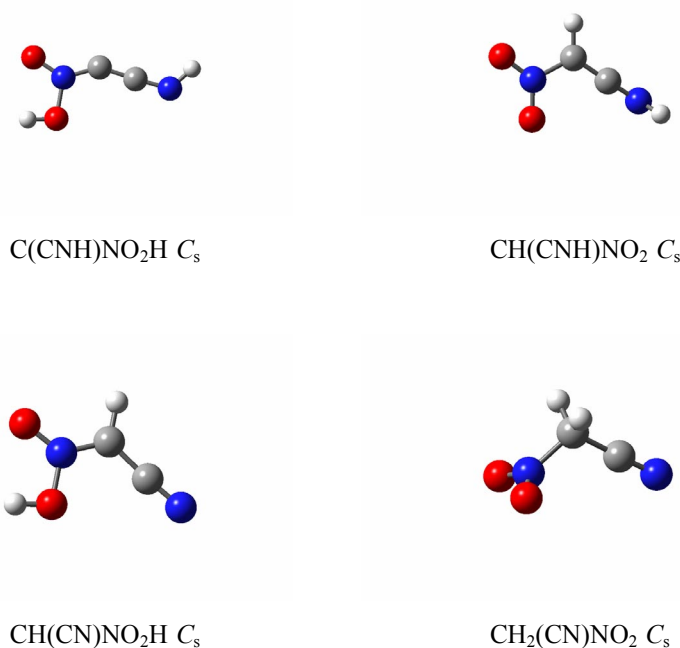
### 2.1.6.1 Cyannitromethan/Cyannitromethanid

Cyannitromethanid ist planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.27).



**Abbildung 2.27:** Cyannitromethanid.

Für die korrespondierende Säure Cyannitromethan wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.28). Das Molekül mit einem Proton am Stickstoff-Atom der Cyanogruppe und einem Proton am Sauerstoff-Atom der Nitrogruppe besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $39,09 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. *CN-aci*-Cyannitromethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $12,06 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. *NO-aci*-Cyannitromethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $4,05 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem C-H-gebundenen Molekül. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



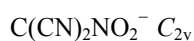
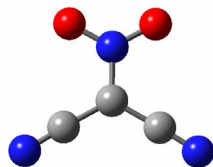
**Abbildung 2.28:** Isomere des Cyannitromethans.

**Tabelle 2.14:** Absolute Energiewerte Cyannitromethan/Cyannitromethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{CH(CN)NO}_2^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-336,694991	-336,652790	-336,687871
	Aug-cc-pvDZ	-336,770621	-336,728817	-336,763869
	Aug-cc-pvTZ	-336,849235	-336,807423	-336,842397
$\text{C(CNH)NO}_2\text{H}$ $C_s$	6-31G(d,p)	-337,164029	-337,110261	-337,147450
	Aug-cc-pvDZ	-337,222559	-337,169189	-337,206407
	Aug-cc-pvTZ	-337,304268	-337,250864	-337,287956
$\text{CH(CNH)NO}_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-337,211707	-337,157447	-337,193114
	Aug-cc-pvDZ	-337,268530	-337,214588	-337,250256
	Aug-cc-pvTZ	-337,349364	-337,295422	-337,331034
$\text{CH(CN)NO}_2\text{H}$ $C_s$	6-31G(d,p)	-337,226497	-337,171505	-337,207180
	Aug-cc-pvDZ	-337,281731	-337,227010	-337,262690
	Aug-cc-pvTZ	-337,362849	-337,308150	-337,343805
$\text{CH}_2(\text{CN})\text{NO}_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-337,234785	-337,180239	-337,214494
	Aug-cc-pvDZ	-337,289637	-337,235408	-337,269708
	Aug-cc-pvTZ	-337,370318	-337,316023	-337,350256

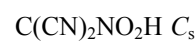
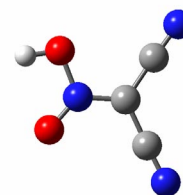
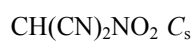
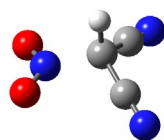
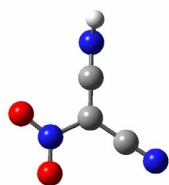
### 2.1.6.2 Dicyannitromethan/Dicyannitromethanid

Dicyannitromethanid ist planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.29).



**Abbildung 2.29:** Dicyannitromethanid.

Für die korrespondierende Säure Dicyannitromethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.30). *CN-aci*-Dicyannitromethan besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $5,88 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Dicyannitromethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $2,14 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Dicyannitromethan. *NO-aci*-Dicyannitromethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



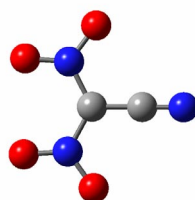
**Abbildung 2.30:** Isomere des Dicyannitromethans.

**Tabelle 2.15:** Absolute Energiewerte Dicyannitromethan/Dicyannitromethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{C}(\text{CN})_2\text{NO}_2^-$ $C_{2v}$	6-31G(d,p)	-428,959132	-428,916219	-428,955652
	aug-cc-pvDZ	-429,042269	-428,999790	-429,039296
	aug-cc-pvTZ	-429,141527	-429,099022	-429,138418
$\text{C}(\text{CNH})(\text{CN})\text{NO}_2$ $C_1$	6-31G(d,p)	-429,441776	-429,387278	-429,427572
	aug-cc-pvDZ	-429,509498	-429,455327	-429,495685
	aug-cc-pvTZ	-429,611175	-429,556973	-429,597231
$\text{CH}(\text{CN})_2\text{NO}_2$ $C_s$	6-31G(d,p)	-429,449402	-429,394345	-429,435627
	aug-cc-pvDZ	-429,514765	-429,460095	-429,501950
	aug-cc-pvTZ	-429,615943	-429,561192	-429,603202
$\text{C}(\text{CN})_2\text{NO}_2\text{H}$ $C_s$	6-31G(d,p)	-429,453372	-429,398090	-429,438313
	aug-cc-pvDZ	-429,519822	-429,464837	-429,505098
	aug-cc-pvTZ	-429,621400	-429,566427	-429,606606

### 2.1.6.3 Cyandinitromethan/Cyandinitromethanid

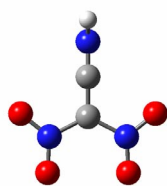
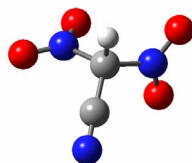
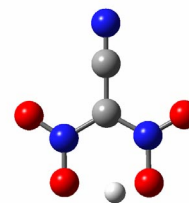
Cyandinitromethanid ist planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2,31).



$\text{C}(\text{CN})(\text{NO}_2)_2^- C_{2v}$

**Abbildung 2.31:** Cyandinitromethanid.

Für die korrespondierende Säure Cyandinitromethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.32). *CN-aci*-Cyandinitromethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $10,65 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO<sub>2</sub>-aci*-Cyandinitromethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $2,95 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO<sub>2</sub>-aci*-Cyandinitromethan. *NO<sub>2</sub>-aci*-Cyandinitromethan besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.

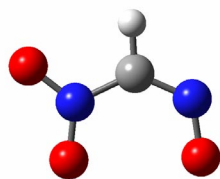
C(CNH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C<sub>s</sub>CH(CN)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> C<sub>1</sub>C(CN)(NO<sub>2</sub>)NO<sub>2</sub>H C<sub>2v</sub>**Abbildung 2.32:** Isomere des Cyandinitromethans.**Tabelle 2.16:** Absolute Energiewerte Cyandinitromethan/Cyandinitromethanid.

Molekül	Basis Satz	E <sub>tot</sub> /a.u.	H <sub>298</sub> /a.u.	G <sub>298</sub> /a.u.
C(CN)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6-31G(d,p)	-541,209928	-541,162599	-541,203901
	C <sub>2v</sub>			
	aug-cc-pvDZ	-541,319608	-541,272777	-541,314416
	aug-cc-pvTZ	-541,441838	-541,395098	-541,436623
C(CNH)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6-31G(d,p)	-541,687977	-541,629118	-541,672119
	C <sub>s</sub>			
	aug-cc-pvDZ	-541,782240	-541,723772	-541,767205
	aug-cc-pvTZ	-541,907260	-541,848875	-541,892241
CH(CN)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6-31G(d,p)	-541,704381	-541,644541	-541,688944
	C <sub>1</sub>			
	aug-cc-pvDZ	-541,797886	-541,738366	-541,782877
	aug-cc-pvTZ	-541,922056	-541,863586	-541,904502
C(CN)(NO <sub>2</sub> )NO <sub>2</sub> H	6-31G(d,p)	-541,709481	-541,650699	-541,691828
	C <sub>2v</sub>			
	aug-cc-pvDZ	-541,802214	-541,743420	-541,784494
	aug-cc-pvTZ	-541,926877	-541,868197	-541,909208

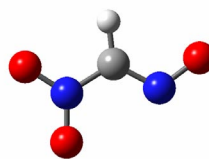
## 2.1.7 Nitronitrosomethane/Nitronitrosomethanide

### 2.1.7.1 Nitronitrosomethan/Nitronitrosomethanid

Für Nitronitrosomethanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.33). Das *s*-förmige Molekül besitzt C<sub>s</sub>-Symmetrie und liegt energetisch um 5,65 kcal mol<sup>-1</sup> über dem *w*-förmigen Molekül. Das *w*-förmigen Molekül besitzt ebenfalls C<sub>s</sub>-Symmetrie.



$s\text{-CH}(\text{NO})\text{NO}_2^- C_s$

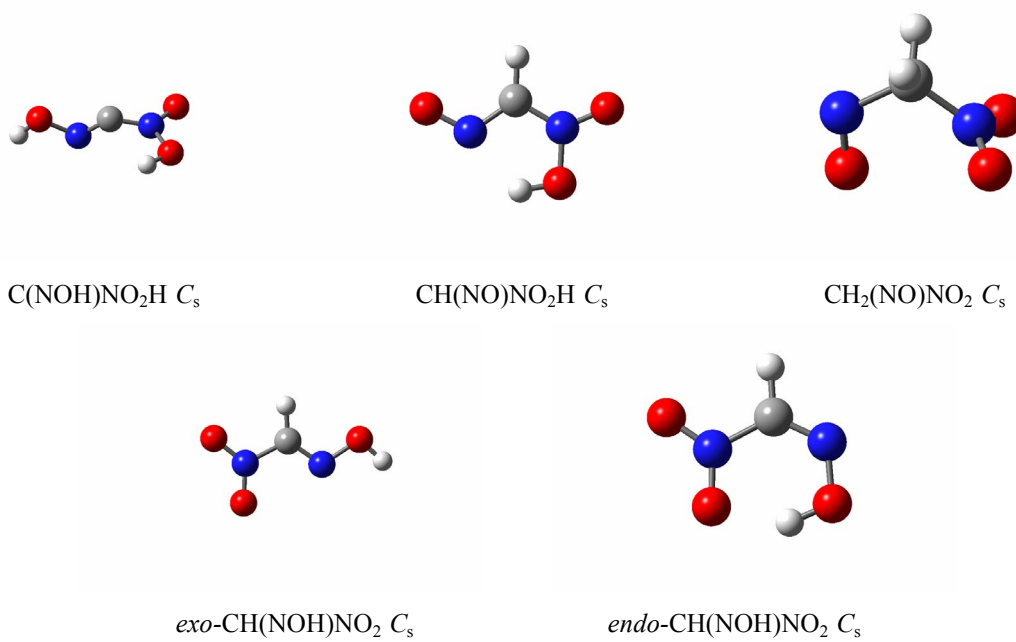


$w\text{-CH}(\text{NO})\text{NO}_2^- C_s$

**Abbildung 2.33:** Isomere des Nitronitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Nitronitrosomethan wurden fünf stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.34). Das Molekül mit einem Proton am Sauerstoff-Atom der Nitro- und einem Proton am Sauerstoff-Atom der Nitrosogruppe besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $37,63 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *endo*-ständigen *NO-aci*-Nitronitrosomethan. *NO<sub>2</sub>-aci*-Nitronitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $14,63 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *endo*-ständigen *NO-aci*-Nitronitrosomethan. Das C-H-gebundene Molekül mit besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $14,29 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *endo*-ständigen *NO-aci*-Nitronitrosomethan. Das *exo*-ständige *NO-aci*-Nitronitrosomethan, besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie. Die freie Enthalpie dieses Moleküls liegt zwar um  $0,20 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter dem *endo*-Molekül, jedoch liegen Enthalpie und Energie um ca.  $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *endo*-Molekül. Das *endo*-ständige *NO-aci*-Nitronitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.





