



Doctoral Thesis

Bandenstärken von Infrarotchromophoren und Geschwindigkeitskonstanten in der Infrarotlaserchemie von fluorierten und chlorierten Cyclobutanen

Author(s):

Spirig, Norbert Christoph

Publication Date:

1988

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000579633> →

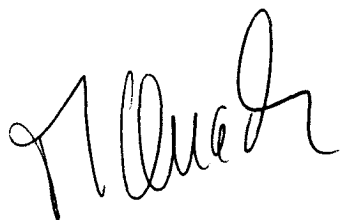
Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8698

Professor Martin Quack
ETH, Laboratorium für
Physikalische Chemie
CH-8092 Zürich
Tel. 01 255 44 21



Bandenstärken von Infrarotchromophoren und Geschwindigkeitskonstanten in der Infrarotlaserchemie von fluorierten und chlorierten Cyclobutanen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

Norbert Christoph Spirig

Dipl. Chem. ETH

geboren am 7. Oktober 1959

von Diepoldsau SG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. M. Quack, Referent
Prof. Dr. U. Wild, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1988

ZUSAMMENFASSUNG

Die Infrarotspektren von $c\text{-C}_4\text{HF}_7$, $c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, CH_2F_2 , Propadien und verschiedenen leichtflüchtigen Alkanen zwischen 700 cm^{-1} und 12000 cm^{-1} , sowie die Spektren von $c\text{-C}_4\text{DF}_7$, $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ und $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ zwischen 700 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} wurden in der Gasphase mit einem interferometrischen Fourier-Transform-Infrarot Spektrometer aufgenommen. Es wurden Simulationen der CH-Streckschwingungsbanden von $c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ und $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ im Zusammenhang mit Dynamik und Konfiguration der Moleküle vorgenommen. Das Obertonpektrum des CH-Chromophors von $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ wurde mit Hilfe eines einfachen effektiven Hamiltonoperators interpretiert. $c\text{-C}_4\text{HF}_7$, $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ und $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und beschrieben.

Die absoluten integrierten Bandenstärken des CH-Chromophors im Grund- und Obertonbereich wurden ermittelt. Die Anwendbarkeit verschiedener Modelle zur Vorhersage von Bandenstärken wurde anhand dieser Daten geprüft. Insbesondere wurde an den mono- und bichromophoren Systemen die Gruppenadditivitätsregel bestätigt.

Die Infrarot-Laserchemie von $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ und $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ wurde untersucht. Es wurden überraschenderweise bei beiden Systemen keine Halogenwasserstoff-Eliminierungen beobachtet, sondern nur die Spaltung des Rings in die entsprechenden Ethylene. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen $k(\text{st}) = 3.6 \times 10^5\text{ s}^{-1}/\text{MWcm}^{-2}$ für $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ und $2.5 \times 10^5\text{ s}^{-1}/\text{MWcm}^{-2}$ für $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$. Berechnete Werte aus einer einfachen Formel, die statistische Vereinfachungen benutzt, stimmen hiermit gut überein. Insbesondere wird das Verhältnis der beiden Konstanten korrekt vorhergesagt.

ABSTRACT

The gas phase infrared spectra of $c\text{-C}_4\text{HF}_7$, $c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, CH_2F_2 , allene and some volatile hydrocarbons between 700 cm^{-1} and 12000 cm^{-1} have been recorded with an interferometric fourier transform spectrometer as well as the spectra of $c\text{-C}_4\text{DF}_7$, $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ and $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ between 700 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} . Simulation of the CH-stretching mode of $c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ and $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ were performed considering questions of the dynamics and configuration of these molecules. The overtone spectrum of the CH-chromophore of $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ was interpreted using a simple effective Hamiltonian. $c\text{-C}_4\text{HF}_7$, $c\text{-C}_4\text{HDF}_6$ and $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ were synthesized and described for the first time in the course of this work.

The absolute integrated band strengths of the CH-chromophore in the fundamental and overtone region was measured and the validity of different models for their prediction tested. In particular, for mono- and bichromophoric systems group additivity was found to be well satisfied.

The infrared laser chemistry of $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ and $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ has been investigated. Surprisingly no elimination of HCl or HF has been observed. The only reaction occurring is the decomposition of the ring to the corresponding ethylenes. The steady state rate coefficient for $c\text{-C}_4\text{HF}_7$ is $k(\text{st}) = 3.6 \times 10^5\text{ s}^{-1}/\text{MWcm}^{-2}$ and for $c\text{-C}_4\text{HClF}_6$ $2.5 \times 10^5\text{ s}^{-1}/\text{MWcm}^{-2}$. These values are in good agreement with those calculated with a simple formula which includes statistical approximations. Especially the ratio of the rate coefficients is predicted correctly.