

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Molekülarten untersucht. Beide Projekte sind mit unterschiedlichen Aspekten der Rotationsspektroskopie verknüpft, sowohl im Bezug auf die Herausforderungen in der Untersuchung dieser Systeme, als auch bezogen auf die wissenschaftlichen Fragestellungen. Oxatrisulfan (HSSOH) ist von chemischem Interesse, wobei hier die Bestimmung der geometrischen Struktur von besonderer Bedeutung ist, sowie die Untersuchung der Stabilität verschiedener möglicher Konfigurationen von Oxasulfanen. Da Oxasulfane sehr reaktiv und selbst unter Laborbedingungen nicht stabil sind, ist ihre Herstellung die kritische Hürde zu einer spektroskopischen Untersuchung. Königshofen *et al.*² synthetisierte HSSOH durch flash vacuum Pyrolyse des Ausgangsmoleküls *tert*-Butylthiosulfinsäure *S-tert*-butylester. Die Pyrolysebedingungen wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit genauer untersucht und für die Synthese von Oxatrisulfan optimiert. Unter einer großen Zahl an Nebenprodukten der Pyrolyse wurden zwei Konformere von 1-Oxatrisulfan, *trans*- und *cis*-HSSOH, anhand ihres Rotationsspektrums zum ersten Mal eindeutig identifiziert. Durch detaillierte Analyse der Rotationsspektren wurden spektroskopische Parameter ermittelt, die mit den Ergebnissen neuester, präziser *ab initio* Berechnungen hervorragend übereinstimmen. Die *trans* Konfiguration des 1-Oxatrisulfan stellte sich als leicht stabiler als die *cis* Struktur dieses Moleküls heraus.

Die zweite Molekülart, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist ¹³C-substituiertes Dimethyl Ether, d.h. die Moleküle ¹³CH₃O¹²CH₃ und (¹³CH₃)₂O. Die Analyse der Rotationsspektren dieser stabilen Moleküle wird erschwert durch Torsionsbewegung der beiden Methylgruppen. Die Entwicklung spektroskopischer Modelle für Moleküle, die solche internen Rotationen aufweisen, ist aktueller Bestandteil der Forschung und erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen theoretischen und experimentellen Untersuchungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rotations-Torsions-Spektren beider ¹³C-Isotopologe des Dimethyl Ether im Bereich von Millimeter- bis hin zu sub-mm Wellenlängen aufgenommen. Zur Analyse der Spektren wurde der von P. Groner entwickelte effektive Hamiltonian **ERHAM** verwendet. Damit konnten die Spektren beider Moleküle innerhalb ihrer experimentellen Unsicherheiten angepasst werden. Ein zweites theoretisches Modell, genannt **BELGI_Cs2tops**, das erst kürzlich von I. Kleiner *et al.* entwickelt wurde, wurde zur Analyse des Rotationsspektrums von ¹³CH₃O¹²CH₃ im Vibrationsgrundzustand getestet. Aufgrund der hohen Torsionsbarrieren in Dimethyl Ether sind die spektroskopischen Parameter dieses Modells jedoch stark gekoppelt. Dies verhindert eine erfolgreiche Analyse mit **BELGI**. Das Ergebnis sollte sich erheblich verbessern, wenn torsionsangeregte Zustände der Moleküle in die Analyse mit einbezogen werden.

Darüber hinaus sind Isotopologe von Dimethyl Ether von starkem astronomischen Interesse. Die Identifikation neuer komplexer Moleküle im interstellaren Medium wird behindert durch die große Anzahl von Spektrallinien. Der überwiegende Teil dieser Linien ist jedoch auf häufig auftretende Moleküle wie Dimethyl Ether zurückzuführen, die ein dichtes Spektrum aufweisen und damit die spektralen Signaturen anderer Moleküle überdecken. Daher sind präzise Vorhersagen auch für die Spektren von Isotopologen solcher Moleküle erforderlich, um den Wald der spektralen Linien zu lichten und die Entdeckung neuer Moleküle im interstellaren Medium zu ermöglichen.

²Königshofen *et al.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 1779–1786 (1999)

Die relativen Isotopenverhältnisse von Molekülen im interstellaren Medium können darüber hinaus Information über den Entstehungsprozess dieser Moleküle liefern. Diese Isotopenverhältnisse sind wichtige Teile im großen Puzzle der astrochemischen Netzwerke, die darauf abzielen, die Entwicklung von Sternentstehungsregionen zu verstehen.

Basierend auf der Analyse mit **ERHAM** konnten im Rahmen dieser Arbeit präzise Vorhersagen für die Frequenzen und Intensitäten der Rotationsübergänge im Vibrationsgrundzustand von $^{13}\text{CH}_3\text{O}^{12}\text{CH}_3$ und $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{O}$ gemacht werden. Diese Daten sind ein wichtiger Beitrag dazu, die Anforderungen durch zukünftige astronomische Beobachtungen mit hochsensiblen Instrumenten wie dem Atacama Large Millimeter Array (ALMA) zu erfüllen. Die Vorhersagen führten bereits jetzt zur ersten interstellaren Entdeckung von $^{13}\text{CH}_3\text{O}^{12}\text{CH}_3$ in der Sternentstehungsregion G327.3–0.6, deren Spektrum mit dem Atacama Pathfinder Experiment (APEX) aufgenommen wurde.