**Abbildung 2.34:** Isomere des Nitronitrosomethans.

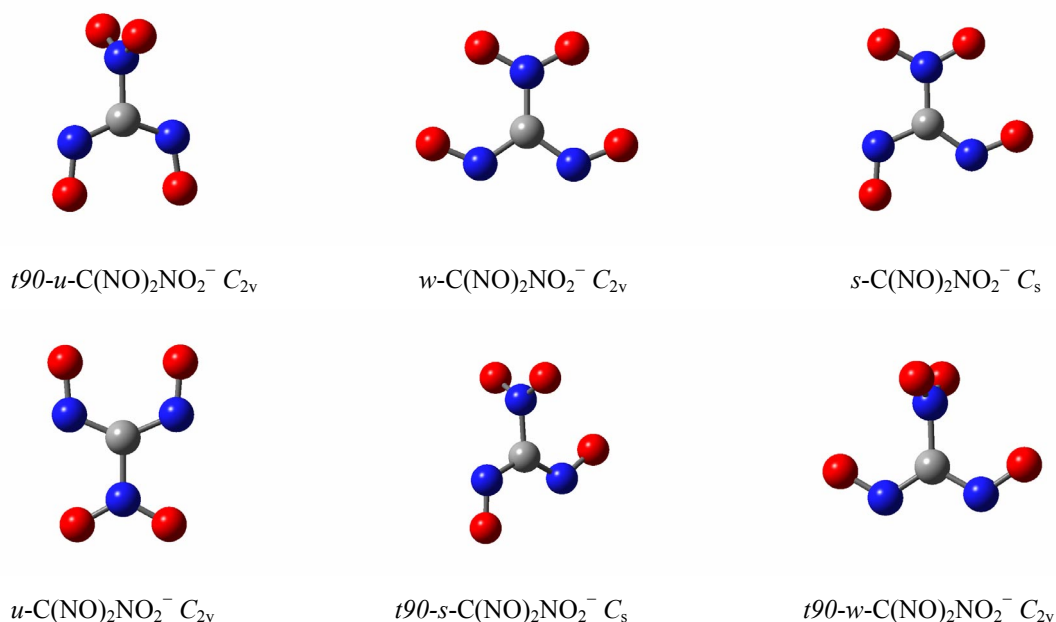
**Tabelle 2.17:** Absolute Energiewerte Nitronitrosomethan/Nitronitrosomethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
<b><i>s</i>-CH(NO)NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-373,747975	-373,707200	-373,742555
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-373,836824	-373,796400	-373,831890
	aug-cc-pvTZ	-373,920895	-373,880554	-373,915974
<b><i>w</i>-CH(NO)NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	6-31G(d,p)	-373,756902	-373,716156	-373,751194
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-373,846208	-373,805865	-373,840974
	aug-cc-pvTZ	-373,930201	-373,889917	-373,924978
<b>C(NO<sub>H</sub>)NO<sub>2</sub>H</b>	6-31G(d,p)	-374,238282	-374,185261	-374,222479
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-374,311590	-374,258666	-374,295634
	aug-cc-pvTZ	-374,398790	-374,345973	-374,382987
<b>CH(NO)NO<sub>2</sub>H</b>	6-31G(d,p)	-374,283407	-374,230043	-374,265013
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-374,351162	-374,298034	-374,332998
	aug-cc-pvTZ	-374,437768	-374,384705	-374,419637
<b>CH<sub>2</sub>(NO)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-374,282573	-374,229262	-374,266851
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-374,350657	-374,297618	-374,334276
	aug-cc-pvTZ	-374,436462	-374,383484	-374,420185
<b><i>exo</i>-CH(NO<sub>H</sub>)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-374,306053	-374,251647	-374,287788
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-374,374096	-374,319949	-374,356068
	aug-cc-pvTZ	-374,461143	-374,407067	-374,443278
<b><i>endo</i>-CH(NO<sub>H</sub>)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-374,309273	-374,254989	-374,289928
	<i>C<sub>s</sub></i> aug-cc-pvDZ	-374,375271	-374,321167	-374,356119
aug-cc-pvTZ	-374,462018	-374,407982	-374,442955	

### 2.1.7.2 Dinitrosnitromethan/Dinitrosnitromethanid

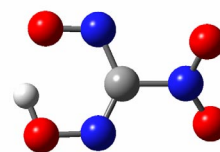
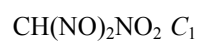
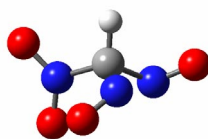
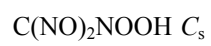
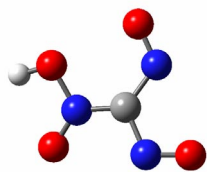
Für Dinitrosnitromethanid wurden sechs stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.35). Der *u*-förmige Übergangszustand, dessen Nitrogruppe um 90° zur Molekülebene verdreht ist, (NIMAG = 1) besitzt *C<sub>2v</sub>*-Symmetrie und liegt energetisch um 10,67 kcal mol<sup>-1</sup> über dem *w*-förmigen Molekül, dessen Nitrogruppe um 90° zur Molekülebene verdreht ist. Der *w*-förmige Übergangszustand, dessen Nitrogruppe in der Molekülebene liegt, (NIMAG = 1) besitzt ebenfalls *C<sub>2v</sub>*-Symmetrie und liegt energetisch um 8,43 kcal mol<sup>-1</sup> über dem *w*-förmigen Molekül, dessen Nitrogruppe um 90° zur Molekülebene verdreht ist. Der *s*-förmige Übergangszustand, dessen Nitrogruppe in der Molekülebene liegt, (NIMAG = 1) besitzt *C<sub>s</sub>*-

Symmetrie und liegt energetisch um  $7,52 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $w$ -förmigen Molekül, dessen Nitrogruppe um  $90^\circ$  zur Molekülebene verdreht ist. Der  $u$ -förmige Übergangszustand, dessen Nitrogruppe in der Molekülebene liegt, (NIMAG = 2) besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $7,16 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $w$ -förmigen Molekül, dessen Nitrogruppe um  $90^\circ$  zur Molekülebene verdreht ist. Der  $s$ -förmige Übergangszustand, dessen Nitrogruppe um  $90^\circ$  zur Molekülebene verdreht ist, (NIMAG = 1) besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $6,16 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $w$ -förmigen Molekül, dessen Nitrogruppe um  $90^\circ$  zur Molekülebene verdreht ist. Das  $w$ -förmige Molekül, dessen Nitrogruppe um  $90^\circ$  zur Molekülebene verdreht ist besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



**Abbildung 2.35:** Isomere des Dinitrosonitromethanids.

Für die korrespondierende Säure Dinitrosonitromethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.36).  $\text{NO}_2\text{-}aci$ -Dinitrosonitromethan ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Es liegt energetisch um  $17,25 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $\text{NO-}aci$ -Dinitrosonitromethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $10,47 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $\text{NO-}aci$ -Dinitrosonitromethan.  $\text{NO-}aci$ -Dinitrosonitromethan ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Es liegt energetisch am tiefsten.



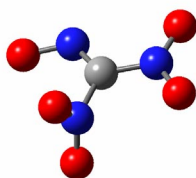
**Abbildung 2.36:** Isomere des Dinitrosnitromethans.

Tabelle 2.18: Absolute Energiewerte Dinitrosonitromethan/Dinitrosonitromethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
<i>t90-u-</i>	6-31G(d,p)	-503,044474	-503,006489	-503,044661
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,156185	-503,118509	-503,156686
$C_{2v}$	aug-cc-pvTZ	-503,266366	-503,228818	-503,266846
<i>w-</i>	6-31G(d,p)	-503,052262	-503,014198	-503,051386
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,160972	-503,123248	-503,160494
$C_{2v}$	aug-cc-pvTZ	-503,270782	-503,233228	-503,270415
<i>s-</i>	6-31G(d,p)	-503,053086	-503,015088	-503,053341
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,161110	-503,123490	-503,162002
$C_s$	aug-cc-pvTZ	-503,270881	-503,233434	-503,271865
<i>u-</i>	6-31G(d,p)	-503,054968	-503,017953	-503,054533
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,162584	-503,125948	-503,162617
$C_{2v}$	aug-cc-pvTZ	-503,272303	-503,235838	-503,272442
<i>t90-s-</i>	6-31G(d,p)	-503,051038	-503,012884	-503,051448
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,163340	-503,125455	-503,163974
$C_s$	aug-cc-pvTZ	-503,776617	-503,235593	-503,274046
<i>t90-w-</i>	6-31G(d,p)	-503,059754	-503,020404	-503,062269
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	aug-cc-pvDZ	-503,173294	-503,134154	-503,173891
$C_{2v}$	aug-cc-pvTZ	-503,283200	-503,244224	-503,283855
$\text{C}(\text{NO})_2\text{NOOH}$	6-31G(d,p)	-503,544404	-503,493374	-503,535208
$C_s$	aug-cc-pvDZ	-503,634367	-503,583598	-503,625448
	aug-cc-pvTZ	-503,746276	-503,695724	-503,737380
$\text{CH}(\text{NO})_2\text{NO}_2$	6-31G(d,p)	-503,553232	-503,502339	-503,544028
$C_1$	aug-cc-pvDZ	-503,644852	-503,594270	-503,636082
	aug-cc-pvTZ	-503,756744	-503,706306	-503,748190
$\text{CNOHNONO}_2$	6-31G(d,p)	-503,575437	-503,523214	-503,563217
$C_s$	aug-cc-pvDZ	-503,664246	-503,612218	-503,652410
	aug-cc-pvTZ	-503,776617	-503,724704	-503,764875

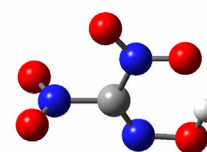
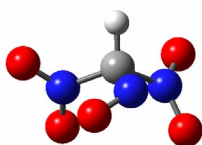
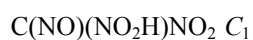
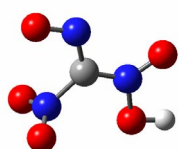
### 2.1.7.3 Dinitronitrosomethan/Dinitronitrosomethanid

Dinitronitrosomethanid besitzt  $C_s$ -Symmetrie (siehe Abbildung 2.37).



**Abbildung 2.37:** Dinitronitrosomethanid.

Für die korrespondierende Säure Dinitronitrosomethan wurden drei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.38).  $\text{NO}_2$ -*aci*-Dinitronitrosomethan besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $18,88 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $\text{NO}$ -*aci*-Dinitronitrosomethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $13,12 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem  $\text{NO}_2$ -*aci*-Dinitronitrosomethan.  $\text{NO}_2$ -*aci*-Dinitronitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



**Abbildung 2.38:** Isomere des Dinitronitrosomethans.

**Tabelle 2.19:** Absolute Energiewerte Dinitronitrosomethan/Dinitronitrosomethanid.

Molekül	Basis Satz	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	$H_{298}/\text{a.u.}$	$G_{298}/\text{a.u.}$
$\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2^-$	6-31G(d,p)	-578,256375	-578,211750	-578,252169
	$C_s$	aug-cc-pvDZ	-578,382922	-578,380388
	aug-cc-pvTZ	-578,510679	-578,465659	-578,508234
$\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2\text{H})\text{NO}_2$	6-31G(d,p)	-578,744583	-578,686940	-578,730103
	$C_1$	aug-cc-pvDZ	-578,852143	-578,838366
	aug-cc-pvTZ	-578,982252	-578,92505	-578,968667
$\text{CH}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2$	6-31G(d,p)	-578,754644	-578,696940	-578,740992
	$C_1$	aug-cc-pvDZ	-578,861083	-578,803665
	aug-cc-pvTZ	-578,990821	-578,933582	-578,977845
$\text{C}(\text{NOH})(\text{NO}_2)_2$	6-31G(d,p)	-578,776617	-578,717787	-578,759871
	$C_s$	aug-cc-pvDZ	-578,881679	-578,823047
	aug-cc-pvTZ	-579,012721	-578,954236	-578,998747

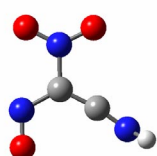
### 2.1.8 Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid

Für Cyannitronitrosomethanid wurden zwei stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.39). Beide Moleküle sind planar und besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Das Molekül, dessen Nitroso-Sauerstoff-Atom *endo* zur Nitrogruppe steht, liegt energetisch um  $4,15 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Molekül, dessen Sauerstoff-Atom *exo* zur Nitrogruppe steht.

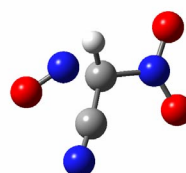
*endo*-C(CN)(NO)NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $C_s$ *exo*-C(CN)(NO)NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $C_s$ **Abbildung 2.39:** Isomere des Cyannitronitrosomethanids.

Für die korrespondierende Säure Cyannitronitrosomethan wurden vier stationäre Punkte berechnet (siehe Abbildung 2.40). *CN-aci*-Cyannitronitrosomethan besitzt  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $22,23 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Cyannitronitrosomethan. Das C-H-gebundene Molekül besitzt ebenfalls  $C_1$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $16,50 \text{ kcal mol}^{-1}$

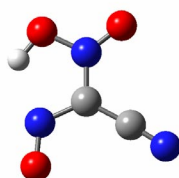
über dem *NO-aci*-Cyannitronitrosomethan. Das *NO<sub>2</sub>-aci*-Cyannitronitrosomethan besitzt  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch um  $12,88 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem *NO-aci*-Cyannitronitrosomethan. *NO-aci*-Cyannitronitrosomethan besitzt ebenfalls  $C_s$ -Symmetrie und liegt energetisch am tiefsten.



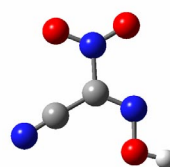
C(CNH)(NO)NO2  $C_1$



CH(CN)(NO)NO2  $C_1$



C(CN)(NO)NO2H  $C_s$



C(CN)(NOH)NO2  $C_s$

**Abbildung 2.40:** Isomere des Cyannitronitrosomethans.



**Tabelle 2.20:** Absolute Energiewerte Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid.

<b>Molekül</b>	<b>Basis Satz</b>	<b>E<sub>tot</sub>/a.u.</b>	<b>H<sub>298</sub>/a.u.</b>	<b>G<sub>298</sub>/a.u.</b>
<i>endo-</i>	6-31G(d,p)	-466,008932	-465,968009	-466,007902
<b>C(CN)(NO)NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	aug-cc-pvDZ	-466,104640	-466,064109	-466,104339
<i>C<sub>s</sub></i>	aug-cc-pvTZ	-466,209212	-466,168744	-466,208829
<i>exo-</i>	6-31G(d,p)	-466,015550	-465,974396	-466,013969
<b>C(CN)(NO)NO<sub>2</sub></b>	aug-cc-pvDZ	-466,112018	-466,071257	-466,110997
<i>C<sub>s</sub></i>	aug-cc-pvTZ	-466,216501	-466,175803	-466,215439
<b>C(CNH)(NO)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-466,492636	-466,440350	-466,481212
<i>C<sub>1</sub></i>	aug-cc-pvDZ	-466,573122	-466,521162	-466,562146
	aug-cc-pvTZ	-466,680144	-466,628262	-466,669148
<b>CH(CN)(NO)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-466,502593	-466,449768	-466,491843
<i>C<sub>1</sub></i>	aug-cc-pvDZ	-466,581297	-466,528799	-466,571408
	aug-cc-pvTZ	-466,688083	-466,635627	-466,678279
<b>C(CN)(NO)NO<sub>2</sub>H</b>	6-31G(d,p)	-466,511934	-466,458335	-466,497945
<i>C<sub>s</sub></i>	aug-cc-pvDZ	-466,590697	-466,537301	-466,576907
	aug-cc-pvTZ	-466,697785	-466,644498	-466,684041
<b>C(CN)(NOH)NO<sub>2</sub></b>	6-31G(d,p)	-466,531975	-466,477337	-466,517985
<i>C<sub>s</sub></i>	aug-cc-pvDZ	-466,610683	-466,556280	-466,597036
	aug-cc-pvTZ	-466,718129	-466,663811	-466,704568

## 2.2 Struktur

### 2.2.1 Methan/Methanid

Methanid nimmt eine pyramidale Struktur ein ( $d(\text{CH}) = 1,099 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCH} = 109,7^\circ$ ).

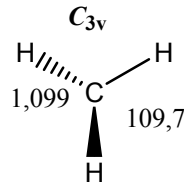


Abbildung 2.41: Methanid. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

Methan nimmt eine tetraedrische Struktur ein ( $d(\text{CH}) = 1,088 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCH} = 109,5^\circ$ ).

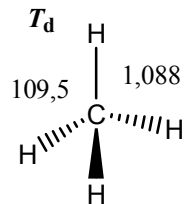


Abbildung 2.42: Methan. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

### 2.2.2 Cyanmethane/Cyanmethanide

Cyanmethanid ist nicht planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Die beiden Protonen liegen nicht in der Molekülebene ( $\angle\text{HCH} = 117,5^\circ$ ,  $d(\text{CC}) = 1,380 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,179$ ,  $\angle\text{CCN} = 178,3^\circ$ ,  $DA(\text{HCCN}) = 157,4^\circ$ ). Die nicht-planare Form ist der planaren Form um nur  $0,03 \text{ kcal mol}^{-1}$  bevorzugt. Dicyanmethanid ist planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,169 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,391 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{CCC} = 123,4^\circ$ ). Tricyanmethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $D_{3h}$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,162 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,406 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{CCC} = 120,0^\circ$ ). Werden Wasserstoff-Atome des Methanids durch Cyanogruppen substituiert, so bilden diese immer eine planare oder nahezu planare CCN-Einheit ( $\angle\text{CCN} > 175^\circ$ ). Je höher der CN-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen ( $1,380 \text{ \AA}$ ,  $1,391 \text{ \AA}$ ,  $1,406 \text{ \AA}$ ) und desto kleiner wird der C-N-Bindungsabstand ( $1,179 \text{ \AA}$ ,  $1,169 \text{ \AA}$ ,  $1,162 \text{ \AA}$ ).

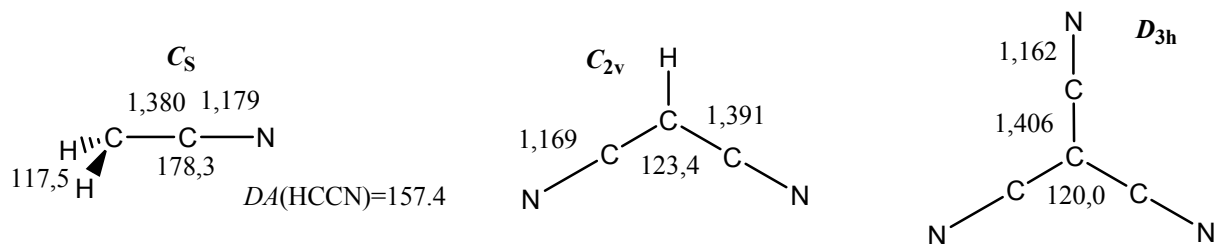


Abbildung 2.43: Cyanmethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

Cyanmethan besitzt  $C_{3v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,149 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,455 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCN} = 180,0^\circ$ ). Dicyanmethan besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,147 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,463 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCC} = 113,1^\circ$ ). Tricyanmethan besitzt  $C_{3v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,147 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,473 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCC} = 111,4^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 178,8^\circ$ ). Werden Wasserstoff-Atome des Methans durch Cyanogruppen substituiert, so bilden diese immer eine nahezu planare bis planare CCN-Einheit ( $\angle \text{CCN} > 178^\circ$ ). Je höher der CN-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen ( $1,455 \text{ \AA}$ ,  $1,463 \text{ \AA}$ ,  $1,473 \text{ \AA}$ ). Der C-N-Bindungsabstand bleibt jedoch – anders als bei den Cyanmethaniden – ungefähr gleich ( $1,149 \text{ \AA}$ ,  $1,147 \text{ \AA}$ ,  $1,147 \text{ \AA}$ ).

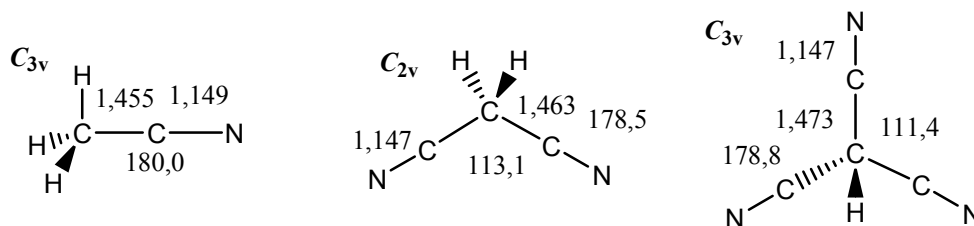
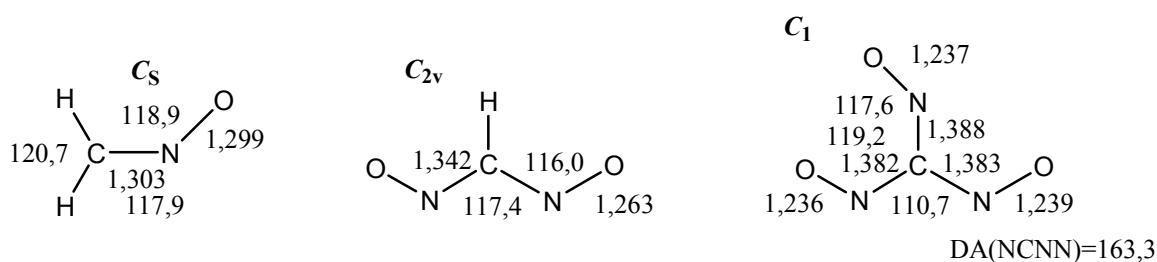


Abbildung 2.44: Cyanmethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

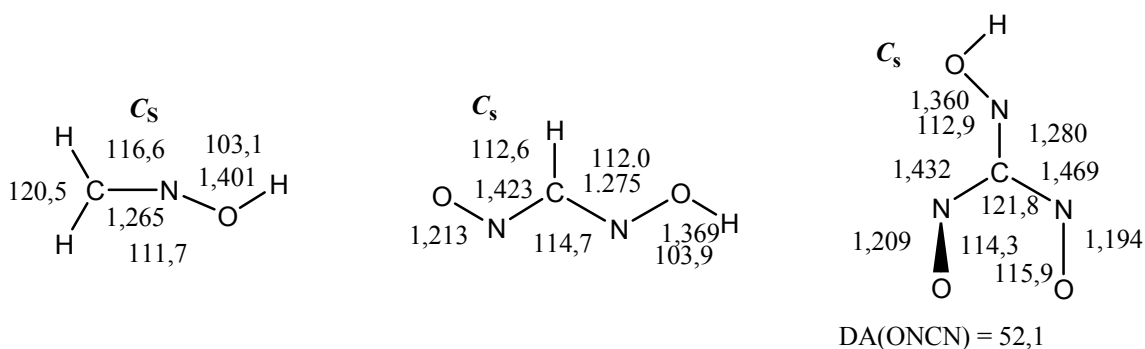
### 2.2.3 Nitrosomethane/Nitrosomethanide

Nitrosomethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,299 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,303 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{HCH} = 120,7^\circ$ ,  $\angle \text{HCN} = 117,9^\circ$ ,  $\angle \text{CNO} = 118,9^\circ$ ). Dinitrosomethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,263 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,342 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{NCN} = 117,4^\circ$ ,  $\angle \text{CNO} = 116,0^\circ$ ). Offenbar wird hier die elektrostatische Abstoßung durch die Bildung zweier intramolekularer  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verringert, woraus sich maximale Resonanzstabilisierung ergibt. Trinitrosomethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_1$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,236, 1,237, 1,239 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,382, 1,383, 1,388 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{NCN} = 110,7^\circ$ ,  $\angle \text{CNO} = 117,6^\circ$ ,  $DA(\text{NCNN}) = 163,3^\circ$ ). Je höher der NO-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand ( $1,303, 1,342, 1,382, 1,383 \text{ \AA}$ ) und desto kleiner wird der N-O-Bindungsabstand ( $1,299, 1,263, 1,236, 1,239 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 2.45:** Nitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

Nitrosomethan ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,401 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,265 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCH} = 120,5^\circ$ ,  $\angle\text{HCN} = 116,6^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 111,7^\circ$ ,  $\angle\text{NOH} = 103,1^\circ$ ). Dinitrosomethan ist ebenfalls planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,213 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NOH}) = 1,369 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,423 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNOH}) = 1,275 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{CNO} = 112,6^\circ$ ,  $\angle\text{CNOH} = 112,0^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 114,7^\circ$ ,  $\angle\text{NOH} = 103,9^\circ$ ). Trinitrosomethan liegt in der *aci*-Form vor. Es ist nicht planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Eine der Nitrosogruppen ist um  $52,1^\circ$  aus der Molekülebene gedreht ( $d(\text{NO}) = 1,194, 1,209 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NOH}) = 1,360 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNOH}) = 1,280 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,432, 1,469 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{CNOH} = 112,9^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 114,3^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 121,8^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 52,1^\circ$ ). Alle Nitrosomethane liegen in der *aci*-Form vor. Je höher der NO-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand und desto kleiner wird der N-O-Bindungsabstand.

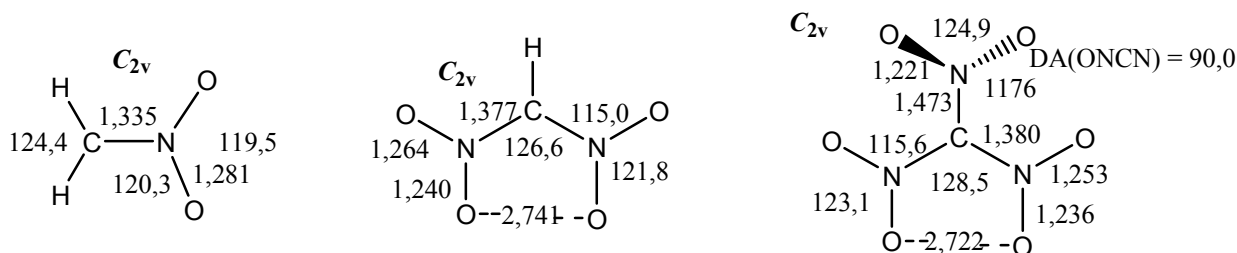


**Abbildung 2.46:** Nitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

## 2.2.4 Nitromethane/Nitromethanide

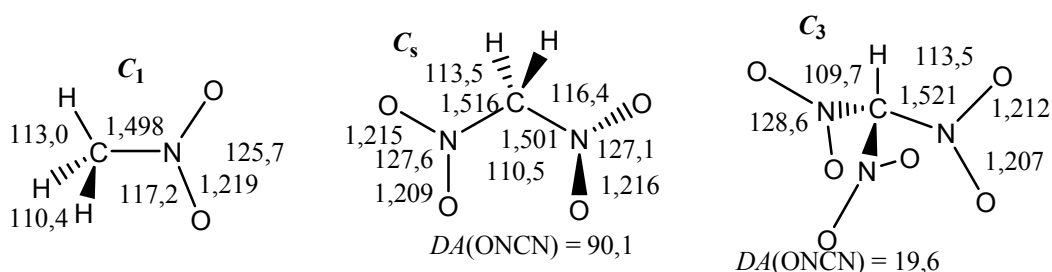
Nitromethanid ist planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,281 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,335 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCH} = 124,4^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 120,3^\circ$ ,  $\angle\text{ONO} = 119,5^\circ$ ). Dinitromethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,240, 1,264 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,377 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{OO}) = 2,741 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 121,8^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 126,6^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 115,0^\circ$ ). Offenbar wird hier –wie bei Dinitrosomethanid– die elektrostatische Abstoßung durch die Bildung zweier intramolekularer  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -

Wasserstoffbrückenbindungen verringert, woraus sich maximale Resonanzstabilisierung ergibt. Trinitromethanid ist nicht planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie. Eine der Nitrogruppen ist um  $90^\circ$  aus der Molekülebene gedreht ( $d(\text{NO}) = 1,221, 1,236, 1,253 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{OO}) = 2,722 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,380, 1,473 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 123,1^\circ, 124,9^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 128,5^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 90,0^\circ$ ). Je höher der NO-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand (1,335, 1,377, 1,380, 1,473  $\text{\AA}$ ) und desto kleiner wird der N-O-Bindungsabstand.



**Abbildung 2.47:** Nitromethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

Nitromethan ist nicht planar und besitzt  $C_1$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,219 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,498 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CNO} = 117,2^\circ$ ,  $\angle \text{ONO} = 125,7^\circ$ ). Dinitromethan ist ebenfalls nicht planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Die beiden Nitrogruppen sind um  $90,1^\circ$  gegeneinander verdreht ( $d(\text{NO}) = 1,209, 1,215, 1,216 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,501, 1,516 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 127,1^\circ, 127,6^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 110,5^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 90,1^\circ$ ). Trinitromethan ist ebenfalls nicht planar und besitzt  $C_3$ -Symmetrie. Die Nitrogruppen sind propellerförmig angeordnet ( $d(\text{NO}) = 1,207, 1,212 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,521 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 128,6^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 109,7^\circ$ ,  $\angle \text{ONC} = 113,5^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 19,6^\circ$ ). Je höher der NO-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand. Der N-O-Bindungsabstand bleibt jedoch nahezu gleich.



**Abbildung 2.48:** Nitromethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

### 2.2.5 Cyannitrosomethane/Cyannitrosomethanide

Cyannitrosomethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,274 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,163 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,327 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,407 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CNO} = 117,1^\circ$ ,  $\angle \text{NCC} = 120,2^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 176,9^\circ$ ). Cyandinitrosomethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,246 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,155 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,429 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,364 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CNO} = 117,4^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 114,4^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 180,0^\circ$ ). Dicyannitrosomethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{CCN}) = 1,158, 1,159 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,251 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,359 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,414, 1,419 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCN} = 179,2^\circ, 179,9^\circ$ ,  $\angle \text{CCC} = 119,2^\circ$ ,  $\angle \text{CNO} = 117,6^\circ$ ).

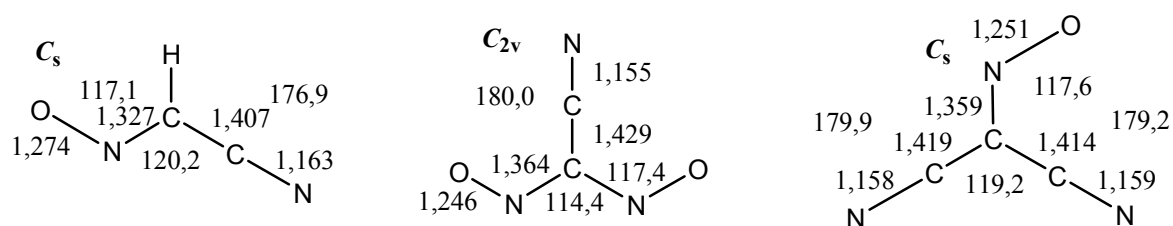


Abbildung 2.49: Cyannitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

Cyannitrosomethan liegt in der *aci*-Form vor. Es ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,378 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,152 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,276 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,425 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CNO} = 111,3^\circ$ ,  $\angle \text{NCC} = 118,9^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 176,6^\circ$ ). Dicyannitrosomethan liegt ebenfalls in der *aci*-Form vor und ist planar. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,358 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,288 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,431, 1,434 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,150, 1,151 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CNO} = 112,8^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 178,1^\circ, 179,6^\circ$ ,  $\angle \text{CCNO} = 117,3^\circ$ ). Cyandinitrosomethanid liegt ebenfalls in der *aci*-Form vor und ist planar. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{CCN}) = 1,151 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,428 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,201, 1,352 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,284, 1,458 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCN} = 178,4^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 112,2^\circ$ ,  $\angle \text{CNO} = 113,6^\circ, 114,0^\circ$ ).

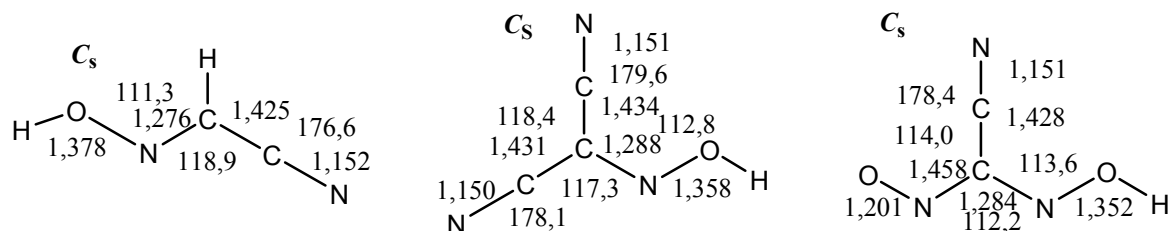
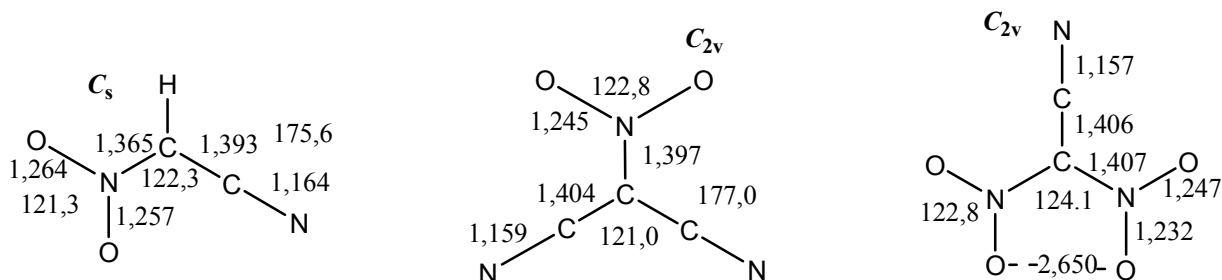


Abbildung 2.50: Cyannitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

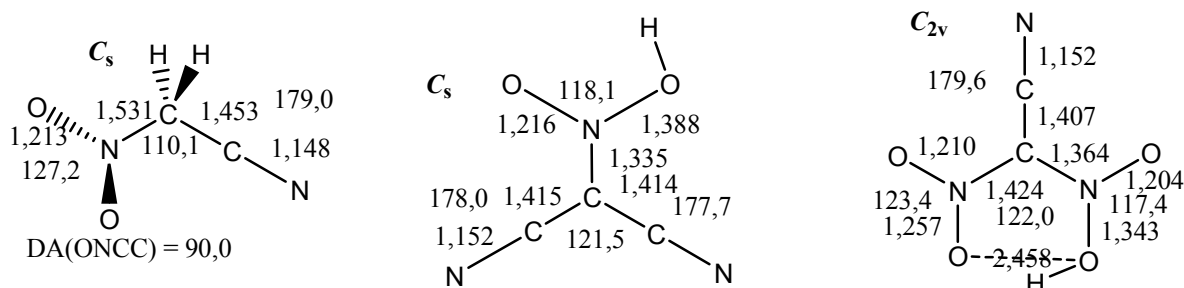
### 2.2.6 Cyannitromethane/Cyannitromethanide

Cyannitromethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,257, 1,264 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,164 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,393 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,365 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 121,3^\circ$ ,  $\angle \text{NCCN} = 122,3^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 175,6^\circ$ ). Dicyannitromethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CC}) = 1,404 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,159 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,397 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,245 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 122,8^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 177,0^\circ$ ,  $\angle \text{CCC} = 121,0^\circ$ ). Cyandinitromethanid ist ebenfalls planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CCN}) = 1,157 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,406 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,407 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,232, 1,247 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{OO}) = 2,650 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 122,8^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 124,1^\circ$ ).



**Abbildung 2.51:** Cyannitromethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

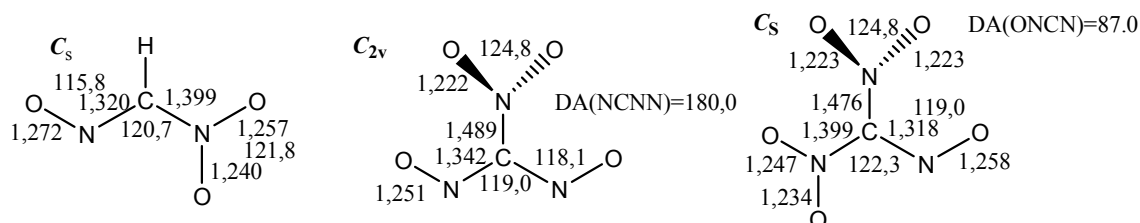
Cyannitromethan ist nicht planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NO}) = 1,213 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CCN}) = 1,148 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,531 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,453 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{ONO} = 127,2^\circ$ ,  $\angle \text{NCC} = 110^\circ$ ,  $\angle \text{CCN} = 179,0^\circ$ ,  $\text{DA}(\text{ONCC}) = 90,0^\circ$ ). Dicyannitromethan liegt in der *aci*-Form vor und ist planar. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{CN}) = 1,152 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,216, 1,388 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,414, 1,415 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,335 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCN} = 177,7^\circ, 178,0^\circ$ ,  $\angle \text{ONO} = 118,1^\circ$ ,  $\angle \text{CCC} = 121,5^\circ$ ). Cyandinitromethan liegt ebenfalls in der *aci*-Form vor und ist planar. Es besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $d(\text{CCN}) = 1,152 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NO}) = 1,204, 1,210, 1,257, 1,343 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1,47 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,364, 1,210 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{OO}) = 2,458 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{CCN} = 179,6^\circ$ ,  $\angle \text{NCN} = 122,0^\circ$ ,  $\angle \text{ONO} = 117,4^\circ, 123,4^\circ$ ).



**Abbildung 2.52:** Cyannitromethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

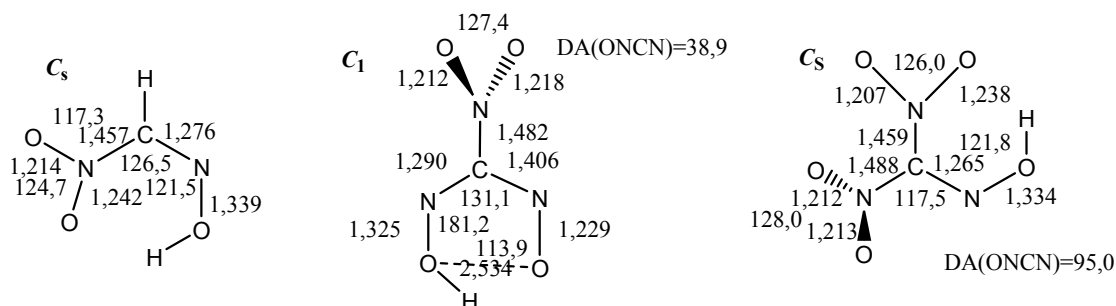
### 2.2.7 Nitronitrosomethane/Nitronitrosomethanide

Nitronitrosomethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d$ ),  $\angle\text{ONO} = 121,8^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 120,7^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 115,8^\circ$ ). Dinitrosomethanid ist nicht planar. Eine der beiden Nitrogruppen ist um  $87^\circ$  aus der Molekülebene gedreht. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d$ ),  $\angle\text{ONO} = 124,8^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 122,3^\circ$ ,  $\angle\text{CNO} = 119,0^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 87,0^\circ$ .



**Abbildung 2.53:** Nitronitrosomethanide. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.

Nitronitrosomethan liegt in der *aci*-Form vor und ist planar. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{NOH}) = 1,339 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{ONO}) = 1,214, 1,242 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,276, 1,457 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 124,7^\circ$ ,  $\angle\text{CNOH} = 121,5^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 126,5^\circ$ ). Dinitrosomethan liegt ebenfalls in der *aci*-Form vor, ist jedoch nicht planar. Die Nitrogruppe ist um  $38,9^\circ$  aus der Molekülebene gedreht. Es besitzt  $C_1$ -Symmetrie ( $d(\text{ONO}) = 1,212, 1,218 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,229, 1,325 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CN}) = 1,290, 1,406, 1,482 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{OO}) = 2,534 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 127,4^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 131,1^\circ$ ,  $\angle\text{CNOH} = 181,2^\circ$ ,  $\angle\text{NCNO} = 113,9^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 38,9^\circ$ ). Dinitrosomethan liegt ebenfalls in der *aci*-Form vor und ist nicht planar. Eine der Nitrogruppen ist um  $95,0^\circ$  aus der Molekülebene gedreht. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(\text{ONO}) = 1,207, 1,212, 1,213, 1,238 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{NOH}) = 1,334 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}_2) = 1,459, 1,488 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CNO}) = 1,265 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 126,0^\circ, 128,0^\circ$ ,  $\angle\text{CNOH} = 121,8^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 117,5^\circ$ ,  $DA(\text{ONCN}) = 95,0^\circ$ ).

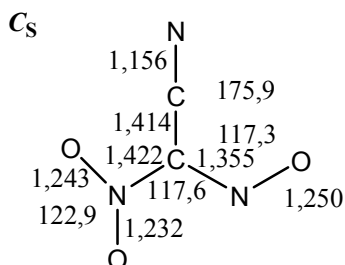


**Abbildung 2.54:** Nitronitrosomethane. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å und °.



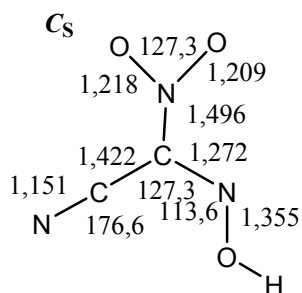
### 2.2.8 Cyannitronitrosomethan/Cyannitronitrosomethanid

Cyannitronitrosomethanid ist planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(CCN) = 1,156 \text{ \AA}$ ,  $d(NO) = 1,250 \text{ \AA}$ ,  $d(ONO) = 1,232, 1,243 \text{ \AA}$ ,  $d(CC) = 1,414 \text{ \AA}$ ,  $d(CNO_2) = 1,422 \text{ \AA}$ ,  $d(CNO) = 1,355 \text{ \AA}$ ,  $\angle ONO = 122,9^\circ$ ,  $\angle NCN = 117,6^\circ$ ,  $\angle CCN = 175,9^\circ$ ,  $\angle CNO = 117,3^\circ$ ).



**Abbildung 2.55:** Cyannitronitrosomethanid. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

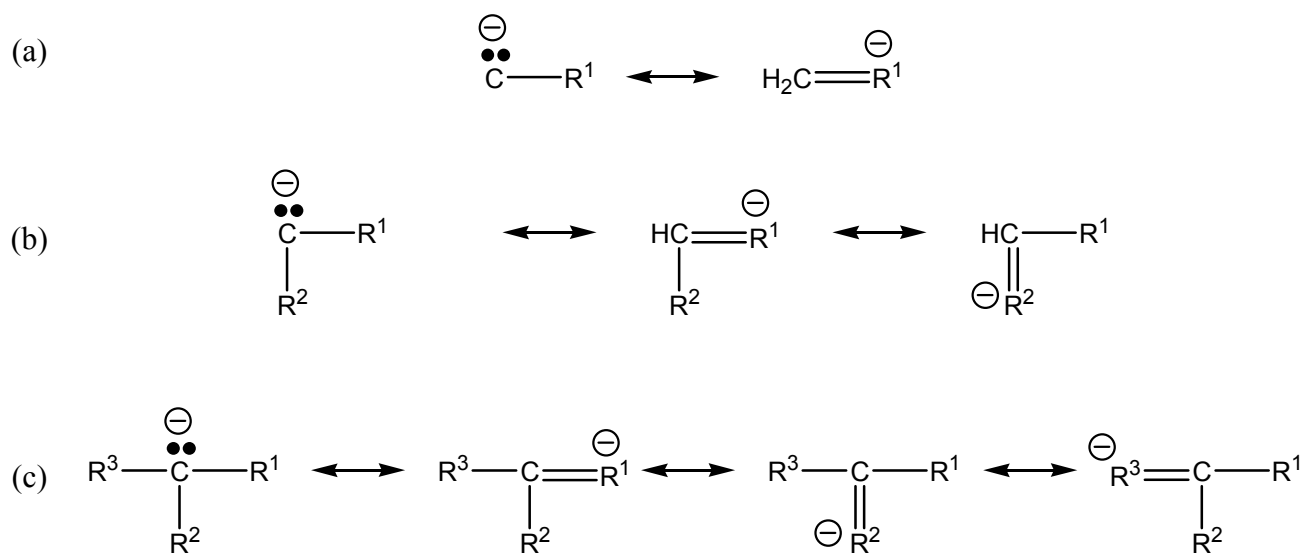
Cyannitronitrosomethan liegt in der *aci*-Form vor und ist ebenfalls planar. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie ( $d(NO) = 1,355 \text{ \AA}$ ,  $d(CCN) = 1,151 \text{ \AA}$ ,  $d(CC) = 1,422 \text{ \AA}$ ,  $d(ONO) = 1,209, 1,218 \text{ \AA}$ ,  $d(CNO_2) = 1,496 \text{ \AA}$ ,  $d(CNOH) = 1,272 \text{ \AA}$ ,  $\angle ONO = 127,3^\circ$ ,  $\angle CNOH = 113,6^\circ$ ,  $\angle CCN = 176,6^\circ$ ,  $\angle CCNOH = 127,3^\circ$ ).



**Abbildung 2.56:** Cyannitronitrosomethan. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in  $\text{\AA}$  und  $^\circ$ .

### 2.3 Resonanzstabilisierung

Strukturelle Parameter wie die relativ kurzen C-CN-, C-NO- und C-NO<sub>2</sub>-Bindungsabstände und die Planarität der Methanide deuten darauf hin, dass das freie *p*-Elektronenpaar des zentralen Kohlenstoff-Atoms über das ganze Anion delokalisiert ist (mesomeriestabilisiertes  $\pi$ -Bindungssystem) (Abbildung 2.57). Der Mesomerieeffekt nimmt entlang der Substitutionsreihe CN < NO < NO<sub>2</sub> zu, was MO-Theorie, klassische VB-Resonanzstrukturen und Elektronen-Ladungs-Argumente vermuten lassen. Schließlich ist das Sauerstoff-Atom der NO-Gruppe elektronegativer als das Stickstoff-Atom der CN-Gruppe und zwei Sauerstoff-Atome verstärken dementsprechend den Mesomerieeffekt.



**Abbildung 2.57:** Delokalisierung des freien *p*-Elektronenpaars am zentralen Kohlenstoff-Atom bei (a) einfach substituierten Methaniden, (b) doppelt substituierten Methaniden und (c) dreifach substituierten Methaniden.

## 2.4 Säurestärken in der Gasphase

### 2.4.1 Cyanmethane/Cyanmethanide

Je höher der Substitutionsgrad der C-H-gebundenen Cyanmethane ist, desto höher ist auch die Säurestärke, da die Anionen mit steigendem Substitutionsgrad stärker resonanzstabilisiert sind ( $\text{CH}_3^-$  -39,85 a.u.;  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  -132,20 a.u.;  $\text{CH}(\text{CN})_2^-$  -224,52 a.u.;  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  -316,82 a.u.).

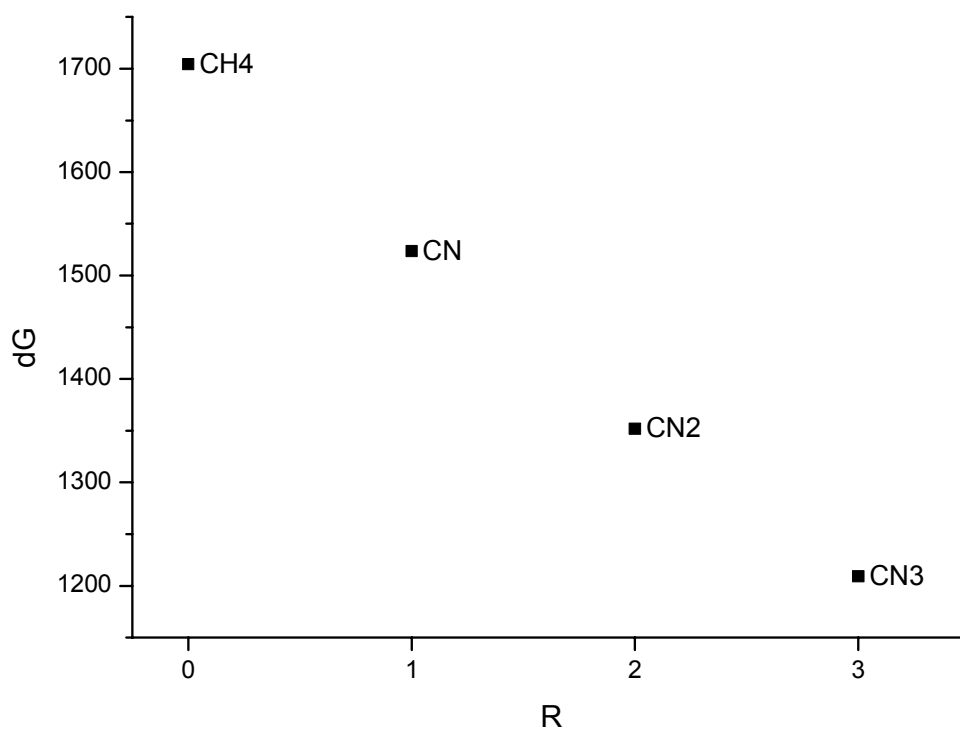


Abbildung 2.58: Gasphasenaciditäten der Cyanmethane.

Tabelle 2.21: Gasphasenaciditäten der Cyanmethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1209,08	$\text{HC}(\text{CN})_3 \rightarrow \text{C}(\text{CN})_3^-$	CN3
1351,85	$\text{CH}_2(\text{CN})_2 \rightarrow \text{HC}(\text{CN})_2^-$	CN2
1523,61	$\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{H}_2\text{CCN}^-$	CN
1704,40	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4

Auch bei den *aci*-Cyanmethanen steigt die Säurestärke mit wachsendem Substitutionsgrad aufgrund wachsender Resonanzstabilisierung. Die Werte der *aci*-Cyanmethane liegen jedoch leicht unter denen der C-H-gebundenen Cyanmethanide, sie sind also etwas saurer. Dies liegt wohl daran, dass die *aci*-Säuren im Falle der Cyano-Substitution weniger stabil sind als die C-H-gebundenen Derivate.

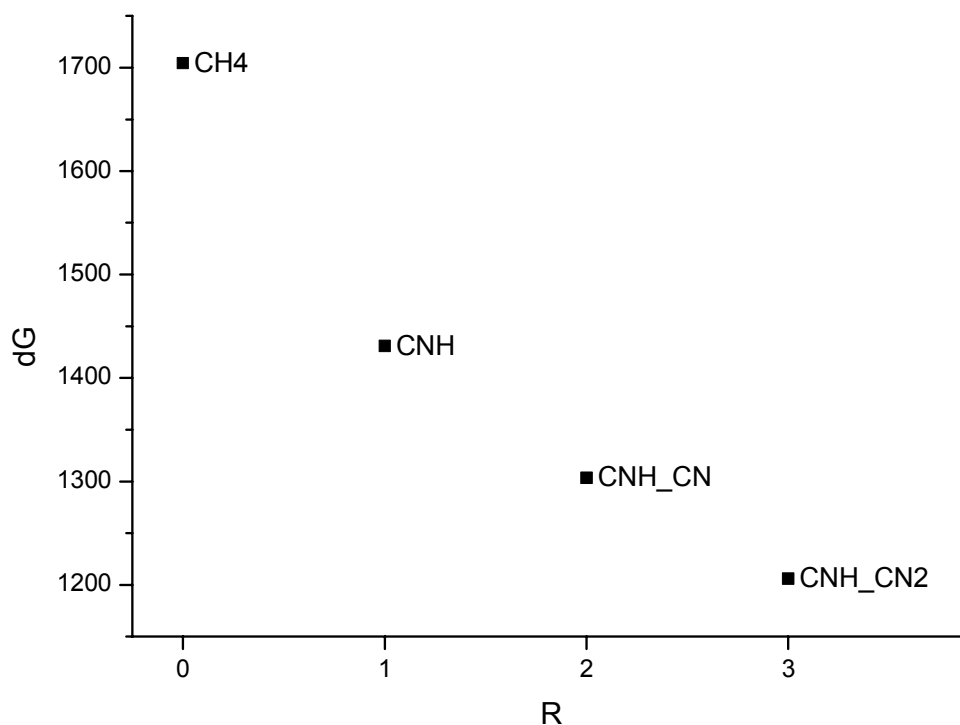


Abbildung 2.59: Gasphasenaciditäten der *aci*-Cyanmethane.

Tabelle 2.22: Gasphasenaciditäten der *aci*-Cyanmethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1206,02	$\text{C}(\text{CNH})(\text{CN})_2 \rightarrow \text{C}(\text{CN})_3^-$	CNH_CN2
1303,42	$\text{HC}(\text{CNH})\text{CN} \rightarrow \text{HC}(\text{CN})_2^-$	CNH_CN
1431,05	$\text{CH}_2\text{CNH} \rightarrow \text{H}_2\text{CCN}^-$	CNH
1704,40	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4

## 2.4.2 Nitrosomethane/Nitrosomethanide

Bei den C-H-gebundenen Nitrosomethanen steigt die Säurestärke ebenfalls mit wachsendem Substitutionsgrad an. Auch hier werden die Anionen stärker resonanzstabilisiert ( $\text{CH}_3^-$  -39,85 a.u.;  $\text{CH}_2\text{NO}^-$  -169,29 a.u.;  $\text{CH}(\text{NO})_2^-$  -298,69 a.u.;  $\text{C}(\text{NO})_3^-$  -428,04 a.u.).

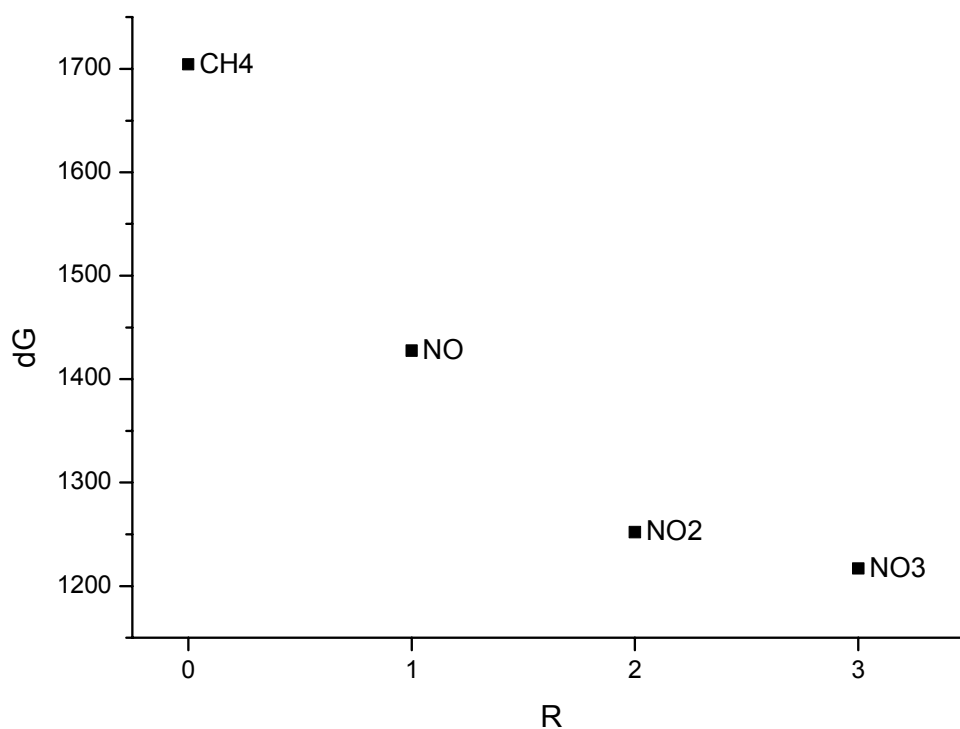


Abbildung 2.60: Gasphasenaciditäten der Nitrosomethane.

Tabelle 2.23: Gasphasenaciditäten der Nitrosomethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1217,00	$\text{HC}(\text{NO})_3 \rightarrow \text{C}(\text{NO})_3^-$	NO3
1252,18	$\text{HC}(\text{NO})_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO})_2^-$	NO2
1427,55	$\text{CH}_3\text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}^-$	NO
1704,4	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4

Auch bei den *aci*-Nitrosomethanen steigt die Säurestärke mit wachsendem Substitutionsgrad aufgrund wachsender Resonanzstabilisierung. Die Werte liegen jedoch über denen der C-H-gebundenen Nitrosomethanide, sie sind also weniger sauer. Dies liegt wohl daran, dass die *aci*-Säuren im Falle der Nitroso-Substitution stabiler sind als die C-H-gebundenen Derivate. Die Werte bei  $1407,11 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $1410,18 \text{ kJ mol}^{-1}$  entsprechen dem doppelt *aci*-gebundenen  $\text{C}(\text{NOH})_2$  und dem  $\text{C}(\text{NOH})\text{NO}^-$ .

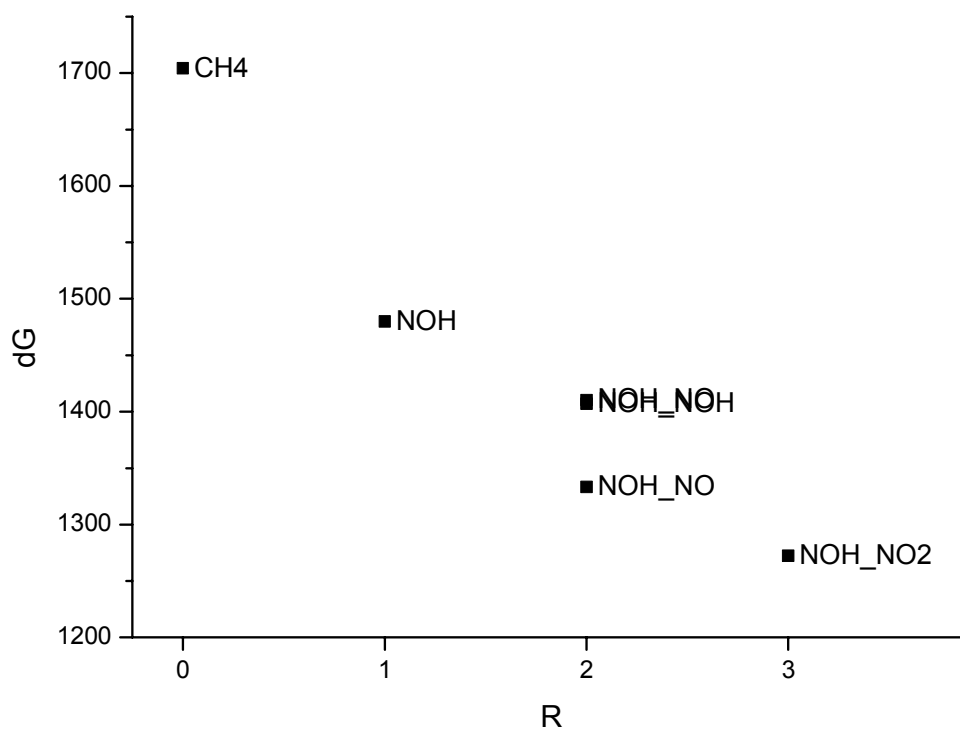


Abbildung 2.61: Gasphasenaciditäten der *aci*-Nitrosomethane.

Tabelle 2.24: Gasphasenaciditäten der *aci*-Nitrosomethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1272,22	$\text{C}(\text{NOH})(\text{NO})_2 \rightarrow \text{C}(\text{NO})_3^-$	NOH_NO2
1333,39	$\text{HC}(\text{NOH})\text{NO} \rightarrow \text{HC}(\text{NO})_2^-$	NOH_NO
1407,11	$\text{C}(\text{NOH})_2 \rightarrow \text{C}(\text{NOH})\text{NO}^-$	NOH_NOH
1410,18	$\text{HC}(\text{NOH})\text{NO} \rightarrow \text{C}(\text{NOH})\text{NO}^-$	NOH_NO
1479,92	$\text{H}_2\text{CNOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}^-$	NOH
1704,40	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4

### 2.4.3 Nitromethane/Nitromethanide

Bei den C-H-gebundenen Nitromethanen steigt die Säurestärke ebenfalls mit wachsendem Substitutionsgrad an. Auch hier werden die Anionen aufgrund höherer Resonanzstabilisierung stabiler ( $\text{CH}_3^-$   $-39,85$  a.u.;  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$   $-244,53$  a.u.;  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2^-$   $-449,15$  a.u.;  $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$   $-653,72$  a.u.).

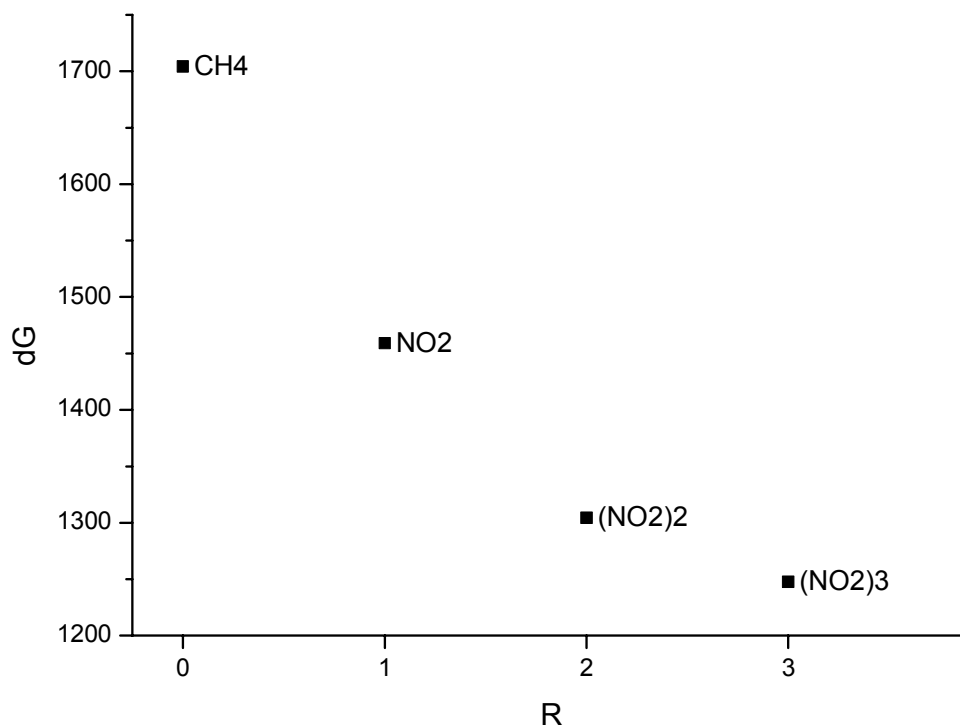


Abbildung 2.62: Gasphasenaciditäten der Nitromethane.

Tabelle 2.25: Gasphasenaciditäten der Nitromethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1247,69	$\text{HC}(\text{NO}_2)_3 \rightarrow \text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	(NO2)3
1304,31	$\text{H}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO}_2)_2^-$	(NO2)2
1459,12	$\text{H}_3\text{CNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO2
1704,40	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4

Auch bei den *aci*-Nitromethanen steigt die Säurestärke mit wachsendem Substitutionsgrad aufgrund wachsender Resonanzstabilisierung. Entgegen der Erwartung liegen die Werte jedoch –anders als bei den *aci*-Cyanmethanen– über denen der C-H-gebundenen Nitromethanide, sie sind also weniger sauer. Die Werte bei  $1103,90 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $1237,52 \text{ kJ mol}^{-1}$  entsprechen dem doppelt *aci*-gebundenen  $\text{C}(\text{NO}_2\text{H})_2$  bzw. dem  $\text{HCNO}_2\text{H}_2$ .

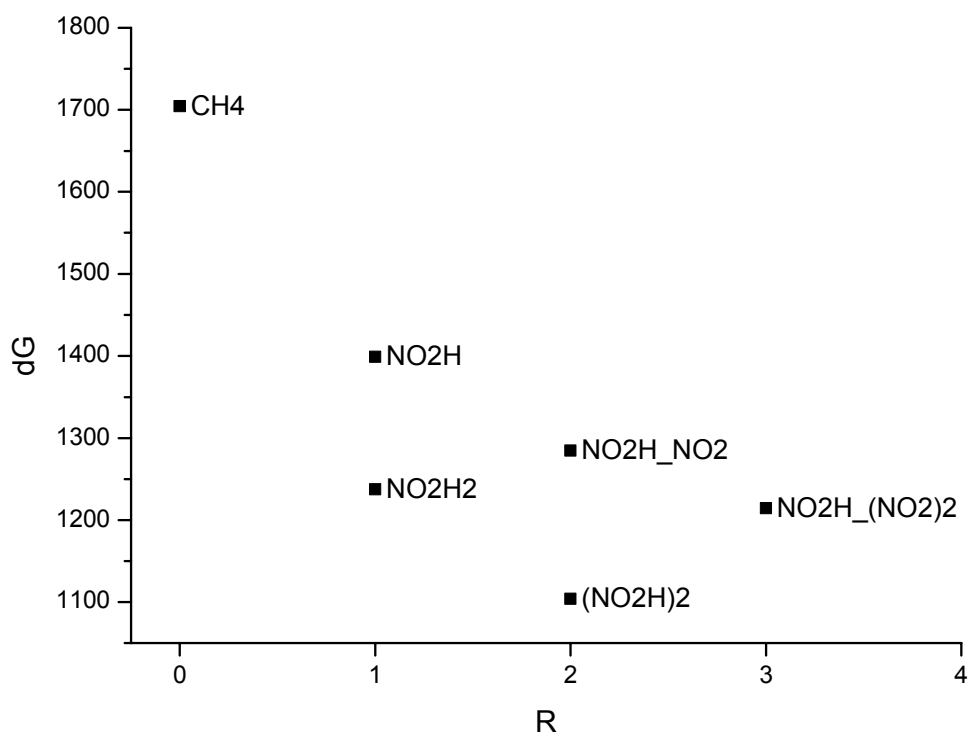


Abbildung 2.63: Gasphasenaciditäten der *aci*-Nitromethane.

Tabelle 2.26: Gasphasenaciditäten der *aci*-Nitromethane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1103,90	$\text{C}(\text{NO}_2\text{H})_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO}_2)_2^-$	(NO2H)2
1214,57	$\text{C}(\text{NO}_2\text{H})(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	NO2H_(NO2)2
1237,52	$\text{HCNO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO2H2
1284,79	$\text{HC}(\text{NO}_2\text{H})\text{NO}_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO}_2)_2^-$	NO2H_NO2
1399,11	$\text{H}_2\text{CNO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO2H
1704,40	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^-$	CH4



### 2.4.4 Einfach substituierte Methane

Bei den einfach substituierten C-H-gebundenen Methanderivaten nimmt die Säurestärke in der Reihe  $\text{CN} < \text{NO}_2 < \text{NO}$  zu.

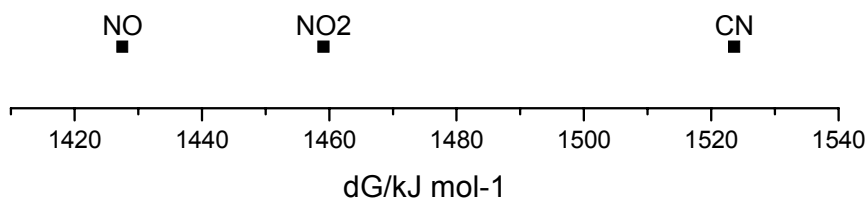
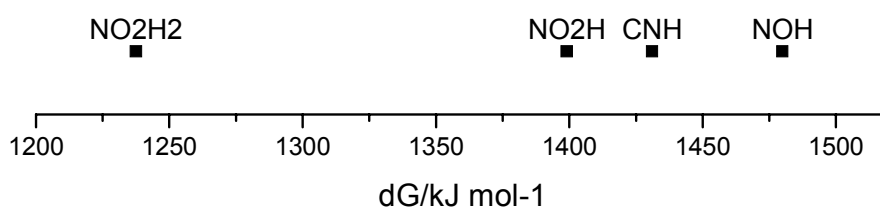


Abbildung 2.64: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten Methane.

Tabelle 2.27: Gasphasenaciditäten der einfach substituierten Methane.

$dG/\text{kJ mol}^{-1}$	Reaktion	Label
1427,55	$\text{H}_3\text{CNO} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}^-$	NO
1459,12	$\text{H}_3\text{CNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO <sub>2</sub>
1523,61	$\text{H}_3\text{CCN} \rightarrow \text{H}_2\text{CCN}^-$	CN

Bei den einfach substituierten *aci*-Methanderivaten nimmt die Säurestärke in der Reihe NOH < CNH < NO<sub>2</sub>H zu. Der Wert bei 1237,52 kJ mol<sup>-1</sup> entspricht dem doppelt *aci*-gebundenen HCNO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Diese Säure ist relativ stark, da sie energetisch sehr instabil ist (-245,01 a.u.). Das *aci*-Nitrosomethan ist allerdings energetisch stabiler als das C-H-gebundene Nitrosomethan, wogegen die C-H-gebundenen CN- und NO<sub>2</sub>-Methylderivate energetisch stabiler sind. Aus diesem Grund ist die Zunahme der Säurestärke in der Reihe CN < NOH < NO<sub>2</sub> richtiger. Dies stimmt auch mit der Zunahme der Mesomeriestabilisierung der Anionen besser überein.



**Abbildung 2.65:** Gasphasenaciditäten der einfach substituierten *aci*-Methane.

**Tabelle 2.28:** Gasphasenaciditäten der einfach substituierten *aci*-Methane.

$dG/\text{kJ mol}^{-1}$	Reaktion	Label
1237,52	$\text{HCNO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1399,11	$\text{H}_2\text{CNO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}_2^-$	NO <sub>2</sub> H
1431,05	$\text{H}_2\text{CCNH} \rightarrow \text{H}_2\text{CCN}^-$	CNH
1479,92	$\text{H}_2\text{CNOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CNO}^-$	NOH

### 2.4.5 Doppelt substituierte Methane

Bei den doppelt substituierten C-H-gebundenen Methylderivaten steigt die Säurestärke in der Reihe  $(\text{CN})_2 < \text{CNNO}_2 < (\text{NO}_2)_2 < \text{CNNO} < \text{NONO}_2 < (\text{NO})_2$ . Diese Reihe stimmt auch mit den einfach substituierten Säuren überein. Die Säuren mit zwei unterschiedlichen Substituenten liegen zwischen denen mit zwei gleichen Substituenten.

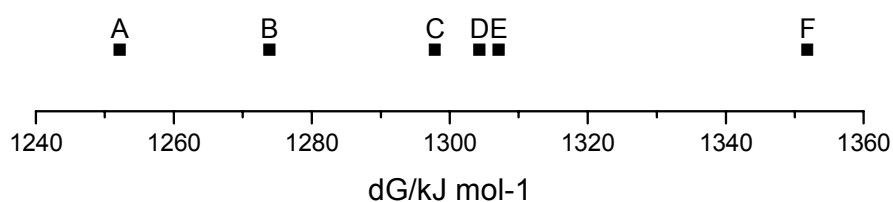


Abbildung 2.66: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter Methane.

Tabelle 2.29: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter Methane.

$dG/\text{kJ mol}^{-1}$	Reaktion	Label
1252,18	$\text{H}_2\text{C}(\text{NO})_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO})_2^-$	A
1273,89	$\text{H}_2\text{C}(\text{NO})\text{NO}_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO})\text{NO}_2^-$	B
1297,85	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{NO} \rightarrow \text{HC}(\text{NO})\text{CN}^-$	C
1304,31	$\text{H}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HC}(\text{NO}_2)_2^-$	D
1307,11	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{NO}_2 \rightarrow \text{HC}(\text{CN})\text{NO}_2^-$	E
1351,85	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{HC}(\text{CN})_2^-$	F

Bei den doppelt substituierten *aci*-Methanen ist keine bestimmte Ordnung zu erkennen.

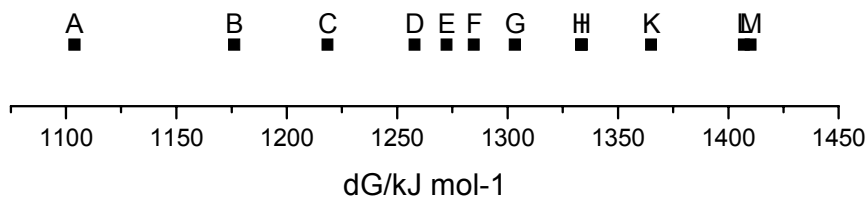


Abbildung 2.67: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter *aci*-Methane.

Tabelle 2.30: Gasphasenaciditäten doppelt substituierter *aci*-Methane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1103,90	$C(NO_2H)_2 \rightarrow HC(NO_2)_2^-$	A
1176,23	$C(NO_2H)NO_2H \rightarrow HC(NO)NO_2^-$	B
1218,53	$C(CNH)NOH \rightarrow HC(CN)NO^-$	C
1257,97	$HC(CNH)NO \rightarrow HC(CN)NO^-$	D
1272,45	$HC(NO)NO_2H \rightarrow HC(NO)NO_2^-$	E
1284,79	$HC(NO_2H)NO_2 \rightarrow HC(NO_2)_2^-$	F
1303,42	$HC(CNH)CN \rightarrow HC(CN)_2^-$	G
1333,39	$HC(NO_2H)NO \rightarrow HC(NO)_2^-$	H
1333,67	$HC(NO_2H)NO_2 \rightarrow HC(NO)NO_2^-$	I
1365,06	$HC(CN)NOH \rightarrow HC(CN)NO^-$	K
1407,11	$C(NO_2H)_2 \rightarrow C(NO_2H)NO^-$	L
1410,18	$HC(NO_2H)NO \rightarrow C(NO_2H)NO^-$	M

### 2.4.6 Dreifach substituierte Methane

Bei den dreifach substituierten C-H-gebundenen Methanen steigt die Säurestärke in der Reihe  $(\text{NO}_2)_3 < (\text{NO})_3 < (\text{CN})_3 < (\text{NO})(\text{NO}_2)_2 < \text{NO}(\text{CN})_2 < (\text{NO})_2\text{NO}_2 < \text{CN}(\text{NO})\text{NO}_2 < \text{CN}(\text{NO})_2$  an.

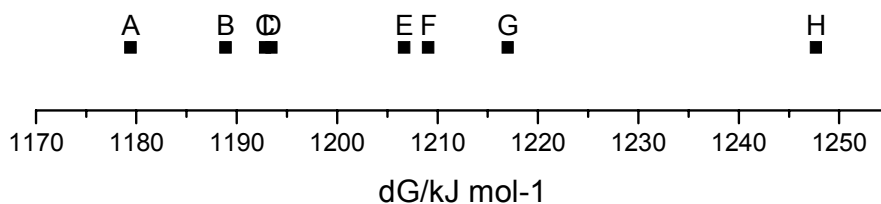
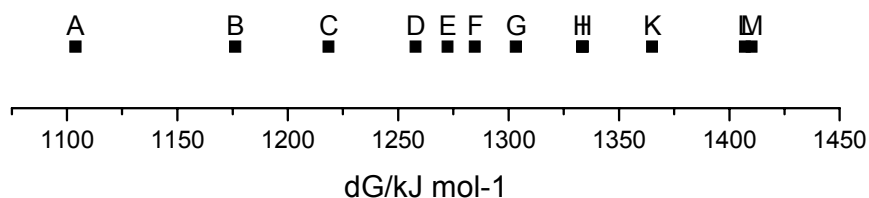


Abbildung 2.68: Gasphasenaciditäten dreifach substitierter Methane.

Tabelle 2.31: Gasphasenaciditäten dreifach substitierter Methane.

$dG/\text{kJ mol}^{-1}$	Reaktion	Label
1179,42	$\text{HC}(\text{CN})(\text{NO})_2 \rightarrow \text{C}(\text{CN})(\text{NO})_2^-$	A
1188,91	$\text{HC}(\text{CN})(\text{NO})\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}(\text{CN})(\text{NO})\text{NO}_2^-$	B
1192,83	$\text{HC}(\text{NO})_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}(\text{NO})_2\text{NO}_2^-$	C
1193,47	$\text{HC}(\text{CN})_2\text{NO} \rightarrow \text{C}(\text{CN})_2\text{NO}^-$	D
1206,69	$\text{HC}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2^-$	E
1209,08	$\text{HC}(\text{CN})_3 \rightarrow \text{C}(\text{CN})_3^-$	F
1217,00	$\text{HC}(\text{NO})_3 \rightarrow \text{C}(\text{NO})_3^-$	G
1247,69	$\text{HC}(\text{NO}_2)_3 \rightarrow \text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	H

Bei den dreifach substituierten *aci*-Methanen ist keine bestimmte Ordnung zu erkennen.



**Abbildung 2.69:** Gasphasenaciditäten dreifach substituierter *aci*-Methane.

**Tabelle 2.32:** Gasphasenaciditäten dreifach substituierter *aci*-Methane.

dG/kJ mol <sup>-1</sup>	Reaktion	Label
1164,45	$C(NO)_2NO_2H \rightarrow C(NO)_2NO_2^-$	A
1164,94	$C(CNH)(NO)NO_2 \rightarrow C(CN)(NO)NO_2^-$	B
1168,41	$C(CNH)(NO)_2 \rightarrow C(CN)(NO)_2^-$	C
1182,27	$C(CNH)(CN)NO \rightarrow C(CN)_2NO^-$	D
1182,59	$C(NO)(NO_2)NO_2H \rightarrow C(NO)(NO_2)_2^-$	E
1202,95	$C(CN)_2NO_2H \rightarrow C(CN)_2NO_2^-$	F
1204,04	$C(CN)(NO)NO_2H \rightarrow C(CN)(NO)NO_2^-$	G
1206,02	$C(CNH)(CN)_2 \rightarrow C(CN)_3^-$	H
1214,49	$C(CN)(NO_2H)NO_2 \rightarrow C(CN)(NO_2)_2^-$	I
1214,57	$C(NO_2H)(NO_2)_2 \rightarrow C(NO_2)_3^-$	K
1236,64	$C(NO_2H)(NO)NO_2 \rightarrow C(NO)_2NO_2^-$	L
1253,92	$C(CN)(NOH)NO_2 \rightarrow C(CN)(NO)NO_2^-$	M
1260,44	$C(CN)(NOH)NO \rightarrow C(CN)(NO)_2^-$	N
1261,56	$C(NO_2H)(NO)_2 \rightarrow C(NO)(NO_2)_2^-$	O
1272,22	$C(NO_2H)(NO)_2 \rightarrow C(NO)_3^-$	P
1273,95	$C(CN)_2(NO_2H) \rightarrow C(CN)_2NO^-$	Q

### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes gelangt man vom Methanid zur Klasse der resonanzstabilisierten nichtlinearen Pseudohalogenide des Typs  $[\text{H}_2\text{CR}^1]^-$ ,  $[\text{HCR}^1\text{R}^2]^-$  und  $[\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^-$  mit  $\text{R}^{1,2,3} = \text{CN}, \text{NO}, \text{NO}_2$  sowie alle möglichen Permutationen von  $\text{R}^{1,2,3}$ .

Rechnungen ergaben, dass die C-H-Form für alle Methanide die energetisch stabilste ist. Bei den Säuren verhält es sich für die CN- und  $\text{NO}_2$ -substituierten Moleküle ebenso. Hat jedoch ein Molekül eine oder mehrere NO-Gruppen als Substituent, ist die *aci*-Form, bei der das Proton am Sauerstoff-Atom der NO-Gruppe gebunden ist, energetisch begünstigt.

Werden Wasserstoff-Atome des Methanids durch Cyanogruppen substituiert, so bilden diese immer eine planare oder nahezu planare CCN-Einheit ( $\angle \text{CCN} > 175^\circ$ ). Je höher der CN-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen und desto kleiner wird der C-N-Bindungsabstand. Werden Wasserstoff-Atome des Methans durch Cyanogruppen substituiert, so bilden diese ebenfalls immer eine nahezu planare bis planare CCN-Einheit ( $\angle \text{CCN} > 178^\circ$ ). Je höher der CN-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen. Der C-N-Bindungsabstand bleibt jedoch bei den Cyanmethanen –anders als bei den Cyanmethaniden– ungefähr gleich.

Je höher der NO-Substitutionsgrad bei den Nitrosomethaniden wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand und desto kleiner wird der N-O-Bindungsabstand. Ebenso verhält es sich bei den Nitrosomethanen, je höher der NO-Substitutionsgrad wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand und desto kleiner wird der N-O-Bindungsabstand.

Auch bei den Nitromethaniden wird der C-N-Bindungsabstand größer und der N-O-Bindungsabstand kleiner, je höher der NO-Substitutionsgrad wird. Je höher der NO-Substitutionsgrad bei den Nitromethanen wird, desto größer wird der C-N-Bindungsabstand. Der N-O-Bindungsabstand bleibt jedoch nahezu gleich.

Bei Dinitrosomethanid und Dinitromethanid wird die elektrostatische Abstoßung durch die Bildung zweier intramolekularer  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verringert, woraus sich maximale Resonanzstabilisierung ergibt.

Alle Methanide besitzen ein über das ganze Anion delokalisiertes *p*-Elektronenpaar, was relativ kurze C-CN-, C-NO- und C- $\text{NO}_2$ -Bindungsabstände und Planarität zur Folge hat.

Die Säurestärke der C-H-gebundenen Methane wird umso höher, je höher der Substitutionsgrad ist, da die Anionen mit steigendem Substitutionsgrad stärker resonanzstabilisiert sind. Auch die Säurestärke der *aci*-gebundenen Methane wird umso höher, je höher der Substitutionsgrad ist.

Bei den einfach substituierten C-H-gebundenen Methanderivaten nimmt die Säurestärke in der Reihe  $\text{CN} < \text{NO}_2 < \text{NO}$  zu. Bei den einfach substituierten *aci*-Methanderivaten nimmt die Säurestärke in der Reihe  $\text{NOH} < \text{CNH} < \text{NO}_2\text{H}$  zu. Das *aci*-Nitrosomethan ist allerdings energetisch stabiler als das C-H-gebundene Nitrosomethan, wogegen die C-H-gebundenen CN- und  $\text{NO}_2$ -Methylderivate energetisch stabiler sind. Aus diesem Grund ist die Zunahme der Säurestärke in der Reihe  $\text{CN} < \text{NOH} < \text{NO}_2$  richtiger. Dies stimmt auch mit der Zunahme der Mesomeriestabilisierung der Anionen besser überein.

Bei den doppelt substituierten C-H-gebundenen Methylderivaten steigt die Säurestärke in der Reihe  $(\text{CN})_2 < \text{CNNO}_2 < (\text{NO}_2)_2 < \text{CNNO} < \text{NONO}_2 < (\text{NO})_2$ . Diese Reihe stimmt mit den einfach substituierten Säuren überein. Die Säuren mit zwei unterschiedlichen Substituenten liegen zwischen denen mit zwei gleichen Substituenten. Bei den doppelt substituierten *aci*-Methanen ist dagegen keine bestimmte Ordnung zu erkennen.

Bei den dreifach substituierten C-H-gebundenen Methanen steigt die Säurestärke in der Reihe  $(\text{NO}_2)_3 < (\text{NO})_3 < (\text{CN})_3 < (\text{NO})(\text{NO}_2)_2 < \text{NO}(\text{CN})_2 < (\text{NO})_2\text{NO}_2 < \text{CN}(\text{NO})\text{NO}_2 < \text{CN}(\text{NO})_2$  an. Bei den dreifach substituierten *aci*-Methanen ist wiederum keine bestimmte Ordnung zu erkennen.



#### 4 LITERATUR

---

- <sup>1</sup> L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, 58B, 786–94.
- <sup>2</sup> L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, 58B, 2377.
- <sup>3</sup> L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber.* **1929**, 62B, 2065–75.
- <sup>4</sup> M. A. Block, *Chronolgija vaznejsich Sobytij v Oblasti Chimii, Gozchimizdat, Leningrad/Moskau* **1940**, 41, 69.
- <sup>5</sup> M. A. Block, *Chronolgija vaznejsich Sobytij v Oblasti Chimii, Gozchimizdat, Leningrad/Moskau* **1940**, 41, 69.
- <sup>6</sup> M. Geoi, *Istorija Chimi.*, Verlag Mir, Moskau **1966**, 155.
- <sup>7</sup> J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1815**, 95, 156.
- <sup>8</sup> H. G. Grimm, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1925**, 31, 474–480.
- <sup>9</sup> A. M. Golub, H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1979**.
- <sup>10</sup> a) E. Söderbäck, *Liebigs Ann. Chemie* **1919**, 419, 217; b) E. Söderbäck, *Acta chem. scand.* **1957**, 11, 1622; c) A. M. Golub, *Z. neorg. Chimii* **1956**, 1, 2517; d) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. dt. chem. Ges.* **1925**, 58, 786; e) L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. anorg. u. allg. Chemie* **1930**, 190; f) L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. dt. chem. Ges.* **1930**, 63, 2544, 2588; g) H. E. Williams, *Cyanogen Compounds* **1948**, 2. Auflage, E. Arnold & Co., London; h) A. M. Golub, *Z. Org. Chem.* **1956**, 26(88), 1837; i) A. Lodzinska, *Roczniki Chem.* **1967**, 41(6), 1007; j) M. A. Golub, V. V. Skopenko, *Usp. Chimii* **1965**, 34, 2098.
- <sup>11</sup> H. Schmidtman, *Ber. dt. chem. Ges.* **1896**, 29, 1172.
- <sup>12</sup> L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, 58B, 2377.
- <sup>13</sup> a) A. M. Golub, R. Akmyradov, *Z. neorg. Chimii* **1966**, 2, 2347; b) H. Köhler, *Z. Chemie* **1973**, 13, 401.
- <sup>14</sup> a) C. Krueger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9(1), 125–134; b) P. R. Hamann, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1983**, 48(6), 914–916.
- <sup>15</sup> a) W. Hiller, S. Frey, J. Straehle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, 125(1), 87–92; b) M. Armand, Y. Choquette, M. Gauthier, Ch. Michot, *EP 850 921 A1* **1998**.
- <sup>16</sup> a) J. R. Witt, D. Britton, *Acta Cryst. Sec. B* **1971**, 27, 1835–1836; b) L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 611, 68–72; c) H. Köhler, M. Jeschke, V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 210–214; d) P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21(6), 1530–1542.
- <sup>17</sup> a) G. Guillot-Edelheit, M. Laloi-Diard, O. Eisenstein, *Tetrahedron* **1978**, 34(5), 523–527; b) F. A. Andersen, K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.* **1980**, 60, 165–171.

- 
- <sup>18</sup> H. Brand, P. Mayer, K. Polborn, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1360–1361.
- <sup>19</sup> a) A. H. Norbury, D. Sant, P. E. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32(10)*, 3401–3403; b) L. A. Leites, A. P. Kurbakova, L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122(1)*, 1–4.
- <sup>20</sup> a) Z. S. Kosturkevich, Yu. T. Struchkov, *Z. Strukt. Khim.* **1964**, *5(2)*, 320–321 und 322–323; b) V. Grakauskas, *US 4 233 249* **1980**; c) V. Grakauskas, A. M. Guest, *J. Org. Chem.* **1978**, *43(18)*, 3485–3488.
- <sup>21</sup> a) C. B. Jeffrey, M. N. Burnett, A. A. Gakh, *Acta Cryst. Sec. C* **1998**, *54*, 1229–1233; b) L. Liang, *Org. Synth.* **1941**, *21*, 105–107; c) K. D. Scherfise, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 906–912; d) H. L. Ammon, C. S. Choi, R. S. Damvarapu, J. Alster, *Acta Cryst. Sec. C* **1990**, *46*, 295–298; e) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Cryst. Sec. B* **1984**, *40*, 159–165.
- <sup>22</sup> a) R. A. Olofson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86(9)*, 1863–1865; b) R. A. Olofson, J. S. Michel-man, *J. Org. Chem.* **1965**, *30(6)*, 1854–1859.
- <sup>23</sup> a) S. Deswarte, *Bull. Soc. Chimiq. Fr.* **1969**, *2*, 545–557; b) K. D. Gundermann, H. U. Alles, *Chem. Ber.* **1969**, *102(9)*, 3014–3022.
- <sup>24</sup> a) D. Mulvey, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, *6*, 666–676; b) V. V. Paramonov, V. A. Petrosyan, V. I. Slovetskii, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1978**, *27*, 678–683.
- <sup>25</sup> a) H. Köhler, G. Lux, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4(3)*, 133–136; b) H. Köhler, V. F. Bolelij, V. V. Skopenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 179–184; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709–2715.
- <sup>26</sup> a) H. Köhler, B. Eichler, A. Kolbe, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 154; b) H. Matschiner, H. Köhler, R. Matuschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380(3)*, 267–274; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709–2715.
- <sup>27</sup> a) W. V. Brown, *US 2 840 591* **1958**; b) B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26(5)*, 1921–1930; c) V. P. Tverdokhlebov, I. V. Tselinskii, B. V. Gidaspov, A. I. Shemyakin, *Z. Org. Khim.* **1976**, *12(2)*, 355–358.
- <sup>28</sup> V. A. Petrosyan, V. V. Paramonov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, *25*, 1863–1867.
- <sup>29</sup> H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *im Druck*.

- 
- <sup>30</sup> a) W. Hiller, S. Frey, J. Straehle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, *125(1)*, 87–92; b) M. Armand, Y. Choquette, M. Gauthier, Ch. Michot, *EP 850 921 A1* **1998**.
- <sup>31</sup> a) J. R. Witt, D. Britton, *Acta Cryst. Sec. B* **1971**, *27*, 1835–1836; b) L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 68–72; c) H. Köhler, M. Jeschke, V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 210–214; d) P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21(6)*, 1530–1542.
- <sup>32</sup> a) H. Köhler, G. Lux, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4(3)*, 133–136; b) H. Köhler, V. F. Bolelij, V. V. Sko-penko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 179–184; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709–2715.
- <sup>33</sup> a) H. Köhler, B. Eichler, A. Kolbe, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 154; b) H. Matschiner, H. Köhler, R. Matuschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380(3)*, 267–274; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709–2715.
- <sup>34</sup> a) Z. S. Kosturkevich, Yu. T. Struchkov, *Z. Strukt. Khim.* **1964**, *5(2)*, 320–321 und 322–323; b) V. Grakauskas, *US 4 233 249* **1980**; c) V. Grakauskas, A. M. Guest, *J. Org. Chem.* **1978**, *43(18)*, 3485–3488.
- <sup>35</sup> a) C. B. Jeffrey, M. N. Burnett, A. A. Gakh, *Acta Cryst. Sec. C* **1998**, *54*, 1229–1233; b) L. Liang, *Org. Synth.* **1941**, *21*, 105–107; c) K. D. Scherfise, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 906–912; d) H. L. Ammon, C. S. Choi, R. S. Damvarapu, J. Alster, *Acta Cryst. Sec. C* **1990**, *46*, 295–298; e) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Cryst. Sec. B* **1984**, *40*, 159–165.
- <sup>36</sup> A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 232–240.
- <sup>37</sup> I. A. Topol, G. J. Tawa, S. K. Burt, A. A. Rashin, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 10075–10081.
- <sup>38</sup> M. D. Liptak, G. C. Shields, *Int. J. Quantum Chem.*, **2001**, *85*, 727–741.
- <sup>39</sup> A. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, G. C. Shields, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 4595–4606.
- <sup>40</sup> G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, **1997**, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim.