

# Schwingungsspektroskopische Untersuchung reaktiver Moleküle und ihrer Hochtemperatur-Reaktionsprodukte



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Philipp Constantinidis**

geboren in Larnaca (Zypern)

Würzburg, Dezember 2018

Eingereicht am .....  
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation.

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
3. Prüfer: .....  
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>I IR/UV-ID-Spektroskopie der Hochtemperatur-Reaktionsprodukte (PAKs) von Radikal-Reaktionen</b>	<b>7</b>
<b>3 Untersuchung der Entstehung von PAKs in Verbrennungsprozessen</b>	<b>9</b>
3.1 Hintergrund . . . . .	9
3.2 Verbrennungsexperimente . . . . .	10
3.3 Diagnostische Methoden für die Detektion von PAKs . . . . .	10
3.4 Mechanismen des PAK-Wachstums . . . . .	12
3.5 Zielsetzung des Projekts . . . . .	14
<b>4 Phenyl-Selbstreaktion</b>	<b>17</b>
4.1 Hintergrund . . . . .	17
4.1.1 Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Phenylradikals . . . . .	17
4.1.2 Relevanz des Phenylradikals für das PAK-Wachstum . . . . .	18
4.2 Ergebnisse . . . . .	19
4.2.1 Experimentelle Bedingungen . . . . .	19
4.2.2 SPI- und REMPI-Massenspektren . . . . .	22
4.2.3 IR/UV-Spektren . . . . .	23
4.2.3.1 Produkte der Phenyl-Selbstreaktion . . . . .	24
4.2.3.2 Stickstoffhaltige Reaktionsprodukte . . . . .	35
4.2.3.3 Weitere Reaktionsprodukte . . . . .	38

4.3	Diskussion . . . . .	43
4.3.1	Mechanismen der Phenylreaktion und ihre Relevanz für die Verbrennungsforschung . . . . .	44
4.3.2	Nebenreaktionen im Reaktor . . . . .	46
4.4	Zusammenfassung . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Propargyl-Selbstreaktion</b>	<b>49</b>
5.1	Hintergrund . . . . .	49
5.1.1	Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Propargylradikals . . . . .	49
5.1.2	Relevanz des Propargylradikals für das PAK-Wachstum . . . . .	50
5.2	Ergebnisse . . . . .	52
5.2.1	Experimentelle Bedingungen . . . . .	52
5.2.2	PIMS- und REMPI-Spektren . . . . .	53
5.2.3	IR/UV-Spektren . . . . .	55
5.2.3.1	Reaktionsprodukte des C <sub>3</sub> -Additionspfad . . . . .	56
5.2.3.2	Reaktionsprodukte mit Ethinylgruppen . . . . .	60
5.2.3.3	o-Kondensierte 6-Ring-Aromaten . . . . .	62
5.3	Diskussion . . . . .	65
5.3.1	Pyrolyseprodukte und Reaktionsmechanismen . . . . .	65
5.3.2	C <sub>3</sub> -Additionsmechanismus . . . . .	66
5.3.3	C <sub>2</sub> -Additionsmechanismus (HACA) . . . . .	69
5.3.4	Ursprung der Masse m/z = 76 . . . . .	72
5.4	Zusammenfassung . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Gesamtdiskussion der IR/UV-ID-Experimente</b>	<b>75</b>
6.1	Entstehung von PAKs im Mikroreaktor . . . . .	75
6.2	Produktidentifikation durch IR/UV-ID-Spektroskopie . . . . .	76
6.3	Trends und Effekte in den IR/UV-Spektren . . . . .	79
6.4	Zusammenfassung der Pyrolysestudien . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Methoden</b>	<b>83</b>
7.1	Photoionisationsmassenspektrometrie . . . . .	83
7.1.1	Einphotonenionisation . . . . .	83
7.1.2	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation . . . . .	84
7.2	IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie . . . . .	85
7.3	Der Freie-Elektronen-Laser FELIX . . . . .	87
7.3.1	Allgemeines Funktionsprinzip eines IR-FEL . . . . .	87
7.3.2	Aufbau von FELIX . . . . .	89

7.3.3	Eigenschaften der IR-FEL-Strahlung . . . . .	90
7.4	Mikroflussreaktor für die Untersuchung bimolekularer Reaktionen . . . . .	91
7.4.1	Molekularstrahltechnik . . . . .	91
7.4.2	Chen-Nozzle . . . . .	91
7.4.3	Eigenschaften des Mikroflussreaktors . . . . .	92
7.5	Kinetik bimolekularer Reaktionen . . . . .	93
<b>8</b>	<b>Experiment</b>	<b>97</b>
8.1	Molekularstrahlquelle für Pyrolyseexperimente . . . . .	97
8.2	PIMS-Experimente . . . . .	99
8.3	IR/UV-ID-Experimente . . . . .	100
8.4	Auswertung der Daten . . . . .	101
8.5	IR-Spektroskopie von Referenzverbindungen . . . . .	102
<b>II</b>	<b>Emissionsgasanalyse der thermischen Bildung von Koordinationspoly- meren</b>	<b>105</b>
<b>9</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>107</b>
<b>10</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>111</b>
10.1	Darstellung der Komplexe $[MCl_2(TzH)_4]$ (M = Mn, Fe) . . . . .	111
10.2	Darstellung von Filmen . . . . .	112
10.3	Thermisches Verhalten der Komplexe $[MCl_2(TzH)_4]$ (M = Mn, Fe) . . . . .	112
10.4	Kristallstrukturen . . . . .	115
<b>11</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>119</b>
11.1	Vorbemerkungen . . . . .	119
11.1.1	IR-Spektrum des Liganden 1,2,4-Triazol . . . . .	119
11.1.2	Störbanden in den temperaturabhängigen IR-Spektren der EGA . . . . .	120
11.2	EGA-Messungen von $[MnCl_2TzH_4]$ (Pulver) . . . . .	121
11.3	EGA-Messungen von $MnCl_2TzH_4$ (Film) . . . . .	124
11.4	EGA-Messungen von $[FeCl_2TzH_4]$ (Pulver) . . . . .	125
<b>12</b>	<b>Diskussion</b>	<b>127</b>
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>14</b>	<b>Methoden</b>	<b>135</b>
14.1	Methoden der Thermischen Analyse . . . . .	135

14.2	Nicht-isotherme Kinetik . . . . .	137
14.3	Wichtige Prozessparameter in der Thermischen Analyse . . . . .	139
14.4	Stoffaustausch im EGA-Experiment . . . . .	139
14.4.1	Eindimensionale Diffusion im stationären Zustand . . . . .	140
14.4.2	Stoffübergang in einen Gasstrom unter erzwungener Konvektion . . . . .	143
<b>15</b>	<b>Experiment</b>	<b>145</b>
15.1	FTIR-Messzelle für die Emissionsgasanalyse . . . . .	145
15.2	EGA-Experiment . . . . .	146
15.3	Ermittlung und Auswertung von EGA-Kurven . . . . .	148
15.4	Kalibrierung . . . . .	148
15.4.1	Thermische Zersetzung von $\text{NaHCO}_3$ . . . . .	149
15.4.2	Siedepunkte von Piperazin und 1,2,4-Triazol . . . . .	149
<b>III</b>	<b>Raman-Spektroskopie von Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen</b>	<b>151</b>
<b>16</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>153</b>
<b>17</b>	<b>Struktur und spektroskopische Eigenschaften</b>	<b>159</b>
<b>18</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>163</b>
18.1	Klassische Vertreter von Diborinen/Diborenen . . . . .	164
18.1.1	Raman-Spektren von $\text{B}_2\text{IDip}_2$ und $\text{B}_2\text{IDep}_2$ . . . . .	164
18.1.2	Raman-Spektrum von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}_2$ . . . . .	169
18.1.3	BB-/BC-Kraftkonstanten und Bindungsordnungen . . . . .	171
18.2	$\text{LB}\equiv\text{BL}$ -Systeme mit $\pi$ -azideren <i>NHC</i> -Liganden (L) . . . . .	176
18.2.1	L = Cyclischer Alkyl(amino)carben-Ligand (CAAC) . . . . .	176
18.2.2	L = Gesättigter Cyclischer Di(amino)carben-Ligand (SIDip/SIDep) . . . . .	178
18.3	Komplexe des Diborins $\text{B}_2\text{IDip}_2$ . . . . .	180
18.3.1	Komplexe mit Alkalikationen . . . . .	180
18.3.2	Komplexe mit Tellurfragmenten . . . . .	183
<b>19</b>	<b>Diskussion</b>	<b>187</b>
<b>20</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>195</b>



---

<b>21 Methoden</b>	<b>197</b>
21.1 Molekülschwingungen in der harmonischen Näherung . . . . .	197
21.1.1 Klassische Behandlung . . . . .	197
21.1.1.1 Ausgangspunkt . . . . .	197
21.1.1.2 Säkular determinante . . . . .	198
21.1.1.3 Interne Koordinaten . . . . .	199
21.1.2 Relaxierte Kraftkonstanten . . . . .	200
21.1.3 PED-Analyse . . . . .	201
21.2 Der Raman-Effekt . . . . .	202
<b>22 Experiment</b>	<b>205</b>
<b>23 DFT-Rechnungen</b>	<b>207</b>
<b>24 Zusammenfassung</b>	<b>209</b>
<b>25 Summary</b>	<b>213</b>
<b>A Anhang der FEL-Experimente</b>	<b>217</b>
A.1 Elektronische Spektroskopie von 1-(Phenylethynyl)naphthalin . . . . .	217
A.1.1 Hintergrund . . . . .	217
A.1.2 Spektroskopische Eigenschaften . . . . .	218
A.1.3 REMPI-Spektrum von 1-PEN . . . . .	219
A.1.4 1-PEN/Ar-Cluster . . . . .	223
A.1.5 Experiment und DFT-Rechnungen . . . . .	224
A.2 Photoionisationsquerschnitte . . . . .	225
A.3 Anhang für Phenyl-Selbstreaktion . . . . .	226
A.3.1 Analytik des Vorläufers . . . . .	226
A.3.2 Massenspektren . . . . .	227
A.3.3 REMPI-Spektrum der Masse $m/z = 92$ . . . . .	229
A.3.4 IR/UV-Spektren . . . . .	231
A.3.4.1 Vergleich mit IR-Spektren wichtiger Kandidaten . . . . .	231
A.3.4.2 Verbindungen mit Ethinylgruppen . . . . .	241
A.3.4.3 UV-Wellenlängenabhängigkeit . . . . .	242
A.3.4.4 Dissoziative Photoionisation . . . . .	250
A.3.5 Abschätzung der Pyrolysetemperatur . . . . .	252
A.4 Anhang für Propargyl-Selbstreaktion . . . . .	253
A.4.1 Analytik des Vorläufers . . . . .	253
A.4.2 IR/UV-Spektren . . . . .	254

<b>B Anhang der EGA-Experimente</b>	<b>269</b>
<b>C Anhang der Raman-Experimente</b>	<b>271</b>
C.1 Tabellen . . . . .	271
C.2 Vergleich der Raman-Spektren von Verbindung 1 und 6 . . . . .	274
C.3 Sonstige Abbildungen . . . . .	275
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>277</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>283</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>285</b>
<b>Danksagung</b>	<b>321</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_{\max}$	Konversion bei maximaler Reaktionsrate
[BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrakis(3,5-dichlorophenyl)borat
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BO	Bindungsordnung
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
1,4-CAF	<i>1,4-Cycloaddition/Fragmentation</i>
CFD	Numerische Strömungsmechanik (engl. <i>computational fluid dynamics</i> )
CP-FTMW	<i>Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave (Spectroscopy)</i>
CRDS	<i>Cavity-Ringdown-Spectroscopy</i>
Dip (depletion)	(Signal-)Abnahme
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> )
DSC	Differentialthermoanalyse (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Derivativ-Thermogravimetrie (differenzierte thermogravimetrische Kurve)
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)- 4H-pyran (Laserfarbstoff)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPI	Dissoziative Photoionisation
EGA	Emissionsanalyse
EI	Elektronenstoßionisation (engl. <i>electron impact</i> )
EPR	Elektronenspinresonanz (engl. <i>electron paramagnetic resonance</i> )
FEL	Freie-Elektronen-Laser (engl. <i>free-electron laser</i> )
FELIX	<i>Free-Electron Laser for Infrared eXperiments</i>
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i> )
Gain	(Signal-)Zunahme
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie

HACA	<i>Hydrogen Abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Addition</i>
HeNe	HeliumNeon (HeNe-Laser, Gaslaser)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC	Innere Konversion (engl. <i>internal conversion</i> )
IDep	1,3-Bis-(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden
IDip	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IP	Ionisationspotential ( $\hat{=}$ Ionisierungsenergie)
IR	Infrarot
IRMPD	IR-Mehrphotonendissoziation (engl. <i>IR multiphoton dissociation</i> )
IR/UV-ID	IR/UV-Doppelresonanzspektroskopie (engl. <i>IR/UV Ion Dip</i> )
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
IVR	Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (engl. <i>intramolecular vibrational redistribution</i> )
KBr	Kaliumbromid
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat (KDP-Kristall)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. <i>mercury cadmium telluride</i> )
MO	Molekülorbital
Mode	hier Molekülschwingung
MPI	Mehrphotonenionisation
Nd:YAG	Neodym-dotiertes:Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YAG-Laser	Festkörperlaser
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
OPO	Optisch parametrischer Oszillator
PAC	<i>Phenyl Addition/Cyclization</i>
PAKs	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PED	<i>Potential Energy Distribution</i>
PEPICO	Photoelektron-Photoion-Koinzidenz
PES	Potentialenergiefläche (engl. <i>potential energy surface</i> )
PIE	Photoionisationseffizienz
PIMS	Photoionisationsmassenspektrometrie
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl. <i>resonance enhanced multiphoton ionisation</i> )

---

R2PI	Resonante Zweiphotonenionisation
SiC	Siliciumcarbid
SF	Skalierfaktor
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>
SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SIDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
SPI	Einphotonenionisation (engl. <i>single photon ionization</i> )
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
T <sub>i,f</sub>	initiale, finale Temperatur des Zersetzungsprozesses
THG	<i>Third Harmonic Generation</i>
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometrie (engl. <i>time of flight mass spectrometry</i> )
TPES	Schwellenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>threshold photoelectron spectroscopy</i> )
TST	Übergangszustand (engl. <i>transition state</i> )
TzH	Triazol
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuumultraviolett



# Publikationsliste

Während meiner Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg wirkte ich an folgenden Publikationen mit:

1. F. Hirsch, E. Reusch, P. Constantinidis, I. Fischer, S. Bakels, A. M. Rijs, P. Hemberger, Self-Reaction of ortho-Benzyne at High Temperatures Investigated by Infrared and Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **122**(49), (2018), 9563–9571.
2. F. Hirsch, P. Constantinidis, I. Fischer, S. Bakels, A. M. Rijs, Dimerization of the Benzyl Radical in a High-Temperature Pyrolysis Reactor Investigated by IR/UV Ion Dip Spectroscopy, *Chem. Eur. J.*, **24**(30), (2018), 7647-7652.
3. D. Schleier, P. Constantinidis, N. Faßheber, I. Fischer, G. Friedrichs, P. Hemberger, E. Reusch, B. Sztáray, K. Voronova, Kinetics of the  $\alpha$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> + O<sub>2</sub> reaction, investigated by photoionization using synchrotron radiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**(16), (2018), 10721-10731.
4. E. Reusch, F. Holzmeier, P. Constantinidis, P. Hemberger, I. Fischer, Isomer-Selective Generation and Spectroscopic Characterization of Picolyl Radicals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**(27), (2017), 8000-8003.
5. P. Constantinidis, F. Hirsch, I. Fischer, A. Dey, A. M. Rijs, Products of the Propargyl Self-Reaction at High Temperatures Investigated by IR/UV Ion Dip Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **121**(1), (2017), 181-191.
6. H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, Highly Strained Heterocycles Constructed from Boron-Boron Multiple Bonds and Heavy Chalcogens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(18), (2016), 5606-5609.
7. P. Constantinidis, H.-C. Schmitt, I. Fischer, B. Yan, A. M. Rijs, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from bimolecular reactions of phenyl radicals at high temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(43), (2015), 29064-29071.
8. R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, Exclusive  $\pi$  Encapsulation of Light Alkali Metal Cations by a Neutral Molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(44), (2015), 13090-13094.

9. J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, Experimental Assessment of the Strengths of B-B Triple Bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(5), (2015), 1766-1769.
10. N. Dannenbauer, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, Formation of Coordination Polymers and Complexes at Room Temperature from Thiazole and Lanthanide-trichlorides, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**(2), (2015), 362-368.
11. F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H.-C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, Tuning of the dimensional linkage from the complex to the framework by thermal conversion in the system Fe/Cl/piperazine, *Dalton Trans.*, **43**(41), (2014), 15398-15406.
12. P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, Electronic Spectroscopy of 1-(Phenylethynyl)naphthalene, *J. Phys. Chem. A*, **118**(16), (2014), 2915-2921.



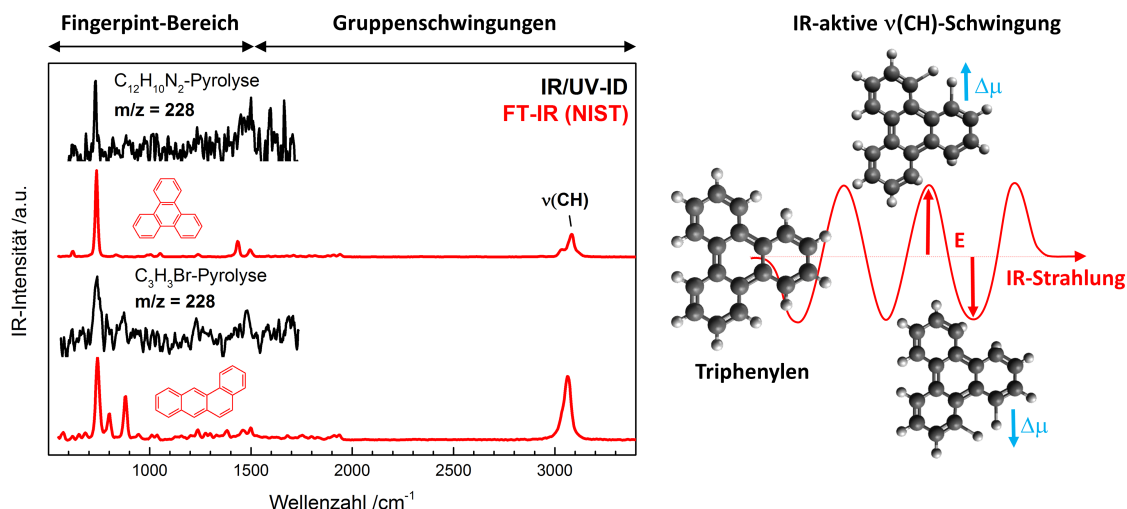
# 1 Kapitel 1

---

## Einleitung

Schwingungsspektroskopische Methoden wie Infrarot- und Raman-Spektroskopie zählen seit mehr als einem halben Jahrhundert zu den Standardlabormethoden in der Chemie. Sie werden beispielsweise für die Strukturaufklärung neuer Verbindungen oder die qualitative und quantitative Analyse eingesetzt. In der Schwingungsspektroskopie werden Normalschwingungen von Molekülen angeregt und die damit verbundene Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung detektiert. Die Frequenzen der Schwingungsmoden hängen empfindlich von der Bindungsstärke zwischen den in einer Normalschwingung involvierten Atomen, deren Atommasse sowie der Molekülstruktur ab. Lokalisierte Molekülschwingungen, d.h. Schwingungen von Atomgruppen, können anhand ihrer Schwingungsfrequenz im Bereich von  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  erkannt werden. Für die Molekülstruktur charakteristisch sind dagegen delokalisierte Molekülschwingungen, welche im Schwingungsspektrum Banden im sog. Fingerprint-Bereich bei  $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. So können insbesondere auch Konstitutionsisomere, welche anhand ihrer Masse nicht unterscheidbar sind, über ihr Schwingungsspektrum im Fingerprintbereich identifiziert werden (Abb. 1.1). Neben der Analyse von Primärstrukturen ist Schwingungsspektroskopie ein empfindliches Instrument für die Erforschung intra- und intermolekularer Wechselwirkungen.<sup>[1]</sup>

In der industriellen Analytik nimmt die Bedeutung der Infrarotspektroskopie für das Monitoring im Nahinfrarotbereich (NIR),<sup>[2-4]</sup> aber auch für die Identifikation von Analyten im mittleren Infrarotbereich (MIR) zu. Diverse chromatographische und thermische Analysemethoden wie Gaschromatographie (GC-FT-IR)<sup>[5]</sup> oder Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG-EGA-FT-IR)<sup>[6]</sup> werden heute standardmäßig mit FT-IR-Spektrometern für die direkte Gasphasenanalytik gekoppelt. Gerade wenn bei der analytischen Fragestellung Struktursensitivität im Vordergrund steht, wird Infrarotspektroskopie der ansonsten dominierenden Massenspektrometrie vorgezogen oder als komplementäre Methode eingesetzt.



**Abbildung 1.1:** Links: Die Identifikation von Reaktionprodukten mit IR-spektroskopischen Methoden ist ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit. Beispielsweise tritt das Reaktionsprodukt mit der Masse  $m/z = 228$  sowohl in der Pyrolyse von Azobenzol (C12H10N2) als auch in der Pyrolyse von Propargylbromid (C3H3Br) auf. Dabei kann es sich um verschiedene Konstitutionsisomere von C18H12 handeln. Die IR/UV-Spektren (schwarze Kurven; Kurzerklärung der Methode siehe unten) der Masse  $m/z = 228$  wurden mit Hilfe von FT-IR-Referenzspektren (rote Kurven, entnommen aus der NIST-Datenbank<sup>[7]</sup>) eindeutig Triphenylen und Benzo[a]anthracen zugeordnet. Für die Identifikation der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) ist nur der Fingerpint-Bereich relevant.

Rechts: Schematische Darstellung der IR-Anregung einer Molekülschwingung in Triphenylen.

Im akademischen Bereich erlebte die Infrarotspektroskopie in den letzten beiden Jahrzehnten einen starken Aufschwung, der zu einer Anwendung weit über die Standardanalytik hinaus führte. Die Entwicklung der Molekularstrahltechnik bereitete den Weg für die Untersuchung (ultra-)kalter, isolierter Moleküle in der Gasphase mit stark verringerter Dopplerbreite.<sup>[8]</sup> Einerseits wurde so hochauflösende Rotationsschwingungsspektroskopie kleiner umweltrelevanter Moleküle möglich,<sup>[9]</sup> andererseits konnten unter diesen Bedingungen Strukturen von Radikalen<sup>[10]</sup>, Clustern<sup>[11]</sup> sowie von Biomolekülen<sup>[12]</sup> in der Gasphase untersucht werden. Damit einher ging die Entwicklung neuer Methoden für die Verdampfung hochmolekularer Verbindungen<sup>[12]</sup> sowie für die Radikalerzeugung.<sup>[13]</sup> Die im Molekularstrahl stark verdünnten Proben erfordern für ihre Untersuchung intensive kohärente Strahlungsquellen im MIR-Bereich. Dieser Spektralbereich stellt bis heute eine Herausforderung dar, da nur wenige Laserquellen dem Anspruch genügen, einen breiten Wellenlängenbereich abzudecken. Für hochauflösende Untersuchungen werden oft Diodenlaser mit Etalons oder Quantenkaskadenlaser<sup>[14]</sup> eingesetzt, welche Strahlung in einem schmalen spektralen Fenster von  $< 200 \text{ cm}^{-1}$  liefern. Ein intensives Infrarot-Kontinuum, das auch den Terahertz-Bereich mit einschließt, stellen Speicherringe bereit,<sup>[15]</sup> die aufgrund des Dauerstrichbetriebs i.d.R. mit FT-IR-Spektrometern gekoppelt werden.<sup>[16]</sup>

---

Die Entwicklung von optisch parametrischen Oszillatoren (OPO)<sup>[17]</sup> und insbesondere von Freielektronen-Lasern (IR-FEL) wie FELIX<sup>[18]</sup> (*Free-Electron Laser for Infrared Experiments*) ermöglichte IR-Messungen über einen großen Spektralbereich mit gepulster IR-Laserstrahlung, wodurch sie sich gut mit Laserexperimenten in gepulsten Molekularstrahlen kombinieren lassen.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) ist aufgrund ihrer Vorteile gegenüber dispersiven Techniken wie eines besseren Signal-Rausch-Verhältnisses oder einer hohen Genauigkeit der Frequenzachse die Standard-Methode der IR-Spektroskopie.<sup>[19]</sup> Für hochauflösende IR-Spektroskopie in Molekularstrahlen ist sowohl FT-Spektroskopie<sup>[16]</sup> mit ultrahochauflösenden FT-IR-Spektrometern wie dem *IFS125HR* (Fa. *Bruker*) als auch Absorptionsspektroskopie mit Laserdioden<sup>[9]</sup> verbreitet. Seit der Verfügbarkeit intensiver gepulster IR-Laserquellen haben sich verschiedene Techniken entwickelt, welche Infrarot- mit Ionisationsspektroskopie kombinieren.<sup>[20]</sup> Neben den Vorteilen der Massenspektrometrie wie einer hohen Nachweisempfindlichkeit und Massenselektivität weisen diese kombinierten Techniken eine große Vielfalt an unterschiedlichen, spezifischen Experimenten auf, um Grund- und angeregte Zustände von neutralen Molekülen oder Ionen IR-spektroskopisch zu erforschen. Beispielsweise ist es mit Hilfe von IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie (IR/UV-ID) möglich, Konformer-spezifische IR-Spektren von Biomolekülen in der Gasphase aufzunehmen.<sup>[12]</sup> In Experimenten, bei denen mehrere Spezies nebeneinander auftreten, findet aufgrund der Massenselektivität keine Überlappung der IR-Spektren statt.<sup>[10]</sup> Dieser Vorteil wird insbesondere in der vorliegenden Arbeit für die *in situ* Detektion der Reaktionsprodukte von Radikalreaktionen genutzt. Bei der IR/UV-ID-Spektroskopie werden Moleküle im Grundzustand mit Hilfe eines UV-Lasers über einen resonanten 2-Photonenprozess (*resonant two-photon ionization*, kurz R2PI) ionisiert. Dem UV-Probestrahl geht zeitlich (ca. 200 ns) die Einstrahlung eines IR-Laserpulses voraus, welcher bei resonanter IR-Anregung der Moleküle zu einer Depopulation des Grundzustands und folglich zu einer messbaren Abnahme des Ionensignals (*Ion-Dip*) führt. Durch einen Scan der IR-Wellenlänge erhält man für jede detektierbare Masse (abhängig vom R2PI-Prozess) ein sog. IR/UV-Spektrum (Abb. 1.1).

Der Vollständigkeit halber sollte noch der Einsatz der IR-Spektroskopie in der zeitaufgelösten Spektroskopie erwähnt werden, z.B. transiente Absorption<sup>[21]</sup> in der Ultrakurzzeitspektroskopie (fs-Skala) oder Step-Scan-Spektroskopie für dynamische Prozesse auf der ns/s-Zeitskala.<sup>[22]</sup> Weitere aktuelle Forschungsgebiete sind VCD-Spektroskopie (*Vibrational Circular Dichroism*) chiraler Moleküle<sup>[23]</sup> und der erst seit kurzem intensiv erforschte FIR/THz-Bereich.<sup>[24]</sup>

Eine zur IR-Spektroskopie alternative schwingungsspektroskopische Methode ist Raman-Spektroskopie. Die Wechselwirkung von Strahlung und Materie beruht hier nicht auf Absorption sondern inelastischer Streuung. Monochromatische Laserstrahlung ( $I_0$ ) beliebiger Energie ( $h\nu_{\text{Anregung}} > h\nu_{\text{vib}}$ ) wird zum Anregen von Proben eingesetzt und die Streustrahlung mit Hilfe von CCD- oder FT-Spektrometern detektiert. Da die Intensität der Streustrahlung  $I_S$  sehr gering ist ( $I_S / I_0 \approx 10^{-6} - 10^{-8}$ ), bleibt der Einsatz linearer Raman-Spektroskopie fast ausschließlich auf kondensierte Proben be-

schränkt.<sup>[25]</sup> Dank moderner Instrumentierung konnte lineare Raman-Spektroskopie in jüngerer Zeit jedoch auch mit Molekularstrahlen kombiniert werden<sup>[26-28]</sup>.

Die Zahl der Publikationen, welche Raman-Spektroskopie involvieren, hat sich in den letzten 10 Jahren mehr als verdoppelt (Im Jahr 2015: 8676).<sup>[29]</sup> Wichtige Faktoren für die Entwicklung<sup>[29]</sup> waren einerseits neue Forschungsgebiete wie Nanopartikel/Nanoröhren/Graphen, für deren Untersuchung sich Raman-Spektroskopie hervorragend eignet,<sup>[30,31]</sup> andererseits neue Techniken wie oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS: *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*)<sup>[32]</sup> oder Raman-Imaging<sup>[33]</sup> mit Hilfe konfokaler Raman-Mikroskope.<sup>[34]</sup> Letztere Technik erweist sich in Kombination mit multivariaten Analysemethoden<sup>[35]</sup> in der biomedizinischen Forschung<sup>[36,37]</sup> als zukunftsfruchtbar. Lineare Raman-Spektroskopie dominiert wegen der einfachen und breiten Anwendbarkeit und des preislich günstigeren Setups in vielen Disziplinen, auch wenn nicht-lineare Raman-Techniken wie CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*)<sup>[38]</sup> für spezielle Fragestellungen, aber auch zunehmend in der Standardanalytik, Anwendung finden.

Da in der Raman-Spektroskopie die von einer Probe inelastisch gestreute Strahlung detektiert wird, kann sie für die nicht-invasive Untersuchung von Proben in transparenten Behältern oder Verpackungen eingesetzt werden. Durch den direkten, nicht-destruktiven Messprozess ergeben sich Vorteile beim Monitoring von Produktionsprozessen und bei der Untersuchung von explosiven<sup>[39]</sup> oder an Luft instabilen Verbindungen. Aufgrund der spektroskopischen Auswahlregeln ist Raman-Spektroskopie komplementär zur IR-Spektroskopie.<sup>[1]</sup> Deshalb kann Raman-Spektroskopie insbesondere für die Untersuchung von symmetrischen Schwingungen eingesetzt werden, die kein sich periodisch änderndes Dipolmoment aufweisen und deshalb Infrarot-inaktiv sind, z.B. totalsymmetrische Metall-Metall-Schwingungen in anorganischen Komplexen.<sup>[40]</sup>

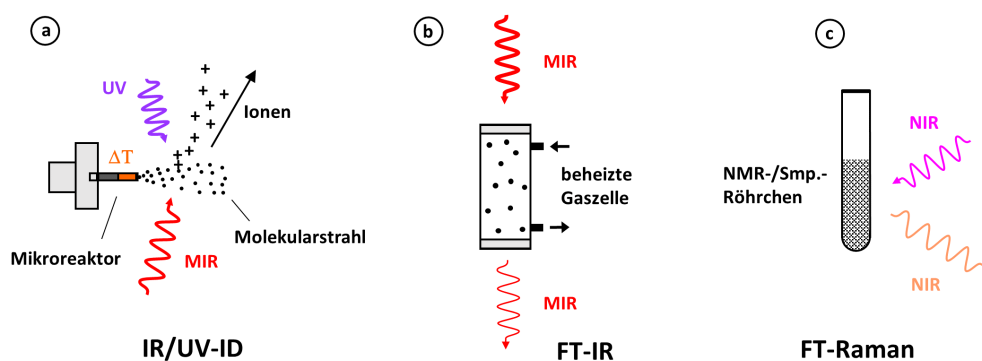
Zu einem integralen Bestandteil der Schwingungsspektroskopie haben sich moderne computergestützte Methoden entwickelt. DFT-Methoden (Dichtefunktionaltheorie) beispielsweise erlauben die effiziente Berechnung harmonischer und anharmonischer Schwingungsspektren (IR und Raman) von Molekülen mittlerer Größe mit hinreichender Genauigkeit.<sup>[41]</sup> Die Rechnungen erleichtern die Schwingungsanalyse, d.h. Zuordnung der experimentellen Frequenzen, Charakterisierung der Normalschwingungen und die Berechnung von Kraftkonstanten. Theoretische Spektren werden oft auch direkt für die Identifikation von Konstitutions<sup>[10]</sup>- oder Konformationsisomeren<sup>[12]</sup> eingesetzt.

# Kapitel 2

## 2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit umfasst drei Projekte, in denen Schwingungsspektroskopie als zentrale spektroskopische Methode eingesetzt wurde. Thema der Arbeit ist die Untersuchung von reaktiven Molekülen und ihren Hochtemperatur-Reaktionsprodukten. Das Hauptprojekt befasst sich mit Reaktionen von Kohlenwasserstoffradikalen, welche den Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ingo Fischer darstellen. Zwei weitere Projekte wurden in Kooperation mit Arbeitskreisen des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die im jeweiligen Experiment angewandte schwingungsspektroskopische Methode.

1. Im Hauptprojekt wird die Bildung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffradikalen untersucht, welche gewöhnlich in Verbrennungs-



**Abbildung 2.1:** Übersicht schwingungsspektroskopischer Methoden, welche in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden: a) IR/UV-ID-Spektroskopie zur Aufnahme von massenselektiven Infrarot-Spektren der Reaktionsprodukte von Radikalreaktionen. b) Gasphasen-FT-IR-Absorptionsspektroskopie für das Monitoring von thermischen Festkörperreaktionen von Übergangsmetallkomplexen. c) Raman-spektroskopische Untersuchung von Diborinen.

prozessen durch unvollständige Verbrennung entstehen und aus Umweltaspekten relevant sind.<sup>[42]</sup> Die Pyrolyse-Experimente wurden in einem Mikroreaktor bei hohen Temperaturen durchgeführt (Abb. 2.1a). Die Reaktionszeit im Mikroreaktor ist sehr kurz und somit zeichnen Intermediate und Produkte, welche den Reaktor verlassen, ein Bild des frühen Stadiums der Bildung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die gequenchten, im Molekularstrahl isolierten Reaktionsprodukte, werden mit IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie (IR/UV-ID) detektiert. Die Stärke dieser Methode liegt darin, die Träger der beobachtbaren Massen über ihre masseselektierten Schwingungsspektren eindeutig zu identifizieren. Dies ist oftmals ein Mangel in Verbrennungsexperimenten, sodass die *in situ* Produktanalyse der vorliegenden Arbeit hilfreiche Informationen für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen beisteuern kann. IR/UV-ID-Experimente wurden im *FELIX Laboratory* in Nijmegen (Niederlande) durchgeführt. Im Rahmen des Projekts wurde der erste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ) von 1-(Phenylethynyl)naphthalin, einem in Verbrennungsprozessen entstehenden PAK, mit REMPI-Spektroskopie untersucht. Die Messungen erfolgten im Nanosekundenlabor in Würzburg.

2. In der Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum* war der methodische Schwerpunkt Emissionsgasanalyse (EGA-FT-IR), welche mit Hilfe einer modifizierten Hochtemperatur-Gaszelle an einem FT-Spektrometer durchgeführt wurde (Abb. 2.1b). Das Experiment wurde eingesetzt, um thermische Umsetzungen von Übergangsmetallkomplexen zu Koordinationspolymeren über die in die Gasphase freigesetzten Verbindungen zu untersuchen. Da der Kooperationspartner bereits über Informationen zur thermischen Reaktion der Komplexe verfügte, lag das Hauptinteresse in der Analytik der Gasphase. Es sollte geklärt werden, ob in den einzelnen Reaktionsstufen der Ligand aus dem Precursor-Komplex freigesetzt wird oder andere Zersetzungsprodukte gebildet werden. Ferner bestand ein Interesse an der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Filmen der Precursor-Komplexe, da dies mit den kommerziellen Geräten im Arbeitskreis des Kooperationspartners nicht möglich war.
3. Im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* wurden Diborine, neuartige Verbindungen mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung, die den Strukturtyp  $L \rightarrow BB \leftarrow L$  ( $L = NHC$ ) aufweisen, Raman-spektroskopisch untersucht (Abb. 2.1c). Primäres Ziel dieses Projekts war die Ermittlung der Schwingungsfrequenz der total-symmetrischen  $\nu(BB)$ -Schwingung. Sie sollte einen zusätzlichen Hinweis dafür liefern, ob die Bor-Bor-Dreifachbindung einer klassischen Mehrfachbindung wie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung entspricht oder eher die Bindungssituation in höheren Homologen wie in Digallinen widerspiegelt. Für detaillierte Informationen zur Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit der Diborine wurden Kraftkonstanten ermittelt. Darauf basierend konnten einerseits Bindungsordnungen für die BB-Bindung abgeleitet werden, andererseits strukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Diborverbindungen aufgeklärt werden.

## **Teil I**

# **IR/UV-ID-Spektroskopie der Hochtemperatur-Reaktionsprodukte (PAKs) von Radikal-Reaktionen**





# 3 Untersuchung der Entstehung von PAKs in Verbrennungsprozessen

## 3.1 Hintergrund

Mehr als 80 % des weltweiten Energiebedarfs wird aktuell durch fossile Energieträger gedeckt.<sup>[43]</sup> Bei ihrer Verbrennung entstehen  $\text{H}_2\text{O}$ , das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  sowie Umweltschadstoffe wie Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und Rußpartikel. Im Zuge der Energiewende werden deshalb immer strengere Grenzwerte für den  $\text{CO}_2$ - bzw. Schadstoffausstoß festgelegt und neue Technologien gefördert, die den Übergang von fossilen zu nachhaltigen und umweltverträglichen Energieträgern ermöglichen sollen. Auch wenn umweltpolitisch die weltweite Reduktion der Nettotreibhausgasemissionen bis 2050 auf null und damit verbunden eine stetige Dekarbonisierung des Energiesektors vorgesehen ist, werden Verbrennungsprozesse in den nächsten Dekaden noch immer eine wichtige Rolle spielen.<sup>[44]</sup> Dies liegt an der vergleichsweise leichten Verfügbarkeit und günstigen Energiespeicherform chemischer Energie sowie der zunehmenden Bedeutung der  $\text{CO}_2$ -neutralen Biomasse<sup>[45]</sup> als Energieträger. Für die Reduktion von Schadstoffemissionen ist daher auch weiterhin ein besseres Verständnis von Verbrennungsprozessen notwendig, um beispielsweise Verbrennungsmaschinen oder die Zusammensetzung von Brennstoffen zu optimieren.<sup>[46]</sup>

Verbrennungsprozesse involvieren eine große Anzahl an chemischen Spezies, welche in unzähligen Elementarreaktionen umgesetzt werden, und stellen ein komplexes Wechselspiel von Reaktionskinetik und Fluidodynamik dar. Die Verbrennungsforschung versucht durch eine Kombination von experimentellen/theoretischen Untersuchungen sowie numerischen Simulationen kinetische Modelle zu erstellen, mit denen sich Verbrennungsprozesse in beliebigen Systemen beschreiben lassen. Der Fokus der Verbrennungskemie liegt auf der Aufschlüsselung der in Verbrennungsprozessen ablaufenden Elementarreaktionen und der Ermittlung ihrer Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Zweig der Verbrennungskemie erforscht die Mechanismen der unvollständigen Verbrennung von Kohlen-

wasserstoffen, die zur Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) und schließlich Ruß führen. Diese sind bisher noch nicht hinreichend aufgeklärt, obwohl PAKs aufgrund ihrer Toxizität und Persistenz ein Umweltproblem<sup>[42,47]</sup> darstellen.

### 3.2 Verbrennungsexperimente

Zu den Hauptexperimenten der Verbrennungschemie gehören Flammenexperimente, in denen Treibstoffbestandteile wie Methan<sup>[48]</sup>, Heptan<sup>[49]</sup> und Butanol<sup>[50]</sup>, oder wichtige Verbrennungsintermediate wie Benzol<sup>[51]</sup> in einem Brenner in Anwesenheit von Sauerstoff verbrannt werden. Damit können Verbrennungsprozesse der realen Welt simuliert werden. Stoßrohrexperimente sind eine Standardmethode für die zeitaufgelöste Untersuchung der Reaktionskinetik von Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen unter variablen Druckbedingungen. Da die thermische Reaktion in einem Stoßrohr durch einen Verdichtungsstoß initiiert wird, werden Stoßrohrexperimente insbesondere auch für Studien unter Ausschluss von Sauerstoff eingesetzt, beispielsweise für die Untersuchung des PAK-Wachstums. Mechanistische Details zum Ablauf bimolekularer Reaktionen können *Crossed-Molecular-Beam*-Experimente liefern, in denen reaktive Kollisionen von Molekülen untersucht werden.<sup>[52,53]</sup>

Für die Untersuchung selektiver Reaktionen sowohl bei Raumtemperatur<sup>[54]</sup> als auch hohen Temperaturen<sup>[10]</sup> werden häufig Flussreaktoren eingesetzt. Reaktive Spezies wie Radikale werden photolytisch, chemisch oder thermisch am Eingang des Reaktors erzeugt<sup>[13]</sup> und durchlaufen diesen, wobei sie miteinander reagieren. Das Reaktionsgemisch am Ausgang des Reaktors wird detektiert und es werden, falls die Messmethode es zulässt, zeitliche Konzentrationsprofile aufgenommen. Flussreaktoren kommen in sehr unterschiedlichen Größen und Formen vor und finden in verschiedenen Experimenten Anwendung.<sup>[45,55–57]</sup> Eine Sonderform des Flussreaktors ist die sog. *Chen-Nozzle*<sup>[56]</sup><sup>1</sup>, welche in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde. Dabei handelt es sich um ein resistiv beheiztes SiC-Röhrchen, in dem Reaktionen thermisch, durch selektiven thermischen Bruch schwacher Bindungen (C-X, C-N) von Precursor-Molekülen initiiert werden. *Chen-Nozzles* stellen Mikroflussreaktoren dar, in denen sich Reaktionen unter verbrennungsähnlichen Bedingungen untersuchen lassen.<sup>[59]</sup> Im Bereich der Verbrennungschemie werden sie hauptsächlich für die Untersuchung der Reaktionsprodukte von unimolekularen Hochtemperaturreaktionen eingesetzt.<sup>[60,61]</sup>

### 3.3 Diagnostische Methoden für die Detektion von PAKs

In Verbrennungsexperimenten werden Konzentrationsprofile der im Reaktionsgemisch auftretenden Spezies gemessen. Eine ideale Detektionsmethode müsste deshalb folgende Kriterien erfüllen:

---

<sup>1</sup>nach dem Erfinder *Peter Chen* benannt<sup>[58,59]</sup>

(*in situ*) Detektion, Identifikation und Quantifizierung aller Spezies, falls möglich, mit ausreichend kurzer Aufnahmezeit für die zeitaufgelöste Untersuchung der Reaktionskinetik. Da keine Methode alle Anforderungen erfüllt, müssen Daten aus unterschiedlichen Experimenten kombiniert werden.

Neben optischen Methoden wie *Cavity-Ringdown-Spektroskopie* (CRDS)<sup>[62]</sup> und Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)<sup>[63]</sup>, welche sowohl für die *in situ* Verbrennungsdiagnostik als auch für die Detektion von Intermediaten/Reaktionsprodukten in Flammen eingesetzt werden, sind in der Verbrennungsforschung aufgrund ihres Multiplexvorteils (simultane Detektion aller Spezies) massenspektrometrische Methoden verbreitet. Flugzeitmassenspektrometrie (*Time of Flight Mass Spectrometry*, kurz TOF-MS) ist mit einer typischen Massenspanne von  $m/z \leq 300$  und einer Aufnahmezeit von  $\approx 15 \mu\text{s}$  eine Standardmethode für die Aufnahme von zeitlichen Profilen in Stoßrohrexperimenten, welche eine Reaktionszeit in der Größenordnung von  $200 \mu\text{s}$  aufweisen. Als Standardionisationsmethode wird bei diesen Experimenten Elektronenstoßionisation (EI) angewandt, um ausreichend hohe Sampling-Raten zu erhalten, jedoch mit dem Nachteil einer starken Fragmentierung der detektierten Spezies.<sup>[64]</sup> Einphotonenionisation (SPI) ist hingegen als weiche Ionisationsmethode bekannt. Sie wird mit Verbrennungsexperimenten kombiniert, in denen Zeitauflösung keine Rolle spielt, da VUV-Strahlung (z.B.  $10.5 \text{ eV}$ ) in Standardlaserlaboren nur mit geringer Repetitionsrate/Fluss generiert werden kann.<sup>[65]</sup> Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS) mit VUV-Strahlung wird deshalb mit Flammenexperimenten<sup>[66]</sup> oder, wie in der vorliegenden Arbeit, mit Mikroflussreaktorexperimenten<sup>[58]</sup> gekoppelt (Abschn. 8.2, 7.4). Mit Masseninformationen alleine kann nur aufgrund chemischer Aspekte oder mit Hilfe zusätzlicher Experimente (z.B. Mischungsexperimente) für ein Strukturisomer argumentiert werden, der Träger der Masse kann jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.<sup>[67]</sup> Über einen Scan der VUV-Energie sind Isomere anhand ihrer Photoionisationskurven (PIE) identifizierbar.<sup>[68]</sup> Deswegen wurden in neueren Studien Verbrennungsexperimente an Speicherringen als Quelle intensiver durchstimmbarer VUV-Strahlung durchgeführt. Solche Methoden, welche die Stärke der Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS) beibehalten, zusätzlich aber noch weitere Informationen zu den neutralen Spezies liefern, sind sehr leistungsstark. Schwellenphotoelektronenspektroskopie (*Threshold Photoelectron Spectroscopy*: TPES) ist eine solche Fingerprinting-Technik, die mit Hilfe der Photoion-Photoelektron-Koinzidenz-Technik (PEPICO) erfolgreich für die Untersuchung von Radikalreaktionen eingesetzt wurde.<sup>[54]</sup> Aufgrund der quasi-kontinuierlichen Synchrotronstrahlung können diese Multiplexverfahren zur Aufnahme von zeitlichen Konzentrationsprofilen (Kinetik-Untersuchungen) noch um die Zeitdimension erweitert werden, was bereits in modernen Stoßrohr-<sup>[64]</sup> und Flussreaktorexperimenten<sup>[54,69]</sup> realisiert wurde. Da bei großen PAK-Molekülen eine Unterscheidung von Isomeren über ihre Ionisierungsenergie nicht mehr eindeutig ist, liegt die Stärke von PIE- und PEPICO-Spektroskopie eher in der Detektion von kleinen Spezies in Zersetzungs<sup>[60,70]</sup>- oder Verbrennungsreaktionen.<sup>[71]</sup>

In jüngerer Zeit wurden auch struktursensitive spektroskopische Methoden für die *in situ* Analytik in Molekularstrahlen oder Ar-Matrizes angewandt, u.a. CP-FTMW<sup>[72]</sup> (*Chirped-Pulse Fourier*

*Transform Microwave Spectroscopy*), Matrix-Isolations-EPR<sup>[73]</sup> (*Electron Paramagnetic Resonance*) und Matrix-Isolations-FTIR-Spektroskopie<sup>[58]</sup>. Letztere Technik wird häufig bei der Untersuchung von unimolekularen Zersetzungsreaktionen in Mikroreaktoren angewandt.<sup>[58]</sup> Hierbei werden die nach Abbruch der Reaktion im Molekularstrahl isolierten Intermediate und Reaktionsprodukte in einer Ar-Matrix eingefroren und IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum ist eine Überlagerung mehrerer Spezies und muss mit den Informationen aus dem TOF-MS-Spektrum abgeglichen werden. IR/UV-ID-Spektroskopie ist eine Multiplexmethode, die beide Aspekte, Massenselektivität und Struktursensitivität, vereint und sich deshalb für die Identifikation großer PAK-Moleküle eignet (Abschn. 7.2). Sie wurde kürzlich für die Untersuchung der resonanzstabilisierten Kohlenwasserstoffradikale 1- und 3-Phenylpropargyl und ihrer Reaktionsprodukte in einem Mikroreaktor angewandt.<sup>[10]</sup> Der Ionisation liegt ein REMPI-Prozess über einen intermediären elektronischen Zustand zugrunde, den viele PAKs als Träger von Chromophoren im Wellenlängenbereich von 250-300 nm aufweisen.<sup>[74]</sup> Im Gegensatz zur REMPI-Prozessanalytik<sup>[75]</sup>, bei der die UV-Wellenlänge gescannt wird und massenselektive REMPI-Spektren aufgenommen werden, wird in der IR/UV-ID-Spektroskopie bei einer festen UV-Wellenlänge der Infrarotlaser durchgestimmt, was zu massenselektiven IR-Spektren führt. Ein Vorteil gegenüber der in Stoßrohrexperimenten angewandten Restgasanalytik ( $\approx 0.3$  s) mit GC oder GC/MS<sup>[76]</sup> ist, dass die Detektion *in situ* erfolgt und geringere Probemengen erforderlich sind. Dagegen ist die Quantifizierung des REMPI-Signals nicht trivial. Die Stärke der IR/UV-Methode liegt (hier) in der Identifikation von PAK-Molekülen und kann deshalb als komplementäres Instrument zur PIE/TPES-Spektroskopie für Verbrennungsprodukte hoher Masse betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit wird sie in Verbindung mit PIMS-Spektroskopie eingesetzt, welche Aspekte der quantitativen Analyse besser erfüllt.

### 3.4 Mechanismen des PAK-Wachstums

Die Mechanismen der PAK- und Rußbildung sind noch nicht im Detail aufgeklärt, jedoch kennt man die wichtigsten Schritte (Abb. 3.1).<sup>[77-80]</sup> In Verbrennungsprozessen zersetzen sich Kohlenwasser-

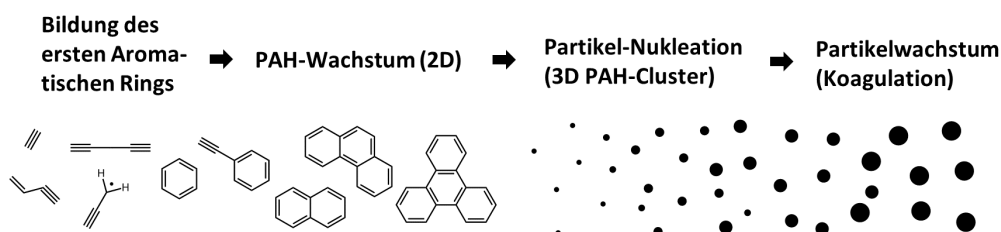
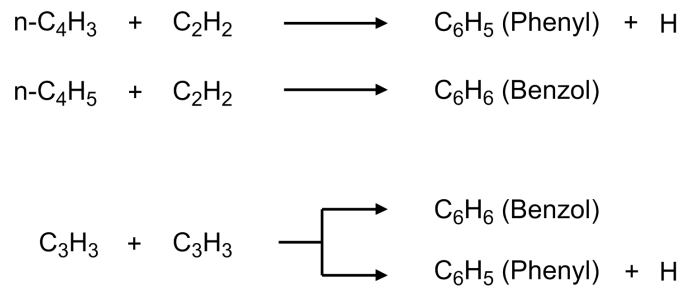


Abbildung 3.1: PAK- und Rußbildung in Verbrennungsprozessen.

stoffketten durch thermischen Bruch schwacher Bindungen. In Folge entstehen kleine gesättigte Kohlenwasserstoffradikale und Moleküle, welche durch die Präsenz von Mehrfachbindungen thermisch stabiler sind und sich in den Flammen anreichern. Diese Kohlenwasserstoffspezies können in einer Konkurrenzreaktion zur Oxidation durch den Luftsauerstoff miteinander reagieren und größere reaktionsträge Strukturen (PAKs) bilden. Zwar ist in der Nettobilanz die Oxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen mit  $O_2$  zu  $CO_2$  stärker exotherm als die Bildung von PAKs, jedoch sind insbesondere einzelne Reaktionsschritte ihrer Bildung kinetisch begünstigt. Deshalb ist Rußbildung speziell bei der fetten Verbrennung ein Problem (vgl. Ruß- $NO_x$ -Schere<sup>2</sup>).

Der initiale Schritt im Prozess der PAK-Entstehung ist die Bildung des ersten aromatischen Rings. Für die Bildung von Phenyl und Benzol sind zwei Mechanismen bekannt, einer, welcher Reaktionspartner mit gerader Kohlenstoffanzahl involviert (*even-pathway*), z.B.  $n-C_4H_3/n-C_4H_5 + C_2H_2$ , und ein weiterer, welcher über die Dimerisierung von zwei Propargylradikalen ( $C_3H_3$ ) abläuft (*odd-even-pathway*) und im Moment favorisiert wird (Abb. 3.2).<sup>[77,80]</sup> An die Bildung des aromatischen



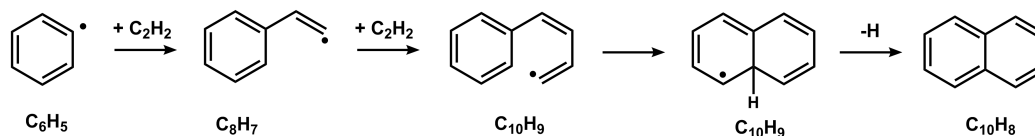
**Abbildung 3.2:** Entstehung von Phenyl/Benzol in Verbrennungsprozessen.

Rings schließt sich das 2-dimensionale PAK-Wachstum durch repetitive Addition von offenkettigen Kohlenwasserstoffspezies und sukzessive Ringschlüsse an. Große PAK-Moleküle aggregieren zu kleinen Partikeln, die anschließend durch Koagulation Ruß bilden.

Das PAK-Wachstum nach Entstehung des ersten aromatischen Rings wird traditionell durch den HACA-Mechanismus (*hydrogen abstraction  $C_2H_2$  addition*) beschrieben, welcher erstmals von *Frenklach* formuliert wurde (Abb. 3.3).<sup>[78]</sup> Demnach wird ein aromatischer Ring initial durch H-Abstraktion aktiviert, dem sich zwei sukzessive  $C_2H_2$ -Additionen und ein Ringschluss anschließen. Der bisher hypothetische Mechanismus konnte kürzlich durch die selektive Bildung von Naphthalin nach gezielter Reaktion von Phenyl und Acetylen bestätigt werden.<sup>[81]</sup>

Heute wird insbesondere nach alternativen Mechanismen gesucht, da die Kinetik des HACA-Mechanismus nicht ausreicht, um die rasche Bildung großer PAK-Moleküle zu erklären.<sup>[77,82]</sup> Einen Ansatz bietet der sog. PAC-Mechanismus<sup>[67]</sup> (*phenyl addition/cyclization*), in dem das Wachstum über

<sup>2</sup>Für ein vollständigere Verbrennung, d.h. wenig Rußbildung, muss der Kraftstoff sehr heiß verbrennen (mageres Gemisch), was dazu führt, dass mehr Stickstoff aus der Luft zu Stickoxid ( $NO_x$ ) umgewandelt wird (aktuelle Dieselpolitik).



**Abbildung 3.3:** HACA-Mechanismus nach der Bittner-Howard-Route: Phenyl reagiert mit Acetylen zu dem Intermediat  $C_8H_7$ . Ein weiteres Acetylenmolekül addiert an die Acetyl-Seitenkette von  $C_8H_7$  und bildet  $C_{10}H_9$ . Durch Radikaladdition des terminalen C-Atoms der Seitenkette an den Phenylring kommt es zum Ringschluss. Die sukzessive Eliminierung eines H-Atoms führt zur Bildung von Naphthalin.

größere Phenylreste ( $C_6$ -Einheiten) abläuft. In der vorliegenden Arbeit wurde die Bedeutung eines solchen Phenyladditionsmechanismus untersucht. Weitere wichtige Bausteine könnten resonanzstabilisierte Radikale wie Allyl, Propargyl, Cycloentadienyl und Benzyl darstellen. Diese weisen aus thermodynamischen (schwächere C-O-Bindung) und kinetischen Gründen (kleine Barriere) eine geringere Reaktivität gegenüber Sauerstoff auf als nicht-resonanzstabilisierte Radikale<sup>[83]</sup> und treten in Flammen in großen Konzentrationen auf. Das Propargylradikal, welches für die Bildung des ersten aromatischen Rings maßgeblich verantwortlich ist, könnte einen wichtiger Kandidaten für einen *Odd-Even-Pfad* zu großen PAKs darstellen, was in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersucht wurde.

### 3.5 Zielsetzung des Projekts

In früheren Arbeiten des *AK Fischer* wurde IR/UV-ID-Spektroskopie eingesetzt, um IR-Spektren der resonanzstabilisierten Kohlenwasserstoffradikale 1-Phenylpropargyl und 3-Phenylpropargyl aufzunehmen, welche in einem Pyrolyse-Mikroreaktor selektiv erzeugt wurden.<sup>[10,84]</sup> Sie konnten dabei auch bimolekulare Reaktionsprodukte der beiden Radikale identifizieren. An diese Studie anknüpfend werden in der vorliegenden Arbeit gezielt die Produkte der Selbstreaktion von Phenyl und Propargyl bei hohen Temperaturen untersucht. Beide Spezies besitzen in Verbrennungsprozessen große Relevanz für die Initiation des PAK-Wachstums (Abschn. 3.4) und könnten als Bausteine in einem repetitiven Additionsmechanismus zur Bildung großer PAK-Moleküle beitragen. Während bereits einige Forschungsgruppen Mikroreaktoren einsetzen, um unimolekulare Zersetzungsreaktionen zu untersuchen<sup>[58]</sup>, sind Studien, in denen damit mehrstufige bimolekulare Reaktionen untersucht werden,<sup>[81]</sup> rar. Dies liegt u.a. daran, dass die Reaktionszeit im Mikroreaktor relativ kurz ist.<sup>[59]</sup> Die hier angewandte IR/UV-ID-Methode ist durch die resonant verstärkte Ionisation jedoch sensitiv genug, um Reaktionsprodukte geringer Konzentration zu detektieren. Als Multiplexmethode ermöglicht IR/UV-Spektroskopie die Aufnahme massenselektiver IR-Spektren der Reaktionsprodukte,

über die sie isomeraselektiv identifiziert werden können. Da für das IR/UV-Experiment eine intensive gepulste Laserquelle im IR-Fingerprintbereich erforderlich ist, wurden die Messungen mit dem Freie-Elektronen-Laser FELIX (*FELIX Laboratory*, Nijmegen, Niederlande) durchgeführt. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Reaktionsprodukte der bimolekularen Reaktionen von Phenyl und Propargyl sollten mit Hilfe von PIMS- und IR/UV-Spektroskopie identifiziert werden. Reaktionspfade zu den Reaktionsprodukten sollten erschlossen und diese in den Kontext der Verbrennungsforschung eingeordnet werden.





# 4 Kapitel 4

## 4 Phenyl-Selbstreaktion

### 4.1 Hintergrund

#### 4.1.1 Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Phenylradikals

Eine präzise Struktur für das Phenylradikal wurde mit Hilfe von Rotationsspektroskopie und *ab initio* Rechnungen ermittelt.<sup>[85]</sup> Es weist im  $^2A_1$ -Grundzustand eine planare Geometrie mit  $C_{2v}$ -Symmetrie auf und besitzt ähnlich wie Benzol ein aromatisches  $\pi$ -System (Abb. 4.1). Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem  $\sigma$ -Orbital in der Ringebene. Der  $CC_{\text{ipso}}C$ - Bindungswinkel ist mit  $125.8^\circ$  etwas größer als im Benzol ( $120^\circ$ ). Der Bindungsabstand zwischen *ipso*- und *para*-Kohlenstoffatom beträgt  $2.713(3) \text{ \AA}$  statt  $2.783(2) \text{ \AA}$ .

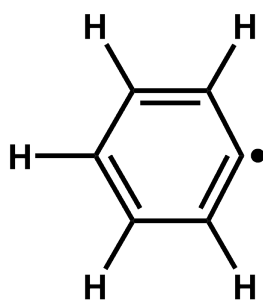


Abbildung 4.1: Struktur des Phenylradikals.

Frequenzen und Intensitäten aller 24 IR-aktiver Moden des Phenylradikals wurden durch Infrarotabsorptionsspektroskopie des matrixisolierten Phenylradikals bestimmt.<sup>[86,87]</sup> Die CH-Region wurde mit hochauflösender Rotationsschwingungsspektroskopie untersucht.<sup>[88-90]</sup>

Die adiabatische Ionisierungsenergie des Phenylradikals beträgt  $8.32 \text{ eV}$ .<sup>[91]</sup> Im Phenylkation nimmt der  $CC_{\text{ipso}}C$ -Winkel einen Wert von  $150^\circ$  ein, da das hier leere  $sp_2$ -Orbital durch Hyperkonjugation

stabilisiert wird.<sup>[92]</sup>

Das elektronische Absorptionsspektrum des Phenylradikals in einer Argon-Matrix wurde im Spektralbereich von 4000-52000 cm<sup>-1</sup> untersucht.<sup>[93]</sup> Es weist drei Bandensysteme auf, die durch Übergänge vom  $\tilde{X}^2A_1$ -Grundzustand in elektronische Zustände mit B<sub>1</sub>-, A<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-Symmetrie zustande kommen. Der elektronische Übergang in den <sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustand (n ← π) mit Bandenursprung bei 510.5 nm (= 2.8 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ist sehr schwach, Übergänge in den <sup>2</sup>A<sub>1</sub>-Zustand (\*π ← π) mit Maximum bei 235.1 nm (5.27 eV, = 220 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und <sup>2</sup>B<sub>2</sub> (\*π ← π) mit Ursprung bei 211.5 nm (5.86 eV, = 1650 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) weisen hingegen größere Absorptionskoeffizienten auf und lassen sich prinzipiell über ein [1+1]-REMPI-Schema ionisieren. Die elektronischen Zustände von Kohlenwasserstoffradikalen im UV-Bereich weisen oftmals sehr kurze Lebensdauern auf, was eine direkte Untersuchung mit Hilfe resonanter Mehrphotonenionisation durch Nanosekunden-Lasersysteme erschwert. Für den A<sub>1</sub>-Zustand ist dies an der breiten strukturlosen Absorptionsbande erkennbar.

#### 4.1.2 Relevanz des Phenylradikals für das PAK-Wachstum

Das Phenylradikal (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stellt als reaktiver monocyclischer Aromat einen wichtigen Ausgangspunkt für die Bildung aromatischer Polycyclen dar. Nach dem HACA-Mechanismus, dem klassischen kinetischen Modell für die Entstehung von PAKs, wird das PAK-Wachstum initiiert, indem sich an das Phenylradikal sukzessive zwei Acetylen-Moleküle addieren und die entstehende C<sub>4</sub>-Seitenkette unter H-Verlust zu Naphthalin cyclisiert (Abb. 3.3). Jedoch kann die Reaktion von Phenyl mit anderen Kohlenwasserstoffen ebenfalls direkt zu kondensierten Aromaten führen, weshalb im Zuge der Suche nach neuen Reaktionsmechanismen der PAK-Entstehung Reaktionen des Phenyls mit Molekülen wie Propin,<sup>[94]</sup> Allen,<sup>[95]</sup> Propen,<sup>[96]</sup> 1,3-Butadien,<sup>[97]</sup> Methylacetylen,<sup>[95,98]</sup> Benzol,<sup>[99]</sup> Phenylacetylen,<sup>[100]</sup> etc. untersucht wurden.

Die Bildung des ersten aromatischen Rings (Benzol, Phenyl) in Verbrennungsprozessen läuft vermutlich über die Selbstreaktion von Propargyl-Radikalen oder die Reaktion von C<sub>4</sub>H<sub>X</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>Y</sub> ab (Abschn. 3.4). Durch H-Verlust oder H-Abstraktion kann Phenyl aus Benzol gebildet werden.<sup>[101]</sup>

In neuerer Literatur wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem Phenyl selbst als Baustein für das PAK-Wachstum fungiert, wodurch im Vergleich zu HACA Polycyclen effizient in wenigen Schritten gebildet werden können.<sup>[67,102,103]</sup> In diesem sog. PAC-Mechanismus (*phenyl addition/cyclization*) entstehen zunächst Phenyl-PAKs in einer Sequenz aus Phenyladdition und H-Eliminierung. Anschließend werden bei hohen Temperaturen die thermisch instabileren Phenyl-PAKs in stabilere kondensierte PAKs durch Cyclodehydrogenierung (Ringschluss unter H<sub>2</sub>-Verlust) umgewandelt. Neben dem effektiven Wachstum von 74 amu statt 24 amu ist eine weitere Eigenschaft des PAC-Mechanismus im Vergleich zu HACA, dass über diesen keine PAKs entstehen, die das Wachstum terminieren wie Polyin-Derivate, Cyclopenta-PAKs, oder symmetrische PAKs. Es entstehen in jedem Additionsschritt Vier-Kohlenstoffatom-Buchten, sodass unbegrenztes PAK-Wachstum möglich ist.<sup>[67]</sup>

Die Selbstreaktion des Phenylradikals wurde deshalb bereits unter Aspekten der Reaktionskinetik,<sup>[104,105]</sup> aber auch der Produktbildung<sup>[103,106]</sup> untersucht. Bei der Selbstreaktion von Phenylradikalen laufen  $\sigma$ -Rekombination zu  $C_{12}H_{10}$  und Disproportionierung zu  $C_6H_6$  (Benzol) und  $C_6H_4$  (Didehydrobenzol, v.a. *o*-Didehydrobenzol) im Temperaturbereich von 1000-1600 K mit einer vergleichbaren Rate ab (Abb. 4.2).<sup>[104]</sup> Der dominierende thermische Zersetzungsmechanismus von Phenyl führt nach H-Verlust zu *o*-Didehydrobenzol und nicht zu  $C_4$ - und  $C_2$ -Spezies, spielt jedoch erst bei hohen Temperaturen eine Rolle ( $> 1600$  K).<sup>[107,108]</sup> Theoretische Studien zeigen, dass Phenyl über sein  $\pi$ -System Radikal-Additionen eingehen kann. Es werden Additions-Fragmentierungskanäle zu kondensierten PAKs wie Naphthalin vermutet.<sup>[109]</sup> In der vorliegenden Studie werden die Produkte der Phenyl-Selbstreaktion untersucht um eindeutige Kenntnis über die Reaktionsprodukte zu erlangen.

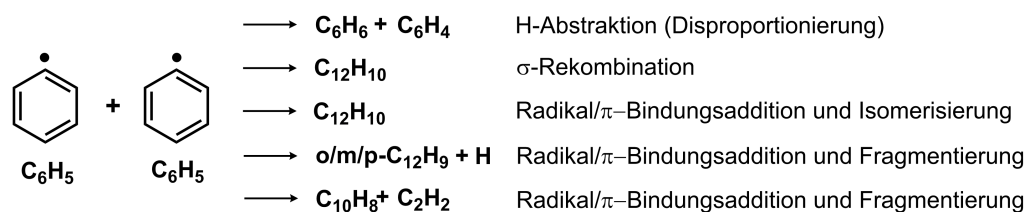


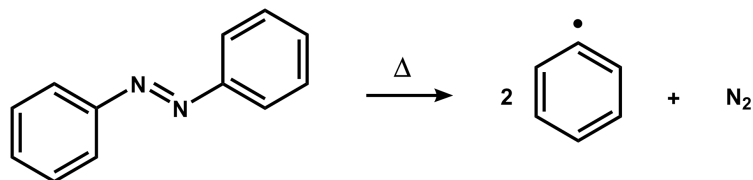
Abbildung 4.2: Wichtige Reaktionskanäle der Phenyl-Selbstreaktion.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Experimentelle Bedingungen

Für die thermische Erzeugung von Phenyl wurden die Vorläufer Nitrosobenzol ( $C_6H_5NO$ ) und Azobenzol ( $C_{12}H_{10}N_2$ ) getestet. Nitrosobenzol weist einen wesentlich höheren Dampfdruck als Azobenzol auf und zersetzt sich bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen. Insgesamt sind die Massenspektren beider Vorläufer unter Pyrolysebedingungen sehr ähnlich (Abb. A.8). In den Massenspektren von Nitrosobenzol trat nach einer gewissen Zeit auch bei ausgeschalteter Pyrolyse eine neue Masse auf,  $m/z = 123$  (vermutlich Nitrobenzol,  $C_6H_5NO_2$ ), was auf eine partielle Umsetzung der Probe hindeutet. Pyrolyseprodukte des Azobenzols zeigten tendenziell größere Signale, wobei dies allgemein von mehreren Faktoren abhängt wie dem (temperaturabhängigen) Dampfdruck der Probe und stöchiometrischen Gesichtspunkten – bei der thermischen Zersetzung von Azobenzol werden zwei Äquivalente Phenyl freigesetzt (Abb. 4.3). Aus o.g. Gründen diente in allen nachfolgenden Experimenten Azobenzol als Probe, welches zur Erhöhung des Dampfdrucks auf eine Temperatur von ca. 150-160 °C erwärmt wurde.

Die Bedingungen des Mikroreaktors wurden über die Parameter Trägergas, Trägergasdruck, Pyrolysetemperatur und die Position des Lasers im Molekularpuls bezüglich des Ionensignals der Reaktionsprodukte optimiert. Mit Helium als Trägergas waren (fast) keine bimolekularen Reaktionsprodukte beobachtbar (Abb. A.9). Helium weist sowohl bezüglich der Fluidodynamik<sup>[59]</sup> als auch als Stoßpartner im Reaktor starke Unterschiede zu Argon auf. In allen PIMS- und IR/UV-Messungen wurde deshalb Argon als Trägergas eingesetzt. Die Änderung des Staudrucks (0.7 – 2.8 bar) bei konstantem Partialdruck des Azobenzols zeigte im Wesentlichen keinen Einfluss auf die detektierten Massen, jedoch auf deren relative Häufigkeit (Abb. A.8). Für IR/UV-ID-Experimente wurde ein Druck von 1.4 bar angewendet ( $x_{\text{Azobenzol}} \approx 1\%$ ), da hier insbesondere höhere Massen (> 150 amu) intensivere Signale aufwiesen und Nebenreaktionen aufgrund von Spuren von Sauerstoff unterdrückt werden konnten (Abschn. 4.2.3.3).

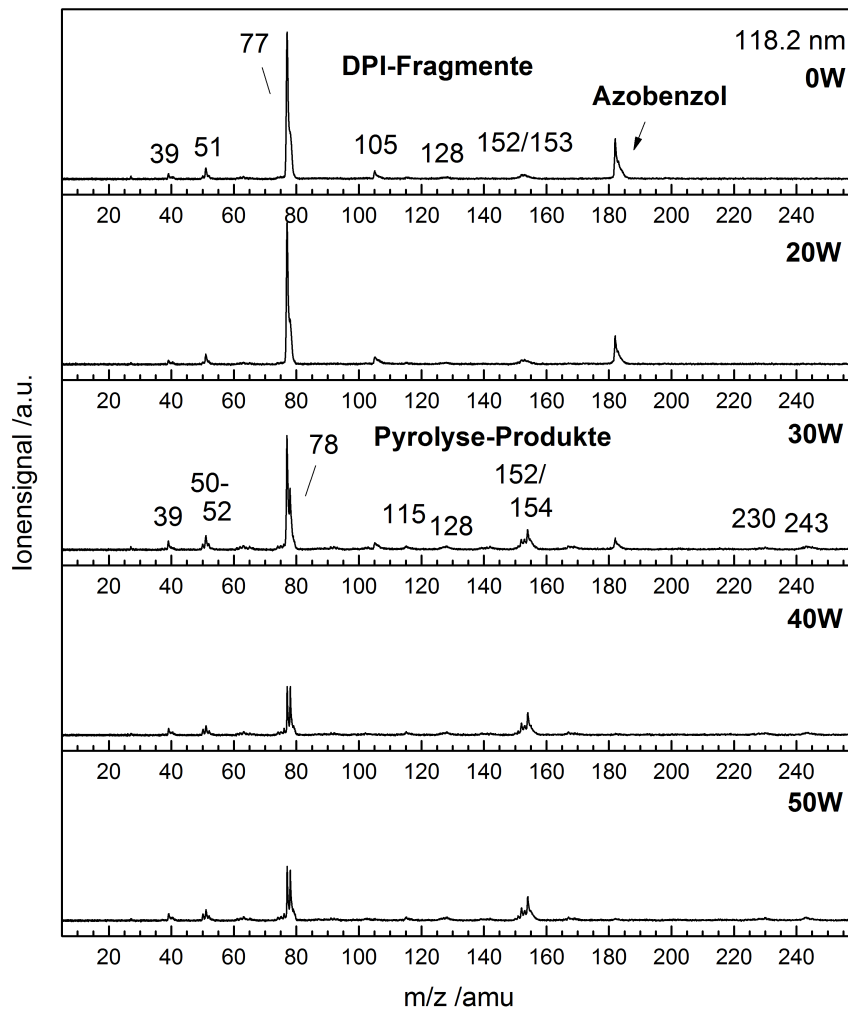


**Abbildung 4.3:** Thermische Zersetzung des Azobenzols. Es entstehen zwei Phenylradikale und molekularer Stickstoff.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse sind neben dem Vorläufer Azobenzol ( $m/z = 182$ ) mehrere Ionensignale niedrigerer Masse beobachtbar, die durch Fragmente dissoziativer Photoionisation hervorgerufen werden (Abb. 4.4):  $m/z = 152/153$ : AB -N<sub>2</sub>H<sub>X</sub>,  $m/z = 128$ ,  $m/z = 105$ : AB -Ph,  $m/z = 77$ : Ph<sup>+</sup>,  $m/z = 63$ ,  $m/z = 51$ : C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>,  $m/z = 39$ : C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>,  $m/z = 27$ . Dieses komplexe Fragmentierungsmuster des Azobenzolkations wurde auch in anderen Studien beobachtet.<sup>[110,111]</sup>

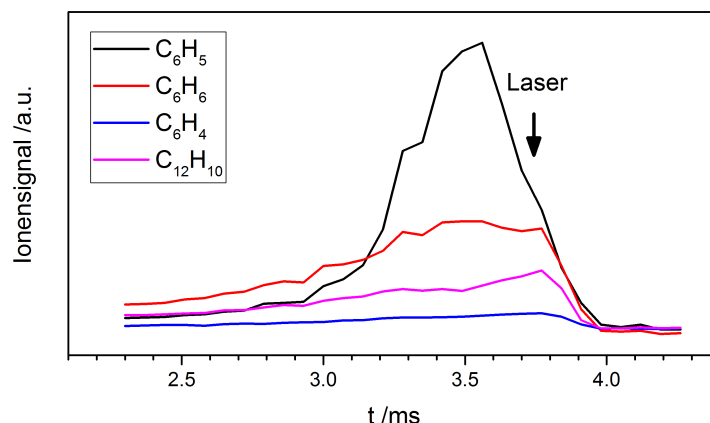
Ab einer Pyrolyseleistung von 40-50 W zersetzt sich der Vorläufer vollständig. Für diese Pyrolysebedingungen wurde eine Temperatur von 1300 K im Reaktor abgeschätzt (Abschn. A.3.5). Es treten neue Spezies im Massenspektrum auf,  $m/z = 50/52$ ,  $76/78$ ,  $91-93$ ,  $139-144$ ,  $167-169$ ,  $228/230$ ,  $243-245$ , darunter auch einige der Massen, welche bei ausgeschalteter Pyrolyse als Tochterfragmente dissoziativer Photoionisation des Azobenzols entstehen ( $m/z = 39$ ,  $51$ ,  $63$ ,  $115$ ,  $128$ ,  $152$ ). Die Ionensignale bei  $m/z = 39$ ,  $51$  weisen vermutlich einen Beitrag durch Fragmente des Phenylkations ( $m/z = 77$ ) auf, da diese Massen u. a. auch bei der Photoionisation von Nitrosobenzol ohne Pyrolyse auftreten (Abb. A.10). Bei den Massen  $m/z = 128$  und  $152$  handelt es sich um Pyrolyseprodukte. Für deren Bildung wäre auch ein unimolekularer Mechanismus durch thermischen Zerfall des Azobenzols denkbar. Jedoch zeigt die Pyrolyse von Nitrosobenzol, dass diese Reaktionsprodukte unter den gegebenen Pyrolysebedingungen durch bimolekulare Reaktionen des Phenylradikals entstehen können.

In Abb. 4.5 sind zeitliche Molekularpulsprofile für die Azobenzol-Pyrolyse bei einer Pyrolyseleistung von 40 W dargestellt. Durch den Mikroreaktor wird der Molekularpuls auf eine Länge von 1-2 ms ge-



**Abbildung 4.4:** Temperaturabhängige Massenspektren der Azobenzolpyrolyse in Ar bei einem Staudruck von 1.4 bar (Pyrolyseleistung in W) .

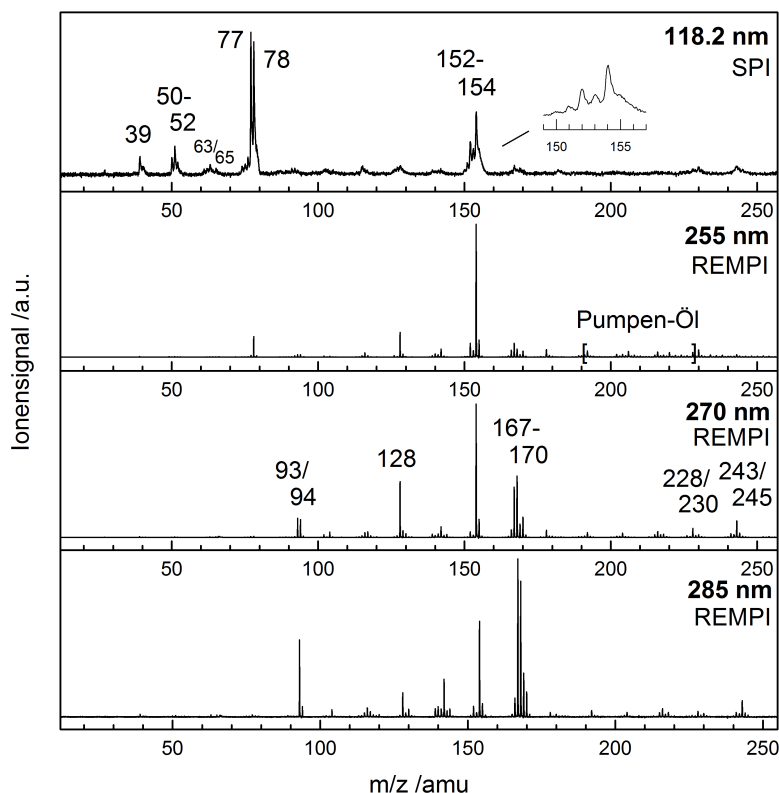
weitet. Die meisten Spezies weisen ihr Maximum etwa zur gleichen Zeit im frühen Molekularpuls auf. Im späten Molekularpuls ist das relative Ionensignal bimolekularer Reaktionsprodukte im Vergleich zum Phenylsignal größer. SPI-Massenspektren und IR/UV-Spektren wurden am Signalmaximum der bimolekularen Reaktionsprodukte aufgenommen. Das Phenylsignal ist im Vergleich zu dem der Reaktionsprodukte relativ groß, was zeigt, dass die Reaktion der Phenylradikale nach einer kurzen Zeit abgebrochen wird.



**Abbildung 4.5:** Molekularpulsprofile bei 40 W Pyrolyseleistung.

#### 4.2.2 SPI- und REMPI-Massenspektren

Abbildung 4.6 zeigt Photoionisationsmassenspektren, welche bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1300 K (Pyrolyseleistung:  $\approx$  40-50 W) und einem Ar-Staudruck von 1.4 bar aufgenommen wurden. In der obersten Spur sieht man ein Massenspektrum, das durch Ein-Photonen-Ionisation mit 118.2 nm VUV-Strahlung aufgenommen wurde. Man erkennt, dass der Vorläufer ( $m/z = 182$ ) vollständig umgesetzt wird. Das Massenspektrum wird dominiert durch die beiden intensiven Signale von Phenyl ( $m/z = 77$ ) und Benzol ( $m/z = 78$ ). Massenpeak  $m/z = 154$  weist darauf hin, dass Phenyl-Rekombination ebenfalls ausgeprägt auftritt. Dies bestätigt die Beobachtung von *Tranter et al.*, dass Dimerisierung und Disproportionierung (zu Phenyl und *o*-Didehydrobenzol) mit ähnlicher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.<sup>[104]</sup>  $m/z = 76$  weist nur einen kleinen Peak auf, vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität der Didehydrobenzole. Es treten mehrere kleine Massen im SPI-Spektrum auf,  $C_3H_3$  (Propargyl),  $C_4H_x$  und  $C_5H_x$ , die ihren Ursprung vermutlich in der Zersetzung von aromatischen Monocyclen haben (siehe auch Abschn. 4.2.3.3). Die gut untersuchte Dissoziation von *o*-Didehydrobenzol führt zu den Produkten Diacetylen ( $m/z = 50$ ) und Ethin ( $m/z = 24$ ).<sup>[112,113]</sup> Ethin ist bei einer Wellenlänge von 118.2 nm (10.5 eV) nicht sichtbar (IE = 11.4 eV<sup>[114]</sup>).  $m/z = 51$  ( $C_4H_3$ ) wird mit der Dissoziation des Phenylradikals<sup>[108]</sup> oder des Phenylkations (Abschn. 4.2.1) in Verbindung gebracht.



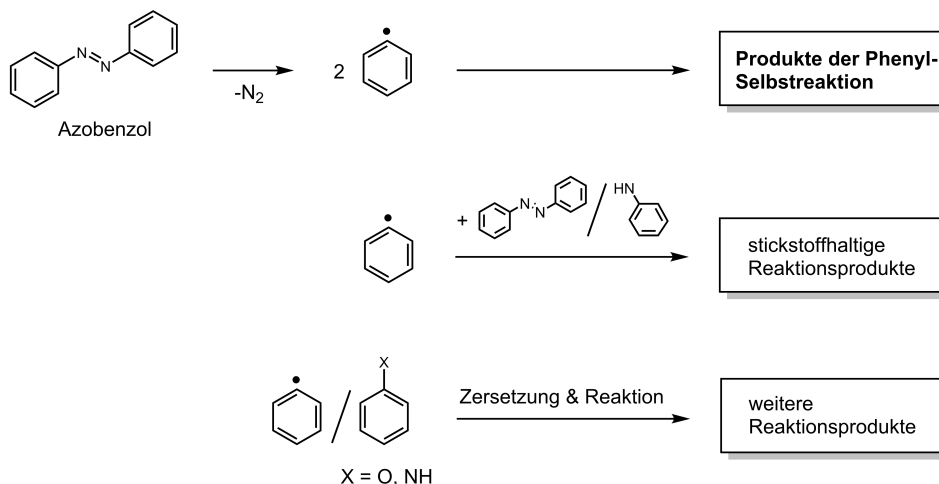
**Abbildung 4.6:** SPI- und [1+1]-REMPI-Massenspektren der Azobenzolpyrolyse in Ar bei ca. 1300 K und einem Staudruck von 1.4 bar.

In den [1+1]-REMPI-Spektren (255, 270, 285 nm) erfahren viele bimolekulare Reaktionsprodukte (v.a. PAKs), welche im SPI-Spektrum bereits mit geringer Intensität auftreten, eine resonante Signalverstärkung. Phenyl und kleinere Massen werden nicht resonant ionisiert. Die REMPI-Massenspektren zeigen bei verschiedenen UV-Wellenlängen kaum Unterschiede in Bezug auf die beobachteten Massen, unterscheiden sich jedoch stark hinsichtlich deren relativen Signalintensität. Einige der Massen, welche im SPI-Spektrum kaum wahrnehmbar sind, zeigen bei 270 nm und 285 nm sehr intensive Signale ( $m/z = 93/94, 167-170$ ). Dabei handelt es sich um Nebenprodukte mit Sauerstoff/Stickstoffheteroatomen, welche durch Symmetriebruch (Benzolderivate) und dipolare Gruppen eine starke Absorption aufweisen (Abschn. 4.2.3.2, 4.2.3.3).

### 4.2.3 IR/UV-Spektren

In den folgenden Abschnitten werden die IR/UV-Spektren der Reaktionsprodukte vorgestellt. Sie lassen sich in 3 Gruppen unterteilen (Abb. 4.7): reine Kohlenwasserstoffe als Produkte der Phenyl-Selbstreaktion; stickstoffhaltige Produkte aufgrund der Reaktion von Phenyl mit dem Vorläufer

Azobenzol/der Verunreinigung Anilin; weitere Reaktionsprodukte, welche u.a. durch Reaktionen kleiner Kohlenwasserstoffspezies entstehen. Im Anhang A.3.4.1 findet sich für die Mehrheit der Massen eine Zusammenstellung des IR/UV-Spektrums mit berechneten IR-Spektren der jeweils wichtigsten Isomeren, um die Zuordnung zu unterstreichen.



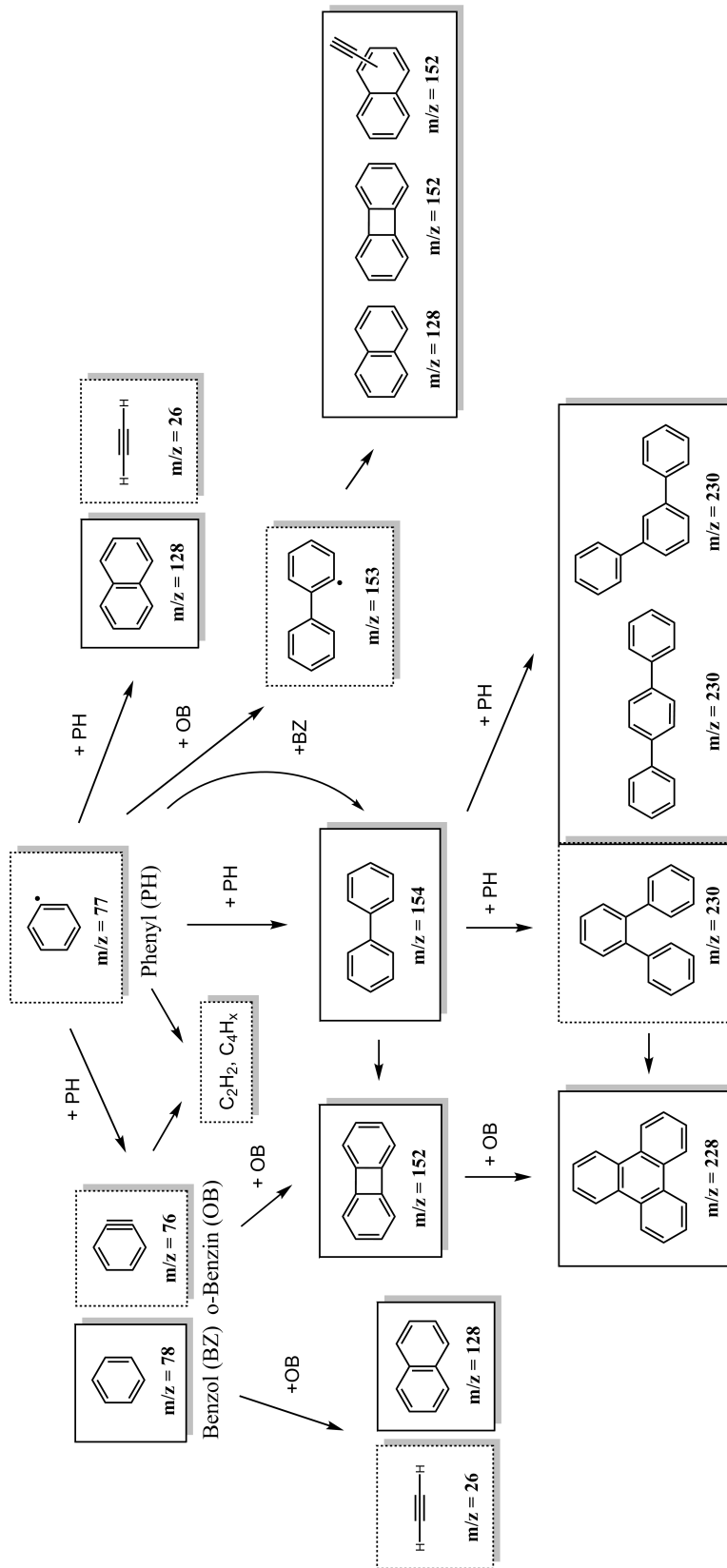
**Abbildung 4.7:** Die identifizierten Reaktionsprodukte der Azobenzolpyrolyse wurden in verschiedene Gruppen unterteilt. Neben den Produkten der Phenyl-Selbstreaktion wurden auch Produkte detektiert, welche im Reaktor in Nebenreaktionen entstehen.

#### 4.2.3.1 Produkte der Phenyl-Selbstreaktion

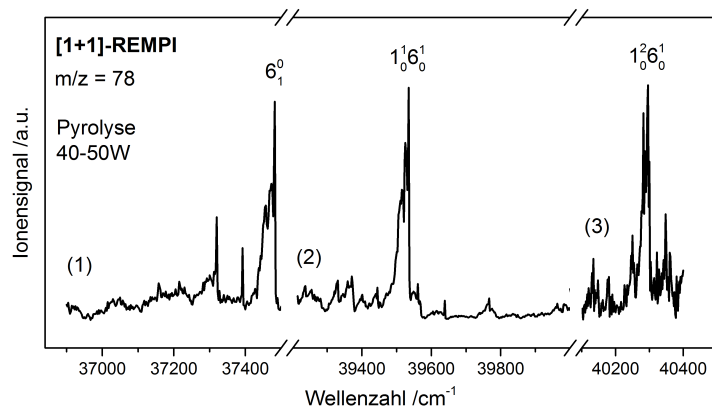
Identifizierte Produkte der Phenyl-Selbstreaktion und vermutete Reaktionspfade ihrer Bildung werden in einer Übersicht (Abb. 4.8) dargestellt. Bei den im IR/UV-ID-Experiment angewandten UV-Wellenlängen 255, 270 und 285 nm kann Phenyl nicht resonant ionisiert werden (Abschn. 4.1.1), weshalb kein IR/UV-Spektrum des Phenyls aufgenommen wurde. Kleine offenkettige Verbindungen sind aufgrund hoher Ionisierungsenergien nicht in einem Zweiphotonenprozess ionisierbar und zeigten deshalb ebenfalls keine IR/UV-Spektren. Viele aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden hingegen über einen [1+1]-REMPI-Prozess im UV-Bereich zwischen 255 und 285 nm detektiert.

$M/z = 78$  erscheint ausschließlich im REMPI-Massenspektrum bei 255 nm (Abb. 4.6), weist bei dieser UV-Wellenlänge jedoch kein IR/UV-Spektrum auf. Durch einen [1+1]-REMPI-Scan konnte Benzol als Träger der Masse identifiziert werden (Abb. 4.9). Das Spektrum, welches aus drei Teilspektren im Wellenzahlenbereich von  $37000\text{--}40400\text{ cm}^{-1}$  zusammengesetzt ist, zeigt den elektronischen  $\tilde{A}^1B_{2u}(S_1) \leftarrow \tilde{X}^1A_{1g}(S_0)$ -Übergang des Benzols. Dieser ist symmetrieverboten, weist aber aufgrund vibronischer Kopplung, welche durch die nicht-totalsymmetrische Ringdeformationsschwingung  $\nu_6$

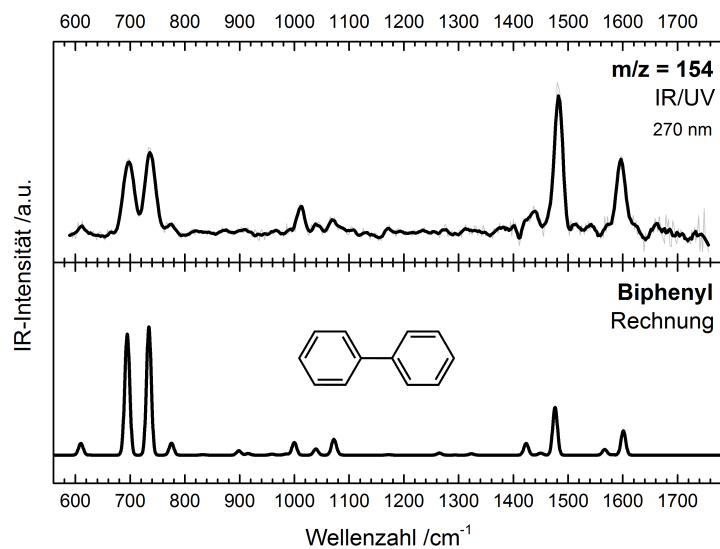




**Abbildung 4.8:** Übersicht der Reaktionen des Phenylradikals. Kästchen mit durchgezogener Linie zeigen Reaktionsprodukte, welche mit IR/UV-ID-Spektroskopie identifiziert wurden, Kästchen mit gestrichelter Linie vermutete Intermediate/Produkte. Die wichtigsten reaktiven Spezies sind das Phenylradikal (PH) und das bei der Disproportionierung von Phenyl gebildete *o*-Didehydrobenzol (auch *o*-Benzyn, OB).



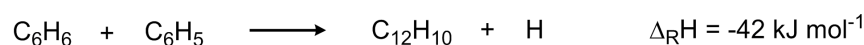
**Abbildung 4.9:** Das [1+1]-REMPI-Spektrum der Masse  $m/z = 78$  wird durch den elektronischen  $\tilde{A}^1B_{2u}(S_1) \leftarrow \tilde{X}^1A_{1g}(S_0)$ -Übergang des Benzols hervorgerufen. Die y-Achsen der drei Teilspektren (1-3) wurden individuell skaliert.



**Abbildung 4.10:** Das Dimerisierungsprodukt ( $m/z = 154$ ) von zwei Phenylradikalen wurde als Biphenyl identifiziert.

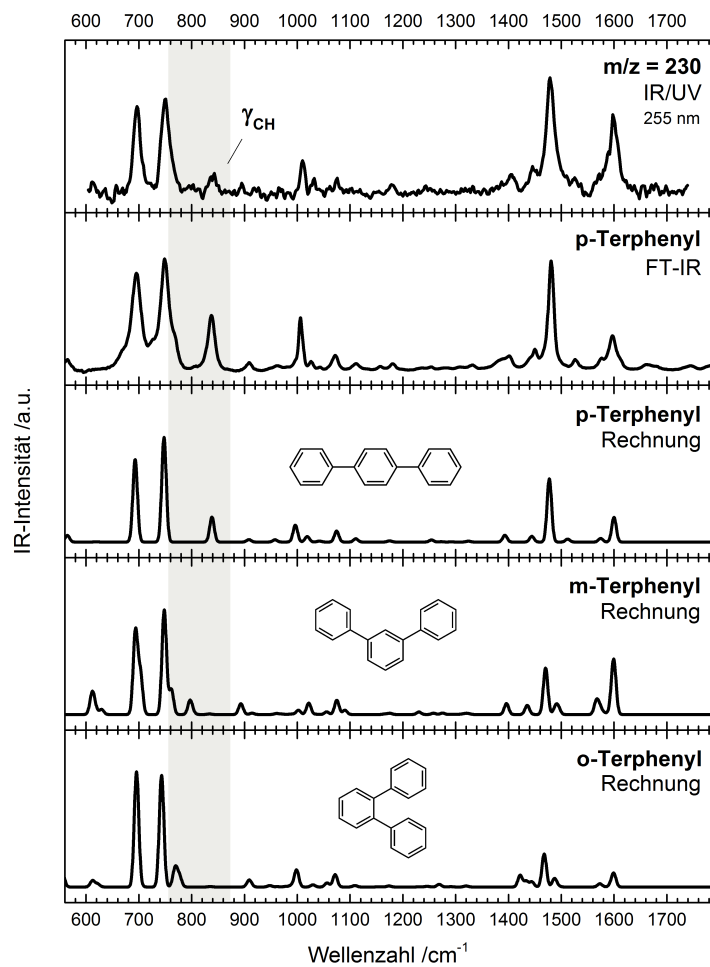
hervorgerufen wird, eine intensive Progression der Ring-Breathing-Mode  $\nu_1$  auf.<sup>[115,116]</sup> Benzol ist neben Didehydrobenzol das erwartete Produkt der H-Abstraktionsreaktion von zwei Phenylradikalen (Abb. 4.2) und das thermodynamisch stabilste  $C_6H_6$  Isomer.<sup>[104]</sup>

**M/z = 154:** Abbildung 4.10 zeigt das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 154$ , welches mit Hilfe des berechneten IR-Spektrums eindeutig als Biphenyl identifiziert werden konnte. Die Überschussenergie der exothermen Phenyl-Rekombination zu Biphenyl wird über nachfolgende Stöße mit dem Trägergas abgegeben. Die Reaktion von zwei Phenylradikalen ist jedoch nicht trivial: neben der  $\sigma$ -Rekombination der beiden Radikale kann eine Addition eines Phenylradikals an das  $\pi$ -System eines anderen Phenylradikals stattfinden.<sup>[104]</sup> Letztere Reaktion könnte zu anderen Reaktionsprodukten als Biphenyl führen, beispielsweise *o/m/p*-Biphenylradikal + H oder Naphthalin + Acetylen (Abb. 4.2).<sup>[104,109]</sup> Das IR/UV-Spektrum gibt keine Hinweise auf Isomere der Masse  $m/z = 154$ . Mit der Rekombination von Phenyl zu Biphenyl konkurriert effektiv die Disproportionierung von Phenyl. Rechnungen von *Comandini und Brezinsky* zeigen, dass die Reaktion der Disproportionierungsprodukte, Benzol + Didehydrobenzol, ebenfalls zur Bildung von Biphenyl beitragen kann.<sup>[109]</sup> Beide Spezies sind im Reaktionsgemisch anwesend, wie man dem SPI-Massenspektrum entnehmen kann (Abb. 4.6). Eine Alternative stellt die exotherme Reaktion von Phenyl mit Benzol ( $\Delta_R H = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) dar, in der die Überschussenergie durch das abgespaltete H-Atom abgeführt wird (Abb. 4.11).



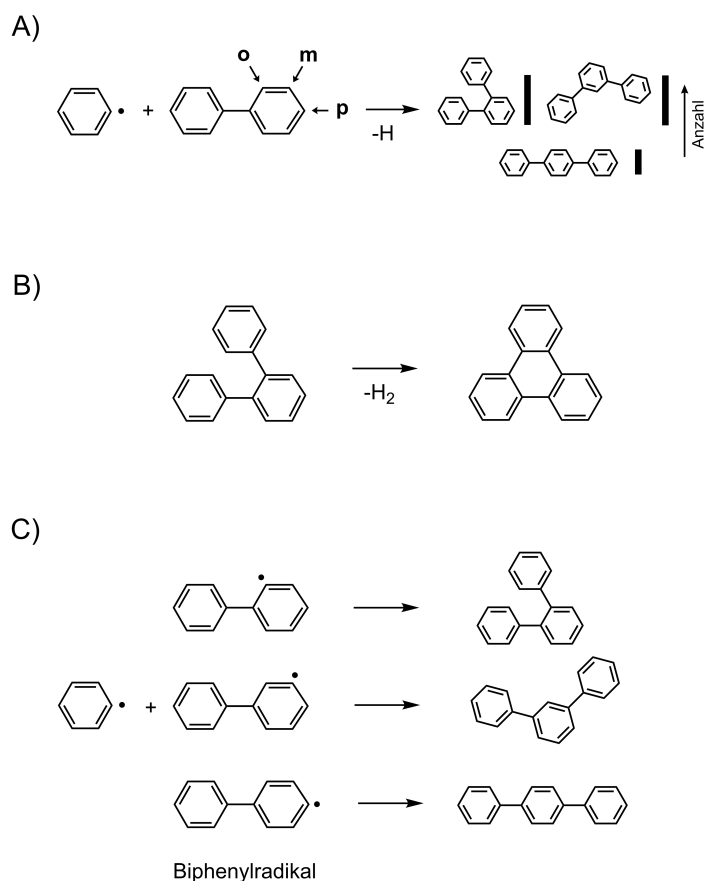
**Abbildung 4.11:** Bildung von Biphenyl bei der Reaktion von Benzol und Phenyl.

**M/z = 228, 230:** Die Folgereaktion des Biphenyls mit Phenyl wird zu Terphenyl-Isomeren mit der Masse 230 amu führen. Abbildung 4.12 zeigt das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 230$  und die berechneten Spektren der drei Terphenyl-Isomere. Die IR-Spektren der Terphenyl-Isomere sind anhand der  $\gamma(\text{CH})$ -Bande bei ca.  $760\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$  unterscheidbar, welche für *p*-Terphenyl bei  $840 \text{ cm}^{-1}$ , für *m*-Terphenyl bei  $800 \text{ cm}^{-1}$  und für *o*-Terphenyl bei  $770 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Die beste Übereinstimmung mit dem IR/UV-Spektrum weist das *p*-Terphenyl-Isomer auf, für welches ein Gasphasen-FTIR-Spektrum aufgenommen wurde, das in Abb. 4.12 direkt unter dem IR/UV-Spektrum abgebildet ist. Die Isomere besitzen bei der UV-Anregungswellenlänge des IR/UV-Spektrums (255 nm) ähnliche UV-Absorptionsquerschnitte ( $\log \epsilon = 4.0\text{-}4.5$ ),<sup>[117]</sup> sodass sich ihr Beitrag zum IR/UV-Spektrum mit Hilfe der berechneten IR-Spektren abschätzen lässt (Abschn. 6.2). Den Hauptbeitrag leistet das *p*-Isomer. Anhand der IR-Banden bei  $610 \text{ cm}^{-1}$  und  $800 \text{ cm}^{-1}$  ist auch die Präsenz des *m*-Isomers erkennbar. Einen weiteren Hinweis darauf gibt das im Vergleich zum FT-IR-Spektrum von *p*-Terphenyl veränderte Intensitätsverhältnis der  $1480$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  Bande im IR/UV-Spektrum. Der Beitrag des *o*-Isomers ist hingegen gering. Aus den ersten Blick unerwartet ist der im Vergleich zum *p*-Isomer



**Abbildung 4.12:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 230$  zeigt Beiträge des *m*- und *p*-Terphenyls. Das *p*-Isomer weist die größte relative Häufigkeit auf.

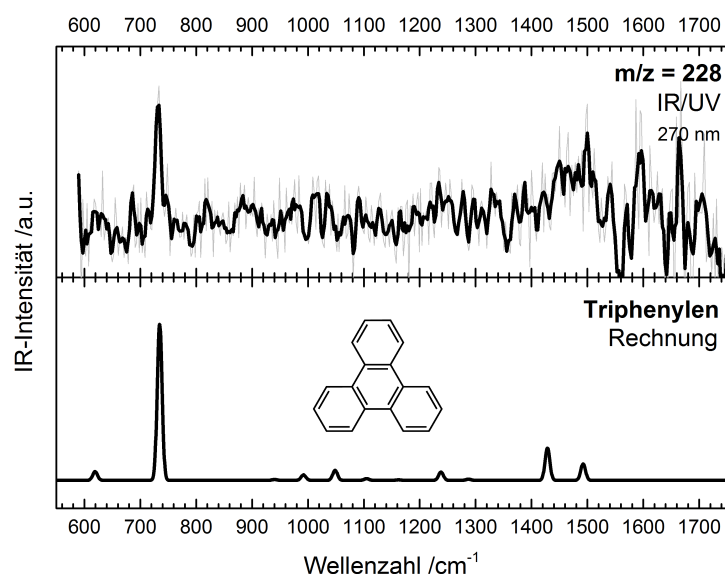
geringe Stoffmengenanteil des *o*-Isomers. Aus statistischen Gründen würde man bei der Reaktion von Biphenyl ( $C_{12}H_{10}$ ) mit Phenyl für das *m*- und *o*-Isomer eine doppelt so große Ratenkonstante erwarten wie für das *p*-Isomer (Abb. 4.13A).<sup>[106]</sup> Ähnliche Beobachtungen machten *Comandini et al.* bei der GC/GC-MS-Stoßrohrrestgasanalytik der Phenyl-Selbstreaktion (Vorläufer: Phenylidiod) und lieferten mögliche Erklärungen für die relativen Stoffmengenanteile der Terphenyle, an die sich folgende Darstellung anlehnt.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 4.13:** Entstehungs- und Folgereaktionen der Terphenyle: A) Die Reaktion von Phenyl mit Biphenyl ist aus statistischen Gesichtspunkten für das *o*- und *m*-Isomer doppelt so wahrscheinlich wie für das *p*-Isomer. B) *o*-Terphenyl kann unter  $H_2$ -Abspaltung zu Triphenylen cyclisieren. C) Über die Reaktion von Phenyl mit Biphenylradikalen bilden sich Terphenyle selektiv.

Der geringe Stoffmengenanteil des *o*-Terphenyls kann einerseits durch eine Folgereaktion des *o*-Terphenyls erklärt werden, durch die es verbraucht wird, oder aber die Bildung der Terphenyle könnte neben der bereits erwähnten Reaktion von Biphenyl + Phenyl über weitere Reaktionspfade ablaufen. *o*-Terphenyl ( $m/z = 230$ ) kann unter  $H_2$ -Verlust zu Triphenylen ( $m/z = 228$ ) cyclisieren

(Abb. 4.13B). Abbildung 4.14 zeigt das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 228$ , welches eindeutig Triphenylen zugeordnet wurde (Abb. A.21/A.34). Cyclodehydrogenierungen weisen allgemein eine hohe Aktivierungsenergie auf ( $\approx 85 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[106,118]</sup> und werden deshalb erst bei hohen Temperaturen relevant. In der vorliegenden Pyrolysestudie wurden viele Verbindungen beobachtet, die sich formal durch einen Ringschluss unter  $\text{H}_2$ -Verlust erklären lassen (Abschn. 4.2.3.2). Stufenweise H-Abstraktion, gefolgt von intramolekularer Addition und H-Eliminierung könnte einen effizienteren Mechanismus für den Ringschluss zu Polycyclen wie Triphenylen darstellen<sup>[119]</sup> und ist möglicherweise in Umgebungen mit hohen Radikalkonzentrationen wie in der vorliegenden Studie dominierend. Für die Bildung von Triphenylen ist alternativ die Reaktion von Biphenylen mit *o*-Didehydrobenzol möglich, welche keine Cyclisierung erfordert (Abschn. 4.3.1).<sup>[120]</sup>



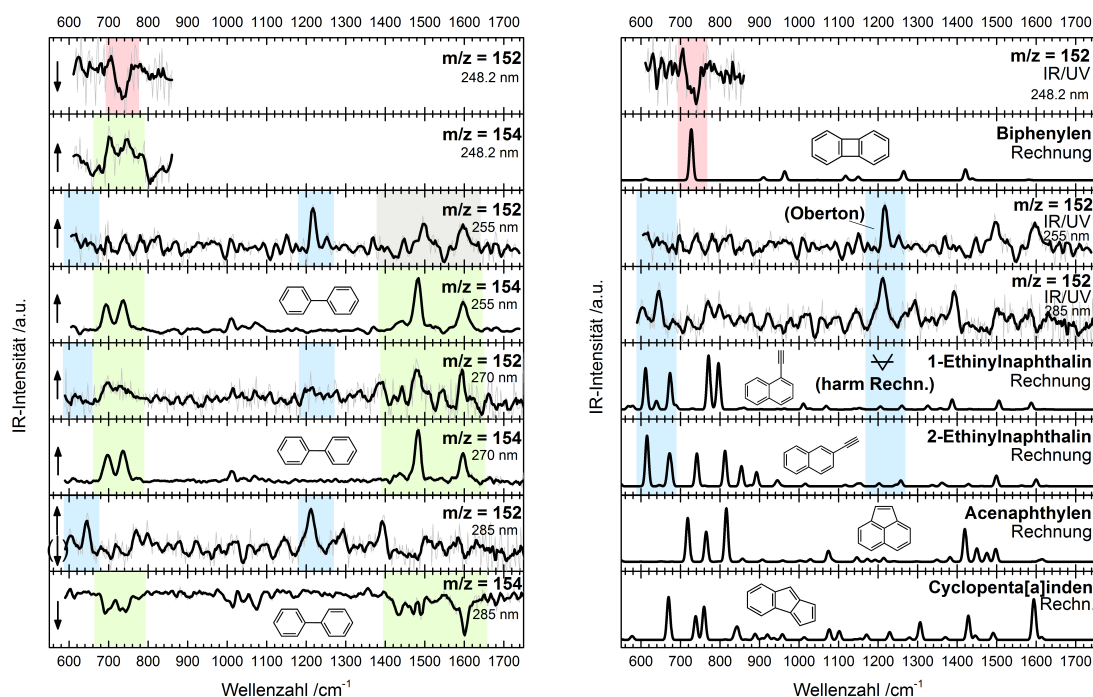
**Abbildung 4.14:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 228$  wurde als Triphenylen identifiziert..

Neben der Reaktion von Phenyl mit Biphenyl stellt die Rekombination eines Biphenylradikals ( $m/z = 153$ ) mit Phenyl eine weitere Route zu Terphenyl dar (Abb. 4.13C). Dass das Biphenylradikal im Reaktor in größeren Mengen entsteht, zeigt das relativ große Ionensignal der Masse  $m/z = 153$  im SPI-Massenspektrum (Abb. 4.6). Eine geringere relative Häufigkeit des *o*-Terphenyls im Vergleich zum *m*- und *p*-Isomer würde nach dieser Route bedeuten, dass die Reaktion für das *o*-Biphenylradikal weniger effektiv abläuft als für die anderen beiden Isomere. Das *o*-Biphenylradikal sollte aufgrund der Reaktion von *o*-Didehydrobenzol mit Phenyl in größeren Konzentrationen entstehen als die beiden anderen Isomere: Die Vakuumblitzpyrolyse der drei Didehydrobenzol-Isomere (Pyrolyse von Benzoldiodiden) zeigte, dass *m*- und *p*-Didehydrobenzol thermisch instabiler sind als *o*-Didehydrobenzol und zu Hexa-3-en-1,6-din isomerisieren.<sup>[121]</sup> Im Gegensatz zu *m*- und *p*-Biphenyl kann *o*-Biphenyl

jedoch (nach seiner Entstehung) unimolekulare Folgereaktionen zu stabilen Reaktionsprodukten eingehen und somit verbraucht werden<sup>[103]</sup> (siehe Diskussion der Masse  $m/z = 152$ ). Dadurch steht es für die Reaktion mit Phenyl zu *o*-Terphenyl nicht zu Verfügung.

Der unerwartet hohe Anteil des *p*-Terphenyls im IR/UV-Experiment ist mit obiger Argumentation hingegen nicht leicht nachvollziehbar. Aufgrund der Tendenz des *p*-Didehydrobenzols zur Fragmentierung (*Bergman*-Decyclisierung<sup>[122,123]</sup>) ist die Bildung von *p*-Biphenyl durch Reaktion von *p*-Didehydrobenzol und Phenyl ungünstig. Auch ist die Ratenkonstante für die Bildung von *p*-Biphenyl durch Reaktion von zwei Phenylradikalen und anschließendem C-H-Bindungsbruch für *p*-Terphenyl geringer als für die beiden anderen Isomere.<sup>[104]</sup> Für die Bildung der Biphenylradikale gibt es jedoch noch weitere Routen wie die H-Abstraktionsreaktion an Biphenyl. Aufgrund der Komplexität des Reaktionssystems ist eine qualitative Aufschlüsselung der Ursache für den hohen Anteil des *p*-Terphenyls nicht möglich. Möglicherweise spielen sterische Effekte bei der Reaktion eines Biphenylradikals mit Phenyl eine Rolle, welche die Bildung von *p*-Terphenyl begünstigen.

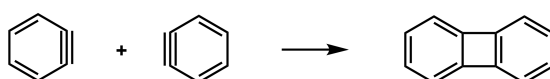
$M/z = 152$  weist unterschiedliche IR/UV-Spektren in Abhängigkeit der angewandten UV-Wellenlänge auf. In Abb. 4.15a werden IR/UV-Spektren der Massen  $m/z = 152$  und  $m/z = 154$  (Biphenyl) bei verschiedenen UV-Wellenlängen verglichen. In grün markiert sind intensive Banden des Biphenyls,



**Abbildung 4.15:** a) IR/UV-Spektren der Massen  $m/z = 152$  und  $m/z = 154$  bei den UV-Anregungswellenlängen 248.2/255/270/285 nm. b) IR/UV-Spektren von  $m/z = 152$  und berechnete IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten der Masse 152 amu.

welche in den Spektren der Masse  $m/z = 154$  bei einer UV-Anregung mit 248.2/255/270 nm als Dip und bei einer UV-Anregung mit 285 nm als Gain auftreten. Dip-Spektren sind mit einem nach oben gerichteten und Gain-Spektren mit einem nach unten gerichteten Pfeil gekennzeichnet. Im IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 152$  bei 270 nm sind Banden des Biphenyls erkennbar, welche ihre Ursache in der dissoziativen Photoionisation des Biphenyls haben könnten. Die Spektren von  $m/z = 152$ , welche bei einer Anregungswellenlänge von 255/270/285 nm aufgenommen wurden, weisen Banden bei 600-650 und  $1220\text{ cm}^{-1}$  auf, die typisch für Ethinylgruppen sind (Abschn. 5.2.3.2) und in der Abbildung blau hinterlegt wurden. Für die UV-Wellenlänge 248.2 nm liegt ein kurzer Scan über  $600\text{--}860\text{ cm}^{-1}$  vor. In dem Bereich tritt jedoch nur eine einzelne intensive Gain-Bande auf (magenta). In Abb. 4.15b werden die IR/UV-Spektren der Masse  $m/z = 152$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten verglichen. Obwohl bei der UV-Wellenlänge 248.2 nm nur ein kleiner IR-Wellenzahlen-Bereich gescannt wurde, ist dieser ausreichend, um Biphenylen als Träger des Spektrums zu identifizieren, da es in seinem IR-Spektrum nur eine einzige intensive Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Tatsächlich weisen elektronische Spektren des Biphenyls in Cyclohexan bei Raumtemperatur zwischen 360 und 217 nm zwei intensive Banden auf, eine zwischen 417 und 285 nm und eine weitere zwischen 263 und 222 nm, sodass eine resonante Ionisierung des Biphenyls bei 248.2 nm ( $\approx$  Bandenmaximum der zweiten Absorptionsbande) erfolgen kann, nicht jedoch bei 285/270/255 nm (UV-Energien liegen zwischen den Absorptionsbanden).<sup>[124]</sup>

Biphenylen wurde in einer Kinetik-Studie von *Porter und Steinfeld* als direktes Reaktionsprodukt von zwei *o*-Didehydrobenzol-Molekülen beobachtet (Abb. 4.16).<sup>[125]</sup> Unerwartet hingegen ist das Auftreten von Ethinylspezies, da dies die Anwesenheit von Naphthyl und Acetylen erfordern sollte.<sup>[126]</sup> Das berechnete IR-Spektrum von 1-Ethinyl-naphthalin, einem von zwei möglichen Ethinyl-naphthalin-Isomeren, weist aufgrund des Bereichs bei  $740\text{--}820\text{ cm}^{-1}$  eine relativ gute Übereinstimmung mit dem IR/UV-Spektrum von  $m/z = 152$  bei 285 nm auf. Aufgrund der harmonischen Näherung fehlt der intensive Oberton der  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Biegeschwingung bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  im berechneten IR-Spektrum, welcher in den FT-IR- bzw. IR/UV-Spektren von Ethinylverbindungen auftritt (Abschn. 5.2.3.2).

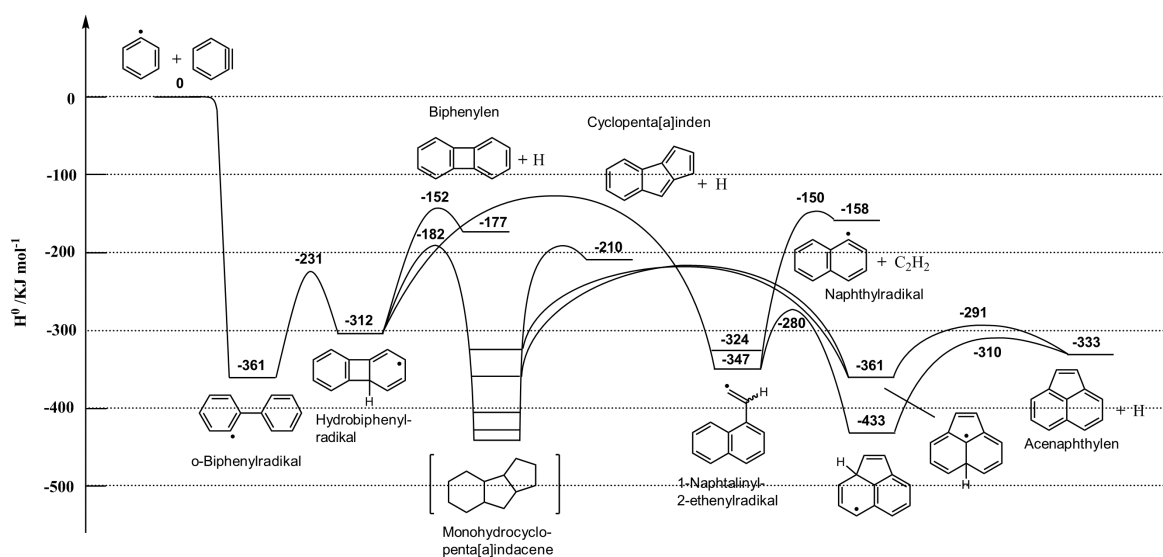


**Abbildung 4.16:** Bei der Dimerisierung von *o*-Didehydrobenzol entsteht Biphenylen.

*Shukla et al.* vermuteten ausgehend von Mischungsexperimenten und der temperaturabhängigen Entwicklung der Ionensignale der Massen 152/153,154 in der Benzolpyrolyse (Verhältnis der Ionensignale  $I_{152}/I_{154}$  nimmt mit steigender Temperatur zu; siehe Abb.4.6), dass die Bildung von  $m/z = 152$  mit den Massen  $m/z = 153/154$  korreliert und  $m/z = 152$  deshalb als Gemisch verschiedener Isomeren auftritt.<sup>[103]</sup> Eine Dehydrocyclisierung von Biphenyl ( $m/z = 154$ ) zu Biphenylen ( $m/z =$



152) hielten sie aus energetischen Gründen (hohe Barriere, siehe oben) für unwahrscheinlich. Sie untersuchten deshalb die Potentialenergiefläche (PES) des *o*-Biphenylradikals ( $m/z = 153$ ), welches unter den Biphenylradikalen die größte Tendenz zur Isomerisierung aufweist und entweder durch H-Abstraktion von Biphenyl oder selektiv über die Reaktion von *o*-Didehydrobenzol mit Phenyl gebildet wird. In Abb. 4.17 ist eine vereinfachte Version dieser PES (CBS-QB3) dargestellt, mit Reaktionspfaden zu Biphenylen, Cyclopenta[*a*]inden, Acenaphthylen, *s/as*-Indacen ( $m/z = 152$ ), sowie 1-Naphthalinyl-2-ethenyl ( $m/z = 153$ ) und Naphthyl ( $m/z = 127$ ). Eingangsreaktion zur PES des *o*-



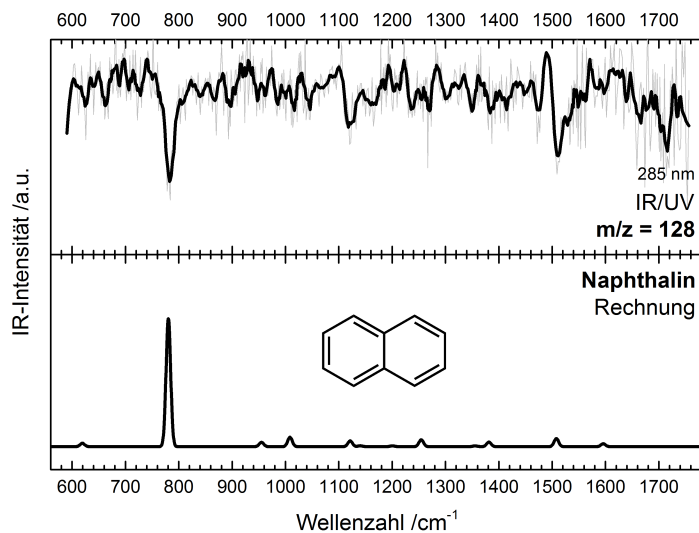
**Abbildung 4.17:** PES ( $C_{12}H_9$ ) der Reaktion von *o*-Didehydrobenzol mit Phenyl nach *Shukla et al.*<sup>[103]</sup> Nach initialer Bildung des *o*-Biphenylradikals sind Reaktionspfade zu Biphenylen, Acenaphthylen, Naphthyl und 1-Naphthalinyl-2-ethenyl möglich.

Biphenylradikals ist die stark exotherme Reaktion ( $-361 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) des *o*-Didehydrobenzols mit Phenyl, dem als wichtigster Schritt die Bildung des Hydrobiphenylenradikals folgt. Hydrobiphenylen kann unter H-Abspaltung Biphenylen bilden oder zu verschiedenen Monohydrocyclopenta[*a*]indenen isomerisieren. Erstere Reaktion weist einen um  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  höheren Übergangszustand auf, und sollte bei niedrigen Temperaturen eine geringere Rolle spielen. Über diese PES ließe sich die Bildung von Biphenylen und 1-Ethynlnaphthalin aber auch Naphthalin erklären.

*Comandini et al.* wiesen in einer Stoßrohrstudie zur Phenyl-Selbstreaktion neben Biphenylen ähnlich große Mengen Acenaphthylen mittels GC/GC-MS nach.<sup>[106]</sup> Ihre Simulationen zeigen, dass bis 1300 K die Bildung von Biphenylen hauptsächlich über die Reaktion von zwei *o*-Didehydrobenzol-Radikalen abläuft, bei höheren Temperaturen jedoch Beiträge hinzukommen, die erst durch Einbeziehung von *Shuklas* Modell sinnvoll erklärbar sind. Um die Bildung der großen Mengen Acenaphthylen zu berücksichtigen, schlugen sie einen Mechanismus vor, bei dem zusätzlich Biphenylen zu Acenaphthylen isomerisiert. Cyclopenta[*a*]inden soll dabei ein zentrales Intermediat sein, wurde jedoch weder von

*Comandini et al.* noch in der vorliegenden Arbeit, vermutlich aufgrund der großen Reaktivität des Moleküls, experimentell nachgewiesen. Dass in der IR/UV-Studie Acenaphthylen nicht nachgewiesen wurde, das strukturell ähnliche Ethinylnaphthalin jedoch schon, wird in Abschn. 6.2 diskutiert.

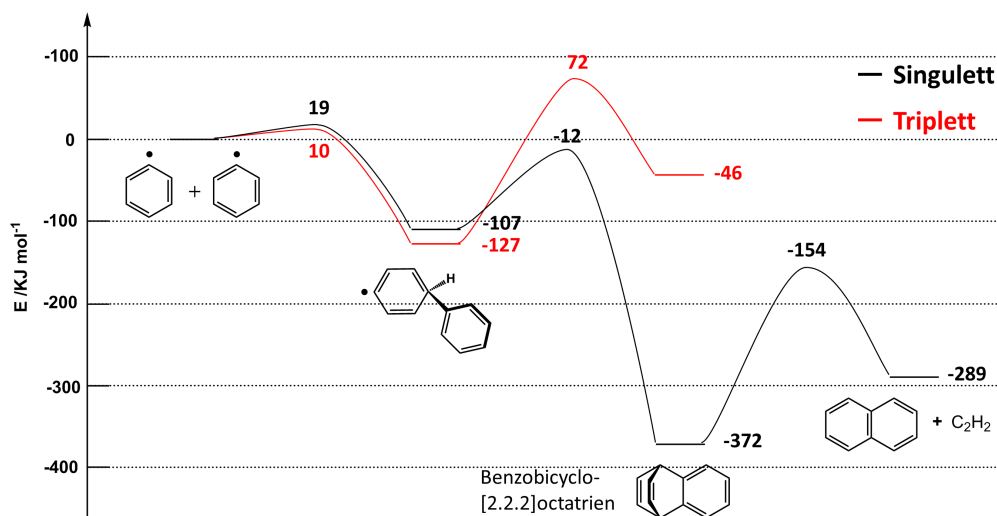
**M/z = 128:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 128$  weist Banden mit negativer IR-Intensität ( $IR_{\text{Int}} = \log(I_0/I)$ ) auf, d.h. durch Schwingungsanregung wird das Ionensignal hier verstärkt (Gain) statt verringert (Dip) (Abb. 4.18). Eine Erklärung für den Gain-Mechanismus findet sich in Abschn.



**Abbildung 4.18:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 228$  tritt als Gain-Spektrum auf (Banden weisen nach unten). Als Träger der Masse wurde Naphthalin identifiziert.

6.3. Über die intensive Bande bei  $780 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH})$  konnte Naphthalin als Träger der Masse identifiziert werden.

Naphthalin gilt als Hauptprodukt des HACA-Mechanismus und wurde kürzlich in Photoionisationsstudien in Anwesenheit von Acetylen beobachtet.<sup>[81]</sup> Nachdem Acetylen nicht explizit als Reaktand hinzugegeben wurde, ist hier naheliegend, dass sich Naphthalin über Additionsreaktionen aromatischer Ringe bildet. In der Einleitung (Abschn. 4.1.2) wurde bereits angeführt, dass die Radikal/ $\pi$ -Bindungsaddition zwischen Phenylradikalen einen Reaktionspfad zu Naphthalin aufweist. Abbildung 4.19 zeigt die Potentialenergiefläche für diese Reaktion, welche von *Comandini und Brezinsky* auf uB3LYP/6-311+G(d,p) (Geometrien) bzw. uCCSD(T)/cc-pVDZ Niveau (Energien, Nullpunktsschwingungsenergie mit eingeschlossen) berechnet wurde. Die exotherme Reaktion ( $\Delta_{\text{R}}H = -289 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) läuft über eine niedrige Barriere von 10 (Singulett)/19 (Triplet)  $\text{kJ mol}^{-1}$  ab. Ein Triplet-Singulett-Intersystemcrossing zwingt das System in einen Singulett-Pfad niedriger Energie beim Übergang vom Biphenyl-ähnlichen Intermediat zum Benzobicyclo[2,2,2]octatrien-Intermediat, welches zu Naphthalin und Acetylen zerfällt.<sup>[109]</sup>



**Abbildung 4.19:** PES der Reaktion Phenyl + Phenyl zu Naphthalin und Acetylen nach *Comandini und Brezinsky*.<sup>[109]</sup>

*Friedman und Lindow* konnten experimentell nachweisen, dass das Intermediat Benzobicyclo[2,2,2]-octatrien zu Naphthalin zerfällt.<sup>[127]</sup> Darüber hinaus beobachteten sie, dass sich Naphthalin in der Reaktion von *o*-Didehydrobenzol (aus dem Vorläufer Phthalsäureanhydrid) und Benzol bildet, beides Produkte der Phenylidisproportionierung (Abschn. 4.1.2). Rechnungen zeigen, dass *o*-Didehydrobenzol im Singulett-Zustand mit Benzol eine 1,4-Cycloaddition über eine Barriere von 28 kJ mol<sup>-1</sup> zu Benzobicyclo[2,2,2]octatrien eingehen kann.<sup>[109]</sup> Schließlich wurde oben bereits ein Reaktionspfad vorgestellt, welcher vom *o*-Biphenylradikal (*o*-Didehydrobenzol + Phenyl) über 1-Vinylnaphthalin zum Naphthylradikal führt (Diskussion der Masse  $m/z = 153$ ). Aufgrund des Phenylüberschusses und der niedrigen Barriere/wenigen Zwischenstufen sollte die Phenyl-Selbstreaktion unter den genannten Reaktionspfaden der Naphthalin-Bildung dominieren.

#### 4.2.3.2 Stickstoffhaltige Reaktionsprodukte

Reaktionsprodukte aus dem REMPI-Massenspektrum, welche ein ungerades Masse-/Ladungsverhältnis aufweisen ( $m/z = 93, 117, 143, 167, 169, 243, 245$ ), können nicht alleine durch Phenyl-Kondensation erklärt werden. Es handelt sich um Kohlenwasserstoffe, die ein einzelnes Stickstoffheteroatom enthalten. Abbildung 4.20 zeigt die IR/UV-Spektren dieser Verbindungen: Anilin ( $m/z = 93$ ), Indol ( $m/z = 117$ ), Carbazol ( $m/z = 167$ ), Diphenylamin ( $m/z = 169$ ), Phenylcarbazol ( $m/z = 243$ ) und Triphenylamin ( $m/z = 245$ ). Obwohl die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte in geringer Konzentration auftreten (SPI-Massenspektrum), ist ihre resonante Ionisierung effizient und ihre IR/UV-Spektren weisen eine hohe Qualität auf.

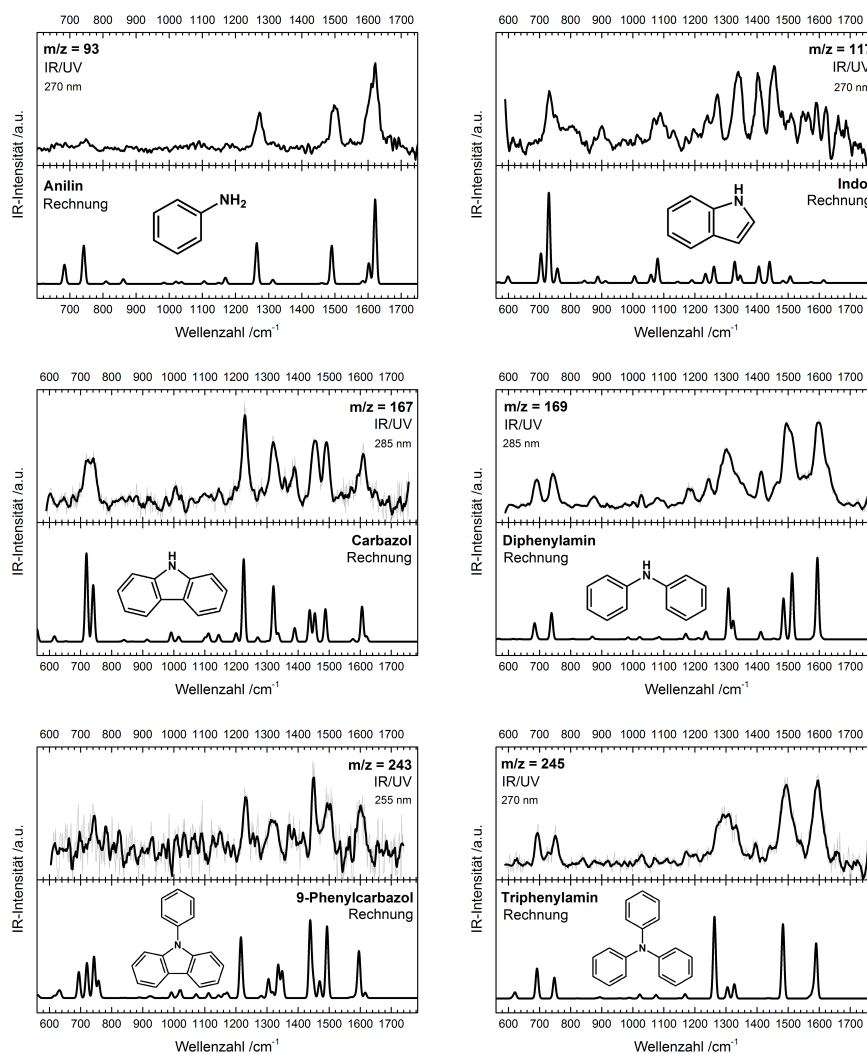
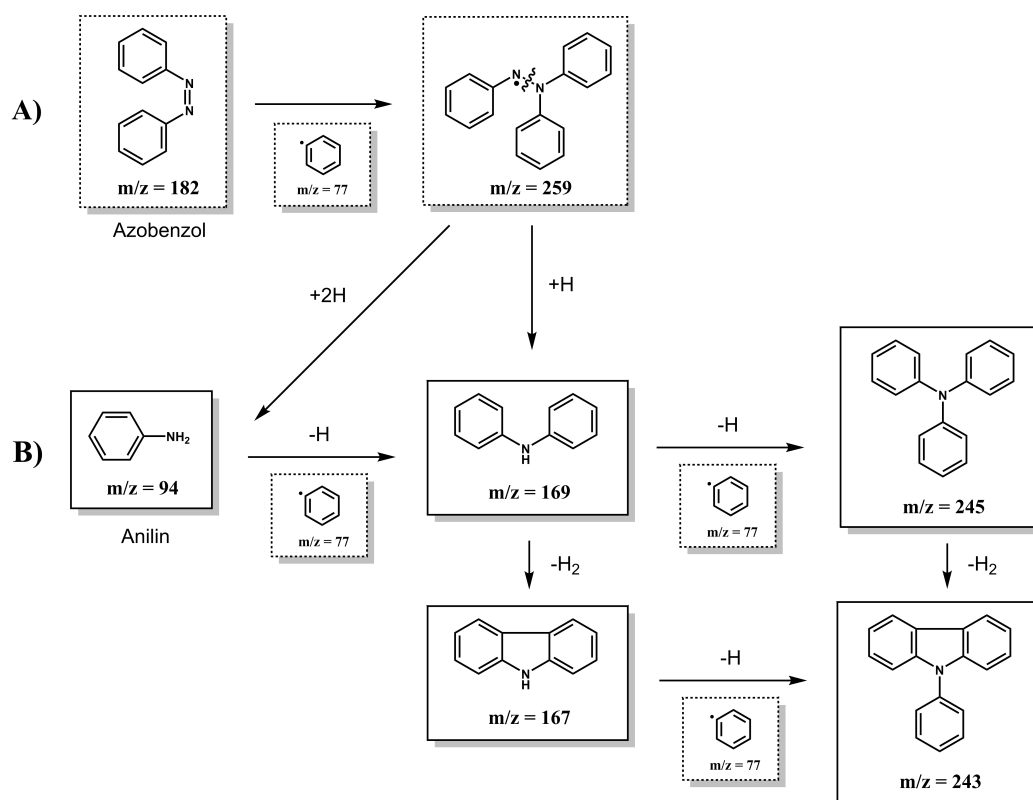


Abbildung 4.20: Stickstoffhaltige Reaktionsprodukte.

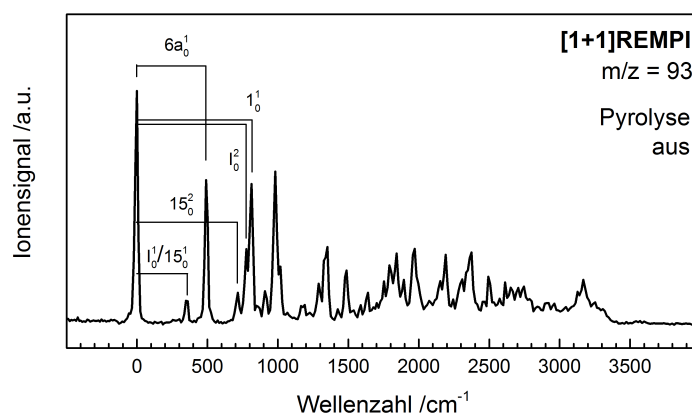
Bei der Pyrolyse von Azobenzol erwartet man aus energetischen Gesichtspunkten ( $BDE_{\text{theo}}(\text{C-N})$ :  $98.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $BDE_{\text{theo}}(\text{N=N})$ :  $172.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Singulett) /  $150.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Triplett)) eine homolytische Spaltung der CN-Bindungen, welche zu Phenyl und reaktionsträgem molekularem Stickstoff führt.<sup>[128]</sup> Stickstoffhaltige Nebenprodukte wurden jedoch auch von *Barton et al.* in einer Kinetik-Studie zur thermischen Zersetzung von Azobenzol beobachtet.<sup>[129]</sup> Die Autoren schlugen vor, dass ihre Bildung über bimolekulare Reaktionen zwischen den bei der unimolekularen Zersetzung von Azobenzol freigesetzten Phenylradikalen und noch undissoziierten Azobenzol-Molekülen abläuft. Durch Addition eines Phenylradikals an die N=N-Doppelbindung des Azobenzols würde diese geschwächt und sukzessive thermisch gebrochen werden. Dabei entstehende Hydrazin-Intermediate, z.B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-HN}(\text{C}_6\text{H}_5)$ , die einen Hinweis auf diesen Mechanismus geben können, wurden jedoch weder in *Bartons* Studie noch in der vorliegenden Arbeit beobachtet, da sie unter den experimentellen Bedingungen vermutlich zu instabil sind. Die nach diesem Mechanismus freigesetzten Phenylaminoradikale oder Phenylnitrene könnten in nachfolgende Additionsreaktionen mit Phenyl involviert sein und nach  $\text{H}_2$ -Verlust stickstoffhaltige Polycyclen bilden (Abb. 4.21A).



**Abbildung 4.21:** Übersicht stickstoffhaltiger Reaktionsprodukte (Kästchen mit durchgezogener Linie), die mit Hilfe von IR/UV-ID-Spektroskopie identifiziert wurden. A) Möglicher Mechanismus der bimolekularen Reaktion von Azobenzol. B) Reaktion von Anilin mit Phenyl.

Eine alternative Erklärung für die Bildung stickstoffhaltiger Moleküle (Abb. 4.21B) ergibt sich aus der Beobachtung von Spuren von Anilin in einem REMPI-Scan ohne Pyrolyse (Abb. 4.22), sonst jedoch unter ähnlichen experimentellen Bedingungen. In der kalten Probe (Reinheit > 99 %) wurde mittels NMR- und GC-MS-Spektroskopie kein Anilin nachgewiesen (Nachweisgrenze  $\leq 0.5\%$ ). Bei günstigen *Franck-Condon-Faktoren* (und hohem Dampfdruck) können jedoch solch geringe Mengen zu einem großen REMPI-Signal führen (vgl. REMPI-Spektroskopie von *o*- und *p*-DHPC in Ref.<sup>[130]</sup>). Nach *Budyka und Kantor* wird eine Schmelze von Azobenzol bei 300 °C quantitativ zu Anilin umgesetzt.<sup>[131]</sup> Diese Temperatur liegt deutlich über der Proben temperatur ( $T_{\text{Probe}} \approx 160\text{ °C}$ ), sodass der Ursprung der Anilin-Verunreinigung (in der aufgeheizten Probe) offen bleibt.

Die effektive Bildung großer kondensierter Ringsysteme durch die Reaktion von Phenyl und Anilin könnte Relevanz für die Verbrennung von Biotreibstoffen besitzen,<sup>[132]</sup> die oft organisch gebundenen Stickstoff enthalten.

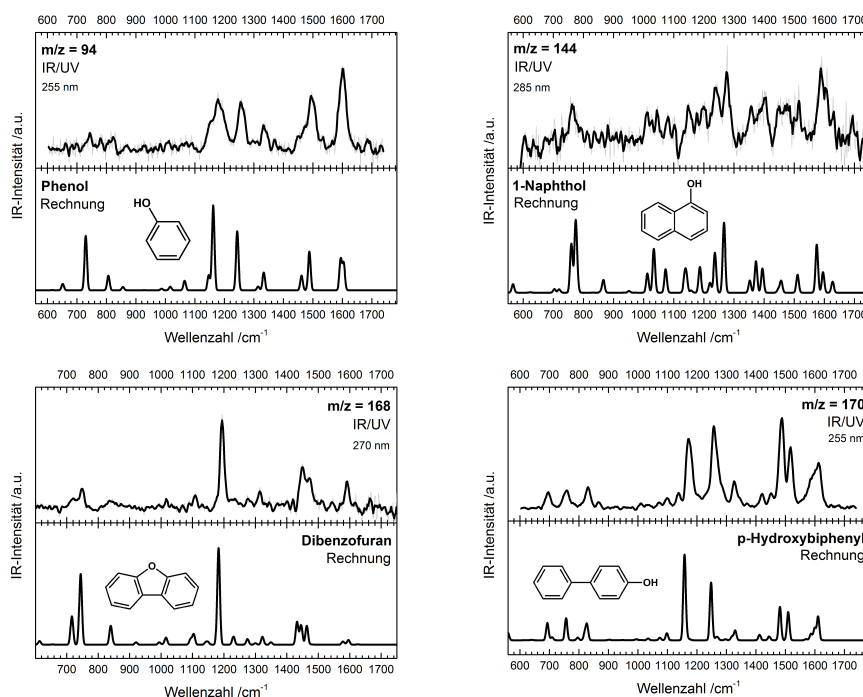


**Abbildung 4.22:** In einem Kontrolleexperiment ohne Pyrolyse und ohne den Einsatz von FEL-Strahlung wurden Spuren von Anilin in der erwärmten Azobenzol-Probe über ihr [1+1]-REMPI-Spektrum nachgewiesen (0-0-Übergang bei  $\sim 294.9\text{ nm}$ , nicht kalibriert). Für die Messung wurde ein ps-Lasersystem mit einer Schrittweite von  $11\text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Anilin wurde über einen Vergleich mit Spektren aus den Referenzen<sup>[133,134]</sup> identifiziert.

#### 4.2.3.3 Weitere Reaktionsprodukte

Neben den in Abschn. 4.2.3.1 und 4.2.3.2 vorgestellten Hauptprodukten der Azobenzol-Pyrolyse traten im Reaktor in geringen Konzentrationen die sauerstoffhaltigen Verbindungen Phenol ( $m/z = 94$ ), 1-Naphthol ( $m/z = 144$ ), Dibenzofuran ( $m/z = 168$ ) und *p*-Hydroxybiphenyl ( $m/z = 170$ ) auf (Abb. 4.23). Da der Vorläufer keinen chemisch gebundenen Sauerstoff trägt, sind vermutlich Spuren von Sauerstoff im Messsystem für ihre Bildung verantwortlich. Dass Phenyl empfindlich mit Spuren von Sauerstoff reagiert, zeigen auch Mikroreaktorexperimente von *Parker et al.*, in denen bei der Reaktion von Phenyl mit Acetylen in Argon (300 Torr) mehrere Nebenprodukte mit und ohne Sauerstoffheteroatomen

beobachtet wurden.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 4.23:** Sauerstoffhaltige Nebenprodukte, welche durch Spuren von Sauerstoff im Reaktor entstanden.

Weitere Reaktionsprodukte der Azobenzolpyrolyse sind in Abb. 4.24 dargestellt: Toluol ( $m/z = 92$ ), Styrol ( $m/z = 104$ ), Inden ( $m/z = 116$ ), Dihydronaphthalin ( $m/z = 130$ ), Ethynylinden ( $m/z = 140$ ) und 1-Methylnaphthalin ( $m/z = 142$ ). Ihre Entstehung kann durch die Beteiligung der im SPI-Massenspektrum beobachtbaren kleinen Kohlenwasserstoffspezies  $m/z = 39$  ( $C_3H_3$ ), 50-52 ( $C_4H_X$  ( $X = 2-4$ )), 63 ( $C_5H_3$ ), 65 ( $C_5H_5$ ), sowie Spuren von Acetylen ( $C_2H_2$ ) erklärt werden. Die Radikale  $C_3H_3$ ,  $C_5H_3$  und  $C_5H_5$  sind insbesondere für Bildung von Reaktionsprodukten mit ungerader Kohlenstoffanzahl wie Toluol ( $C_7H_8$ ), Inden ( $C_9H_8$ ) und Methylnaphthalin ( $C_{11}H_{10}$ ) relevant.

Abbildung 4.25 gibt eine Übersicht möglicher Reaktionswege zu oben genannten Reaktionsprodukten. Dihydronaphthalin ( $C_{10}H_{10}$ ) ist im Vergleich zu Naphthalin kein typisches Produkt des HACA- oder PAC-Mechanismus. Über die Reaktion von Phenyl mit Butadien ist 1,2-Dihydronaphthalin ebenfalls nicht zugänglich, da in *Crossed-Molecular-Beam-Experimenten* ausschließlich das 1,4-Isomer beobachtet wurde.<sup>[135,136]</sup> Kim *et al.* wiesen Dihydronaphthalin ( $C_{10}H_{10}$ ) als stabiles Reaktionsprodukt nach, welches nach Isomerisierung des Dimerisierungsprodukts zweier Cyclopentadienylradikale ( $C_5H_5$ ), 9,10-Dihydrofulvalen entsteht.<sup>[137]</sup> Naphthalin, Inden, 1-Methylnaphthalin und Toluol sind ebenfalls Reaktionsprodukte der Cyclopentadienpyrolyse, mit welcher Reaktionen des Cyclopentadienyls experimentell erforscht wurden.<sup>[137,138]</sup> Die Untersuchung der Entstehungsmechanismen

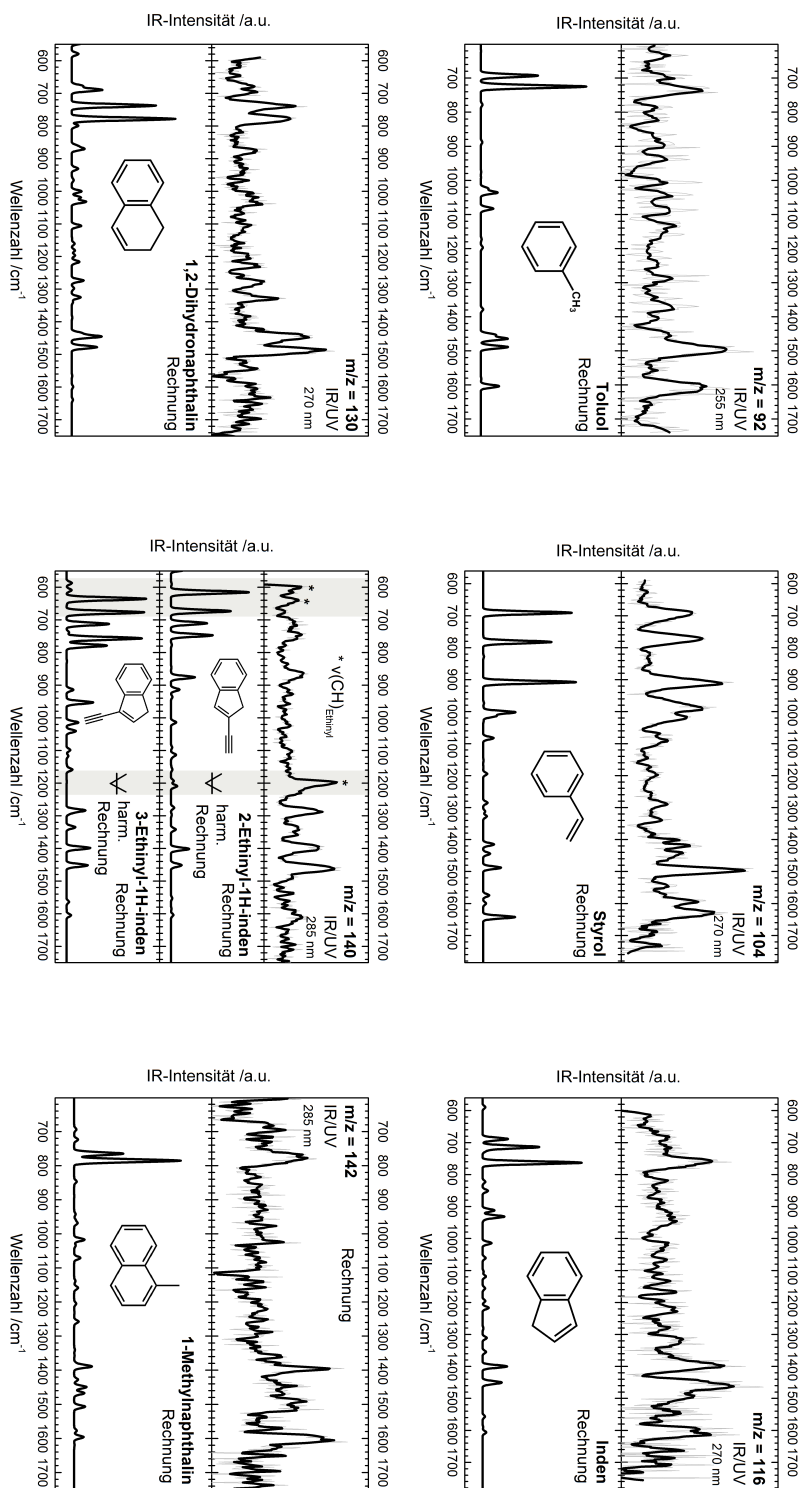
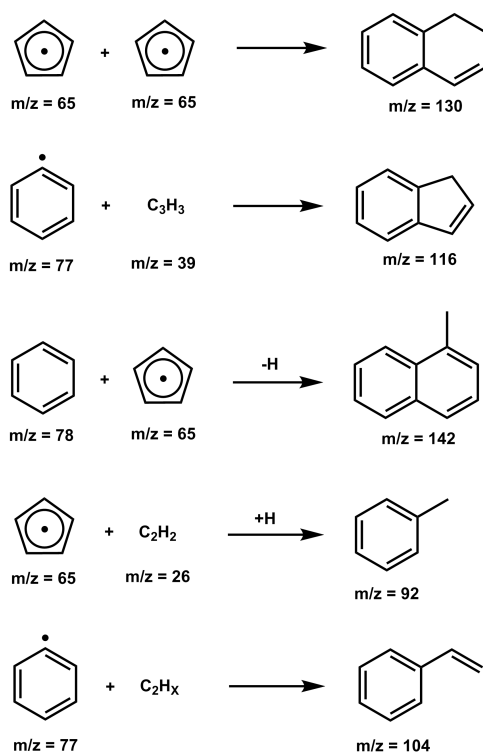


Abbildung 4.24: Weitere Reaktionsprodukte, einige davon mit ungerader Kohlenstoffanzahl.



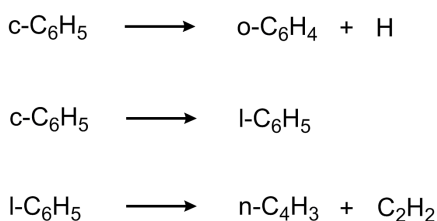
von Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ) und Inden ( $C_9H_8$ ) bei der Reaktion von Cyclopentadienyl mit Cyclopentadienyl/Cyclopentadien sind Schwerpunkt mehrerer theoretischer Arbeiten.<sup>[139,140]</sup> Zur Bildung von Inden ( $C_9H_8$ ) trägt hier sicherlich die Reaktion von Propargyl ( $C_3H_3$ ) mit dem im Überschuss vorhandenen Reaktanden Phenyl bei.<sup>[141]</sup> Da in der Pyrolyse kein Methyl ( $CH_3$ ) beobachtet wurde (Abb. 4.6,  $I_{E_{Methyl}}$ : 9.84 eV<sup>[7]</sup>), könnte für die Entstehung von 1-Methylnaphthalin ein Mechanismus verantwortlich sein, der analog zur theoretisch untersuchten Additionsreaktion von Cyclopentadienyl an Naphthalin abläuft, welcher zu Methyl-substituierten 6-Ring-PAKs führt.<sup>[142]</sup>  $M/z = 92$  weist abhängig von der UV-Wellenlänge unterschiedliche IR/UV-Spektren auf. Das IR/UV-Spektrum bei 255 nm weist eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten IR-Spektrum von Toluol auf, während das bei 285 nm dem IR/UV-Spektrum von  $m/z = 93$  (Anilin) ähnelt. Über sein REMPI-Spektrum wurde das Pyrolyseprodukt  $m/z = 92$  schließlich als Toluol bestätigt (Abb. A.11). Bei der Bildung von Toluol und Styrol könnten  $C_2$ -Spezies involviert sein.<sup>[143-145]</sup> In Analogie zur Entstehung von Benzol sollen jedoch auch offenkettige Kohlenwasserstoffe, welche durch Additionreaktionen von  $C_3H_3$  und  $C_4H_3$ -Spezies entstehen, zu diesen beiden Benzolderivaten cyclisieren können.<sup>[144]</sup>



**Abbildung 4.25:** Vorgeschlagene Reaktionen zu den in Abb. 4.24 dargestellten Reaktionsprodukten.

Im Folgenden wird analysiert, wie sich die kleinen Kohlenwasserstoffspezies im Mikroreaktor bilden, welche in die Entstehung der Kohlenwasserstoffen aus Abb. 4.24 involviert sind. Propargyl ( $C_3H_3$ )

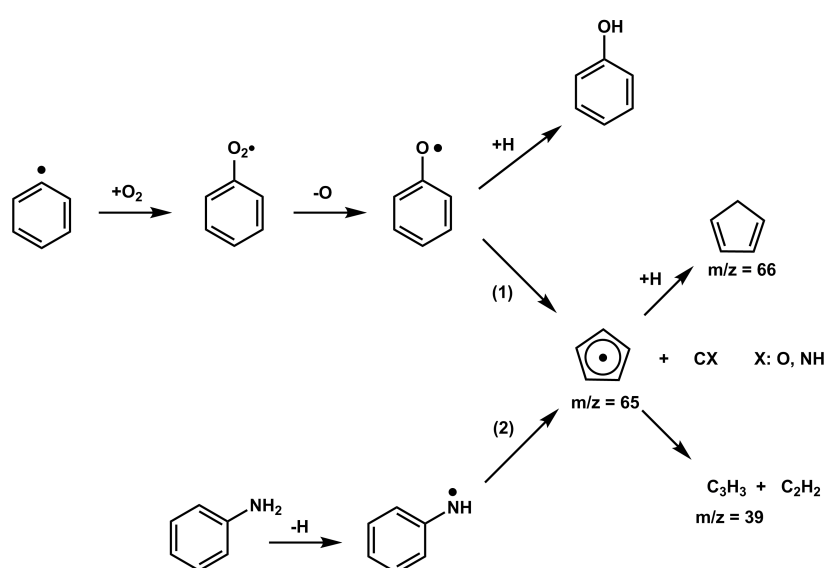
wurde in einer Flammenstudie als Pyrolyseprodukt von Benzol beobachtet.<sup>[146]</sup> Allgemein erwartet man jedoch für die thermische Zersetzung von Benzol ( $C_6H_6$ ) H-Abspaltung unter Bildung von Phenyl.<sup>[147]</sup> Hauptreaktionkanal der unimolekularen Zersetzung von Phenyl ( $c-C_6H_5$ ) ist ebenfalls H-Abspaltung unter Bildung von *o*-Didehydrobenzol ( $o-C_6H_4$ ).<sup>[108]</sup> Die Ringöffnung zu offenkettigem  $l-C_6H_5$  und anschließende Zersetzung zu  $n-C_4H_3$  und  $C_2H_2$  sind weniger kompetitiv und finden erst bei hohen Temperaturen statt. Die Pyrolyse von Benzol oder Phenyl führt deshalb im Wesentlichen zu *o*-Didehydrobenzol oder seinen Zersetzungsprodukten Diacetylen ( $C_4H_2$ ) und Acetylen ( $C_2H_2$ ) sowie 1,3,5-Hexatriin (Abb. 4.26).<sup>[107]</sup>



**Abbildung 4.26:** Mechanismen der Phenylzersetzung.

Die Radikale  $C_5H_3$  und  $C_5H_5$  (Cyclopentadienyl) hingegen entstehen nicht bei der thermischen Zersetzung von Phenyl, *o*-Didehydrobenzol oder Benzol. Ihr Auftreten hängt deshalb mit dem Vorläufer Azobenzol oder mit den experimentellen Bedingungen zusammen. Einen Hinweis auf ihre Bildung geben SPI-Massenspektren, welche bei Staudrücken 2.8, 1.4 und 0.7 bar aufgenommen wurden (Abb. A.8). Bei gegebenem Partialdruck des Azobenzols führt eine Verringerung des Staudrucks zu einer Erhöhung des Azobenzol-Stoffmengenanteils im Gasgemisch. Die SPI-Massenspektren zeigen deshalb beim Übergang von 2.8 bar nach 1.4 bar ein größeres Signal für die bimolekularen Reaktionsprodukte des Phenyls  $m/z = 152, 154, 228, 230, 245$ . Im Massenspektrum, das bei 0.7 bar aufgenommen wurde, nehmen die Signale dieser Massen jedoch wieder ab und die Ionensignale der oben beschriebenen weiteren Reaktionsprodukte und kleinen Kohlenstoffspezies nehmen zu. Intensive Signale insbesondere sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte weisen auf eine höhere Sauerstoffkonzentration in dem unter vermindertem Druck stehenden System (0.7 bar) hin. In Anwesenheit von Sauerstoff laufen demnach Konkurrenzmechanismen zur Phenyl-Selbstreaktion ab, welche o.g. sauerstoffhaltige und reine Kohlenwasserstoffe hervorbringen. Die Reaktionen des Phenylradikals mit Sauerstoff bei Temperaturen um 1000 K sind bekannt<sup>[148]</sup>: primäre Reaktionsprodukte sind u.a. *o*-Benzochinon ( $o-C_6H_4O_2$ ), das Phenoxyradikal ( $C_6H_5O$ ) das Cyclopentadienylradikal ( $C_5H_5$ ) und Furan ( $C_4H_4O$ ), sekundäre Produkte sind Phenol, Cyclopentadien, 2,4-Cyclopentadienon ( $C_5H_4O$ ) und Vinylacetylen ( $C_4H_4$ ). Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die sauerstoffhaltigen Verbindungen weiter zu Cyclopentadienyl ( $C_5H_5$ ), Propargyl ( $C_3H_3$ ), Vinylacetylen ( $C_4H_4$ ) und Acetylen ( $C_2H_2$ ).<sup>[60,148,149]</sup> Im SPI-Massenspektrum bei einem Staudruck von 0.7 bar und einer Pyrolysetemperatur von 1300 K

treten Propargyl, Vinylacetylen und insbesondere Cyclopentadienyl mit großem Ionensignal auf und können deshalb auf den Zerfall des Phenoxyradikals  $C_6H_5O$  zurückgeführt werden (Abb. 4.27). Es muss jedoch betont werden, dass die IR/UV-ID-Experimente nicht bei 0.7 bar, sondern bei einem Überdruck von 1.4 bar Ar unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt wurden. Eine alternative Erklärung sind deshalb möglicherweise Wasserspuren. Da in der Pyrolyse auch Anilin beobachtet wurde (Abschn. 4.2.3.2), wäre es denkbar, dass auch die thermische Zersetzung des Phenylaminoradikals ( $C_6H_5NH$ ) über einen analogen Mechanismus zur Zersetzung des Phenoxyradikals einen Beitrag zur Bildung dieser Spezies leistet. Die Modellierung dieser Zersetzungsreaktion auf CBS-Niveau zeigt, dass sie energetisch wesentlich ungünstiger ist als die Zersetzung des Phenoxyradikals.<sup>[150]</sup>



**Abbildung 4.27:** Entstehung des Cyclopentadienylradikals durch Zersetzung von  $C_6H_5X$ -Spezies (X: O, NH).

### 4.3 Diskussion

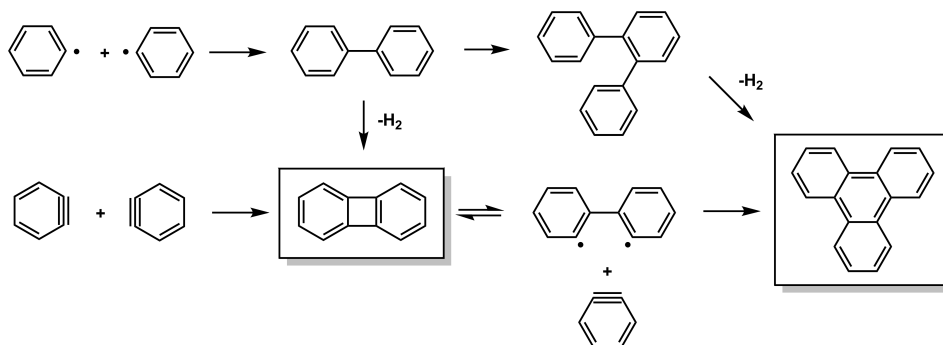
Nachdem theoretische Modelle gezeigt hatten, dass die PAK-Bildung nur zu einem Teil über den HACA-Mechanismus erklärt werden kann, wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem das PAK-Wachstum durch die Addition von Phenyl in wenigen Schritten abläuft (PAC).<sup>[67]</sup> Die Relevanz dieses Mechanismus konnte durch die vorliegende Studie bestätigt werden. Wichtige Reaktionsprodukte wurden anhand ihrer IR-Spektren identifiziert.

### 4.3.1 Mechanismen der Phenylreaktion und ihre Relevanz für die Verbrennungsforschung

Die Pyrolyseexperimente zeigen, dass Phenyl bei den im Reaktor vorherrschenden Temperaturen ( $\sim 1300$  K) weitgehend stabil ist und als effektiver Baustein größere polycyclische Moleküle bildet. Dies ist im Einklang mit Studien, nach denen Fragmentierungskanäle von Phenyl zu *o*-Didehydrobenzol oder  $C_4H_3$  und  $C_2H_2$  erst bei Temperaturen über  $1500$  K relevant werden.<sup>[107,108]</sup> Die bei der H-Abstraktionsreaktion von zwei Phenylradikalen (Disproportionierung) entstehenden Didehydrobenzol-Isomere wirken als weitere reaktive  $C_6$ -Ringe im Reaktionsgemisch. Die Produkte der Mikroreaktorstudie werden im Folgenden mit Stoßrohrexperimenten von *Tranter et al.*<sup>[104]</sup> und *Comandini et al.*<sup>[106]</sup> sowie Flussreaktor-Experimenten von *Shukla et al.* verglichen.<sup>[103]</sup> Zunächst lässt sich feststellen, dass die EI<sup>[104]</sup>- und SPI<sup>[103]</sup>-Massenspektren, welche bei  $1100$  und  $1200$  K aufgenommen wurden, dem in der vorliegenden Arbeit gezeigten SPI-Massenspektrum ähneln. Dies zeigt, dass die Temperaturen im Mikroreaktor mit denen in größeren Reaktoren vergleichbar sind. Viele der Produkte, welche von *Shukla* und *Tranter* mit Hilfe massenspektrometrischer Daten und von *Comandini* zusätzlich mit Hilfe von GC/GC-MS-Restgasanalytik zugeordnet wurden, konnten in der vorliegenden Arbeit identifiziert bzw. bestätigt werden. Biphenyl, das erwartete Hauptprodukt der Phenyl-Selbstreaktion, tritt als einziges Produktisomer auf, was die Selektivität seiner Bildung zeigt. Ein interessanter Aspekt der Pyrolyse-Studie ist die selektive Bildung der Terphenyle (Abb. 4.12): *p*-Terphenyl ist das dominierende Produkt, *m*-Terphenyl tritt als Nebenprodukt auf, während der Beitrag des *o*-Isomers vernachlässigbar ist. *Shukla* hatte für die Addition von Phenyl an Biphenyl keine Präferenz bezüglich einer Position im Ring angenommen. Die Entstehung der Masse  $m/z = 228$  (Triphenylen) brachte er mit der Cyclodehydrogenierung von *o*-Terphenyl in Verbindung. Tatsächlich könnte ein Zusammenhang zwischen der Abwesenheit von *o*-Terphenyl und der Beobachtung von Triphenylen in der vorliegenden Arbeit bestehen. Überraschend hingegen ist der große Beitrag von *p*-Terphenyl, da aus statistischen Gründen die Addition von Phenyl an Biphenyl in *o*- und *m*-Position mit doppelt so großer Häufigkeit erfolgen sollte wie in *p*-Position. *Comandini et al.*, die ebenfalls einen unerwartet hohen Beitrag des *p*-Isomers in seiner Stoßrohr-Restgasanalytik beobachteten, versuchten diesen über alternative Entstehungsmechanismen der Terphenyle zu erklären, welche Biphenylradikale involvieren. Die selektive Bildung der sauerstoffhaltigen Nebenprodukte Dibenzofuran ( $m/z = 168$ ) und *p*-Hydroxybiphenyl ( $m/z = 169$ ) in der vorliegenden Studie könnte darauf hinweisen, dass sich unter den  $C_{12}H_9$ -Radikalintermediaten ( $m/z = 153$ ) bevorzugt solche mit ungepaartem Elektron in *o*- und *p*-Position bilden, welche mit  $O_2$  oder  $H_2O$  zu den genannten Nebenprodukten reagieren. Diese Radikalintermediate wären für die selektive Entstehung von *p*-Terphenyl ( $p-C_{12}H_9 + \text{Phenyl}$ ) und Triphenylen ( $o-C_{12}H_9 + \text{Phenyl}$ ) eine plausible Erklärung.

*Comandini et al.* stellten in ihrer Studie eine enge Verflechtung zwischen der Entstehung von PAKs in der Phenyl-Pyrolyse und der *o*-Didehydrobenzol-Chemie fest. Einige Produkte der vorliegenden

Arbeit können sowohl durch Cyclodehydrogenierung von Produkten der Phenyl-Reaktion (PAC) als auch durch direkte Reaktion des *o*-Didehydrobenzols erklärt werden (Abb. 4.28). Biphenylen beispielsweise



**Abbildung 4.28:** Reaktionspfade zu gemeinsamen Reaktionsprodukten von *o*-Didehydrobenzol- und Phenylchemie.

weise ist das Dimerisierungsprodukt von *o*-Didehydrobenzol, kann jedoch auch aus Biphenyl unter H<sub>2</sub>-Verlust gebildet werden. Nach *Lindow und Friedman* liegt Biphenylen bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht mit einer Diradikalstruktur vor, die bereitwillig Folgereaktionen eingehen kann, beispielsweise die Bildung von Triphenylen durch Reaktion mit *o*-Didehydrobenzol.<sup>[120]</sup>

Interessant ist hierbei, dass die Reaktion eines Radikals mit Didehydrobenzol zur selektiven Bildung eines neuen Radikals führt. Beispielsweise wird in der Reaktion von Phenyl mit dem dominierenden Didehydrobenzol-Isomer *o*-Didehydrobenzol das *o*-Biphenylradikal ( $m/z = 153$ ) entstehen. In Abb. 4.17 wurden verschiedene Reaktionspfade dieses Radikals gezeigt, die unter anderem zu Produkten führen, welche in dieser Arbeit beobachtet wurden: Biphenylen, 1-Ethinylnaphthalin, Naphthalin und 1-Naphthol (aus 1-Naphthyl). Die Signifikanz der Masse  $m/z = 153$  wurde von *Shukla et al.* bereits angenommen, jedoch konnte er diese aufgrund der wesentlich längeren Reaktionszeiten in seinem Reaktor (0.6 s) nicht beobachten. *Comandini et al.* wiesen neben Biphenylen Acenaphthylen als Träger der Masse  $m/z = 152$  nach. Wie bei der Propargylbromidpyrolyse (Kap. 5) wurden in der vorliegenden Arbeit hingegen keine Cyclopenta-kondensierten Verbindungen beobachtet (Abschn. 6.2).

Die Pyrolyse-Studie lässt sich auch mit einer Arbeit von *Parker et al.* vergleichen.<sup>[81]</sup> Sie untersuchten die Reaktion von Phenyl mit Acetylen in einem Mikroreaktor unter ähnlichen Bedingungen wie in der vorliegenden Arbeit. Die Beobachtung von Naphthalin sahen sie als Beweis für die Bildung von Naphthalin nach dem HACA-Mechanismus an, während die vorliegende Arbeit zeigt, dass Naphthalin bereits ohne die Zugabe von Acetylen durch Phenyl-Selbstreaktion gebildet wird.

### 4.3.2 Nebenreaktionen im Reaktor

Die Azobenzol-Pyrolyse lieferte eine Reihe von Produkten, die nicht unmittelbar auf die Reaktion von Phenyl-Radikalen zurückgeführt werden können. Mechanismen ihrer Bildung wurden bereits vorgestellt (Abschn. 4.2.3.2/4.2.3.3). Hier soll nochmals ein Überblick über diese Nebenreaktionen gegeben und eine mögliche Überschneidung mit den Produkten der Phenylchemie festgestellt werden. Ein interessanter Aspekt der Pyrolyse-Studie ist die Beobachtung einer Reihe stickstoffhaltiger Polycyclen (Abschn. 4.2.3.2) mit Anilin-Grundkörper. Als möglicher Reaktionsweg zu diesen Molekülen wurde die Reaktion von Phenyl mit Anilin vorgeschlagen, welches in Spuren in der erwärmten Probe auftrat. Nachdem jedoch auch in mehreren anderen Studien zur thermischen Zersetzung von Azoverbindungen stickstoffhaltige Nebenprodukte beobachtet wurden, sollte zusätzlich auch die Reaktion von Phenyl mit dem Vorläufer Azobenzol als Ursache in Erwägung gezogen werden: die Addition von Phenyl an die N=N-Doppelbindung von Azobenzol würde zu einer Schwächung der Doppel-Bindung führen, der ein homolytischer Bindungsbruch unter Freisetzung eines Diphenylaminoradikals folgen kann. Weitere Reaktionen (H-Abstraktion, Addition) zwischen Phenyl und dem Vorläufer sollten hingegen keine anderen reinen Kohlenwasserstoffe hervorrufen als die Phenyl-Selbstreaktion.

In Abschn. 4.2.3.3 wurden eine Reihe von Reaktionsprodukten vorgestellt, deren Entstehung aufgrund ihrer überwiegend ungeraden Kohlenstoffanzahl mit den reaktiven Kohlenwasserstoffspezies  $m/z = 39$  ( $C_3H_3$ ), 63, 65 ( $C_5H_X$ ) in Verbindung gebracht wurde, darunter Toluol ( $m/z = 92$ ), Inden ( $m/z = 116$ ) und 1-Methylnaphthalin ( $m/z = 142$ ). Bei den im Mikroreaktor vorherrschenden Temperaturen ist die Entstehung von  $C_5H_X$  durch Zersetzung der Aromaten *o*-Didehydrobenzol, Phenyl oder Benzol unwahrscheinlich. Sie wurde auf den Zerfall von  $C_6H_5X$ -Verbindungen (X: O, NH) zurückgeführt. Die Beobachtung von Naphthalin in der Azobenzol-Pyrolyse stellt ein interessantes Ergebnis dar. Deshalb ist die Klärung seines Entstehungsmechanismus von Bedeutung. Die Bildung von Naphthalin nach dem HACA-Mechanismus erfordert eine zweistufige Reaktion von Phenyl mit Acetylen, welches nicht explizit der Reaktionsmischung hinzugegeben wurde, sondern nur als Nebenprodukt (z.B. Zersetzung von *o*-Didehydrobenzol) im Reaktor entsteht. Aufgrund der vermutlich geringen Menge pyrolytisch erzeugten Acetylens läuft die zweistufige Reaktion zu langsam ab, als dass der HACA-Mechanismus einen nennenswerten Beitrag leisten könnte. Tatsächlich weisen Ethinylspezies wie Phenylacetylen ( $m/z = 102$ ) und Diethinylbenzol/ Phenylodiacetylen ( $m/z = 126$ ) (Abb. A.22), die Hinweise auf die stufenweise Reaktion geben können, im Vergleich zu Naphthalin ( $m/z = 128$ ) sehr schwache SPI-Signale auf (Abb. 4.6). Von den oben erwähnten  $C_5H_X$ -Spezies (Abschn. 4.2.3.3) ist bekannt, dass sie ebenfalls Routen zu Naphthalin aufweisen.<sup>[139,140,151]</sup> Um den Beitrag dieses Reaktionspfades abzuschätzen, kann das SPI-Ionensignal von Naphthalin ( $m/z = 128$ ), welches quadratisch von der Konzentration der  $C_5H_X$ -Spezies abhängt, mit dem anderer Reaktionsprodukte verglichen werden, die eine lineare Abhängigkeit von der  $C_5H_X$ -Konzentration aufweisen sollten, z.B.  $m/z = 142 (= 77 + 65)$ . Massenspektren mit geringer/großer  $C_5H_X$ -Konzentration wurden bei

einem Staudruck von 1.4 bar/0.7 bar beobachtet. (Abb. A.8) Das SPI-Signal von  $m/z = 142$  Signal ist bei einem Staudruck von 1.4 bar kleiner als das von  $m/z = 128$  ( $\approx 1:1.6$ ). Unter diesen Bedingungen, welche auch bei den IR/UV-ID-Experimenten herrschten, ist die Konzentration an  $C_6H_X$ -Spezies groß und die an  $C_5H_X$ -Spezies verhältnismäßig gering. Bei einem Staudruck von 0.7 bar steigt die Konzentration  $[C_5H_X]$  aufgrund der Zersetzung von Phenyl zu  $C_5H_X$  durch Sauerstoff stark an. Das Signal der Masse  $m/z = 142$  ist nun jedoch größer als das von  $m/z = 128$  ( $\sim 1.6:1$ ), obwohl die Reaktion von  $C_5H_X$  zu  $m/z = 142$  linear von  $[C_5H_X]$  abhängt und die Reaktion zu  $m/z = 128$  quadratisch. Das Naphthalin-Signal kann deshalb nicht alleine durch die Reaktion von  $C_5H_X$ -Spezies erklärt werden. Die PES der Reaktion von zwei Phenylradikalen zu Naphthalin (Abb. 4.19) zeigt hingegen, dass es sich um eine stark exotherme Reaktion mit kleiner Eingangsbarriere handelt. In Anbetracht des Phenylüberschuss in der Pyrolyse wird deshalb angenommen, dass die bimolekulare Reaktion von Phenyl bei der Bildung von Naphthalin dominiert.

## 4.4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Pyrolyse-Studie wurden die Produkte der Phenyl-Selbstreaktion mit IR/UV-ID- und PIMS-Spektroskopie analysiert. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse der Studie angeführt:

- Phenyladdition ist ein effektiver Mechanismus für das PAK-Wachstum: im Mikroreaktor entstehen polycyclische Verbindungen mit bis zu drei aromatischen Ringen wie *p*-Terphenyl und Triphenylen. Da ein wichtiger Reaktionskanal der Phenyl-Selbstreaktion die H-Abstraktionsreaktion zu Benzol und Didehydrobenzol ist, muss jedoch auch die Beteiligung der reaktiven Didehydrobenzole (v.a. *o*-Didehydrobenzol) bei der Produktbildung berücksichtigt werden.
- Die Bildung der Terphenyle ist selektiv. *o*-Terphenyl weist einen vernachlässigbaren relativen Stoffmengenanteil auf, *p*-Terphenyl ist hingegen unerwartet das dominierende Isomer. Dieses experimentelle Ergebnis kann für die Modellierung der Entstehung größerer PAKs von Bedeutung sein.
- Naphthalin bildet sich in der vorliegenden Studie ohne die explizite Zugabe von Acetylen. Es entsteht folglich nicht über den HACA-Mechanismus, sondern einen alternativen Reaktionsweg, der aromatische Monocyclen involviert (v.a. die Reaktion Phenyl + Phenyl).
- Die Beobachtung von 1-Ethinylnaphthalin neben Biphenylen als Produkt mit der Masse  $m/z = 152$  deutet darauf hin, dass das *o*-Biphenylradikal ( $m/z = 153$ ) ein Kandidat für die Bildung kondensierter Verbindungen ist.
- Die effektive Bildung stickstoffhaltiger polycyclischer Moleküle in einer Nebenreaktion zur Phenyl-Selbstreaktion zeigt, dass die Addition von Phenyl an Amine/Aminoradikale ebenfalls

rasch abläuft und für die Bildung von PAKs und Ruß in Biokraftstoffen von Bedeutung sein kann.



# Kapitel 5

## 5 Propargyl-Selbstreaktion

### 5.1 Hintergrund

#### 5.1.1 Struktur und spektroskopische Eigenschaften des Propargylradikals

Propargyl ist ein resonanzstabilisiertes Radikal (RSR), das eine 2-Propinyl- und eine Allenyl- Grenzstruktur aufweist (5.1). Mit Hilfe von EPR<sup>[152]</sup>- und FT-Mikrowellen-Spektroskopie<sup>[153]</sup> sowie quan-

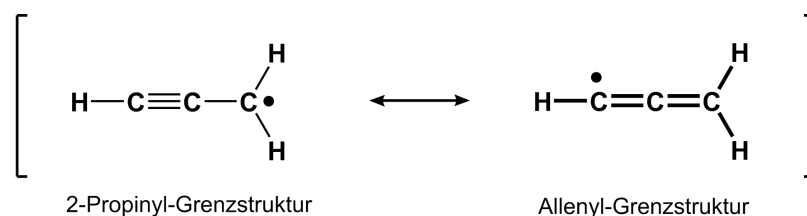


Abbildung 5.1: Resonanzstrukturen des Propargylradikals.

tenchemischen Rechnungen<sup>[154]</sup> wurde für den Grundzustand des Propargyls eine planare Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie ermittelt. Das CCC-Gerüst ist linear, der HCH-Winkel nimmt einen Wert von  $120^\circ$  ein. Das ungepaarte Elektron ist delokalisiert und besitzt ähnliche Spin-Dichten am Methylen (Kopf)- und Methin-Kohlenstoff (Schwanz). Für eine komplette Delokalisation des ungepaarten Elektrons im Propargyl spricht außerdem, dass die beiden CC-Streckschwingungen ( $1935\text{ cm}^{-1}$ ,  $1062\text{ cm}^{-1}$ ) nicht isoliert, sondern gekoppelt auftreten wie in Allen und dass die CC-Bindungsabstände zwischen denen von Methylacetylen und Allen liegen. Weitere Hinweise sind das kleine Dipolmoment ( $0.150\text{ D}$ ) und die große Resonanzstabilisierungsenergie von  $11\text{ kcal mol}^{-1}$ , die sich über die Standardbildungsenthalpie des Propargylradikals ableiten ließ.<sup>[155,156]</sup>

Eine umfassende experimentelle und theoretische schwingungsspektroskopische Studie wurde von

*Jochnowitz et al.* durchgeführt, die Propargyl mit Hilfe von Matrixisoliations-Infrarot-Absorptionsspektroskopie sowie *ab initio* anharmonischen Frequenzrechnungen untersuchten.<sup>[156]</sup> Bereits im Vorfeld zu dieser Studie gab es mehrere Publikationen, in denen Teile des Schwingungsspektrums des Propargylradikals untersucht worden waren.<sup>[157–165]</sup>

Die Ionisierungsenergie des Propargylradikals wurde mit Hilfe von PES<sup>[166]</sup>, PIMS<sup>[146,167]</sup> sowie TPES<sup>[168,169]</sup> bestimmt. Den *bis dato* genauesten Wert,  $8.6982 \pm 0.0005$  eV, lieferte eine VUV-VMI-PFI-TPE-Studie von *Gao et al.*<sup>[170]</sup>

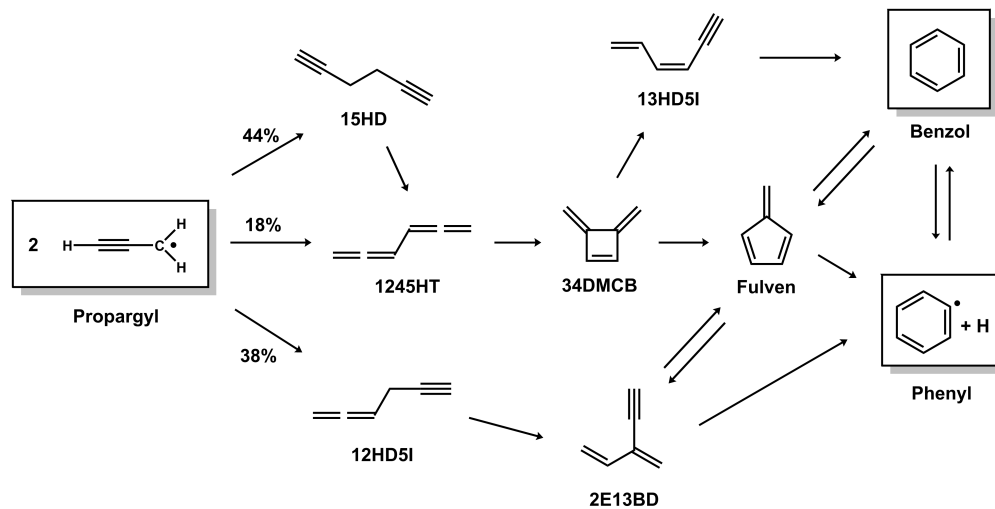
Einen Überblick der elektronischen Zustände im Propargyl geben Rechnungen von *Botschwina et al.*<sup>[171]</sup> und *Eisfeld*<sup>[172,173]</sup> sowie Transienten-Absorptionsmessungen.<sup>[174,175]</sup> Es gibt eine Kontroverse bezüglich Lage und Zuordnung der Übergänge, speziell einer experimentellen Bande mit Maximum bei ca. 240 nm, die in den Rechnungen nicht erscheint. Dies wird in einem Review-Artikel von Schmidt<sup>[176]</sup> erörtert. Die Photodissoziationsdynamik des zugrundeliegenden Übergangs (vermutlich  $B^2B_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ ) wurde bei Anregungsenergien zwischen 265 und 240 nm untersucht.<sup>[177–179]</sup> Der dominierende Reaktionskanal zu *c*-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> läuft vermutlich über eine statistische Dissoziation im heißen Grundzustand ab. Das ist konsistent mit der ultrakurzen Lebensdauer von  $50 \pm 10$  fs, welche auf eine interne Konversion in einen tiefer liegenden angeregten Zustand hinweist.<sup>[180]</sup>

### 5.1.2 Relevanz des Propargylradikals für das PAK-Wachstum

Die Reaktion von zwei Propargylradikalen stellt die Haupt-Route für die Bildung des ersten aromatischen Rings (Benzol, Phenyl) dar, dem initialen Schritt bei der Entstehung von PAKs. Abbildung 5.2 zeigt die wichtigsten Reaktionsschritte des mehrstufigen Mechanismus.<sup>[175,181–187]</sup> Die Rekombination des Propargyls führt aufgrund der drei möglichen Kombinationen Kopf/Kopf, Kopf/Schwanz, und Schwanz/Schwanz initial zu den drei linearen Rekombinationsprodukten 1,5-Hexadiin (15HD, 44%), 1,2-Hexadien-5-in (12HD5I, 38%) und 1,2,4,5-Hexatetraen (1245HT, 18%). 1,5-Hexadiin kann zu 1,2,4,5-Hexatetraen (1245HT) isomerisieren, welches effizient 3,4-Dimethylenecyclobuten (34DMCB) bildet. Neben den Reaktionspfaden zu Benzol über Fulven gibt es auch einen direkten Reaktionspfad über 1,3-Hexadien-5-in (13HD5I), welcher bei tiefen Temperaturen den dominanten Reaktionsweg für die Benzolbildung darstellt. Mechanistische Details wurden in einer theoretische Studie von *Miller und Klippenstein* ermittelt.<sup>[181]</sup>

Allgemein werden in Verbrennungsexperimenten zur Propargyl-Selbstreaktion bei niedrigen Temperaturen aliphatische C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Spezies beobachtet, während bei hohen Temperaturen deren Isomerisierung zu Fulven und Benzol dominiert.<sup>[186]</sup> 2E13BD tritt unter Hochtemperaturbedingungen (1500 K) ebenfalls als stabiles Reaktionsprodukt auf.<sup>[182]</sup> Die direkte Reaktion  $2 C_3H_3 \rightarrow Phenyl + H$  stellt in einem großen Temperaturbereich (1100–2100 K) nur eine Nebenreaktion dar ( $< 10\%$  der Gesamtreaktionsrate).<sup>[186]</sup>

Propargyl wird in Flammen in großen Konzentrationen ( $x \sim 10^{-3}$ ) beobachtet.<sup>[188,189]</sup> Aufgrund seiner



**Abbildung 5.2:** Mechanismen der Bildung von Benzol durch Rekombination von zwei Propargylradikalen nach Tang et al.<sup>[183]</sup>

Resonanzstabilisierung bildet es schwache Bindungen mit molekularem Sauerstoff ( $\text{BDE} < 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[83]</sup> Da außerdem die Reaktion des resonanzstabilisierten Propargylradikals mit Sauerstoff im Gegensatz zu gewöhnlichen Kohlenwasserstoffradikalen eine kleine Barriere aufweist, ist diese Reaktion aus thermokinetischen Gesichtspunkten ungünstiger als die nicht-resonanzstabilisierter Radikale.<sup>[83]</sup> Dies führt dazu, dass Propargyl nach seiner Entstehung in Flammen akkumulieren und mit anderen Kohlenwasserstoffradikalen reagieren kann. Gebildet wird Propargyl bei hohen Temperaturen durch Zersetzung oder H-Abstraktion von Allen oder Propin<sup>[190–193]</sup> oder durch Insertionsreaktionen von Methylen in Acetylen.<sup>[194–196]</sup> Außerdem tritt es als Zersetzungsprodukt in der Pyrolyse von Biomasse auf.<sup>[61,197,198]</sup>

In den letzten Jahren wurden Reaktionen des Propargyls mit verschiedenen kleinen Kohlenwasserstoffmolekülen und -radikalen untersucht. Aufgrund der ungesättigten Natur der an der Reaktion beteiligten Spezies können diese zur Bildung von aromatischen Ringen führen. Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von Propargyl mit Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) sukzessive Cyclopentadienyl ( $c\text{-C}_5\text{H}_5$ ), Tropyll ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) und schließlich Inden ( $\text{C}_9\text{H}_8$ ).<sup>[199]</sup> Einen weiteren Zugang zu 5-, 6- und 7-Ringen könnte die Reaktion von Propargyl mit Vinylacetylen darstellen, wie Rechnungen zeigen.<sup>[200]</sup> Bereits früh wurde vermutet, dass phenylsubstituierte Propargylradikale in die Entstehung großer PAKs involviert sein könnten, da substituierte 1,5-Hexadiene ähnliche Dimerisierungsreaktionen wie 1,5-Hexadiin, das Hauptdimerisierungsprodukt von Propargyl, eingehen können.<sup>[201]</sup> Dies wurde in einer IR/UV-Studie über das 1- und 3-Phenylpropargylradikal ( $\text{C}_9\text{H}_7$ ) bestätigt, in der als Reaktionsprodukte neben Inden auch *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin auftraten.<sup>[10]</sup>

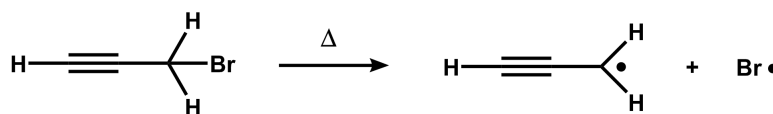
Es wird deshalb in Erwägung gezogen, dass Propargyl als Baustein in einem möglichen repetitiven

C<sub>3</sub>-Pfad, die Bildung höherer kondensierter Aromaten erklären kann. Zwar gibt es mehrere theoretische Studien, welche die Reaktion von Propargyl mit Aromaten, wie *o*-Didehydrobenzol<sup>[202]</sup>, Phenyl<sup>[141]</sup>, Benzol<sup>[141]</sup>, Benzyl<sup>[203]</sup> und Naphthalin<sup>[204]</sup> untersuchten. Experimentelle Studien sind hingegen bisher rar, weshalb in der vorliegenden Arbeit die Selbstreaktion von Propargylradikalen untersucht wird.

## 5.2 Ergebnisse

### 5.2.1 Experimentelle Bedingungen

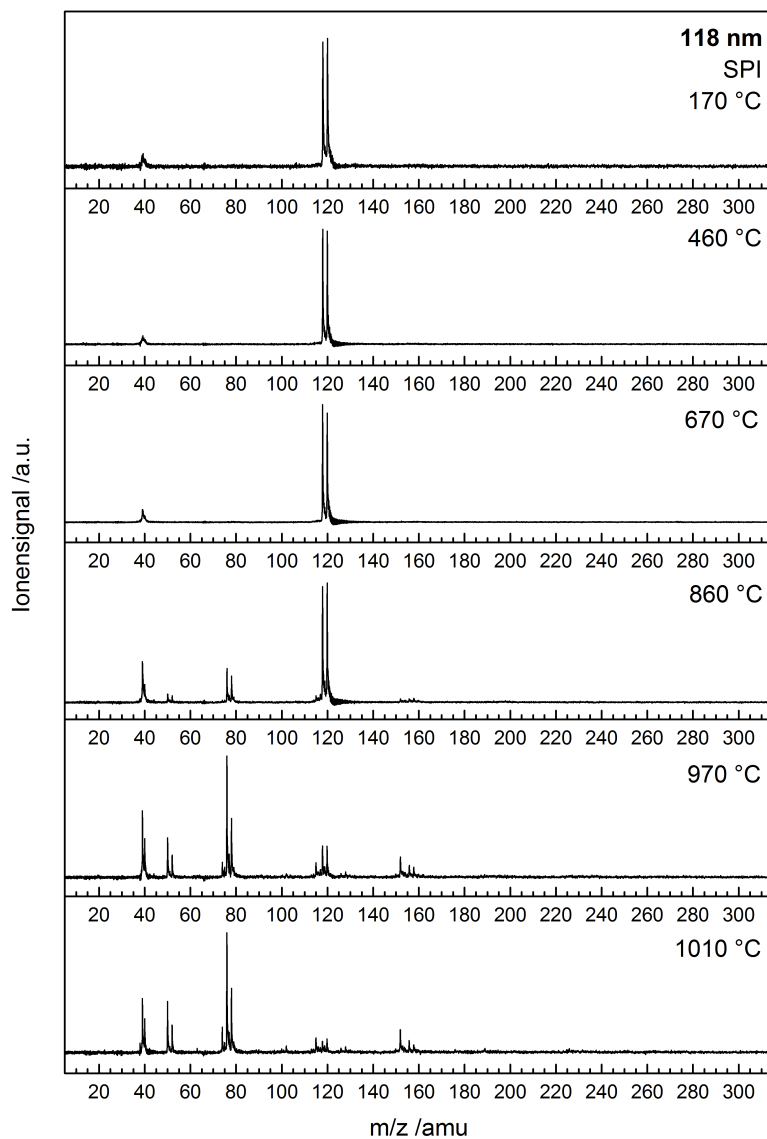
Die Reaktionsbedingungen der Propargylreaktionen wurden auf die Bildung höherer Reaktionsprodukte optimiert. Die Detektion der Massen erfolgte mit Hilfe von Photoionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (PIMS-TOF) mit 118.2 nm (10.5 eV) Strahlung. Die Propargylradikale wurden in der Pyrolyse aus dem Vorläufer Brombenzol durch homolytische Bindungsspaltung der relativ schwachen C-Br-Bindung ( $BDE_{C-Br}$ : 259 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[205]</sup>) generiert (Abb. 5.3).



**Abbildung 5.3:** Entstehung von Propargyl in der Pyrolyse von Propargylbromid.

Abbildung 5.4 zeigt PIMS-Spektren der Brompropargylpyrolyse in 1 bar Ar in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Unterhalb von 670 °C findet keine thermische Zersetzung von Propargylbromid statt. Das Signal des Vorläufers C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Br tritt aufgrund des Isotopeneffekts (Br<sup>79</sup>:Br<sup>81</sup> = 1:1) als Doppelpeak bei *m/z* = 118, 120 auf. Das kleine Signal bei *m/z* = 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>) entsteht vermutlich durch dissoziative Photoionisation des Vorläufers. Bei höheren Temperaturen nimmt die relative Signalintensität des thermisch generierten Propargylradikals zu und es erscheinen Reaktionsprodukte bei höheren Massen. Für die Untersuchung der Selbstreaktion im IR/UV-Experiment wurden Pyrolysetemperaturen um etwa 1000 °C gewählt (= Wandtemperatur, gemessen mit externem Fühler; im Gas herrscht ein radialer Temperaturgradient und das Gas erreicht beim Durchströmen des Reaktors nicht die Wandtemperatur<sup>[59]</sup>), bei denen der Vorläufer fast vollständig zersetzt wird. Propargylbromid wurde über ein Vorlagengefäß für flüssige Vorläufer von außen in die Quelle eingebracht. Die Probe wurde nicht erwärmt, da Propargylbromid bei Raumtemperatur bereits einen hohen Dampfdruck aufweist (72 hPa bei 20 °C). Eine Variation des Ar-Staudrucks im Bereich von 0.8 bis 2.4 bar hatte keinen signifikanten Effekt auf die Massenspektren. Im Molekularpuls konnte ebenfalls keine we-

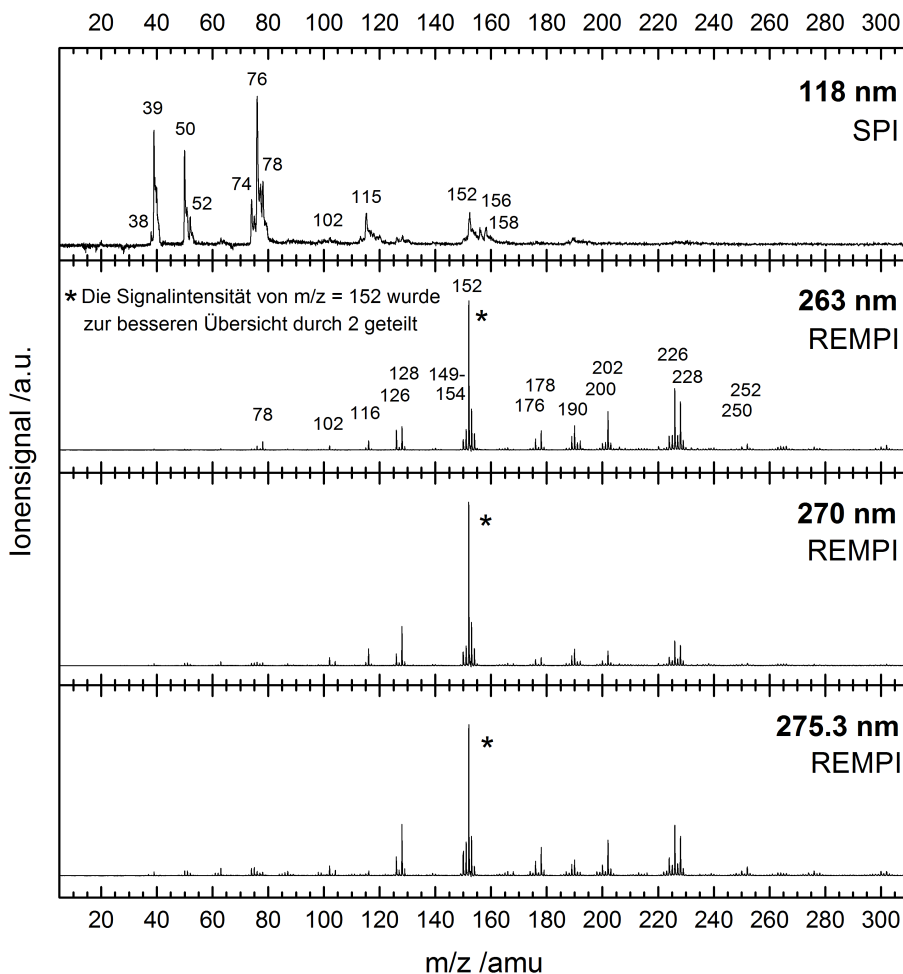
sentliche  $m/z$ -Abhängigkeit festgestellt werden, weshalb die Ionisation am Molekularpulsmaximum der meisten Komponenten durchgeführt wurde.



**Abbildung 5.4:** Temperaturabhängige SPI-Massenspektren der Propargylbromidpyrolyse.

### 5.2.2 PIMS- und REMPI-Spektren

Abbildung 5.5 zeigt Photoionisationsspektren, die bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1000 °C und einem Ar-Hintergrunddruck von 1 bar (abs.) aufgenommen wurden. In der obersten Spur sieht man ein Massenspektrum, das durch Einphotonenionisation mit 118.2 nm VUV-Strahlung aufgenommen



**Abbildung 5.5:** Massenspektren bei ca. 1000 °C. Im oberen Graph ist das SPI-Massenspektrum bei 118 nm abgebildet. Darunter befinden sich die REMPI-Massenspektren bei 263, 270 und 275.3 nm.

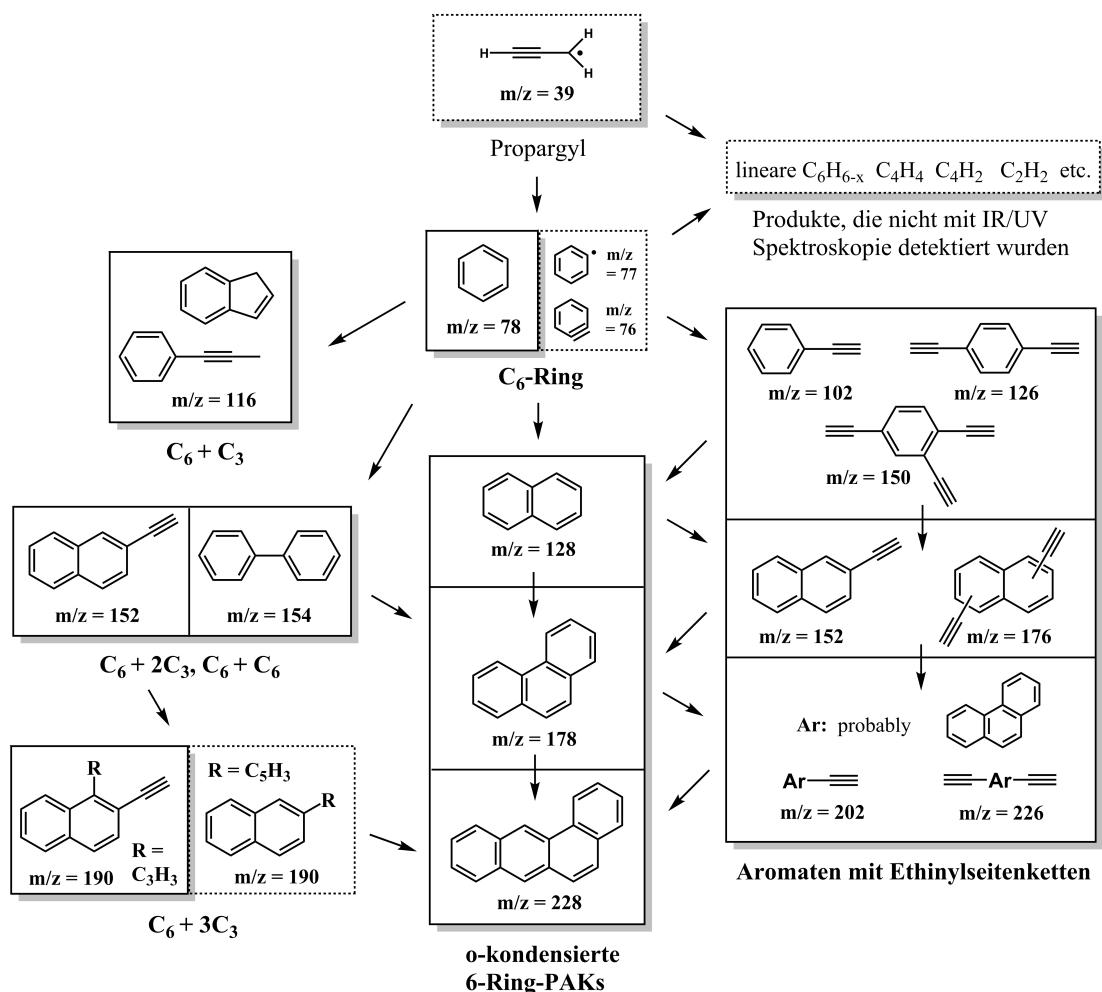
wurde. Die Photonenenergie ist ausreichend, um die meisten Kohlenwasserstoffmoleküle/-radikale im Gaspuls zu ionisieren. Die Intensitäten geben ein in etwa repräsentatives Bild der Konzentrationen, da der Absorptionsquerschnitt vieler Kohlenwasserstoffspezies bei 10.5 eV in der Größenordnung von 10 Mb liegt (Abschn. 7.1). Neben dem Propargylradikal ( $m/z = 39$ ) treten auch intensive Signale für das Dimerisierungsprodukt  $m/z = 78$  ( $C_6H_6$ ) und die mit sukzessivem H- bzw.  $H_2$ -Verlust verbundenen Massen  $m/z = 77$  (Phenyl),  $76$  (*o*-Didehydrobenzol, Hexa-3-en-1,6-diin) und  $74$  ( $C_6H_2$ ) auf. Moleküle wie Phenyl und *o*-Didehydrobenzol sind wichtige Reaktanden für das Wachstum von PAKs. Die Peaks bei  $m/z = 115$  und  $m/z = 152$  weisen auf Produkte hin, die aus 3 bzw. 4  $C_3$ -Einheiten aufgebaut sind. Die unimolekulare Zersetzung von Propargyl zu  $C_3H_2$  führt lediglich zu geringen  $C_3H_2$ -Konzentrationen und trägt vermutlich wenig zur Bildung höherer Massen bei. Jedoch sollte

man bedenken, dass bei der Pyrolyse von  $C_3H_3Br$  neben Propargyl auch Br-Atome entstehen, die im Reaktor H-Abstraktionen eingehen können. HBr kann wegen seiner hohen Ionisierungsenergie von 11.68 eV nicht detektiert werden. Die in etwa gleich großen Signale bei  $m/z = 156, 158$  könnten von  $C_6H_5Br$  stammen, das sich möglicherweise in der Pyrolyse bildet. Höhere Massen sind nur schwach sichtbar oder gehen im Basislinienrauschen unter ( $m/z = 190, m/z = 228$ ). Interessant ist das Reaktionsprodukt bei  $m/z = 50$  ( $C_4H_2$ ), welches Diacetylen zugeordnet werden kann und wahrscheinlich durch Zersetzung einer Verbindung höherer Masse entsteht. Dissoziative Photoionisation ist unwahrscheinlich, da das Massensignal schmalbandig ist und  $C_4H_2$  in Synchrotron-Studien größerer Verbindungen, wie *o*-Didehydrobenzol und Phenylpropargyl nicht als DPI-Produkt (Dissoziative Photoionisation) beobachtet wurde. Auch sollte man bedenken, dass Fragmente, die sich durch DPI bilden, dasselbe IR/UV-Spektrum wie das Muttermolekül aufweisen und dadurch prinzipiell identifiziert werden können. Es wird hier davon ausgegangen, dass sich  $m/z = 50$  durch thermische Zersetzung von  $C_6H_4$  bildet. Acetylen als Nebenprodukt kann aufgrund seines hohen IPs (11.49 eV)<sup>[7]</sup> mit 118.2 nm Strahlung (10.5 eV) nicht beobachtet werden.

Die [1+1]-REMPI-Massenspektren zeigen alle im IR/UV-Experiment prinzipiell nachweisbaren Massen. Kleine Massen treten nicht auf, da resonante Zwei-Photonen-Ionisation eine Ionisierungsenergie kleiner 9.43 eV erfordert. Außerdem besitzen einige kleine Moleküle keine angeregten Zustände im Wellenlängenbereich von 263-275 nm. Andererseits treten viele der größeren Massen im REMPI-Spektrum wesentlich intensiver auf, da intermediäre elektronische Zustände die Ionisationswahrscheinlichkeit von fast allen PAKs erhöhen. Deshalb repräsentiert das Spektrum nicht die Konzentrationen der Pyrolyseprodukte. Während im 118.2 nm Massenspektrum das PAK-Wachstum durch die Addition von  $C_3$ -Einheiten erklärt werden kann, weisen die Peaks in den [1+1]-REMPI-Spektren Abstände von 24/26 oder 50 amu auf, die auf einen zusätzlichen Mechanismus mit  $C_2/C_4$ -Einheiten hinweisen.

### 5.2.3 IR/UV-Spektren

IR/UV-Spektren können nur von Verbindungen mit einem langlebigen intermediären elektronischen Zustand gemessen werden, da die R2PI-Ionisation mit einem ns-Laser erfolgt (Abschn. 7.1). Deshalb erhielt man bei den angewandten UV-Wellenlängen 263, 270 und 275.3 nm von Propargyl selbst kein IR/UV-Spektrum (Abschn. 5.1.1). Dieses wurde jedoch bereits in einer anderen Studie mit TPE-Spektroskopie als Pyrolyseprodukt von Propargylbromid identifiziert.<sup>[168]</sup> Die Intensität der IR/UV-Spektren hängt u.a. mit dem IR-Absorptionsquerschnitt zusammen, die für Moden mit geringfügiger Änderung des Dipolmoments schwach ist. Das IR/UV-Spektrum von  $m/z = 115$  wies beispielsweise ein schlechtes S/N-Verhältnis auf. Abbildung 5.6 gibt eine Übersicht der identifizierten Reaktionsprodukte und möglichen Pfade ihrer Bildung. Neben dem Dimerisierungsprodukt Benzol wurden weitere Vertreter eines möglichen  $C_3$ -Mechanismus wie Inden ( $m/z = 116$ ), 1-Phenylpropin ( $m/z = 116$ ) und



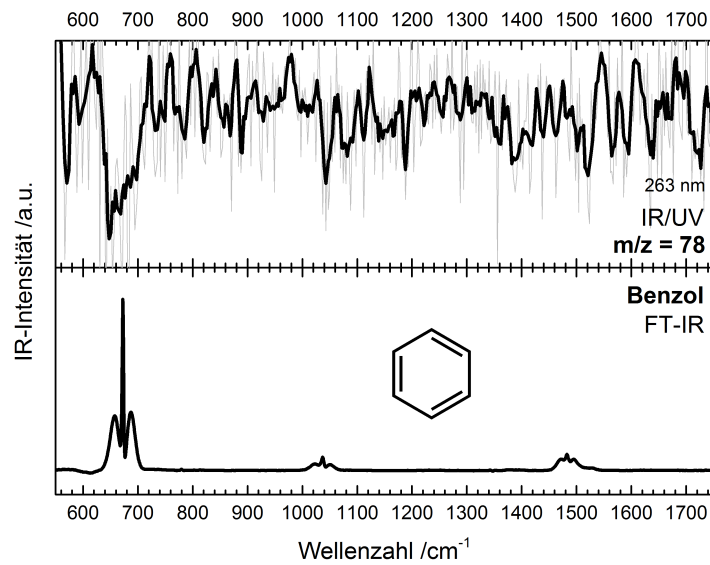
**Abbildung 5.6:** Übersicht der mit IR/UV-ID Spektroskopie identifizierten Reaktionsprodukte (durchgezogene Linie). An den Reaktionen sind jedoch weitere Spezies beteiligt, die nicht detektiert werden konnten oder nur im SPI-Massenspektrum auftreten (gestrichelte Linie).

Biphenyl ( $m/z = 154$ ) detektiert (Abschn. 5.2.3.1). Zudem wurden Verbindungen mit Ethinylgruppen beobachtet (Abschn. 5.2.3.2) sowie *o*-kondensierte 6-Ring-PAKs wie Naphthalin und Phenanthren (Abschn. 5.2.3.3).

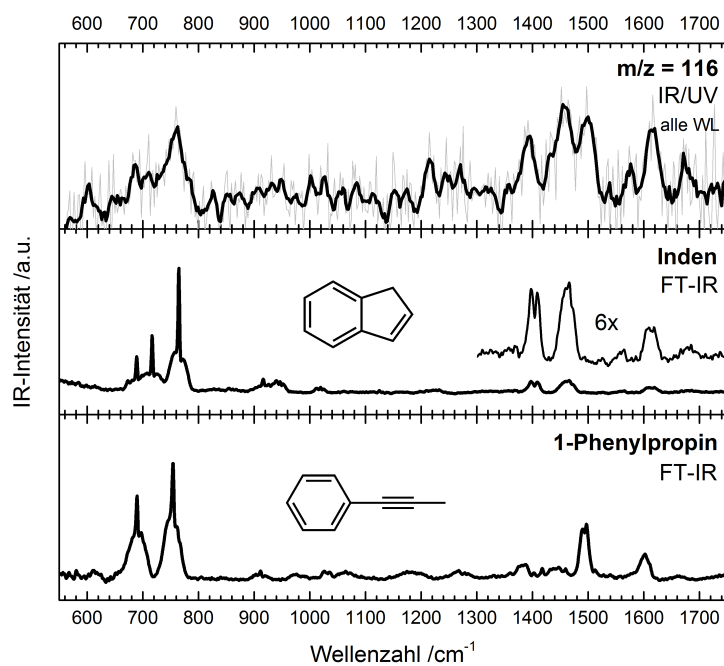
### 5.2.3.1 Reaktionsprodukte des $C_3$ -Additionspfad

**$m/z = 78$ :** Abbildung 5.7 zeigt das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 78$ , welches vermutlich aufgrund des geringen REMPI-Ionensignals ein niedriges Signal/Rausch-Verhältnis aufweist. Über ein Gasphasen-FTIR-Referenzspektrum wurde  $m/z = 78$  als Benzol identifiziert. Das IR/UV-Spektrum ist invertiert, da das Ionensignal verstärkt wird, wenn IR-Strahlung eingestrahlt wird (Gain). Die





**Abbildung 5.7:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z$  78 tritt als Gain-Spektrum auf (negative Absorbanz). Über ein Gasphasen-FTIR-Spektrum wurde Benzol als Träger der Masse identifiziert.



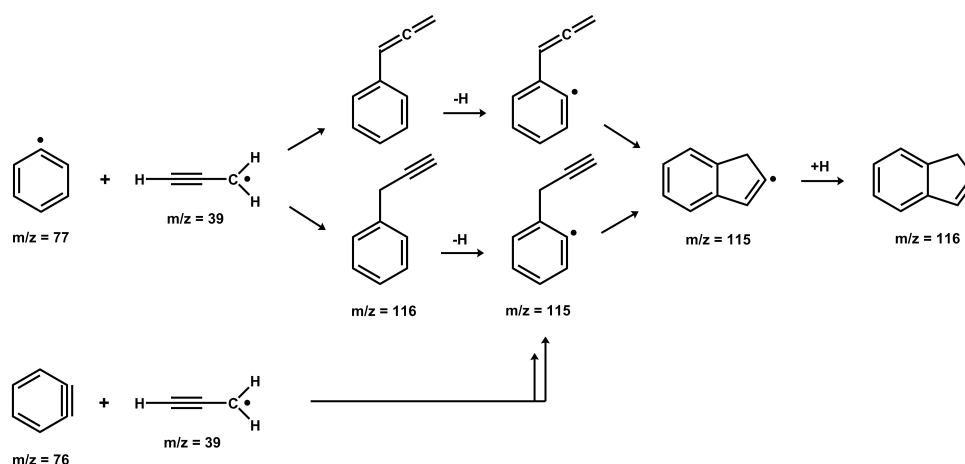
**Abbildung 5.8:** Das IR/UV-Spektrum von  $m/z = 116$  zeigt Beiträge von Inden und 1-Phenylpropin.

IR-Anregung erhöht den Photoionisationsquerschnitt des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs, der formal symmetrieverboten und nur aufgrund vibronischer Kopplung möglich ist.<sup>[115,116]</sup> Ein Vergleich des IR/UV-Spektrums mit wichtigen  $C_6H_6$ -Isomeren findet sich im Anhang (Abb. A.42). Die Beobachtung von Benzol stimmt mit dem aktuellen Modell der Propargyldimerisierung überein,<sup>[183]</sup> nach dem sich die initialen linearen  $C_6H_6$ -Isomere in das thermodynamisch stabile Benzol umwandeln (Abb. 5.2). Es muss betont werden, dass viele Isomere wie das primäre Dimerisierungsprodukt 1,5-Hexadiin in unserem Experiment nicht detektiert werden können, da sie zwischen 260 und 275 nm nicht absorbieren. Deshalb kann keine Information über diese Isomere erlangt werden.

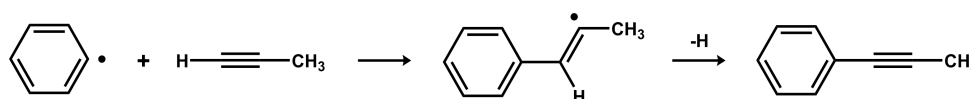
**m/ = 116:** In dem IR/UV-Spektrum von  $m/z = 116$  weist der Frequenzbereich von  $600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  typische Merkmale von Inden auf, einem häufigen Produkt in Hochtemperaturreaktionen (Abb. 5.8).<sup>[206]</sup> Jedoch werden die Banden zwischen  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  weder im experimentellen FT-IR-Spektrum noch in der Rechnung gut wiedergegeben. Das IR/UV-Spektrum weist einen Beitrag eines weiteres Isomers auf, mit großer Wahrscheinlichkeit 1-Phenylpropin. Weitere Isomere können über Abb. A.44 ausgeschlossen werden. In einer früheren IR/UV-Studie, welche von 1- und 3-Phenylpropargylradikalen ausging, trat Inden als einziges Isomer mit der Masse  $m/z = 116$  auf.<sup>[10]</sup> Inden ist das stabilste Isomer auf der  $C_9H_8$ -PES und kann auf verschiedenen Routen gebildet werden. Unter den experimentellen Bedingungen wird die Reaktion einer  $C_6$ -Einheit (Benzol, Phenyl, *o*-Didehydrobenzol) dominieren. Während die Reaktion von Benzol mit Propargyl eine Eingangsbarriere von  $17.9\text{ kcal mol}^{-1}$  aufweist und in der Folge mehrstufige energetisch ungünstige Isomerisierungsreaktionen auf der  $C_9H_9$ -PES erforderlich sind,<sup>[141]</sup> um zu Inden ( $C_9H_8$ ) zu gelangen, ist dieses über die barrierelosen und stark exothermen Radikal/Radikalreaktionen von Phenyl + Propargyl  $\rightarrow$  Inden ( $\Delta_{RH} = -517\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> und *o*-Didehydrobenzol + Propargyl  $\rightarrow$  Indenyl ( $\Delta_{RH} = -535\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>, welche beide über die  $C_9H_7$ -PES ablaufen, in nur zwei Stufen erreichbar (Abb. 5.9).<sup>[141,202]</sup> Phenyl und *o*-Didehydrobenzol müssen in der Pyrolyse jedoch zunächst (aus Benzol) gebildet werden. Intermediate der Phenyl +  $C_3H_3$  Reaktion erfordern zusätzlich eine weitere H-Abstraktion, um weiterzureagieren.<sup>[141]</sup>

Offenkettige  $C_9H_9$ -Isomere wurden in einer VUV Photoionisationsstudie zur Reaktion von Phenyl mit Allen/Propin beobachtet.<sup>[206]</sup> Auch in einer Photolysereaktorstudie zur Propargyl-Selbstreaktion wurde 1-Phenylpropin mit Hilfe von Post-Stoßrohr-GC/MS-Restgasanalytik nachgewiesen.<sup>[187]</sup> Die Autoren führten die Bildung von Phenylpropin auf die Reaktion von Phenyl mit überschüssigem Propin (Photolysevorläufer) zurück (Abb. 5.10), welches bei hohen Temperaturen ( $> 1000\text{ K}$ ) als eines von mehreren Reaktionsprodukten entstehen soll.<sup>[207]</sup> Geringe Mengen pyrolytisch erzeugten Propins ( $m/z = 40$ ; Abb. 5.4) könnten deshalb für die Entstehung von 1-Phenylpropin in der vorliegenden Arbeit verantwortlich sein.

**m/z = 154, 152:** Das Reaktionsprodukt mit der Masse  $m/z = 154$  ( $4 \times C_3$ ) wurde als Biphenyl identifiziert (Abb. 5.11). Biphenyl wurde bereits als Rekombinationsprodukt von Phenylradikalen beobachtet (Abb. 4.10), sodass sein Erscheinen nicht unerwartet ist, wenn man bedenkt, dass die Propargyldimerisierung zur Bildung von Benzol/Phenyl führt. Rechnungen zeigen mehrere mögliche Reaktionspfade



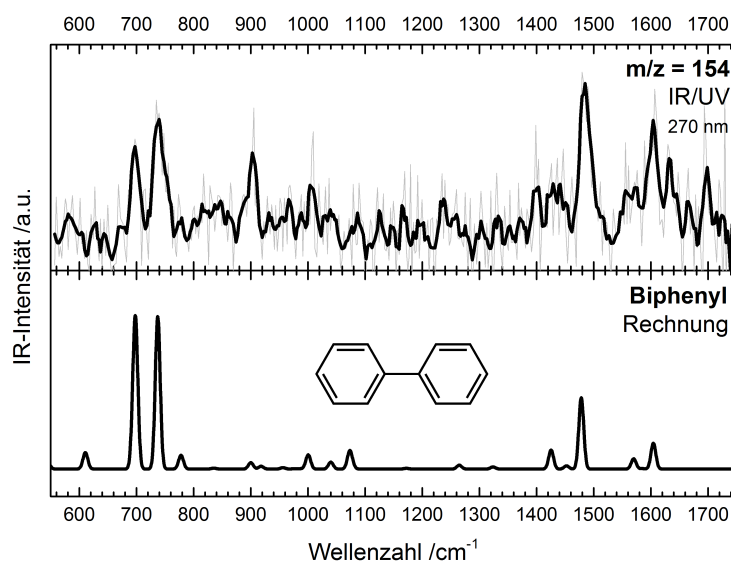
**Abbildung 5.9:** Bildung von Inden durch Reaktion von Phenyl und *o*-Didehydrobenzol mit Propargyl. Bei beiden Reaktionswegen bilden sich die Intermediate 2-(Propinyl)phenyl und 2-Propadienylphenyl, welche zu 2-Idenyl cyclisieren.



**Abbildung 5.10:** Die Reaktion von Phenyl mit Propin zu 1-Phenylpropin läuft über eine Radikal-/Bindungsaddition und die anschließende Eliminierung eines H-Atoms ab.

zu Biphenyl, ausgehend von aromatischen Monocyclen (Abschn. 4.2.3.1).<sup>[109]</sup> Hier entsteht Biphenyl möglicherweise auch durch Reaktion von  $m/z = 115$  ( $3 \times C_3$ , Phenylpropargyl) mit Propargyl, nach einem Mechanismus analog zur Propargyl- bzw. Phenylpropargyl-Selbstreaktion (Abschn. 5.3.2). Ein weiteres Reaktionsprodukt dieses stufenweisen  $C_3$ -Pfades könnte 2-Ethinylnaphthalin ( $m/z = 152$ ) sein (Abschn. 5.3.2).

**$m/z = 190, 228$ :** Weitere Reaktionsprodukte, die sich dem intensiven Ionensignal im SPI-Massenspektrum zufolge (Abb. 5.5) durch  $C_3$ -Chemie bilden, sind  $m/z = 190$  ( $5 \times C_3$ ) und  $m/z = 228$  ( $6 \times C_3$ ). Das IR/UV-Spektrum von  $m/z = 190$  (Abb. A.50, A.51, A.52, A.53) weist das charakteristische Bandenmuster für endständige Alkin-Gruppen auf ( $600\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$ , siehe Abschn. 5.2.3.2). Kandidaten für die Masse  $m/z = 190$  sind deshalb Naphthalinderivate mit einer Ethinyl- und einer 3-Propinyl/Allenylgruppe. Eine gute Übereinstimmung zeigen aufgrund des Bandenmusters der  $\nu(\text{CH})_{\text{oop}}$ -Schwingungen des Naphthalins ( $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) 1,2-Isomere, z.B. 1-(3-Propinyl)-2-ethinylnaphthalin. Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 228$ , welche als der *o*-kondensierte 6-Ringaromat Benzo[*a*]anthracen identifiziert wurde, wird in Abschn. 5.2.3.3 vorgestellt. In Abschn. 5.3.2 wird ein Mechanismus vorgeschlagen, nach dem sich das Molekül durch die schrittweise Addition von  $C_3/C_6$ -bildet.



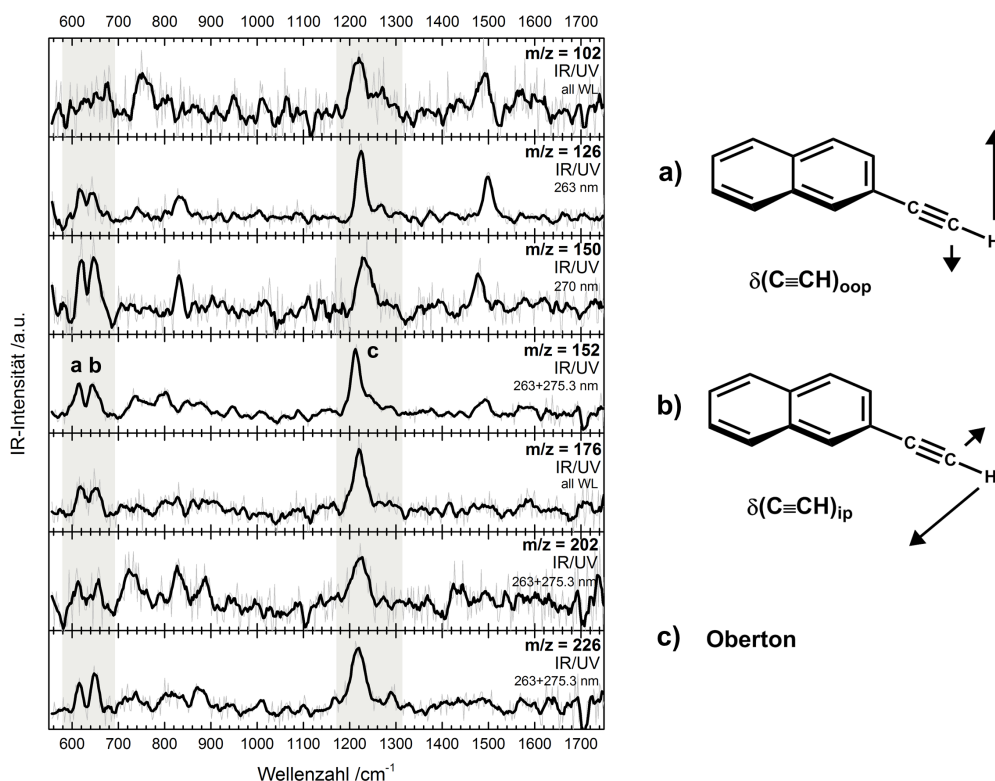
**Abbildung 5.11:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 154$  wird durch Biphenyl hervorgerufen.

### 5.2.3.2 Reaktionsprodukte mit Ethinylgruppen

Viele Reaktionsprodukte weisen in ihren IR/UV-Spektren ein Paar von gleich intensiven Banden im Wellenzahlenbereich von  $600\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  sowie eine markante Bande bei ca.  $1220\text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 5.12). Dieses Muster ist typisch für terminale Alkine und wird durch  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Biegeschwingungen und ihren Oberton/ihre Kombinationsbande hervorgerufen.<sup>[208–210]</sup> Da die meisten Massen in Serien mit 24 amu Massenunterschied gruppiert werden können, weist dieses Muster auf die Präsenz von Ethinylgruppen hin.

PAKs mit Ethinylseitenketten sind bezüglich der  $\text{--C}\equiv\text{C--H}$ -Achse nicht axialsymmetrisch, sodass die  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Biegeschwingung nicht entartet, sondern als eine  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})_{i.p.}$ -Schwingung (*i.p.*: *in plane*) und eine  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})_{o.o.p.}$ -Schwingung (*o.o.p.*: *out of plane*) auftritt. In der Acetylengruppe weisen Elektronen der  $p_{\pi}$ -Orbitale senkrecht zur PAK-Ebene eine Konjugation mit dem PAK-Ringsystem auf, wodurch  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})_{o.o.p.}$  eine etwas geringere Kraftkonstante und folglich geringere Schwingungsfrequenz aufweist.<sup>[209]</sup> Eine PED-Analyse (engl. *potential energy distribution*) von Phenylacetylen, welche mit dem Programm *Veda4*<sup>[211]</sup> durchgeführt wurde, zeigt, dass *In-Plane*- und *Out-of-Plane*-Biegeschwingung der Acetylengruppe vom restlichen Molekül vollständig isoliert sind (PED = 98% bzw. 96%). In 1- und 2-Ethinyl-naphthalin und vermutlich anderen PAKs tritt eine geringfügige Kopplung der *In-Plane*- und *Out-Of-Plane*-Biegeschwingung mit  $\delta(\text{CCC})$ - bzw.  $\tau(\text{CCCC})$ -Gerüstschwingungen des Aromaten auf. Da unterschiedliche PAK-Reste ähnliche induktive Effekte auf die Acetylengruppe haben sollten, erklärt dies, wieso sich Bandenpositionen der  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Schwingung für die hier beobachteten PAKs kaum unterscheiden.

Um Obertöne bzw. Kombinationsbanden zu berücksichtigen, wurden für einige der Ethinylverbin-



**Abbildung 5.12:** IR/UV-Spektren von Reaktionsprodukten mit Ethinylgruppen. Die acetylenische  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})_{\text{ip/oop}}$  Biegeschwingung tritt als Paar von Banden bei  $600\text{ cm}^{-1}$  und deren Kombinationsbande/ Oberton bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  auf.

dungen anharmonische Frequenzrechnungen durchgeführt, was in den entsprechenden Abbildungen gekennzeichnet ist. Es wurde GVPT2-Theorie (*generalized 2nd-order vibrational perturbation theory*) angewandt, wie sie im Gaussian 09 Softwarepaket implementiert ist. Eine gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Grund- und Oberton/Kombinationsbanden erhielt man, indem man einem Hybrid-Schema folgte,<sup>[212]</sup> nach dem harmonische Frequenzrechnungen auf hohem Niveau (B2PLYP/AVZT) mit anharmonischen Frequenzrechnungen auf niedrigem Niveau (B3LYP/6-311g++(d, p)) kombiniert werden.

**$m/z = 102, 126, 150$ :** Die Serie der Benzolderivate ( $m/z = 102, 126, 150$ ) beginnt mit Phenylacetylen ( $m/z = 102$ , Abb. A.43), das auch von *Shafir et al.* als Produkt der Selbstreaktion von Propargylradikalen in einem beheizten Quarzreaktor beobachtet wurde.<sup>[187]</sup> Er nahm an, dass es sich bei der Reaktion von Phenyl (Produkt der Selbstreaktion) mit einem Überschuss Propin (Photolysevorläufer) im Reaktor bildet. Unter den vorherrschenden Bedingungen treten geringe Mengen Propin/Allen ( $m/z = 40$ ) in der Pyrolyse auf. Allgemein ist Phenylacetylen ein Produkt des HACA-Mechanismus (Abb. 3.3). Alternativ kann es über die Reaktion von *o*-Didehydrobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) mit Acetylen entstehen.<sup>[213]</sup>

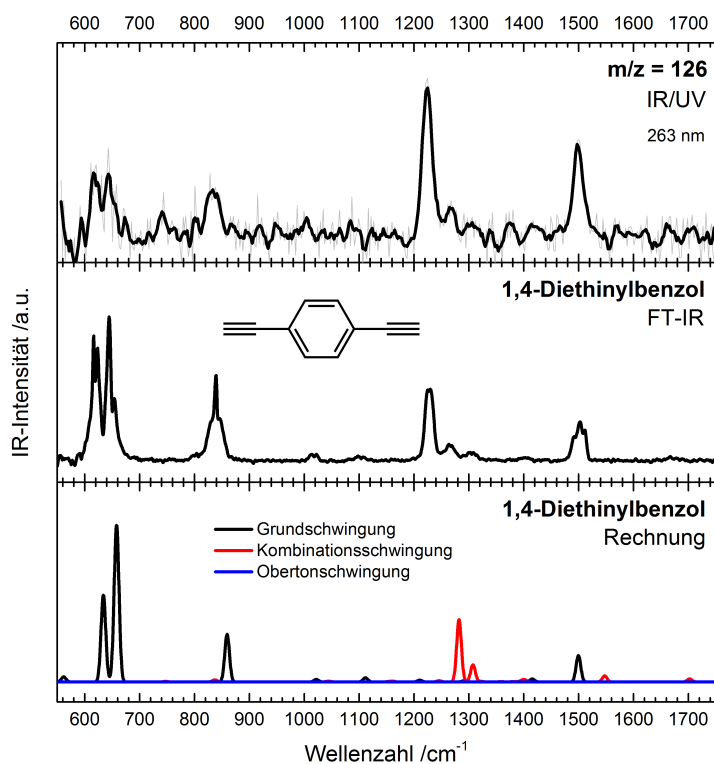
*p*-Diethinylbenzol ( $m/z = 126$ ) wurde als eines von vier möglichen Benzolderivaten mit der Summenformel  $C_{10}H_6$  (*o*-, *m*-, *p*-Diethinylbenzol, Phenylodiacetylen) in unserem Experiment beobachtet (Abb. 5.13). Die Bildung von *o*-Diethinylbenzol ausgehend von Phenylacetylen soll das am wenigsten günstige Diethinyl-Isomer sein und ist auf der anderen Seite das einzige, das direkt eine Folgereaktion zu Naphthalin eingehen kann (HACA-Route oder *Bergman*-Cyclisierung). Seine Abwesenheit kann auch mit dieser Folgereaktion zusammenhängen.<sup>[214]</sup> Die Zuordnung von  $C_{10}H_8$  in der Literatur basiert entweder auf Annahmen<sup>[67]</sup> oder auf Ionisierungsenergien<sup>[189]</sup>, die für Isomere oft nahe beieinander liegen. Das gemessene IR/UV Spektrum kann hier mit großer Sicherheit dem *p*-Isomer zugeordnet werden, auch wenn ein Beitrag eines weiteren Isomers wie *o*-Diethinylbenzol oder Phenylodiacetylen nicht ausgeschlossen werden kann, erkennbar an einer kleinen Bande bei  $750\text{ cm}^{-1}$  (Abb. A.45).  $M/z = 150$  konnte nicht eindeutig zugeordnet werden (Abb. A.46). Über die Absorptionsbanden bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  und  $830\text{ cm}^{-1}$  kann die Zahl möglicher Kandidaten jedoch auf 1,2,4-Triethinylbenzol und 4-Ethinylphenyl)diacetylen beschränkt werden. Das ist vereinbar mit den oben genannten Beobachtungen und kann durch die Addition eines weiteren Acetylen-Moleküls zu *p*-Diethinylbenzol erklärt werden.

**$m/z = 152, 176, 200$ :** Eine wichtige Masse, die in Verbrennungsexperimenten immer wieder auftritt, ist  $m/z = 152$  ( $C_{12}H_{10}$ ). Für die Reaktion von 1- oder 2-Naphthyl mit Acetylen werden hauptsächlich die Produkte Acenaphthylen sowie 1- oder 2-Ethinyl-naphthalin beobachtet.<sup>[126]</sup> Für die Dimerisierung von *o*-Didehydrobenzol tritt hingegen Biphenylen auf.<sup>[125]</sup> Das IR/UV-Spektrum zeigt eindeutig die Anwesenheit einer Ethinylgruppe (Abb. 5.14). Unter den beiden Ethinyl-naphthalinisomeren zeigt 1-Ethinyl eine weniger gute Übereinstimmung als 2-Ethinyl-naphthalin, während Acenaphthylen und Biphenylen als Kandidaten ausgeschlossen werden können (Abb. A.47). 2-Ethinyl-naphthalin, das einen Beitrag im IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 154$  aufweist (Abb. A.48), könnte mit 2-Ethinyl-naphthalin über H-Additionsreaktionen in Verbindung stehen. Bei höheren Massen wird die Zuordnung zunehmend schwieriger. Masse  $m/z = 176$  stammt vermutlich von einem Naphthalin-Derivat mit zwei Ethinyl- oder einer Diacetylen-Gruppe, während  $m/z = 200$  auf die Addition noch einer weiteren Ethinylgruppe hinweist.

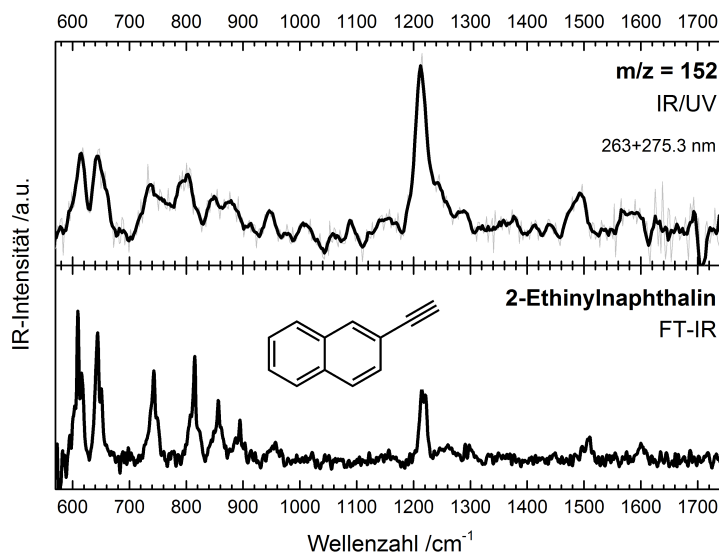
**$m/z = 202$**  könnte auf ein Ethinyl-substituiertes Phenanthrenmolekül zurückgeführt werden (Abb. A.54, A.55). Aufgrund der vielen möglichen Isomere können die Moleküle nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 5.2.3.3 *o*-Kondensierte 6-Ring-Aromaten

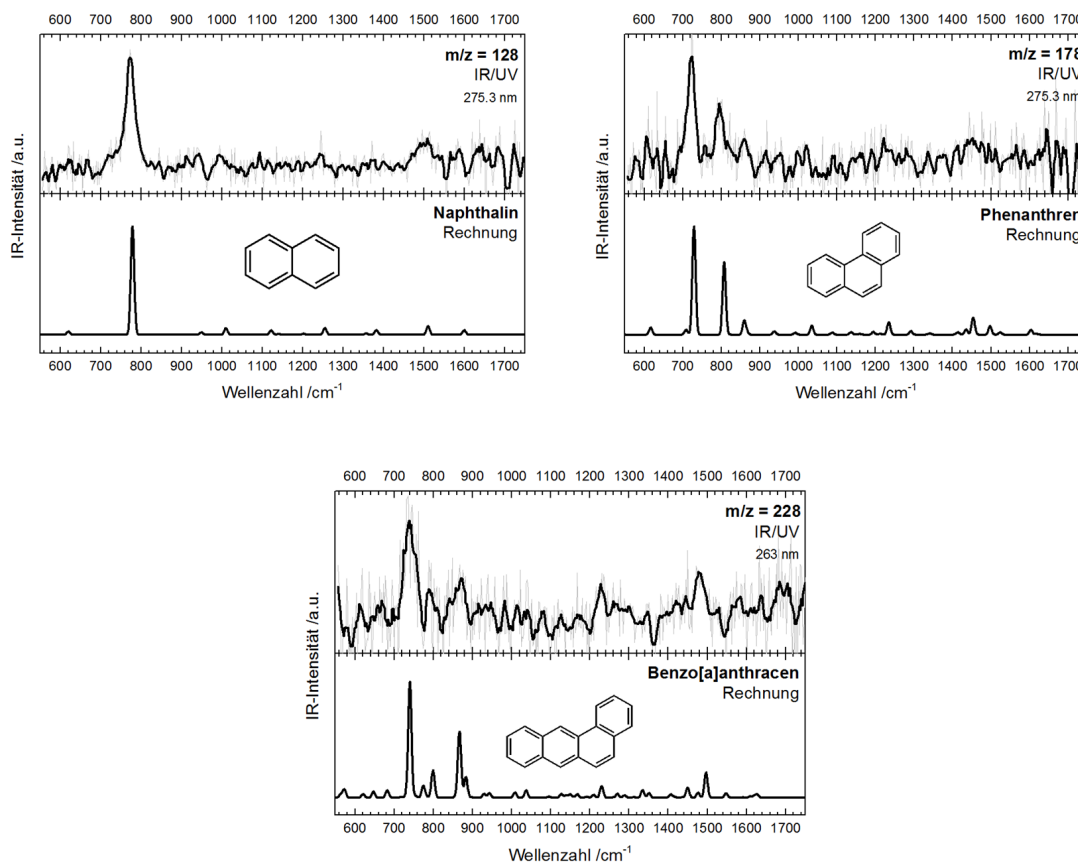
Abbildung 5.15 zeigt die IR/UV-Spektren der *o*-kondensierten 6-Ring-Aromaten Naphthalin, Phenanthren und Benzo[*a*]anthracen, welche in der Propargylbromid-Pyrolyse beobachtet wurden. Sie stellen die Stammverbindungen der Moleküle mit Ethinylverbindungen dar (Abschn. 5.2.3.2).



**Abbildung 5.13:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 126$  (oben) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Gasphasen- FT-IR-Spektrum von 1,4-Diethynylbenzol (Mitte). Das berechnete Schwingungsspektrum (GVPT2) von 1,4-Diethynylbenzol zeigt Beiträge von Fundamental-Kombinations- und Obertonschwingungen (unten).



**Abbildung 5.14:** Das IR/UV-Spektrum von  $m/z = 152$  wird durch 2-Ethynyl-naphthalin hervorgerufen.



**Abbildung 5.15:** IR/UV-Spektren der *o*-kondensierten 6-Ring-Aromaten Naphthalin, Phenanthren, Benzo[a]anthracen.

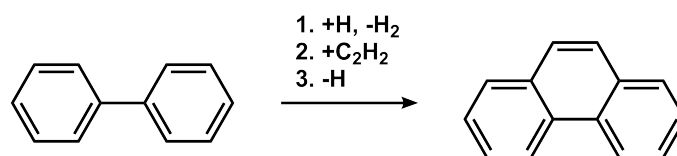
**$m/z = 128$ :** Der erste *o*-kondensierte 6-Ring-Aromat ( $m/z = 128$ ) wurde anhand seiner charakteristischen Bande bei 780 cm<sup>-1</sup> als Naphthalin identifiziert. Für seine Entstehung sind mehrere Routen bekannt, beispielsweise die stufenweise Addition von Acetylen an Phenyl, gefolgt von H-Verlust (HACA).<sup>[81]</sup> Alternativ wurden auch Reaktionskanäle über die Selbstreaktion von Phenylradikalen oder die Reaktion von Benzol mit *o*-Didehydrobenzol nach dem 1,4-CAF-Mechanismus<sup>[109,215]</sup> unter Freisetzung von Acetylen berichtet (Abschn. 4.2.3.1).

**$m/z = 178$ :** Phenanthren wurde als einziges Isomer im Massenkanal  $m/z = 178$  beobachtet (Abb. A.49). Das ist im Einklang mit Flammenstudien (*n*-Butan, Benzol), in denen Phenanthren mit einer um ca. eine Größenordnung höheren Konzentrationen als Anthracen beobachtet wird. Simulationen nach dem HACA-Modell unterschätzen die Bildung von Phenanthren gegenüber Anthracen, was darauf hinweist, dass zusätzliche Mechanismen für seine Entstehung berücksichtigt werden müssen.<sup>[141]</sup> Nachdem Biphenyl als Reaktionsprodukt in der Propargylbromidpyrolyse auftrat, könnte sich Phenanthren auch über die Reaktion von Acetylen mit dem *o*-Biphenylradikal bilden (Abb. 5.16).



Es muss betont werden, dass die IR/UV-ID-Methode, welche auf einem R2PI-Prozess beruht, für die Detektion von Anthracen neben Phenanthren bei den hier angewandten UV-Wellenlängen nicht gut geeignet ist (Abschn. 6.2).

**m/z = 228:** Das IR/UV-Spektrum von m/z = 228 wurde Benzo[a]anthracen zugeordnet (Abb. A.56). Die Masse wurde auch in einer brennstoffreichen vorgemischten Toluolflamme beobachtet.<sup>[188]</sup> Triphenylen als Produkt des PAC-Mechanismus (Abschn. 4.2.3.1) kann hier klar ausgeschlossen werden, ebenso 1-Phenylethinylnaphthalin, welches als Dimerisierungsprodukt von Phenylpropargylradikalen auftritt.<sup>[10]</sup> Dass in jeder Studie ein unterschiedliches Produkt für m/z = 228 identifiziert wird, weist darauf hin, dass die Bildung kinetisch und nicht thermodynamisch kontrolliert ist.



**Abbildung 5.16:** Entstehung von Phenanthren durch Acetylenaddition und anschließendem Ringschluss.

## 5.3 Diskussion

### 5.3.1 Pyrolyseprodukte und Reaktionsmechanismen

Zunächst muss beachtet werden, dass der Reaktant Propargyl keine aromatische Verbindung ist und die Rekombination von zwei Propargylradikalen deshalb initial zu linearen Produkten führt (Abb. 5.2). Offenkettige Kohlenwasserstoffe waren aufgrund ihrer hohen Ionisierungsenergien oder fehlender Chromophore im angewandten UV-Bereich (263/270/275.3 nm) mit IR/UV-ID-Spektroskopie nicht detektierbar und können in der Diskussion nicht berücksichtigt werden, auch wenn sie möglicherweise zu den intensiven Signalen (m/z = 76-78, 115, 152 *etc.*) im SPI-Massenspektrum beitragen.

Desweiteren muss betont werden, dass im Vergleich zur Phenylstudie in einem kleineren UV-Bereich gemessen wurde, sodass die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass bestimmte Isomere nicht nachgewiesen wurden, z.B. könnte das SPI-Signal von m/z = 152 Beiträge des Biphenyls enthalten. Eine Übersicht der identifizierten Reaktionsprodukte und mögliche Mechanismen ihrer Entstehung wurden in Abb. 5.6 gegeben. Die Beobachtung von Benzol bestätigt die Bedeutung der Selbstreaktion von Propargylradikalen bei der Entstehung des ersten aromatischen Rings. Phenyl, welches aus Benzol durch H-Verlust oder H-Abstraktion entstehen kann, wird als Initiator für die beobachteten PAKs dienen, jedoch implizieren die intensiven SPI-Ionensignale der Massen m/z = 76, 115 (76 + 39) und 152 (76 + 76), dass C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (m/z = 76) eine tragende Rolle spielt.

Anhand der Massendaten lässt sich erkennen, dass bei der Propargylbromidpyrolyse verschiedene repetitive Mechanismen für das PAK-Wachstum verantwortlich sind. Während im SPI-Massenspektrum Massensignale durch  $C_3$ -Einheiten voneinander getrennt sind ( $m/z = 76/77/78, 115, 152/154, 190, 228$ ), zeigen die REMPI-Spektren eine Reihe von Peaks, welche durch  $C_2(C_4)$ -Einheiten separiert sind ( $m/z = 102, 126, 128, 150, 152, 176, 178, 200, 202, 226, 228$ ). Diese Produkte wurden als *o*-kondensierte 6-Ring-PAKs wie Naphthalin und Phenanthren und Verbindungen mit Ethinylseitenketten identifiziert. Dies impliziert, dass neben einem  $C_3$ -Additionsmechanismus ein effektiver  $C_2$  Additionsmechanismus abläuft. [216]

Aufgrund der Komplexität der Studie werden in nachfolgender Darstellung mögliche Reaktionswege zu den identifizierten Reaktionsprodukten vorgeschlagen, ohne quantitative Aussagen treffen zu können.

### 5.3.2 $C_3$ -Additionsmechanismus

Abbildung 5.17 zeigt eine Übersicht der Reaktionsprodukte, welche über einen  $C_3$ -Additionspfad erreichbar sind. Die Nummerierung und farbliche Kennzeichnung des Kohlenstoffgerüsts veran-

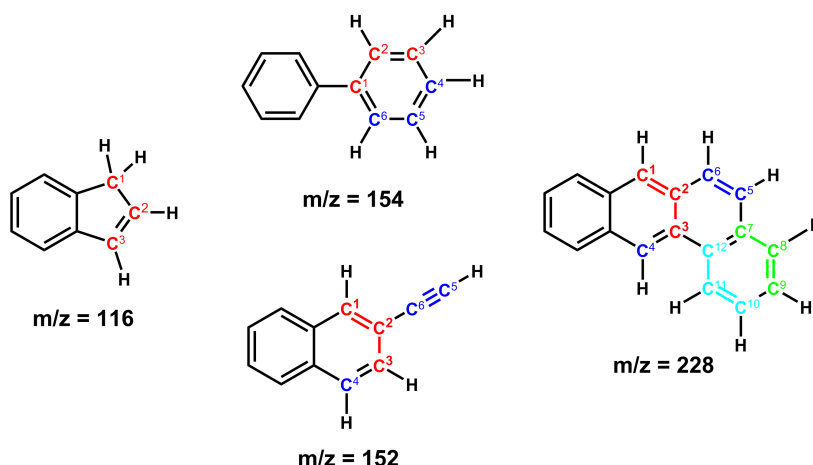


Abbildung 5.17: Reaktionsprodukte des  $C_3$ -Additionsmechanismus.

schaulich die sukzessive Addition von Propargyleinheiten ( $C_3$ ) an den ersten aromatischen Ring (Benzol, Phenyl, *o*-Didehydrobenzol). Die Mechanismen werden im Folgenden näher erläutert.

**$m/z = 115$** : Die erste Spezies mit einer größeren Masse als Benzol, welche durch  $C_3$ -Addition gebildet wird (Abb. 5.5), ist  $m/z = 115$  ( $C_9H_7$ ). Abbildung 5.18 zeigt Strukturen möglicher  $C_9H_7$ -Isomere: 1-Phenylpropargyl (1-PPR), 3-Phenylpropargyl (3-PPR), Indenyl, 2-(Propinyl)phenyl, 2-Propadienylphenyl. Fischer *et al.* konnten IR/UV-Spektren von 1- und 3-Phenylpropargyl ( $m/z = 115$ ), welche selektiv aus einem Bromvorläufer erzeugt wurden, bei den UV-Wellenlängen 255 und 297/279 nm aufneh-

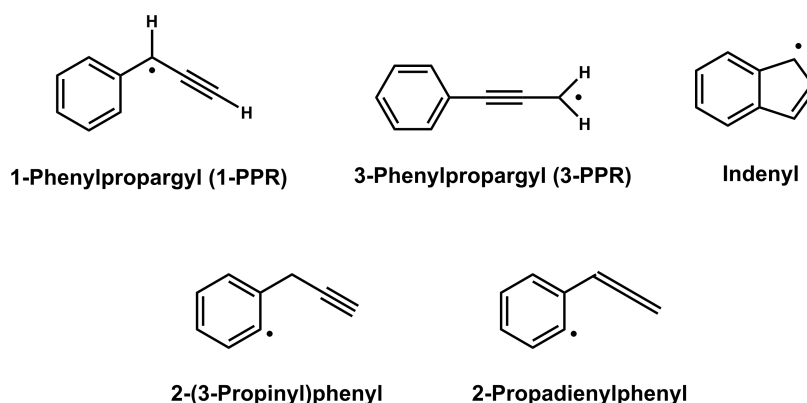


Abbildung 5.18: Strukturen relevanter C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>-Isomere.

men.<sup>[10]</sup> Bei den in der vorliegenden Pyrolyse-Studie angewandten UV-Wellenlängen 263/270/275.3 nm war es nicht möglich  $m/z = 115$  zu identifizieren. Die kurze Lebenszeit von Radikalen erschwert allgemein deren resonante Ionisierung, ist aber prinzipiell möglich.<sup>[10]</sup> Dimerisierungsprodukte von C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> ( $m/z = 115$ ) mit der Masse  $m/z = 230$  (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>), die einen Hinweis auf die Struktur von C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> geben könnten,<sup>[10]</sup> wurden nicht beobachtet. Bei den Radikalen 2-(3-Propinyl)phenyl und 2-Propadienylphenyl befindet sich das ungepaarte Elektron in *o*-Position zur Seitenkette, sodass ihre wichtigste Reaktion Ringschluss zu Indenyl ist (Abb. 5.9).<sup>[202]</sup> Inden (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>) wurde als eines von zwei Reaktionsprodukten mit der Masse  $m/z = 116$  nachgewiesen.

**$m/z = 152/154$ :** Berücksichtigt man die Größe des SPI-Ionensignals der Masse  $m/z = 115$  (Abb. 5.5), ist denkbar, dass die Reaktionsprodukte 2-Ethinylnaphthalin ( $m/z = 152$ ) und Biphenyl ( $m/z = 154$ ) durch Reaktion von C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> ( $m/z = 115$ ) mit einer weiteren Propargyleinheit (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) entstehen. Während sich Biphenyl auch über die Reaktion von zwei C<sub>6</sub>-Einheiten bilden kann (Abschn. 4.2.3.1), ist die selektive Bildung von 2-Ethinylnaphthalin ( $m/z = 152$ ) über den HACA-Mechanismus allein nicht erklärbar (1-/2-Naphthyl+Acetylen→1-/2-Ethinylnaphthalin/Acenaphthylen).<sup>[82,126]</sup> In Abb. 5.19 wird deshalb ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen, nach dem beide Reaktionsprodukte entstehen können, wenn man von 1-PPR ( $m/z = 115$ ) ausgeht. 1-PPR scheint deshalb ein sinnvoller Kandidat zu sein, da die Rekombination von Propargyl und Phenyl zu Phenylallen/3-Phenylpropin führt, aus denen sich durch H-Verlust/Abstraktion an der Seitenkette unmittelbar das 1-Phenylpropargylradikal (1-PPR) bildet und nicht 3-PPR. Auch entsteht 1-PPR durch intramolekulare H-Abstraktion in 2-(3-Propinyl)phenyl und 2-Propadienylphenyl.<sup>[202]</sup> Mehrere Studien weisen darauf hin, dass die Isomerisierungsreaktionen substituierter offenkettiger C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomere analoge Reaktionsprodukte ergeben wie die unsubstituierter offenkettiger C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomere,<sup>[84,201]</sup> sodass die Mechanismen der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomerisierung aus Abschn. 5.1.2 hier auf die Rekombinationsprodukte von 1-PPR und Propargyl übertragen wurden. Dieser Analogie zufolge wäre Biphenyl ( $m/z = 154$ )

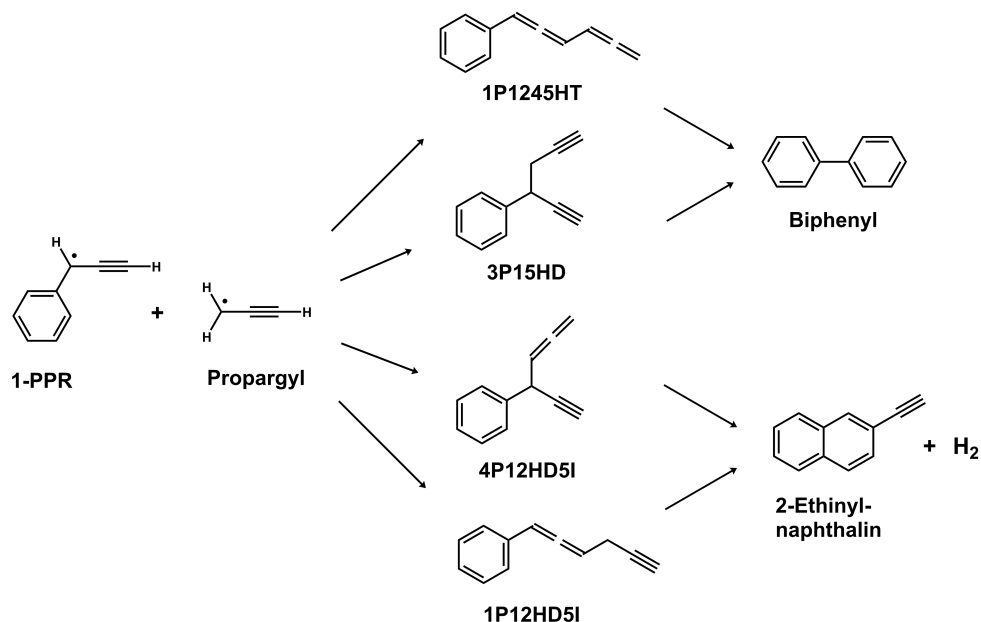


Abbildung 5.19: Mögliche Reaktionen von 1-PPR mit Propargyl zu den beobachteten Reaktionsprodukten Biphenyl und 2-Ethynyl-naphthalin.

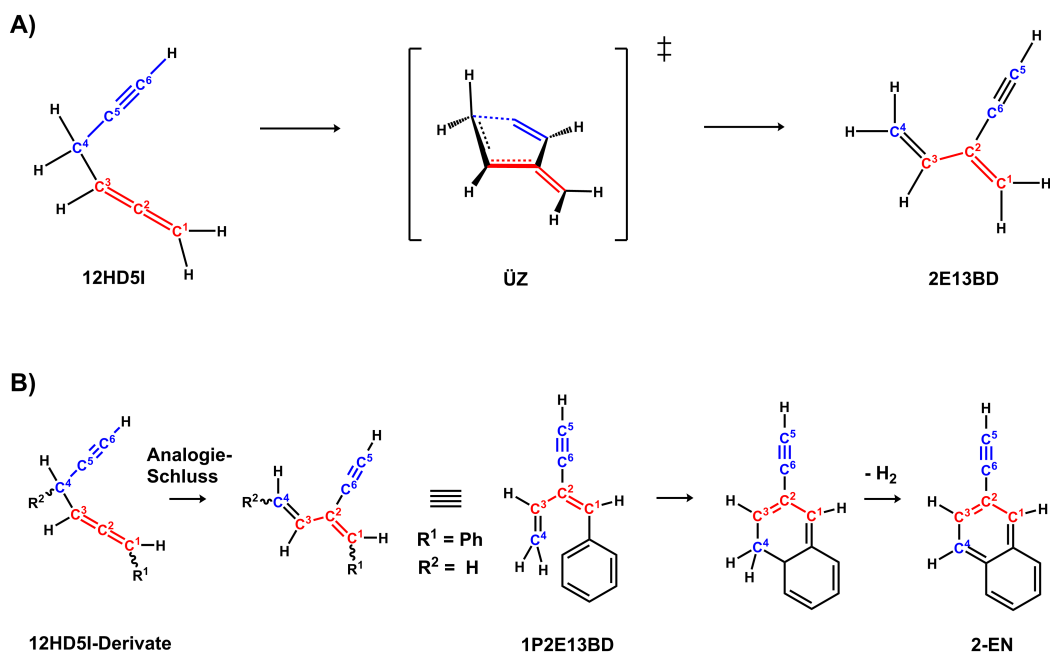


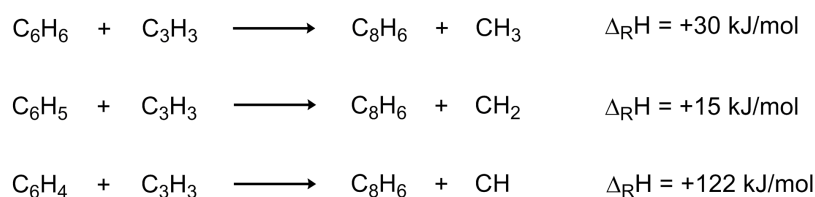
Abbildung 5.20: A) Unimolekulare Reaktion von 1,2-Hexadien-5-in (12HD5I) zu 2E13BD. Die Isomerisierung läuft auf der PES<sup>[181]</sup> über einen 5-gliedrigen Übergangszustand ab. B) Vorgeschlagene Reaktionssequenz von phenylsubstituiertem 12HD5I zu 2-Ethynyl-naphthalin. Intermediär gebildetes 1-Phenyl-2-ethynyl-1,3-butadien (1P2EHD) cyclisiert unter H<sub>2</sub>-Verlust zu Ethynyl-naphthalin (2-EN).

über 3-Phenyl-1,5-Hexadiin (3P15HD) und 1-Phenyl-1,2,4,5-Hexatetraen (1P1245HT) zugänglich und 2-Ethinylnaphthalin über 1-Phenyl-1,2-Hexadien-5-in (1P12HD5I) und 4-Phenyl-1,2-Hexadien-5-in (4P12HD5I) (Abb. 5.19). Mechanistische Details für die Bildung von 2-Ethinylnaphthalin, welche eine verzweigte Kohlenstoffseitenkette erfordert, werden in Abb. 5.20 dargestellt. *Hopf* gelang der experimentelle Beweis, dass 1,2-Hexadien-5-in (12HD5I) thermisch zu 2-Ethynyl-1,3-butadien (2E13BD) isomerisiert.<sup>[217]</sup> Rechnungen von *Miller und Klippenstein* bestätigen die selektive Isomerisierung von 12HD5I, welche über einen 5-gliedrigen Übergangszustand abläuft (Abb. 5.20A).<sup>[181]</sup> Im Analogieschluss würden die Phenyl-substituierten 1,2-Hexadien-5-ine 1P12HD5I und 4P12HD5I zu 1-Phenyl-3-ethynyl-1,3-Butadien (1P3E13BD) und 1-Phenyl-2-ethynyl-1,3-butadien (1P2E13BD) umgewandelt werden, welche beide über einen sukzessiven Ringschluss (elektrocyclische Reaktion) unter H<sub>2</sub>-Verlust 2-Ethinylnaphthalin (2-EN) bilden könnten (Abb. 5.20B).

**m/z = 190/228:** Eine Fortführung der Sequenz von C<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>-Additionen an die Seitenkette von 2-Ethinylnaphthalin ergibt Produkte mit den Massen m/z = 190 (vermutlich ein Naphthalinderivat) und m/z = 228 (Benzo[a]anthracen) (Abb. 5.17).

### 5.3.3 C<sub>2</sub>-Additionsmechanismus (HACA)

In Anbetracht der großen Propargylkonzentration im Reaktor sollte man für die Entstehung der Ethinylverbindungen zunächst einen Reaktionspfad in Betracht ziehen, bei dem nach Addition eines Propargylradikals an einen Aromaten die entstehende C<sub>3</sub>-Seitenkette fragmentiert und CH<sub>x</sub> freisetzt. Für einen solchen Additions-/Fragmentierungspfad kann man exemplarisch die Bildung von Phenylacetylen als kleinstem Vertreter der beobachteten Ethinylverbindungen heranziehen. Die Reaktion von Propargyl mit *o*-Didehydrobenzol/Phenyl/Benzol zu Phenylacetylen und CH<sub>x</sub> verläuft endotherm ( $\Delta_R H = +122/+15/+30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , berechnet aus  $\Delta_f H$ -Werten aus Ref.<sup>[7]</sup>) und ist deshalb (im Vergleich zur Bildung von Inden) aus thermochemischen Gesichtspunkten ungünstig (Abb. 5.21).



**Abbildung 5.21:** Die Reaktion von Propargyl mit C<sub>6</sub>H<sub>x</sub>-Spezies zu Phenylacetylen ist endotherm.  $\Delta_R H$ -Werte wurden mit Hilfe von  $\Delta_f H$ -Werten aus Ref.<sup>[7]</sup> berechnet.

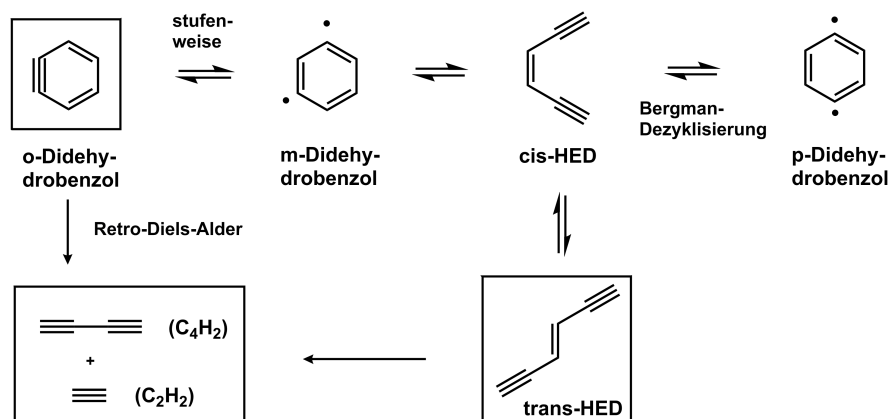
In theoretischen Studien zur Reaktion von Propargylradikalen mit *o*-Didehydrobenzol<sup>[202]</sup>, Phenyl<sup>[141]</sup>, Benzol<sup>[141]</sup> und Benzyl<sup>[203]</sup> wird kein Fragmentierungspfad des initialen Addukts unter

Bildung von Ethinyl-substituierten PAKs berücksichtigt. Vereecken *et al.* untersuchten die C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-PES für die bimolekulare Reaktion von Phenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit den C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-Isomeren Propin<sup>[207]</sup> und Allen im Detail: Während für niedrige Temperaturen die Bildung von Inden + H dominiert, werden für typische Verbrennungstemperaturen von 1000-2000 K Pfade zu phenylsubstituierten Propinen/Allenen und Acetylenen wichtig, welche sich durch Abspaltung von Methyl bilden.<sup>[218]</sup> Geringe Mengen Propin (oder Allen), die durch H-Abstraktionsreaktionen des Propargyls entstehen, wurden im Mikroreaktor beobachtet (m/z = 40, Abb. 5.4) und könnten daher zur Bildung von Molekülen wie Phenylacetylen und 1-Phenylpropin beitragen.<sup>[187,206]</sup> Freies Methyl (CH<sub>3</sub>) oder Methylen (CH<sub>2</sub>) sowie methylierte PAKs, die einen Additions-/Fragmentierungspfad des Propargyls oder Propins/Allens beweisen könnten, wurden jedoch nicht beobachtet, sodass dieser Reaktionspfad für die Bildung der Ethinylverbindungen vermutlich nicht verantwortlich ist.

Es wird vermutet, dass sich die Reaktionsprodukte mit Ethinyl-Gruppen über den HACA-Mechanismus bilden. Dafür müsste Acetylen als Reaktand im Reaktor zur Verfügung stehen. Ein direkter Nachweis von Acetylen durch die SPI-Massenspektren (hv = 10.5 eV) war zwar wegen der hohen Ionisierungsenergie von Acetylen (IP = 11.40 eV<sup>[114]</sup>) im PIMS-Experiment nicht möglich, große Ionensignale der Massen m/z = 50, 52 weisen jedoch auf eine Zersetzung der C<sub>3</sub>-Dimerisierungsprodukte m/z = 78 (52 + 26) und m/z = 76 (50 + 26) unter Freisetzung von Acetylen (m/z = 26) hin (Abb. 5.4). Es wird deshalb vermutet, dass insbesondere die Masse m/z = 76 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, z.B. *o*-/*m*/*p*-Didehydrobenzol, Hexa-3-en-1,5-diin) als Acetylenquelle fungiert, welche neben m/z = 78 mit großem Ionensignal im Massenspektrum erscheint, sobald die thermische Zersetzung von Propargylbromid einsetzt (Abb. 5.4).

Mehrere theoretische<sup>[112,219]</sup> und experimentelle Studien<sup>[113,220]</sup> befassen sich mit der Isomerisierung/Zersetzung von Didehydrobenzolen, welche auch offenkettige C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Isomere involviert (Abb. 5.22). *M*- und *p*-Didehydrobenzol sind thermisch instabiler als *o*-Didehydrobenzol<sup>[121]</sup> und stehen mit *cis*-Hexa-3-en-1,5-diin (*cis*-HED) im Gleichgewicht ( $\Delta_{\text{TSE}} = 52/18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{RE}} = 7.0/-9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[112]</sup> Für *p*-Didehydrobenzol handelt es sich bei dieser Ringöffnungsreaktion um die Rückreaktion der bekannten *Bergman*-Cyclisierung.<sup>[123]</sup> Nach *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-HED zu dem energetisch günstigeren *trans*-HED ( $\Delta_{\text{TSE}} = 49.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{RE}} = -0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zersetzt sich dieses irreversibel zu Acetylen und Diacetylen ( $\Delta_{\text{TSE}} = 80.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{RE}} = 36.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[112]</sup> Für *o*-Didehydrobenzol dominiert bei Temperaturen zwischen 1000-1400 K ein Zersetzungspfad über *trans*-HED, welcher über eine Isomerisierung zu *m*-Didehydrobenzol ( $\Delta_{\text{TSE}} = 69.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{RE}} = 12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) abläuft. Bei Temperaturen über 1400 K wird ein konzertierter Mechanismus wichtig, bei dem Acetylen und Diacetylen in einer *Retro-Diels-Alder*-Reaktion gebildet werden ( $\Delta_{\text{TSE}} = 89.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{RE}} = 55.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[112]</sup> Bei Pyrolysetemperaturen um 1600 K treten zusätzlich Zersetzungspfade zu Hexatriin (m/z = 74) auf, das neben Diacetylen (m/z = 50) ebenfalls in der vorliegenden Studie beobachtet wurde (Abb. 5.5).

Ungeachtet der hohen Energien, welche für die Zersetzung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> erforderlich sind, zeigen



**Abbildung 5.22:** Isomerisierung und Zersetzung von  $C_6H_4$ -Spezies, in Anlehnung an Ref. <sup>[112]</sup>.

jüngste Pyrolyseexperimente, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in der vorliegenden Arbeit, *o*-Didehydrobenzol ( $C_6H_4$ ) bereits zu  $C_4H_2$  und  $C_2H_2$  zerfällt und unter den Reaktionsprodukten auch Ethinylverbindungen auftreten. <sup>[220]</sup> Angesichts der großen Ionensignale der Massen  $m/z = 50, 52$  in der vorliegenden Arbeit, welche die Bildung von Acetylen implizieren, wird deshalb der HACA-Mechanismus als Ursache für die Entstehung der Ethinylverbindungen, Naphthalin, *etc.*, angesehen.

Rechnungen <sup>[82]</sup> und Experimente <sup>[126]</sup> zeigen, dass das PAK-Wachstum durch den HACA-Mechanismus nach dem zweiten aromatischen Ring (Naphthalin) ineffizient für die Bildung von *o*-kondensierten 6-Ring-Aromaten ist. Intermediäre Verbindungen mit Ethenylradikal-Seitenketten (z.B. Naphthalenyl-2-ethenyl) tendieren dazu, unimolekular unter H-Verlust zu Ethinylgruppen oder unter Ringschluss zu Cyclopenta-Verbindungen zu reagieren, bevor sich ein zweites Acetylenmolekül an die Seitenkette addieren und einen neuen 6-Ring bilden kann. In der vorliegenden Studie wurden jedoch größere *o*-kondensierte 6-Ringaromaten wie Phenanthren ( $m/z = 178$ ) nachgewiesen, das vermutlich die Stammverbindung für PAKs mit einer, zwei oder drei Ethinylgruppen ( $m/z = 202, 226, 250$ ) ist. Dies bedeutet, dass entweder o.g. Ergebnisse der anderen Autoren nicht zutreffen, oder dass Phenanthren durch einen alternativen Mechanismus zu HACA entsteht, z.B. Biphenyl + Acetylen (Abb. 5.16).

Da Ethenylradikalgruppen in Nachbarschaft einer *Bay-Region* (z.B. an der 1-Position in Naphthalin wie beim 1-Naphthalenyl-2-ethenylradikal) diese bevorzugt unter Ausbildung eines 5-Rings schließen, <sup>[141]</sup> sollte die Verbrennung von Acetylen v.a. Cyclopenta-kondensierte Reaktionsprodukte wie Acenaphthylen hervorbringen. <sup>[82,214]</sup> Deshalb wird die in der vorliegenden Studie beobachtete Selektivität des 2-Ethinylnaphthalins gegenüber 1-Ethinylnaphthalin auch nach dem HACA-Modell erwartet und ist zudem eine weitere Überschneidung mit dem  $C_3$ -Mechanismus (Abschn. 5.3.2). Dass in der vorliegenden Studie keine Cyclopenta-kondensierten PAKs beobachtet wurden, ist unerwartet und wird in Abschn. 6.2 diskutiert. Es muss betont werden, dass trotz ihrer Dominanz

im REMPI-Massenspektrum Produkte mit Ethinylgruppen nur als Nebenprodukte entstehen (vgl. SPI-Massenspektrum, Abb. 5.5).

### 5.3.4 Ursprung der Masse $m/z = 76$

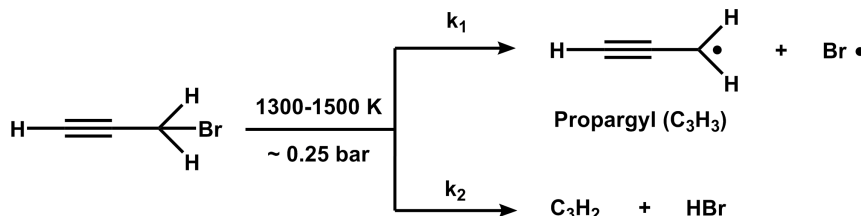
Eine Erklärung für den Ursprung der Masse  $m/z = 76$ , die in der Pyrolysestudie keine Temperaturabhängigkeit aufweist, könnte  $H_2$ -Verlust von  $C_6H_6$  (Benzol, lineare  $C_6H_6$ -Isomere) oder H-Verlust von  $C_6H_5$  (Phenyl) sein. In beiden Reaktionskanälen würde Überschussenergie entfernt werden, welche nach der Propargyl-Dimerisierung vorhanden ist. Rechnungen von *Miller und Klippenstein* zeigen, dass *o*-Didehydrobenzol unabhängig von Druck und Temperatur kein wichtiges bimolekulares Produkt der Propargyl-Selbstreaktion ist.<sup>[181]</sup> Der alternative Reaktionskanal der Propargyl-Selbstreaktion zu Phenyl + H wird im Temperatur- und Druckbereich 1100-2100 K und 0.6-9 bar ebenfalls als nicht relevant erachtet (< 10%),<sup>[186]</sup> gewinnt bei niedrigen Drücken jedoch an Bedeutung.<sup>[181]</sup> Die Bildung von *o*-Didehydrobenzol durch H-Verlust ist der dominante Dissoziationskanal von Phenylradikalen, doch wird dieser erst bei hohen Temperaturen (> 1500 K) relevant.<sup>[109]</sup> Entgegen o.g. Studien weist die Beobachtung der Massen  $m/z = 76$  ( $C_6H_4$ ) und 74 ( $C_6H_2$ : Triacetylen) in der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass im Reaktor Bedingungen für einen effektiven  $H/H_2$ -Verlust gegeben sind.

$C_6H_4$  tritt mit großer Intensität auch in den SPI-Massenspektren von *Jochnowitz et al.*<sup>[156]</sup> auf, der das Propargylradikal analog zu dem Experiment der vorliegenden Arbeit durch Brompropargylpyrolyse in einem Mikroreaktor thermisch erzeugte und mit PIMS bei 10.5 eV detektierte.  $C_6H_4$  sowie  $C_4H_2$  wurden desweiteren von *Osborn et. al.* bei der Untersuchung der Propargyl-Selbstreaktion in einem Strömungsreaktor bei Raumtemperatur mit Hilfe von Multiplex-Photoionisations-Massenspektrometrie detektiert.<sup>[221]</sup> Nach dem damaligen Stand der Forschung ordneten die Autoren  $C_6H_4$  aufgrund der Ionisierungsenergie von 9.00 eV *o*-Didehydrobenzol zu. Nach neueren Studien liegt die Ionisierungsenergie von *o*-Didehydrobenzol jedoch bei 9.51 eV.<sup>[222]</sup> In Analogie zu der vorliegenden Arbeit weist die von *K. Fischer* untersuchte Phenylpropargylbromidpyrolyse ebenfalls Bedingungen für  $H_2$ -Verlust auf, da die Hauptprodukte der Dimerisierung der Propargylbromidradikale ( $m/z = 115$ ) die Masse  $m/z = 228$  und nicht 230 aufweisen.<sup>[10]</sup> In der Restgasanalyse von Shock-Tube-Experimenten wird die Detektion von  $C_6H_2$ ,  $C_4H_2$  und  $C_2H_2$  als Nebenprodukte berichtet, die ihren Ursprung in der Zersetzung von  $C_6H_4$  haben könnten.<sup>[186]</sup> Vermutlich ist die Masse  $C_6H_4$  zu instabil, um in diesen Studien durch Elektronenstoßionisation (wegen Fragmentierung) oder Restgasanalytik (wegen Abreaktion) detektiert zu werden. Da im Gegensatz zu o.g. Studien Stoßrohrexperimente nicht Propargylbromid, sondern Allen/Propin oder Propargyliodid als Vorläufer einsetzten, könnte eventuell der Vorläufer die Ursache für die Masse  $m/z = 76$  sein.

Nach *Kern et al.* weist die thermische Zersetzung von Propargylbromid neben der Reaktion zu Propargyl und Brom einen weiteren Reaktionskanal zu Cyclopropenyliden (*c*- $C_3H_2$ ) und HBr auf,



welcher eine ähnliche Ratenkonstante aufweisen soll (Abb. 5.23).<sup>[205]</sup> Die Selbst-Reaktion von  $c\text{-C}_3\text{H}_2$  soll zu  $\text{C}_6\text{H}_4$  bzw. seinen Zersetzungsprodukten  $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}_2$  führen.  $\text{C}_3\text{H}_2$



**Abbildung 5.23:** Pyrolyse von Propargylbromid nach Stoßrohrexperimenten von *Kern et al.*<sup>[205]</sup> Ratenkonstanten für die Reaktion zu Propargyl und Brom ( $k_1$ ) bzw.  $\text{C}_3\text{H}_2$  und HBr ( $k_2$ ) weisen im Temperaturbereich von 1310-1470 K ähnliche Werte auf.

( $\text{IE}_{\text{Cyclopropenyliden}} = 9.17 \text{ eV}$ <sup>[223]</sup>,  $\text{IE}_{\text{Propargylen}} = 8.99 \text{ eV}$ <sup>[224]</sup>,  $\text{IE}_{\text{Propadienyliden}} = 10.43 \text{ eV}$ <sup>[225]</sup>) wurde jedoch weder in der vorliegenden Arbeit noch in einer anderen Studie, in der Propargyl durch Flash-Pyrolyse aus dem Vorläufer Propargylbromid erzeugt wurde,<sup>[156]</sup> mit signifikantem Signal beobachtet. Unabhängig davon, ob  $\text{C}_3\text{H}_2$  in der Pyrolyse von Propargylbromid oder durch thermischen Zerfall<sup>[226]</sup> des Propargylradikals (erst bei hohen Temperaturen relevant) entsteht, würde seine Abwesenheit im SPI-Massenspektrum (Abb. 5.5) entgegen *Kern et al.*<sup>[205]</sup> eine wesentlich größere Reaktivität von  $\text{C}_3\text{H}_2$  im Vergleich zu  $\text{C}_3\text{H}_3$  voraussetzen.

Die bei der Entstehung von Propargyl ebenfalls in großen Konzentrationen freigesetzten Bromradikale könnten ebenfalls in Reaktionen involviert sein. Beispielsweise handelt es sich bei den gleichintensiven Peaks  $m/z = 156/158$  vermutlich um  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Bromatome könnten durch H-Abstraktionen oder einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus zur schrittweisen Deprotonierung von  $\text{C}_6\text{H}_6$  beitragen ( $m/z = 74, 75, 76, 77, 78$  im SPI-Massenspektrum). Ein Nachweis des dabei entstehenden Reaktionsprodukts HBr im PIMS-Experiment war jedoch aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie von 11.68 eV nicht möglich.<sup>[7]</sup>

Der Entstehungsmechanismus von  $\text{C}_6\text{H}_4$  in der Propargylbromidpyrolyse bleibt somit ungeklärt. Eine etwaige Verknüpfung der Masse  $m/z = 76$  mit dem Propargyl-Vorläufer (Propargylbromid) könnte in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden: Der Iodidvorläufer ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{I}$ ) beispielsweise soll einerseits bei seiner thermischen Zersetzung  $\text{C}_3\text{H}_3$  wesentlich selektiver freisetzen, andererseits ist das Iodatome reaktionsträger als das Bromatom.<sup>[227]</sup>

## 5.4 Zusammenfassung

Propargyl wurde in einem Mikroreaktor durch die Pyrolyse von Propargylbromid erzeugt und die Produkte der Hochtemperaturreaktionen wurden mit PIMS- und IR/UV-ID-Spektroskopie analysiert.

Die Reaktionsprodukte der Propargylbromidpyrolyse weisen eine Verbindung zwischen einem Propargyl/Phenyl-basierten und einem HACA-basierten Mechanismus für die Bildung von PAKs auf:

- Die Beobachtung von Benzol bestätigt die Bedeutung des Propargylradikals bei der Bildung des ersten aromatischen Rings.
- Die Reaktionsprodukte Inden, Biphenyl und 2-Ethinylnaphthalin weisen darüber hinaus auf die Beteiligung von Propargyl bei der Entstehung von PAKs in einem C<sub>3</sub>-Mechanismus hin.
- Reaktionsprodukte mit Ethinylgruppen stehen in Zusammenhang mit einem HACA-basierten Mechanismus. Aromaten mit Ethinylgruppen können anhand eines charakteristischen Musters bei 600-680 cm<sup>-1</sup> und 1220 cm<sup>-1</sup> in den IR-Spektren erkannt werden, welches durch die Biegeschwingung des Acetylens hervorgerufen wird.
- Weitere Reaktionsprodukte wie die *o*-kondensierten PAKs Naphthalin, Phenanthren und Benzo[a]anthracen, die oft in Hochtemperaturumgebungen auftreten, konnten beobachtet werden.
- Die Masse  $m/z = 76$  (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) spielt in der Pyrolysestudie eine zentrale Rolle, erkennbar an den intensiven Signalen der Massen  $m/z = 76$ , 115 (76+39) und 152 im SPI-Massenspektrum. Das Auftreten der Nebenprodukte C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetylen) und C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (Diacetylen) lässt sich auf die thermische Zersetzung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> zurückführen und ist die voraussichtliche Ursache für die beobachteten Typ-HACA-Reaktionsprodukte. Der Entstehungsmechanismus von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in der Propargylbromidpyrolyse bleibt offen.

# Kapitel 6

## 6 Gesamtdiskussion der IR/UV-ID-Experimente

---

### 6.1 Entstehung von PAKs im Mikroreaktor

Zunächst kann festgestellt werden, dass sich der SiC-Mikroreaktor (*Chen-Nozzle*) für die Untersuchung bimolekularer Reaktionen als geeignet erwies. Bei der Selbstreaktion von Phenyl ( $m/z = 77$ ) und Propargyl ( $m/z = 39$ ) entstanden Reaktionsprodukte hoher Masse ( $> 200$  amu) in mehrstufigen Reaktionen. Aufgrund der kurzen Reaktionszeit ( $\approx 10\text{-}50 \mu\text{s}$ )<sup>[56,58]</sup> enthält das aus dem Reaktor austretende Reaktionsgemisch den initialen Reaktanten (im Überschuss), Reaktionsintermediate und Reaktionsprodukte, die insgesamt einen Überblick über die ablaufenden thermischen Prozesse geben können. Auch wenn der Pyrolyse-Mikroreaktor keine Möglichkeit bietet, zeitaufgelöste Messungen durchzuführen, liefert die *in situ* Untersuchung der Reaktionsprodukte im Molekularpuls mit Hilfe laserdiagnostischer Methoden wertvolle Informationen für die Aufschlüsselung von Reaktionsmechanismen.

Die Charakterisierung des Mikroreaktors bleibt eine Herausforderung. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden angewandt, um die Temperatur in der beheizten Zone des Reaktors abzuschätzen: über die Messung der Temperatur an der Außenwand des SiC-Röhrchens mit Hilfe eines Typ-C-Thermoelements und über ein chemisches Thermometer (Reaktionskinetik des Vorläufers). Um die im Reaktor ablaufende Reaktionskinetik simulieren zu können, ist insbesondere Kenntnis der Fluidynamik im Reaktor erforderlich. Bisher gibt es experimentelle<sup>[228]</sup> und theoretische<sup>[59]</sup> Untersuchungen der Fluidynamik nur für kontinuierlich, nicht jedoch gepulst betriebene Mikroreaktoren. Simulationen der Reaktionskinetik können deshalb noch nicht durchgeführt oder diese höchstens über Eckdaten abgeschätzt<sup>[58,213]</sup> werden.

## 6.2 Produktidentifikation durch IR/UV-ID-Spektroskopie

PIMS ist eine universelle und sensitive analytische Multiplexmethode, welche für die *in situ* Untersuchung von Reaktionsgemischen Einsatz findet. Wird ein PIMS-Massenspektrum um eine zweite Dimension mit spektraler Information erweitert, eröffnet dies die Möglichkeit zur Identifizierung der einzelnen Massen. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der IR/UV-ID-Spektroskopie masseselektive Infrarotspektren im Fingerprint-Bereich aufgenommen. Die Stärke der IR/UV-Methode liegt insbesondere in ihrer Struktursensitivität, die eine eindeutige Unterscheidung von Isomeren auch hoher Massen erlaubt. Viele der Reaktionsprodukte, welche in anderen Studien anhand von Masseninformation allein nur unter Vorbehalt zugeordnet wurden, konnten hier eindeutig identifiziert werden.<sup>[103,104,214]</sup> Als fortschrittliche schwingungsspektroskopische Methode wird IR/UV-ID-Spektroskopie insbesondere für die Untersuchung von Strukturen und inter-/intramolekularen Wechselwirkungen von Biomolekülen in der Gasphase angewandt. Deshalb soll im Folgenden IR/UV-ID-Spektroskopie als analytische Methode eingeordnet und mit anderen Multiplexmethoden verglichen werden.

Ein Vergleich mit R2PI-Spektroskopie ist naheliegend, da die Ionisation im IR/UV-ID-Experiment ebenfalls über einen [1+1]-REMPI-Prozess abläuft. Das Messprinzip der R2PI-Spektroskopie beruht auf einem Scan der UV-Energie und der Detektion des wellenlängenabhängigen Ionensignals, was masseselektive elektronische Spektren liefert. *Carpentier et al.* kombinierten Flammenexperimente mit freier (kontinuierlicher) Molekularstrahlexpansion und konnten auf diese Weise R2PI-Spektren von Reaktionsprodukten im UV-Bereich von 220-300 nm aufnehmen.<sup>[229]</sup> Die R2PI-Spektren sind aufgrund unzureichender Kühlung ( $T_{\text{vib}} \approx \text{Raumtemperatur}$ ) und hoher spektraler Dichte (kurzlebige  $S_{X, X \geq 2}$ -Zustände) verbreitert, eine Beobachtung, welche für kurze REMPI-Scans auch in der vorliegenden Arbeit zutrifft. Dennoch war es *Carpentier et al.* aufgrund einer breiten Abdeckung des UV-Bereichs, welche mehrere elektronische Übergänge einschließt, in einigen Fällen möglich, Isomere aufgrund von spektralen Merkmalen zu identifizieren. Es wird oft argumentiert, dass sich R2PI-Spektroskopie als selektive analytische Methode eignet, mit welcher über die Wahl der UV-Wellenlänge gezielt Isomere nachgewiesen und quantifiziert werden können. Dies ist für kalte Molekularstrahlen gültig, in denen R2PI-Spektren schmale, separierte rovibronische Banden aufweisen. In warmen Molekularstrahlen überlappen die Spektren einzelner Isomere in großen Bereichen. Der Nachweis eines Isomers wird insbesondere dann quasi unmöglich, wenn, wie im Fall von Phenanthren/Anthracen, der Photoionisationsquerschnitt eines anderen Isomers im gesamten UV-Bereich dominiert. Über Unterschiede in den Bandenstrukturen der Isomere ist für Messungen bei verschiedenen festen UV-Wellenlängen eine Identifikation und Quantifizierung der Isomere mit Hilfe chemometrischer Verfahren möglich.<sup>[74]</sup> Neben der schwierigen Unterscheidbarkeit von Isomeregemischen ist eine Limitation der *in situ* R2PI-Methode der Mangel an guten Referenzspektren, d.h. Gasphasen-Absorptionsspektren oder REMPI-Spektren bei 150-300 K im o.g. UV-Bereich, welche

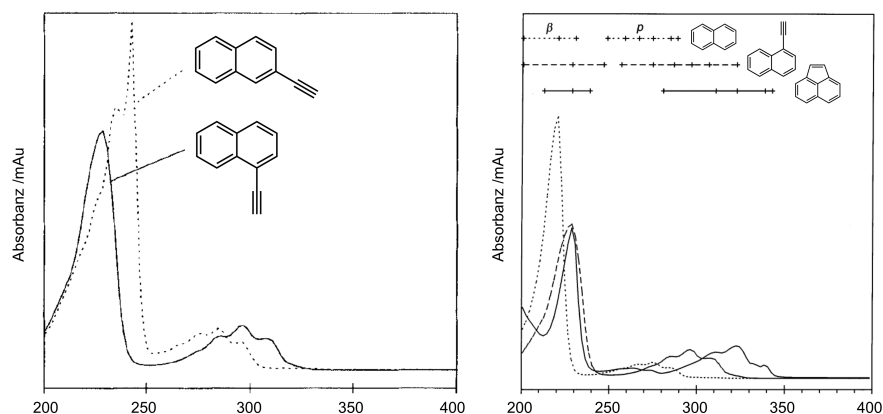
eine quantitative Behandlung des Ionensignals zulassen (REMPI-Querschnitte).<sup>[229]</sup>

Im Unterschied zur R2PI-Spektroskopie wird bei der IR/UV-ID-Methode bei einer festen UV-Wellenlänge resonant ionisiert und der IR-Laser gescannt. IR-Referenzspektren können mit Hilfe der DFT-Theorie sehr effizient berechnet werden und müssen nicht explizit experimentell bestimmt werden wie elektronische Spektren. Außerdem weisen sie einen eindeutigen Fingerprint auf. Durch die Wahl einer festen UV-Wellenlänge ist bei IR/UV-ID-Methode eine Selektivität bezüglich der R2PI-Ionisation gegeben. Die Frage nach der Selektivität einer Detektionsmethode, welche angibt, ob eine Komponente in Gegenwart einer anderen, störenden Komponente nachgewiesen und quantifiziert werden kann, ist ein wichtiger Aspekt von Methodenvalidierungen. Das IR/UV-Signal einer Verbindung A in einem Gemisch von Isomeren lässt sich näherungsweise mit folgender Formel berechnen:

$$I_{IR/UV,A} = \log\left(\frac{I_{UV,A} + \sum_i I_{UV,i}}{I_{IR+UV,A} + \sum_i I_{IR+UV,i}}\right) \quad (6.1)$$

Man erkennt, dass das IR/UV-Signal von A durch das Ionensignal anderer Isomere  $I_i$  beeinflusst wird. Dies lässt sich gut am Beispiel von Phenanthren/Anthracen illustrieren. Bei einer Wellenlänge von  $\approx 263$  nm beträgt das Verhältnis der REMPI-Querschnitte von Phenanthren/Anthracen ca. 10:1.<sup>[74]</sup> Unter Annahme einer 1:1-Mischung von Phenanthren und Anthracen würde ein hypothetischer 100 %-ger Dip des Anthracens, d.h.  $I_{A, IR+UV} = 0$ , ein Zehntel eines 100%-igen Dips von Phenanthren hervorrufen und wäre somit nur bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis wahrnehmbar. Das IR/UV-Signal einer Verbindung ist zudem keine Funktion der Teilchenzahl (7.2) und die Größe eines Dips wird nicht nur durch den IR-Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{IR}$  einer Verbindung bestimmt, sondern durch einen komplexen Mechanismus  $\log(I_0/I) = f(\sigma_{IR}, \Phi_{IR-Laser}, \tau_{IVR}, \lambda_{IR}, \lambda_{UV}, T, \text{etc.})$  (Abschn. 1.3). Das IR/UV-Spektrum kann deshalb in erster Linie für einen positiven Nachweis von Verbindungen herangezogen werden, nicht jedoch für quantitative Betrachtungen wie den Ausschluss nicht beobachteter Verbindungen bezüglich einer bestimmten Nachweisgrenze.

In den beiden Pyrolysestudien wurde deshalb bei mehreren (beliebigen) festen UV-Wellenlängen im UV-Bereich von 255-285 nm gemessen, um Effekte des R2PI-Querschnitts zu kompensieren und einen Großteil der entstandenen PAKs zu erfassen. In den meisten Fällen wiesen die IR/UV-Spektren einer bestimmten Masse zwar eine Abhängigkeit von der UV-Wellenlänge auf (Abschn. 6.3), jedoch wurden die IR/UV-Spektren dieser Masse nur von einer einzigen Verbindung hervorgerufen. Fälle, in denen mehrere Isomere in einem IR/UV-Spektrum gleichzeitig identifiziert werden konnten (Terphenyle, Inden/1-Phenylpropin, Biphenyl/Naphthylethen), oder verschiedene Produkte bei unterschiedlichen UV-Wellenlängen beobachtet wurden (Biphenylen, Ethylnaphthalin) sind eher die Ausnahme. Deshalb wird angenommen, dass es sich bei den detektierten Isomeren in den meisten Fällen um die Hauptreaktionsprodukte handelt. Dennoch muss betont werden, dass speziell für mechanistische Studien sowohl Bestätigung als auch Ausschluss der wichtigsten Isomere zwingend ist. In diesem Zusammenhang ist auffallend, dass in keiner der beiden Pyrolysestudien Cyclopenta-kondensierte Aromaten



**Abbildung 6.1:** Absorptionsspektren von Naphthalin, 1-Ethinylnaphthalin, 2-Ethinylnaphthalin und Acenaphthylen, entnommen aus Ref. <sup>[230,231]</sup> und angepasst, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier und Taylor & Francis.

wie Acenaphthylen beobachtet wurden, sondern Ethinylverbindungen, obwohl Acenaphthylen als Produkt der Phenylselbstreaktion<sup>[106]</sup> sowie unter experimentellen Bedingungen beobachtet wurde, in denen Ethinylverbindungen entstehen.<sup>[126]</sup> Nach dem HACA-Modell weist Ringschluss der Ethinylseitenkette und anschließende H-Eliminierung bei der Reaktion von 1-Naphthalenyl-2-ethinyl zu Acenaphthylen eine wesentlich geringere Barriere ( $16.6/26.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) auf als H-Verlust ( $36.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) unter Ausbildung einer Ethinylgruppe, sodass sich in Verbrennungsprozessen bevorzugt Acenaphthylen statt 1-Ethinylnaphthalin bilden sollte. Elektronische Spektroskopie dieser Verbindungen gibt eine mögliche Erklärung für das Fehlen der Cyclopenta-kondensierte Verbindungen im Mikroreaktorexperiment.<sup>[230,231]</sup> Diese weisen im Vergleich zu ihren nicht kondensierten Ethinyl-Analoga eine bathochrome Verschiebung der p-Bande auf. Für Acenaphthylen verschiebt sich das Maximum von 285/295 nm (2-/1-Ethinylnaphthalin) nach 325 nm (Abb. 6.1) in einen UV-Bereich, für den keine IR/UV-Experimente durchgeführt wurden. Zusätzlich zeigen vorläufige Pikosekunden-zeitaufgelöste Experimente im Molekularstrahl für Acenaphthylen im UV-Bereich von 270 bis 300 nm eine schnelle Deaktivierung des  $S_2$ - in den  $S_1$ -Zustand, welcher mit einer im Vergleich zu anderen PAKs kurzen Lebensdauer von  $\approx 50\text{-}100 \text{ ps}$  zerfällt.<sup>[232]</sup> Beide Effekte wirken sich stark auf den R2PI-Querschnitt des Acenaphthylens aus. Dieser ist im hier relevanten UV-Bereich von 255-285 nm um einen Faktor von 15 kleiner als der R2PI-Querschnitt von Naphthalin.<sup>[74]</sup> Für 1- und 2-Ethinylnaphthalin wurden in der einschlägigen Literatur keine Angaben zu R2PI-Querschnitten sowie Lebensdauern angeregter Zustände gefunden.

Um methodische Fehler einzugrenzen, sollte deshalb bei zukünftigen Messungen ein breiterer UV-Bereich abgedeckt werden (220-300 nm). Zusätzlich sollten R2PI-Spektren des Reaktionsgemischs sowie von wichtigen Referenzverbindungen im Vorfeld aufgenommen werden, um so einerseits zusätzliche Informationen zu den Reaktionsprodukten zu erhalten und diese bei bestimmten UV-

Wellenlängen gezielt zu proben, andererseits deren Einfluss auf das IR/UV-Signal besser verstehen zu können. Mit OPO-Systemen könnte dies zeitsparend erreicht werden.<sup>[233]</sup> Ein anderer Ansatz wäre die Anwendung von IR/VUV-Ion-Dip-Spektroskopie, welche kürzlich in Prof. Rijs' Labor an der FELIX Facility implementiert wurde und Nachteile des R2PI-Prozesses beseitigen könnte.<sup>[234]</sup> Mit dieser Methode wären IR/UV-Spektren kleiner Spezies messbar, welche durch R2PI nicht ionisiert werden können.

Für quantitative Aspekte wurden in der vorliegenden Studie SPI-Massenspektren (10.5 eV) herangezogen. SPI-Massenspektrometrie ermöglichte die Detektion von Radikalen und offen-kettigen Molekülen, welche mit IR/UV-ID-Spektroskopie nicht nachgewiesen wurden (z.B.  $m/z = 76$  in der Propargylbromidpyrolyse). Ein in neueren Studien verbreiteter Ansatz für die Identifikation von Reaktionsprodukten ist die Aufnahme von Photoeffizienzkurven (PIE), welche das Ionensignal einer Masse in Abhängigkeit der VUV-Photonenenergie angeben. Isomerengemische werden über eine Linearkombination der PIE-Kurven einzelner Isomere gefittet und somit deren Beitrag bestimmt. Diese Methode ist aufgrund ähnlicher Ionisierungsenergien der Isomere sowie der allgemein strukturarmen PIE-Kurven in manchen Fällen bedingt aussagekräftig.<sup>[126]</sup> Die analoge Herangehensweise der R2PI-Methode ermöglicht eine bessere Unterscheidbarkeit der Isomere, ist aufgrund fehlender R2PI-Querschnitte nur in wenigen Fällen zu Quantifizierungen in der Lage.

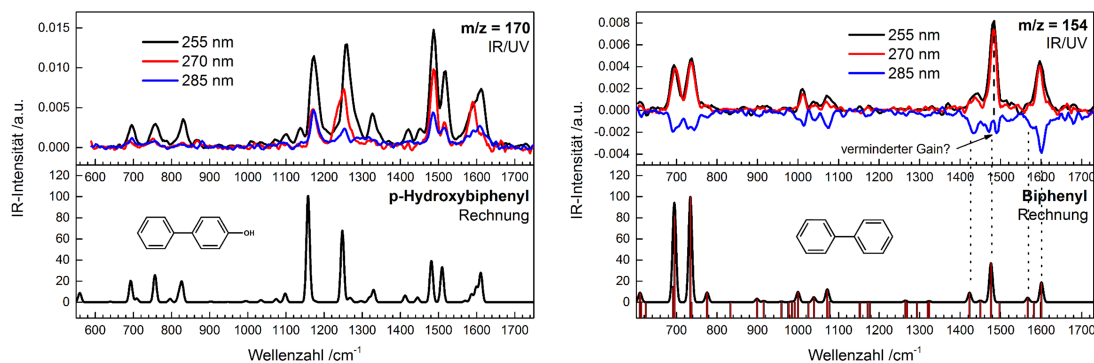
IR/UV-ID-Spektroskopie ist für die Berücksichtigung quantitativer und qualitativer Aspekte auf Informationen ( $\sigma_{\text{SPI}}$ ,  $\sigma_{\text{R2PI}}$ ) beider Methoden angewiesen. Eine Kombination von IR/UV-ID-Spektroskopie mit der komplementären PIE -Methode, mit der insbesondere kleine Massen und Radikale identifizierbar sind, sowie mit R2PI-Spektroskopie, über welche die Probe-Wellenlängen der wichtigsten Isomere für das IR/UV-Experiment ausgewählt werden können, ist für zukünftige Messungen sinnvoll.

### 6.3 Trends und Effekte in den IR/UV-Spektren

Im Gegensatz zur IR-Absorptionsspektroskopie sind die Spektren der IR/UV-Doppelresonanz-Methode nicht nur die Folge resonanter Absorption von IR-Photonen. Es handelt sich um einen komplexen Mechanismus, welcher auf der Signaländerung resonanter Mehrphotonenionisation (hier: R2PI) nach IR-Einstrahlung beruht und deshalb generell von Größen wie dem elektronischen Übergangsmatrixelement und den *Franck-Condon-Faktoren* des elektronischen Übergangs sowie der Ionisation abhängt (7.2). Hinzu kommt, dass aufgrund der speziellen Eigenschaften der FELIX-Strahlung Prozesse wie intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR), Mehrphotonenabsorption und IRMPD (*infrared multiphoton dissociation*) in hohem Maße ablaufen, welche einen Einfluss auf die Population der Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand haben.<sup>[234,235]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wiesen viele IR/UV-Spektren bei hohen Wellenzahlen ( $< 1100 \text{ cm}^{-1}$ )

verhältnismäßig größere IR/UV-Intensitäten ( $\log(I_0/I)$ -Werte) auf als die auf DFT-Niveau<sup>1</sup> berechneten IR-Spektren (Anhang A.3.4.3 sowie Abb. 6.2). Um Effekte des IR-Lasers zu berücksichtigen,



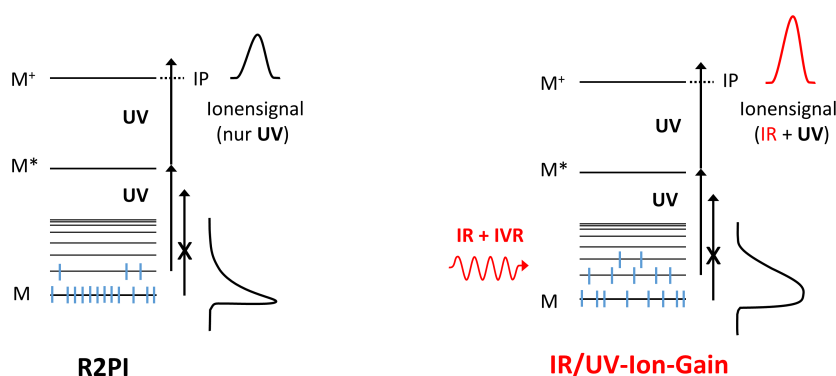
**Abbildung 6.2:** IR/UV-Spektren des *p*-Hydroxybiphenyls (links) und des Biphenyls (rechts) bei verschiedenen UV-Wellenlängen. Bei hohen IR-Wellenzahlen ist die Intensität der IR/UV-Banden größer als die analoge IR-Intensität der DFT-Spektren. Bei einer UV-Wellenlänge von 285 nm wird für Biphenyl das R2PI-Signal durch die IR-Einstrahlung verstärkt (Gain).

wurden alle gezeigten IR/UV-Spektren bezüglich der Laserintensität  $I(\lambda_{\text{IR}})$  korrigiert. Eine Korrektur nach der Photonenfluenz ( $\Phi = N_{\text{Photonen}}/\text{Fläche}$ ), welche für die IR/UV-Spektroskopie als Action-Spektroskopie geeigneter wäre (Abschn. 7.2), wurde nicht durchgeführt, da o.g. Diskrepanz von Experiment und Rechnung dann noch stärker aufgetreten wäre ( $P_{\text{Laser}}(\nu) \cdot t_{\text{Laser}} \approx N_{\text{Photonen}} \cdot h\nu$ ). Die Ursache für die größeren Dips bei hohen Wellenzahlen könnte mit einer effektiveren IVR bei hohen IR-Photonenenergien zusammenhängen, da die Zustandsdichte bei höheren Energien stark zunimmt.<sup>[235]</sup>

Es wurde außerdem eine Abhängigkeit der IR/UV-Spektren von der UV-Wellenlänge beobachtet. Allgemein wiesen die IR/UV-Spektren einer Verbindung bei unterschiedlichen UV-Wellenlängen gleiche Bandenpositionen, jedoch unterschiedliche Bandenintensitäten ( $\log(I_0/I)$ -Werte) auf. In einigen Fällen wurden Gain-Spektren mit negativen  $\log(I_0/I)$ -Werten beobachtet. Im Gegensatz zu Dip-Spektren bewirkt die Einstrahlung des IR-Lasers hier eine Zunahme des R2PI-Signals. Es würde über den Umfang der Arbeit hinausgehen, die Ursache für jedes gemessene Gain-Spektrum zu ermitteln, jedoch kann für die Gain-Spektren von Biphenyl (Abb.6.2 rechts) und Naphthalin (Abb. 4.18) ein möglicher Mechanismus hergeleitet werden (Abb. 6.3). Die Verbindungen zeigen Dip-Spektren bei den UV-Wellenlängen 255 nm und 270 nm, bei 285 nm hingegen ein Gain-Spektrum. In beiden Fällen liegt die Energie des UV-Photons  $h\nu_{285\text{nm}} = 4.35$  eV knapp unter der erforderlichen Energie des elektronischen 0-0-Übergangs, d.h. Moleküle aus dem Schwingungsgrundzustand  $\nu_0$  können effektiv nicht ionisiert werden (Biphenyl:  $S_1 \leftarrow S_0$ :  $35258.0^{[237]}/32620.3^{[238]}$   $\text{cm}^{-1}$ , 283.6/280.7 nm, 4.37/4.42 eV; Naphthalin:  $S_2 \leftarrow S_0$ :  $\approx 279$  nm, 4.44 eV). Jedoch reicht bereits die Absorption eines einzel-

<sup>1</sup>Allgemein weisen auf B3LYP/6-311g(d,p)-Niveau berechnete IR-Intensitäten für kleine bis mittelgroße Moleküle eine gute Übereinstimmung mit experimentellen IR-Intensitäten auf.<sup>[236]</sup>





**Abbildung 6.3:** Möglicher Mechanismus der IR/UV-Ion-Gain-Spektren von Naphthalin und Biphenyl.

nen MIR-Photons aus, um einen spektroskopischen Übergang energetisch möglich zu machen (z.B.  $h\nu_{\delta(\text{CH})_{\text{oop}}} = 700 \text{ cm}^{-1}$ , 0.09 eV). Das durch IR-Absorption heiße Molekül weist eine größere Population angeregter Schwingungszustände auf, welche durch das UV-Photon resonant in den elektronisch angeregten Zustand überführt und anschließend ionisiert werden können. Durch IR-Anregung wird demnach das R2PI-Spektrum in den roten Spektralbereich hinein stark verbreitert und führt deshalb dort zu einer Zunahme des Ionensignals. In manchen Fällen weist das Gain-Spektrum mehr Details auf als das Dip-Spektrum, was auch in anderen Arbeiten beobachtet wurde (Abb. A.31).<sup>[235]</sup>

Ein weiteres Phänomen sind identische IR/UV-Spektren in verschiedenen Massenkanälen (Abschn. A.3.4.4). Dies kann u.a. auf dissoziative Photoionisation zurückgeführt werden. Die Abnahme der Ionenzahl des Mutterions bei IR-Einstrahlung wirkt sich auf das Tochterfragment aus.

## 6.4 Zusammenfassung der Pyrolysestudien

In den beiden Pyrolysestudien wurde die Rolle des Propargyl- sowie des Phenylradikals bei der Entstehung von PAKs untersucht, da beide Radikale Kandidaten für alternative Mechanismen des PAK-Wachstums darstellen. Theoretische<sup>[82]</sup> und experimentelle<sup>[214], [126]</sup> Studien wiesen kürzlich nach, dass *o*-kondensierte 6-Ring-PAKs (größer als Naphthalin) nicht über den HACA-Mechanismus gebildet werden, sondern dass unter typischen Verbrennungsbedingungen ( $T > 1000 \text{ K}$ ) die Entstehung von cyclopenta-kondensierten Verbindungen sowie Verbindungen mit Ethinylgruppen dominiert.

Mit der Untersuchung der Phenyl-Selbstreaktion wurde die Bedeutung eines Phenyl-Additionsmechanismus (PAC-Mechanismus) bestätigt und dessen Reaktionsprodukte konnten identifiziert werden. Diese sind Phenyl-PAKs und ihre Kondensationsprodukte (Biphenyl, *p*-Terphenyl, Triphenylen). Zusätzlich wurden Reaktionsprodukte nachgewiesen, welche Isomerisierungspfade der

Dimerisierungsprodukte der Reaktionen Phenyl + Phenyl ( $C_{12}H_{10}$ ,  $m/z = 154$ ) und Phenyl + *o*-Didehydrobenzol ( $C_{12}H_9$ ,  $m/z = 153$ ) zu *o*-kondensierten PAKs plausibel machen (Naphthalin, 1-Ethinylnaphthalin und Biphenylen).

Produkte der Propargyl-Selbstreaktion lassen eine Verbindung zwischen einem  $C_3/C_6$  basierten (Produkte: Benzol, Inden, Biphenyl, 2-Ethinylnaphthalin) und einem  $C_2$ -basierten Mechanismus (HACA) (Produkte: Verbindungen mit Ethinylgruppen) vermuten, über welchen PAKs ebenfalls effektiv entstehen. Über ein gemeinsames Bandenmuster im IR-Spektrum bei  $600-680\text{ cm}^{-1}$  und  $1220\text{ cm}^{-1}$  war es möglich, PAKs mit Ethinylgruppen nachzuweisen, welche bei PAKs (z.B. Phenanthren) sehr viele Isomere aufweisen können. Cyclopenta-kondensierte Verbindungen wie Acenaphthylen, das in einem HACA-basierten Mechanismus eines der Hauptprodukte darstellen sollte, wurden nicht beobachtet. Die Ursache hierfür könnte in der hier angewandten analytischen Methode (IR/UV-ID-Spektroskopie) liegen (Abschn. 1.2). Es bleibt beispielsweise offen, ob sich 2-Ethinylnaphthalin ( $m/z = 152$ ) als eines der Hauptprodukte der Propargylreaktion selektiv über einen stufenweisen  $C_3$ -Mechanismus ( $m/z = 115 + 39$ ) bildet oder doch ein Produkt des HACA-Mechanismus darstellt. Die Masse  $m/z = 152$  (Biphenylen, 1-Ethinylnaphthalin, 2-Ethinylnaphthalin) trat in beiden Pyrolysestudien mit großer relativer Häufigkeit auf und scheint deshalb ein Kreuzungspunkt verschiedener PAK-Wachstumsmechanismen zu sein (PAC,  $C_3$ -Pfad, HACA). Dies unterstreicht, dass Isomerisierungen von Phenyl-PAK-Strukturen<sup>[103]</sup> sowie Aromaten mit ungesättigten  $C_6$ -Seitenketten<sup>[10]</sup> zu Naphthalinderivaten möglich sind, welche möglicherweise als repetitive Mechanismen zur Bildung höherer *o*-kondensierter 6-Ring-PAKs beitragen.

Schließlich muss betont werden, dass trotz selektiver Erzeugung der Radikale aus einem geeigneten Vorläufer eine Interferenz mit nachfolgend gebildeten Reaktanden die Analyse und eindeutige mechanistische Deutung der in mehreren Stufen gebildeten Massen verkomplizierte (*o*-Didehydrobenzol bei der Phenyl-Selbstreaktion,  $C_6H_4/C_2H_2$  bei der Propargyl-Selbstreaktion). Für mechanistische Untersuchungen wird daher empfohlen, einstufige bimolekulare Reaktionen von (größeren) Radikalen im Mikroreaktor zu untersuchen, in der sowohl Edukte als auch Produkte über IR/UV-Spektroskopie identifiziert werden können.<sup>[10]</sup> Mischungsexperimente könnten das Spektrum an selektiven Radikalreaktionen erweitern, z.B. wäre die selektive Reaktion von 1-PPR mit Propargyl von Interesse. Durch Markierungsexperimente mit  $^2H$  ließen sich zusätzlich mechanistische Details der Elementarreaktionen ermitteln, da Schwingungsspektren aufgrund der großen Massenänderung beim Austausch  $^1H \rightarrow ^2H$  empfindlich auf den H-Isotopeneffekt reagieren.

# 7 Methoden

Kapitel 7

---

## 7.1 Photoionisationsmassenspektrometrie

### 7.1.1 Einphotonenionisation

Ein Molekül kann mit einem einzelnen Photon ionisiert werden, wenn sein Ionisationspotential (IP) geringer als die Energie des Photons ( $E = h\nu$ ) ist (Abb. 7.1 links).<sup>[71]</sup> In Laboratorien ohne Zugang zu Synchrotronstrahlung wird für die Einphotonenionisation (*SPI: single photon ionization*) oft VUV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 118.2 nm (10.5 eV) eingesetzt,<sup>[103]</sup> welche durch Frequenzverdreifung in Xenon-Gas generierbar ist (Abschn. 8.2). Eine Photonenenergie von 10.5 eV ist ausreichend, um die meisten Kohlenwasserstoffspezies zu ionisieren. Die Anzahl der durch Photoionisation erzeugten Kationen  $N_{\text{Ion}}$  ist abhängig vom SPI-Querschnitt  $\sigma_{\text{SPI}}(\lambda)$  einer Verbindung, von der Intensität der VUV-Strahlung  $I$  und von der Anzahl an neutralen gasförmigen Teilchen  $N_0$  (Gl. 7.1).<sup>[65]</sup>

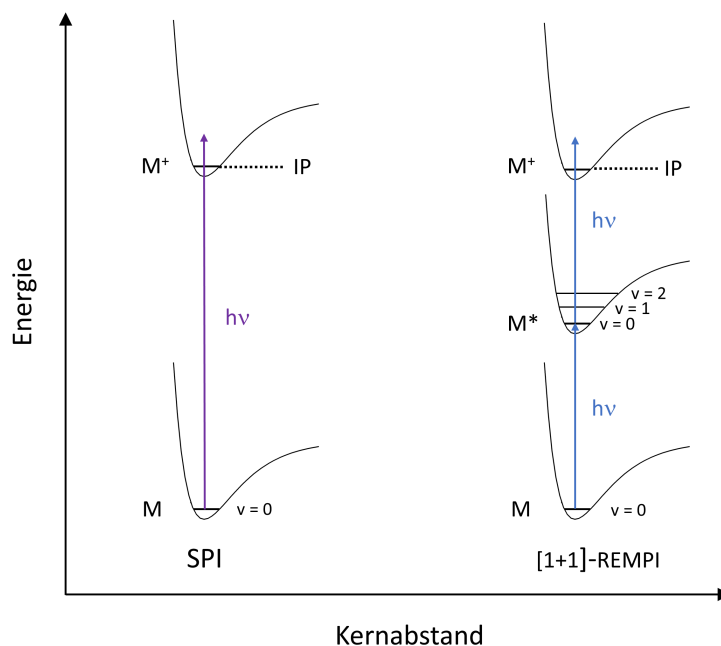
$$N_{\text{Ion}} = \sigma_{\text{SPI}}(\lambda) I N_0 \quad (7.1)$$

Da die Photoionisationsquerschnitte vieler Kohlenwasserstoffspezies bei 10.5 eV innerhalb einer Größenordnung liegen ( $\sigma_{\text{SPI}}(10.5 \text{ eV}) \approx 10 \text{ Mb}$  (Megabarn), mit  $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$ , siehe Tab. A.2)<sup>1</sup>, geben Signalintensitäten in den SPI-Massenspektren ein ungefähres Bild der Konzentrationen von Reaktionsprodukten und Intermediaten wieder.<sup>[65,66]</sup> Tab. A.2 fasst Photoionisationsquerschnitte von Verbindungen zusammen, welche in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurden.

Bei der Photoionisation entsteht zunächst ein intaktes Molekülkation und ein Elektron. Die Überschussenergie ( $E_{\text{excess}} = h\nu - \text{IP}$ ) des Ionisationsprozesses befindet sich entweder in der kinetischen Energie des Elektrons oder der inneren Energie des Kations. Die Kinetik des Zerfalls des Kations ist eine Funktion seiner inneren Energie, sodass der Effekt der Photonenenergie auf die beobachtbaren

<sup>1</sup>Es gilt auch die Faustregel:  $\sigma_{\text{SPI}}(\text{IE} + 1 \text{ eV}) \approx 10 \text{ Mb}$ <sup>[239]</sup>

Massensignale (Mutter, Tochter) genau bestimmt werden kann (Break-Down-Kurven).<sup>[240,241]</sup> Da die Überschussenergie bei Photoionisation ( $h\nu = 10.5 \text{ eV}$ ) wesentlich niedriger ist als bei Elektronenstoßionisation ( $E = 70 \text{ eV}$ ), tritt eine Fragmentierung der Moleküle in viel geringerem Maße oder überhaupt nicht auf, wodurch auch instabile Ionen detektiert werden können.<sup>[65]</sup>



**Abbildung 7.1:** Photoionisation: Einphotonenionisation (SPI) und resonante Zweiphotonenionisation (R2PI).

### 7.1.2 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

PAKs besitzen Chromophore, die breite Absorptionsbanden im UV-Bereich von 220-300 nm (5.6-4.1 eV) aufweisen.<sup>[74,229]</sup> Über diese können sie mit Hilfe Resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation (REMPI) empfindlich nachgewiesen werden. In einem REMPI-Prozess wird zunächst ein intermediärer elektronischer Zustand eines Moleküls angeregt, aus dem es anschließend ionisiert wird (Abb. 7.1 rechts). Da die Ionisierungsenergie von PAKs i.d.R. unterhalb von 8.5 eV liegt,<sup>[188]</sup> ist die Anwendung eines simplen [1+1]-Schemas (R2PI: resonante Zweiphotonenionisation) möglich, bei der das anregende und das ionisierende Photon dieselbe Energie besitzen.

Wenn Kohärenzeffekte vernachlässigt werden, können einfache Ratengleichungen zur Beschreibung der Mehrphotonenabsorption angewandt werden. Für den Fall, dass die Laserleistung gering ist (keine Sättigungseffekte) und Fluoreszenz  $k_f$  sowie nicht-radiative Prozesse  $k_{nr}$  (Innere Konversion (IC), Intersystem Crossing (ISC)) wesentlich langsamer als die Pulsdauer des Lasers  $t_{\text{Laser}}$  sind ( $k_f, k_{nr} \ll t_{\text{Laser}}^{-1}$ ), lässt sich das R2PI-Signal näherungsweise über Gl. 7.2 ausdrücken<sup>[242-244]</sup>:

$$N_{Ion} \approx \frac{1}{2} \sigma_{Abs}(\lambda) \sigma_{Ion}(\lambda) I^2 N_0 \quad (7.2)$$

$N_0$  bezeichnet hierbei die Anzahl neutraler Moleküle,  $I$  die Laserintensität,  $\sigma_{Abs}$  und  $\sigma_{Ion}$  die Querschnitte für die Absorption eines Photons im Grund- bzw. elektronisch angeregten Zustand. Für viele PAKs wurden Lebensdauern zwischen 8 und 1400 ns beobachtet, sodass die Photoionisationseffizienz bei Anwendung eines Nanosekundenlasersystems nicht stark vermindert wird<sup>[74,245]</sup>.

Über einen Scan der UV-Laserwellenlänge erhält man in Molekularstrahlen massenselektive, schwingungsaufgelöste elektronische Spektren (R2PI-Spektren). Werden für die REMPI-TOF-Analytik Molekularstrahlen an Verbrennungsprozesse wie Flammen oder Mikroreaktoren gekoppelt, dann sind die elektronischen Spektren von PAKs aufgrund unzureichender Kühlung sowie vieler möglicher Übergänge verbreitert.<sup>[75,229,233,246]</sup> Deshalb ist für ihre resonante Ionisation nicht die Anregung schmalbandiger vibronischer Zustände nötig, sondern es kann eine beliebige UV-Wellenlänge im Energiebereich des elektronischen Übergangs gewählt werden.

In der vorliegenden Arbeit diente ein R2PI-Prozess für die Ionisation der Reaktionsprodukte im IR/UV-ID-Experiment (Abschn. 7.2). Um Reaktionsprodukte mit dieser Detektionsmethode vollständig zu erfassen, wurden für das IR/UV-ID-Experiment verschiedene Wellenlängen im UV-Bereich von 255-285 nm angewendet. Als Quellen für elektronische Spektren von PAKs wurden der „MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest“,<sup>[247]</sup> die UV-Spektrendatenbank von NIST,<sup>[7]</sup> das „Handbook of Low Temperature Electronic Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons“<sup>[248]</sup> sowie umfassende Publikationen zur PAK-Prozessanalytik (z.B. Ref.<sup>[229]</sup>) genutzt.

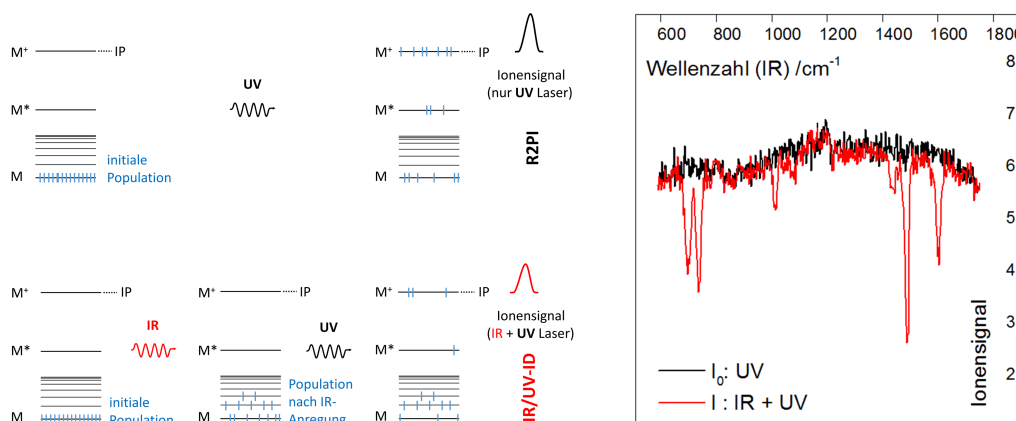
## 7.2 IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie

IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie (IR/UV-ID) ist eine Doppelresonanzmethode, mit der IR-Spektren neutraler Moleküle aufgenommen werden können. Das Messprinzip beruht auf der laserbasierten Erzeugung und Detektion von Ionen, was der Methode eine hohe Nachweisempfindlichkeit und Massenselektivität verleiht.<sup>[12,20,249]</sup> In Abb. 7.2 wird die IR/UV-Methode schematisch dargestellt und das Messprinzip anhand eines experimentellen Spektrums von Biphenyl veranschaulicht. UV-Strahlung fester Wellenlänge dient zum Proben der Grundzustandspopulation einer Verbindung in einem R2PI-Prozess (R2PI). Durch Einstrahlung intensiver IR-Laserstrahlung ca. 200 ns vor dem UV-Probepuls kann bei resonanter Schwingungsanregung der Grundzustand eines Moleküls depopuliert werden, wodurch es zu einer Abnahme (Dip) des Ionensignals kommt (IR/UV-ID). Ein IR-Spektrum erhält man, wenn die IR-Wellenlänge über den Fingerprintbereich gescannt und jeweils das Ionensignal mit und ohne IR-Laser detektiert wird (Abb. 7.2 rechts).

Die durch IR-Strahlung angeregte Population  $N_{ex}$  ist näherungsweise über Gleichung (7.3) gegeben.<sup>[12]</sup>

$$N_{ex}(v) = N_0 e^{-\sigma(\lambda)\Phi(\lambda)} \quad (7.3)$$

$N_0$  bezeichnet die Anzahl neutraler Moleküle,  $\sigma(\lambda)$  den wellenlängenabhängigen IR-Absorptionsquerschnitt,  $\Phi(\lambda)$  die IR-Photonenfluenz. Unter typischen experimentellen Bedingungen nimmt der Exponent des Ausdrucks Werte um  $\approx 1$  ein. Manchmal ist eine Abnahme von mehr als 50% des ursprünglichen Signals beobachtbar (Abb. 7.2 rechts), d.h. IR-Übergänge in einem Molekül finden nicht in einem isolierten Zwei-Niveau-System statt. Dies impliziert, dass der angeregte Schwingungszustand in Form von Intramolekularer Schwingungsumverteilung (IVR: *intramolecular vibrational redistribution*), Absorption eines weiteren IR-Photons oder Fragmentierung des Moleküls depopuliert wird.<sup>[12]</sup> Die Struktur des FEL-Makropulses (Abschn. 7.3.3) liefert günstige Voraussetzungen für die Absorption mehrerer Photonen (spektrale Bandbreite: 0.2-5 %) und eine effektive Umverteilung der Schwingungsenergie (Pulslänge:  $\sim 5 \mu\text{s}$ ).<sup>[235]</sup>

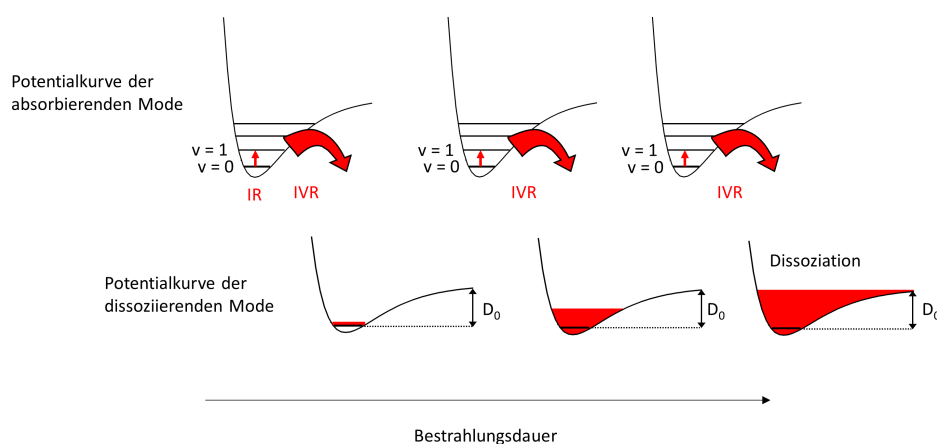


**Abbildung 7.2:** Schematische Darstellung des IR/UV-ID-Prozesses (Abb. links). R2PI-Signal bei einem Scan der IR-Wellenlänge mit und ohne IR-Laser (Abb. rechts). Der beobachtbare Dip kann größer als 50% sein.

Der IR/UV-ID-Mechanismus wird oft als eine schmalbandige vibronische UV-Anregung kalter Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand dargestellt, über den die Moleküle durch ein zweites UV-Photon ionisiert werden. Die Absorption eines IR-Photons vor dem UV-Laserpuls bewirkt demnach, dass der resonante elektronische Übergang nicht mehr möglich ist. IR/UV-ID-Spektroskopie wird jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit, auch bei Molekülen ohne strukturiertes R2PI-Spektrum beobachtet.<sup>[250–252]</sup> Allgemein kann bei IR-Photonenenergien typischer IR/UV-ID-Experimente die absorbierte Energie durch IVR über eine große Anzahl an Moden niedriger Energie verteilt werden. Dadurch werden Strukturen in den R2PI-Spektren so stark verbreitert, dass das Ionensignal bei jeder beliebigen UV-Wellenlänge geringer ist.<sup>[235,249]</sup> Diese Erklärung soll auch auf Moleküle mit strukturlosen R2PI-Spektren anwendbar sein: bei ausreichend hohen IR-Photonenenergien (Größenordnung

von 5  $\mu\text{m}$ ) wird demnach das R2PI-Spektrum des nach IR-Anregung und IVR heißen Moleküls so stark verbreitert, dass es quasi verschwindet.<sup>[235]</sup>

Bei sukzessiver Absorption von IR-Photonen können Moleküle vor der Ionisation durch den Probestrahl dissoziieren (*IRMPD: IR multiphoton dissociation*, Abb. 7.3). Dies ist beispielsweise das Messprinzip bei der IR/VUV-ID-spektroskopischen Untersuchung schwach gebundener Cluster,<sup>[253]</sup> die nach IR-Absorption durch Bruch der schwachen intermolekularen Bindung in Monomere zerfallen. Der Mechanismus wurde kürzlich auch bei der IR-Action-Spektroskopie (dem Experiment nach IR/UV-ID) von isolierten neutralen Molekülen mit Hilfe von FEL-Strahlung beobachtet<sup>[234]</sup> und könnte oft die Ursache für den Dip darstellen.<sup>[84]</sup>

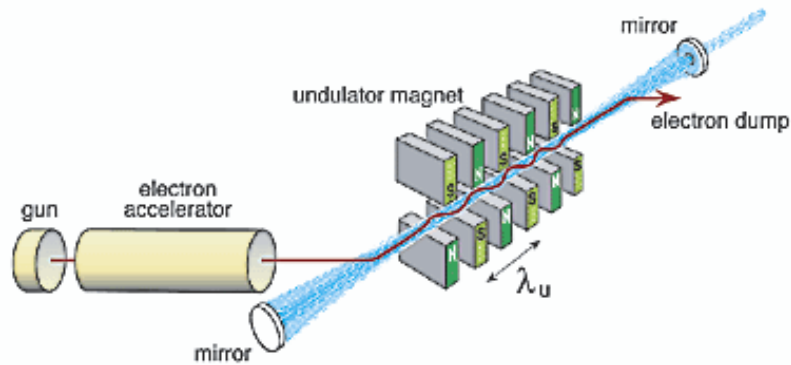


**Abbildung 7.3:** IR-Multiphotonendissoziation (IR-MPD): Nach IR-Anregung der absorbierenden Mode wird die Schwingungsenergie auf andere Moden umverteilt (IVR). Durch Absorption mehrerer Photonen kann eine Mode so stark angeregt werden, dass sie dissoziiert.

## 7.3 Der Freie-Elektronen-Laser FELIX

### 7.3.1 Allgemeines Funktionsprinzip eines IR-FEL

In einem FEL (Freie-Elektronen-Laser) werden relativistische Elektronen in ein periodisch alternierendes, permanentes Magnetfeld, den sogenannten Undulator, eingebracht (Abb. 7.4). Durch die erzwungene transversale Bewegung der Elektronen wird analog zu einer stationären Dipolantenne elektromagnetische Strahlung emittiert. Diese wird innerhalb einer Kavität eingefangen und ermöglicht somit eine Wechselwirkung mit neu ankommenden Elektronenpaketen. Die ponderomotorische Kraft des sich in der Kavität ausbildenden Strahlungsfeldes ordnet die Elektronenpakete zu Kleinstgruppen, was als *Microbunching* bezeichnet wird (Abb. 7.5). Die emittierte Strahlung erhält dadurch

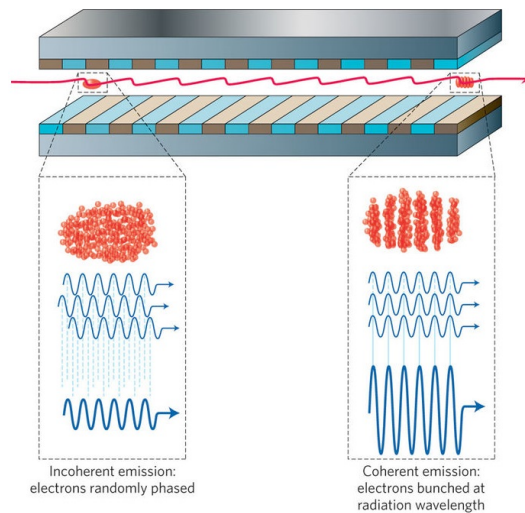


**Abbildung 7.4:** Schematischer Aufbau eines IR-FEL. Die Abbildung wurde aus Ref. <sup>[254]</sup> entnommen, mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*.

eine feste Phasenbeziehung, welche zu einer Verstärkung (Gain) der Strahlung führt. Insgesamt handelt es sich bei einem Freie-Elektronen-Laser um einen durchstimmbaren Laser, der ohne Verstärkungsmedium operiert.

Die Resonanzbedingung ist durch Gl. (7.4) gegeben.

$$\lambda = \frac{(1 + K^2)}{2\gamma^2} \lambda_U \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (7.4)$$



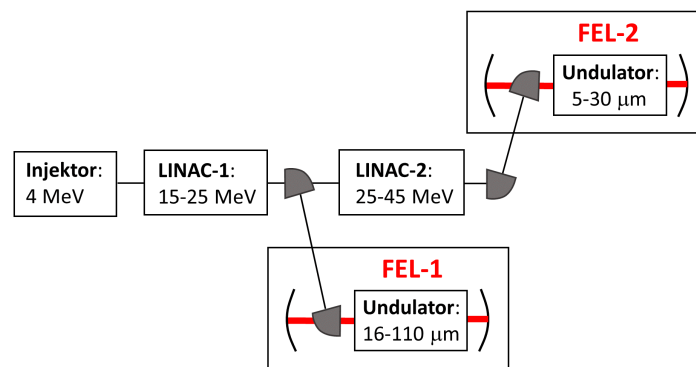
**Abbildung 7.5:** Durch Wechselwirkung der IR-Strahlung mit den Elektronenpaketen im Resonator tritt *Microbunching* auf. Die Abbildung wurde aus Ref. <sup>[255]</sup> entnommen, mit freundlicher Genehmigung von *Springer Nature*.



Die emittierte Wellenlänge  $\lambda$  ist aufgrund der wellenförmigen Flugbewegung der Elektronen um den Faktor  $(1+K^2)$  länger als eine Undulatorperiode  $\lambda_U$ .  $K$  ist hierbei ein dimensionsloser Parameter, welcher proportional zur Amplitude des magnetischen Feldes  $B_U$  ist und Werte um 1 annimmt. Aufgrund relativistischer Effekte (Lorentzkontraktion, relativistischer Dopplereffekt) konzentriert sich die von den Elektronen emittierte Strahlung in einem schmalen Konus in Vorwärtsrichtung bezüglich des Elektronenstrahls und die emittierte Wellenlänge wird bezüglich der Undulatorperiode  $\lambda_U$  um einen Faktor von  $2\gamma^2$  reduziert.  $\gamma$  bezeichnet den Lorentzfaktor, welcher ein Maß für die Gesamtenergie der Elektronen ist. <sup>[12,18,254,255]</sup>

### 7.3.2 Aufbau von FELIX

Der Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers FELIX (*Free-Electron Laser for Infrared eXperiments*) wird in Abb. 7.6 dargestellt. Er setzt sich aus einem Injektor, zwei Linearbeschleunigern und den FELs



**Abbildung 7.6:** Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers FELIX, in Anlehnung an Ref. <sup>[18]</sup>.

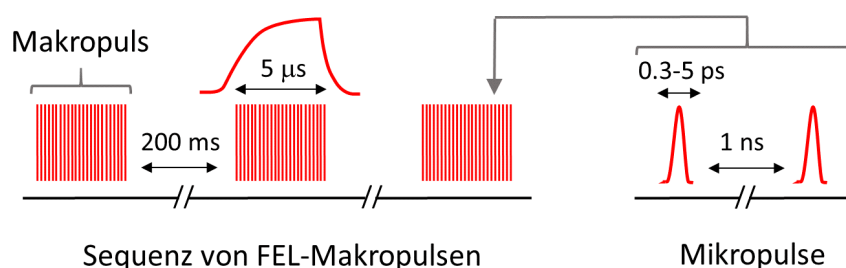
zusammen. Der Injektor dient zur Erzeugung eines gepulsten und komprimierten Elektronenstrahls. Er besteht aus einer thermionischen Triode (Elektronenkanone) als Elektronenquelle, die mit 1 GHz moduliert wird, sowie einem 1 GHz Pre-Buncher und einem 3 GHz Buncher zur Kompression der Pulse. Die 3.8 MeV Elektronenpulse werden mit Hilfe von Radiofrequenz-Linearbeschleunigern (linac) weiter auf 15-25 bzw. 25-45 MeV beschleunigt und in die Freie-Elektronen-Laser FEL-1 bzw. FEL-2 geleitet. Entsprechend der Elektronenenergie können diese in zwei Infrarot-Bereichen operieren, die jeweils eine Oktave umfassen. Im FEL-Resonator, der durch goldbeschichtete Kupferspiegel begrenzt wird, befinden sich die Undulatoren sowie Magneten für die Strahlführung und -fokussierung. Hinter den Undulatoren werden die Elektronen durch Beugung aus der Kavität entfernt. Die erzeugte IR-Strahlung tritt aus einer kleinen zentralen Öffnung im Outcoupler aus dem Resonator aus. Der Resonator lässt sich über motorisierte Mikrometerschrauben justieren. Der Abstand zwischen den beiden Spiegeln wird interferometrisch mit einer Genauigkeit von 0.5 mm kontrolliert. Das alternierende

Magnetfeld der Undulatoren wird durch zwei Reihen von Samarium-Cobalt-Permanentmagneten erzeugt. Es besteht aus 38 Feldperioden von je 65 mm Länge. Der Abstand der beiden Reihen kann variiert werden, wodurch sich das Magnetfeld bzw. der Faktor K in der Resonanzbedingung des FEL ändert. Auf diese Weise wird die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt.

Zur Vermeidung von IR-Absorption durch Atmosphärgase und vor allem Luftfeuchtigkeit ist die Strahllinie evakuiert. Die IR-Strahlung wird von FELIX über ein evakuiertes optisches Leitsystem aus gold-beschichteten Kupferspiegeln zu den einzelnen Messstationen geleitet, welche über ein CsI/KRS5-Fenster vom Vakuum-System getrennt sind. Der IR-Strahl weist eine geringe Drift auf ( $< 5\%$  des Strahldurchmessers im Laufe des Tages), sodass eine Justage vor Beginn des Experiments ausreichend ist.<sup>[18]</sup>

### 7.3.3 Eigenschaften der IR-FEL-Strahlung

Die im Folgenden genannten Spezifikationen der FELIX-Strahlung entsprechen etwa dem Stand der Jahre 2014/2015, in denen die IR/UV-Experimente der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Die Lasersysteme FEL-1 und FEL-2 liefern gepulste Infrarot-Strahlung in den Wellenlängen-Bereichen 16-110 und 5-30  $\mu\text{m}$ . Durch Frequenzverdrehung können Wellenlängen bis zu 2  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Die zeitliche Struktur der optischen Pulse spiegelt die Eigenschaften der Elektronenpulse wider (Abb. 7.7). FELIX erzeugt IR-Makropulse mit einer Repetitionsrate von 5 Hz und einer Pulsenergie von bis zu 150 mJ (1 GHz-Modus). Die Pulslänge von 5  $\mu\text{s}$  garantiert eine maximale Bestrahlung des zeitlich driftenden Molekularpulses. Die Puls-zu-Puls-Stabilität der Makropulse beträgt 1-2% (RMS) und die spektrale Bandbreite der IR-Strahlung weist eine Halbwertsbreite von 0.2% - 5% der zentralen Wellenlänge auf. Aufgrund der Radiofrequenz-Linearbeschleuniger setzen sich die FEL-Makropulse aus vielen äquidistanten Mikropulsen zusammen, welche eine Pulsdauer in der Größenordnung von wenigen ps und einen zeitlichen Abstand von 1 ns aufweisen.<sup>[18,256]</sup>

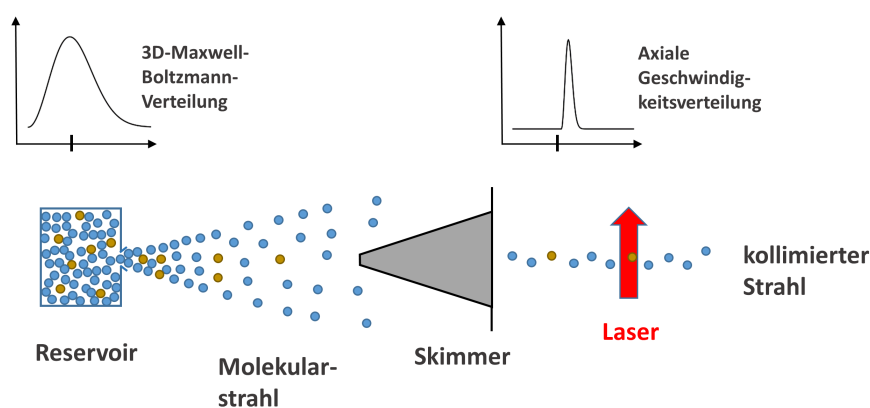


**Abbildung 7.7:** Struktur der IR-Laserstrahlung von FELIX, in Anlehnung an Ref.<sup>[254]</sup>.

## 7.4 Mikroflussreaktor für die Untersuchung bimolekularer Reaktionen

### 7.4.1 Molekularstrahltechnik

Expandiert man ein Gas aus einem unendlichen, thermisch equilibrierten Reservoir mit dem Staudruck  $p_{\text{Stau}}$  durch eine kleine Öffnung ins Vakuum, wird die zufällige Bewegung der Gasteilchen in gerichtete Translation umgewandelt und es entsteht ein Molekularstrahl (Abb. 7.8). Dabei wird ein Teil der inneren Energie  $U = U_{\text{Trans}} + U_{\text{Rot}} + U_{\text{Vib}}$  sowie Kompressionsenergie  $pV$  des Gases in die kinetische Energie des Gasstroms  $\frac{1}{2}mv^2$  umgewandelt. Die axiale Geschwindigkeitsverteilung (Translationstemperatur  $T_{\text{Trans}}$ ) im Molekularstrahl wird dabei stark eingeeengt. Moleküle im Strahl mit großer transversaler Geschwindigkeitskomponente werden mit Hilfe eines Skimmers (Blende) herausgeschnitten (geometrische Kühlung), sodass ein kollimierter Molekularstrahl entsteht, für den die Dopplerbreite von Spektrallinien stark reduziert ist. Auch führen die zahlreichen Stöße beim Passieren der Öffnung und stromabwärts zu einer Kühlung von Rotationen und Schwingungen, wodurch Spektren stark vereinfacht werden. Bei ausreichend großen Abständen von der Öffnung nimmt die Zahl der Stöße so stark ab, dass die Teilchen im Molekularstrahl isoliert vorliegen und ungestört von Wechselwirkungen untersucht werden können.<sup>[257–259]</sup>

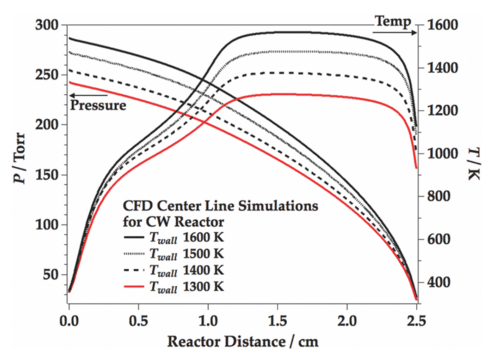
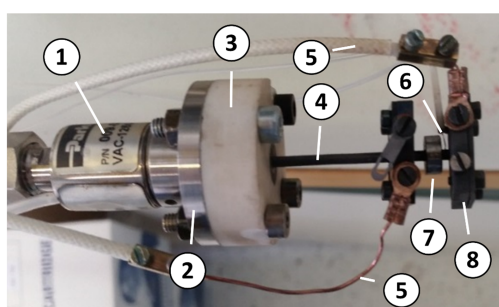


**Abbildung 7.8:** Entstehung eines kollimierten Molekularstrahls für laserspektroskopische Experimente.

### 7.4.2 Chen-Nozzle

Peter Chen führte in den 1980er erstmals eine Flash-Pyrolyse-Quelle<sup>[260]</sup> ein (nach dem Erfinder auch *Chen-Nozzle* genannt<sup>[58,59]</sup>), welche an eine Molekularstrahlexpansion gekoppelt wurde und mit welcher Radikale thermisch aus geeigneten Vorläufern erzeugt werden können (Abb. 7.9).<sup>[56]</sup> Ihre

gängige Form ist ein kurzes SiC-Röhrchen, das an die Faceplate eines Pulsventils angebracht wird und über zwei Edelmetallelektroden auf bis zu 1800°C resistiv erhitzt wird. In typischen Pyrolyseexperimenten wird der Vorläufer in einem Edelgas mit einem Druck von 1-2 bar geseedet. Aufgrund der schnellen Expansion des Gemischs ins Vakuum ist ein großer Fortschritt der Flash-Pyrolyse gegenüber effusiven Pyrolysequellen, dass Sekundärreaktionen wie Radikal-Radikal-Rekombinationen unterdrückt und somit Radikale in hoher Konzentration und ohne Nebenprodukte untersucht werden konnten. Die *Chen-Nozzle* findet weite Anwendung bei der spektroskopischen Untersuchung von Kohlenwasserstoffradikalen und bei der Erforschung von unimolekularen Zersetzungsmechanismen von Radikalen<sup>[261]</sup> und (Bio-) Molekülen<sup>[61]</sup>.



**Abbildung 7.9:** Links: Pulsventil mit Pyrolyseeinheit: 1) Pulsventil, 2) Faceplate, 3) Keramik-Schild, 4) SiC-Röhrchen, 5) elektrische Kontakte, 6) Typ-C-Thermoelement, 7) Tantal-Fixierscheibe, 8) Edelmetallelektrode. Rechts: Temperatur- und Druckprofile im Reaktor für einen kontinuierlichen Fluss, entnommen aus Ref.<sup>[61]</sup>, mit freundlicher Genehmigung von *AIP Publishing*.

### 7.4.3 Eigenschaften des Mikroflussreaktors

Die *Chen-Nozzle* kann als tubularer Mikroflussreaktor betrachtet werden, da sie eine definierte Umgebung für den Ablauf von uni- und bimolekularen Reaktionen aufweist, deren Bedingungen (Temperatur, Druck, Gasdichte *etc.*) systematisch verändert werden können. Bei Austritt der Reaktanten aus dem Reaktor werden alle Reaktionen durch die finale Molekularstrahl-expansion gequenchet. Die Reaktanden und Reaktionsprodukte liegen im Molekularstrahl stromabwärts zum Mikroreaktor isoliert vor. Die Detektion der Reaktionsprodukte in der Ionisationsregion mit Hilfe laserspektroskopischer Techniken entspricht somit einer *in situ* Analyse.

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik bimolekularer Reaktionen wie mit großen Flussreaktoren ist eine exakte experimentelle Charakterisierung des Mikroreaktors notwendig, was aktuell allgemein noch eine Herausforderung darstellt. Die liegt daran, dass *in situ* Messungen im SiC-Reaktor schwer durchzuführen sind. Aufgrund seiner geringen Dimensionen ist die Anbringung von Messfühlern

innerhalb des Reaktors nicht möglich. Optische Messmethoden sind abgesehen von Pyrometrie aufgrund der Opazität von SiC ebenfalls problematisch. Eine vielversprechende Methode zur Aufnahme von Dichteprofilen im Reaktor stellt die Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie dar, wie eine erste Studie von *Tranter et al.* zeigt.<sup>[228]</sup>

Die bisher umfassendste Untersuchung der Eigenschaften von Mikroreaktoren, betrieben bei kontinuierlichen Fluss (nicht gepulst), wurde von *Guan et al.* durchgeführt und basiert auf CFD-Simulationen (CFD: computational fluid dynamics).<sup>[59]</sup> Nach ihrem Modell erreicht der Molekularstrahl bereits am Ende des Röhrchens Schallgeschwindigkeit (Achtung: Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit) und bildet stromabwärts einen Überschallmolekularstrahl, bei dessen Expansion es zu einem rapiden Druck- und Temperaturabfall kommt. Die Verweilzeit in dem Reaktor beträgt etwa 25-150  $\mu\text{s}$ , wobei die Periode, in welcher Reaktionen stattfinden, viel kürzer ist. Die kurze Kontaktzeit bietet Vorteile gegenüber konventionellen Flussreaktoren, da hier die Reaktion nach der initialen Phase abgebrochen wird. Die Reaktionsprodukte werden im Molekularstrahl auf niedrige Rotationstemperaturen abgekühlt, die Kühlung der Schwingungen ist weniger effektiv und stark molekülabhängig.<sup>[262]</sup>

Es gibt Hinweise für eine komplexe Temperaturverteilung im Reaktor, d.h. nur die Gasschicht an der Reaktorwand nimmt die Wandtemperatur an, während in der Mitte des Reaktors geringere Temperaturen herrschen.<sup>[59]</sup> Generell besteht im sehr geringen Durchmesser mit axial variierenden Parametern ein wesentlicher Unterschied zu idealen Reaktoren mit *dicken Röhren*, in denen über große Bereiche konstante Bedingungen herrschen. Simulierte Temperatur- und Druckprofile im Mikroreaktor für den kontinuierlichen Fluss mit He als Trägergas geben einen Eindruck über die Bedingungen im Reaktor (Abb 7.9 rechts). Bei gepulstem Fluss variiert die Geometrie mit der Zeit (Bewegung des Stößels des Pulsventils) und die Massenflussrate ist unbekannt. Der Arbeitszyklus im gepulsten Modus (Öffnungszeit:  $\leq 1$  ms /Molekularpulslänge: 1-2 ms, Repetitionsrate: 10 Hz) führt dazu, dass der Reaktor periodisch vollständig entleert wird und der Transientenfluss innerhalb weniger Millisekunden somit von kollisionslos zu kollisionsdominiert und wieder zurück wechselt. Deshalb stellt die Simulation des gepulsten Modus bisher eine große Herausforderung dar.

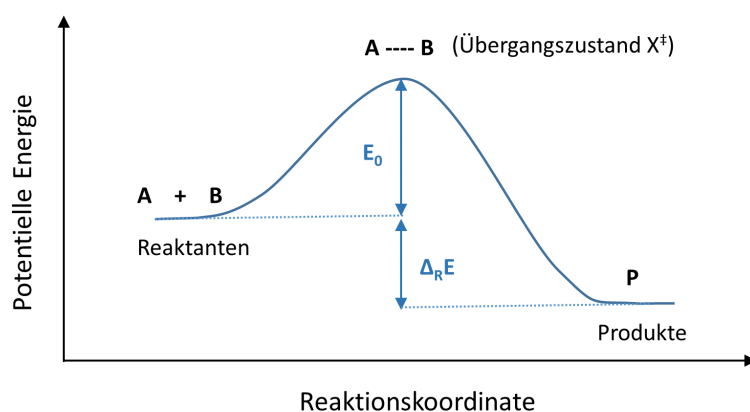
Im gepulsten Betrieb kommt es nach Meinung der Autoren zu einem analogen Druckabfall entlang des Reaktors und es kann ein mittlerer Druck abgeschätzt werden.<sup>[61]</sup> Experimentelle Schätzungen für die effektive Kontaktzeit mit der heißen Zone des Reaktors schwanken zwischen 10 und 60  $\mu\text{s}$ .<sup>[56,58,213]</sup>

## 7.5 Kinetik bimolekularer Reaktionen

Kinetische Untersuchungen von Radikal-Reaktionen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Das folgende Kapitel dient jedoch dem besseren Verständnis der Rückschlüsse, welche ausgehend von der Identifikation bestimmter Reaktionsprodukte auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen gezogen werden.

Eine Elementarreaktion, bei der zwei Reaktanten A und B miteinander reagieren und Reaktionsprodukt(e) P bilden, wird als bimolekular bezeichnet. Die Kinetik bimolekularer Reaktionen kann mit der Theorie des Übergangszustands (*TST: transition state theory*) beschrieben werden, welche von *Eyring, Evans* und *Polyani* entwickelt wurde.

Wichtigste Annahmen der TST sind die Gültigkeit der *Born-Oppenheimer-Näherung*, d.h. Separation von Kern- und Elektronenbewegung und die Annahme, dass sich die Energiezustände der Reaktanden durch eine *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* beschreiben lassen. Bei einer Reaktion ändert sich die Konfiguration aller beteiligten Atome (*Reaktanten*  $\rightarrow$  *Produkte*) und damit die gesamte potentielle Energie  $V(R)$ . Eng verbunden mit der TST ist daher das Konzept der Potentialenergiefläche. Nach



**Abbildung 7.10:** Energiediagramm einer exothermen Reaktion. Es handelt sich um einen Schnitt durch die mehrdimensionale PES entlang der Reaktionskoordinate.

der TST folgt eine Reaktion einem Minimum-Energie-Pfad auf der PES und durchläuft dabei eine kritische Konfiguration  $X^\ddagger$  (Übergangszustand) mit maximaler potentieller Energie (Sattelpunkt auf der PES). Abb. 7.10 zeigt einen Schnitt durch die PES entlang des Reaktionspfades. Molekulare Systeme, welche den Übergangszustand in Richtung Produkte durchschritten haben, können nicht mehr umkehren und Edukte bilden. Der Pfad entlang der Reaktionskoordinate kann von den anderen Bewegungen separiert werden und klassisch als Translation behandelt werden (keine Kräfte). Nach der Quasi-Equilibrium-Hypothese steht der Übergangszustand  $X^\ddagger$ , welcher zu den Produkten P reagiert, mit den Reaktanden im Gleichgewicht (Gl.7.5).



Seine Konzentration kann deshalb mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer bestimmten potentiellen Energie auf der PES anzutreffen, ist proportional zum *Boltzmann-Faktor*  $\exp(-E_0/k_B T)$ , sodass die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* die

wahrscheinlichste Route definiert. In der statistischen Formulierung wird die Reaktionsrate einer bimolekularen Reaktion durch Gl. 7.6 wiedergegeben. Der Ausdruck für die Ratenkonstante weist eine Analogie zur empirischen Arrhenius-Gleichung  $k = A e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$  ( $k$ : Geschwindigkeitskonstante,  $A$ : Arrhenius-Faktor,  $E_A$ : Aktivierungsenergie,  $T$ : Temperatur,  $k_B$ : Boltzmannkonstante) auf.

$$v = k[A][B] \quad \text{mit} \quad k = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{Q_A(T)Q_B(T)} e^{-E_0/k_B T} \quad (7.6)$$

$\kappa$  bezeichnet den Transmissionskoeffizienten,  $Q^\ddagger$  die Zustandssumme des Übergangszustands,  $Q_{A,B}$  die Zustandssumme der Reaktanden A und B und  $E_0$  die Differenz zwischen den Nullpunktsenergien der Edukte und des Übergangszustands.

Radikal-Radikal-Rekombinationen besitzen keine oder eine sehr kleine Barriere. Die Überschussenergie im Addukt kann einerseits durch Reaktion oder Redissoziation entfernt werden, oder das Addukt kann durch Kollisionen (mit dem Trägergas) stabilisiert werden. Eine einfache Möglichkeit die Reaktionskinetik einer Reaktion abzuschätzen besteht darin, ihre Thermochemie zu betrachten. Nach dem Hammond-Postulat ist mit einer stark exothermen Reaktion ein eduktähnlicher (früher) Übergangszustand und damit eine kleine Barriere verbunden, während mit einer stark endothermen Reaktionen ein produktähnlicher (später) Übergangszustand und eine hohe Barriere gekoppelt ist. <sup>[263–265]</sup>





## Kapitel 8

# 8 Experiment

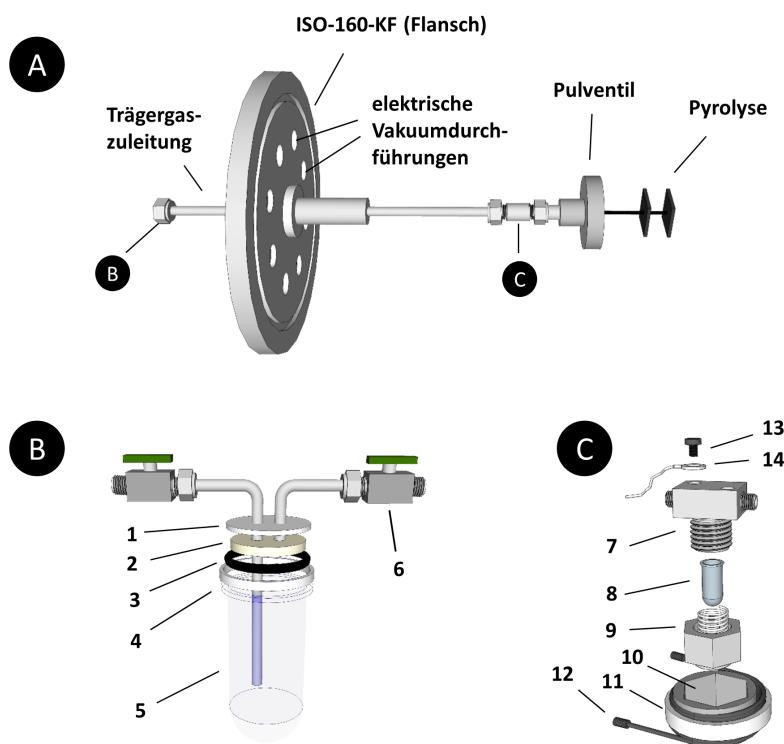
---

Pyrolyseexperimente wurden mit einem SiC-Mikroflussreaktor durchgeführt und die entstehenden Reaktionsprodukte mit Ionisationsspektroskopie untersucht. Der Mikroreaktor ist Teil einer Molekularstrahlquelle (Abschn. 8.1), mit welcher eine Probe des Vorläufers mit hinreichender Konzentration in ein Inertgas (Ar, He) eingebracht und das Gasgemisch gepulst ins Vakuum expandiert wird. Beim Durchlaufen des Mikroreaktors entstehen durch thermischen Zerfall des Vorläufers selektiv Radikale, welche in bimolekularen Reaktionen Reaktionsprodukte bilden können. Die Molekularstrahlquelle ist mit einer differentiell gepumpten Vakuumapparatur verbunden, welche für die Flugzeitmassenspektrometrie (*TOF: time of flight*) des Molekularstrahls erforderlich ist. Die Untersuchung der isolierten Reaktionsprodukte im Molekularstrahl erfolgte mit verschiedenen laserspektroskopischen Techniken. PIMS mit 10.5 eV VUV-Strahlung wurden im Nanosekundenlabor in Würzburg durchgeführt (Abschn. 8.2). IR/UV-ID- und R2PI-Experimente erfolgten im *FELIX Laboratory* in Nijmegen (Niederlande, Abschn. 8.3). Für die Identifikation kritischer IR/UV-Spektren wurden am *IFS120HR*-Spektrometer in Würzburg Gasphasen-IR-Spektren von Reinsubstanzen mit Hilfe einer Hochtemperatur-Gaszelle (Abschn. 8.5) vermessen.

### 8.1 Molekularstrahlquelle für Pyrolyseexperimente

Abbildung 8.1A zeigt schematisch die Molekularstrahlquelle für Pyrolyseexperimente, welche über einen *ISO-160-KF* Flansch an Vakuumapparaturen angeschlossen wird. Elektrischer Kontakt zu Pulsventil, Pyrolyse, Probenheizung und Temperaturfühlern (für Heizung, Pyrolyse), die sich im Vorkammervakuum befinden ( $\approx 10^{-5}$  mbar), wird von außen über Vakuumdurchführungen (BNC-Typ, *22 BNC-50-0-24/100NE*, Fa. *Huber-Suhner*) hergestellt. Die Molekularstrahlquelle weist Anschlussstellen für Probengefäße für flüchtige (Abb. 8.1B, z.B. für Propargylbromid) und nicht-flüchtige (Abb. 8.1C, z.B. Azobenzol) Vorläufer auf. Aufbau und Funktionsweise der Pyrolyseeinheit wurde in

Abschn. 7.4.2 vorgestellt (Abbildung 7.9). Es wurde ein Magnetventil der Fa. Parker mit PEEK-Poppet und SiC-Röhrchen (*Saint Gobain Ceramic, Hexeloy SE, SiC tube*) mit einer Länge von ca. 30 mm und einem Innendurchmesser von 1.1 mm eingesetzt. Die beheizte Zone am Ende des Röhrchens wies eine Ausdehnung von 10-15 mm auf. Eine längere beheizte Zone führt typischerweise zu mehr bimolekularen Reaktionsprodukten. Die Temperatur des Mikroreaktors konnte für einen Teil der Messungen an der Außenwand des SiC-Röhrchens mit Hilfe eines Typ-C-Thermoelements bestimmt werden. Sie ist charakteristisch für, aber nicht unbedingt gleich der Temperatur im Reaktor.<sup>[262]</sup> Aufgrund von Schwankungen der Kontaktierung des Thermoelements mit der Außenwand gibt es eine gewisse Messunsicherheit, die von mehreren Forschungsgruppen mit  $\pm 100$  K angegeben wird.<sup>[266,267]</sup>



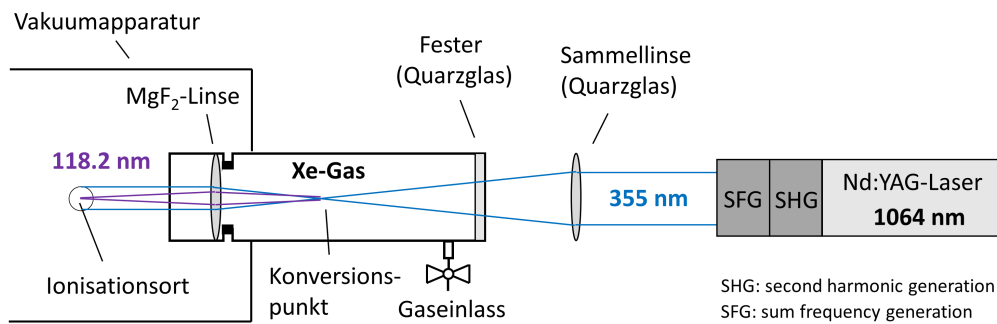
**Abbildung 8.1:** A) Molekularstrahlquelle für Pyrolyseexperimente mit Anschlussstellen für Probengefäße für flüchtige (B) und nicht-flüchtige Vorläufer (C).

**B) Probengefäß für flüchtige Vorläufer:** 1) DN 40 ISO-KF Flansch mit 6 mm-Swagelok®-Edelstahlrohren, 2) Teflonscheibe, 3) o-Ring, 4) Zentrierring (Teflon), 5) Quarzglas (DN40 Kleinflansch), 6) 90°-Kükenhahn (SS-6P4T-MM, Swagelok®).

**C) Beheizbares Probengefäß für nicht-flüchtige Vorläufer:** 7) T-Filter (SS-4TF-LE, Swagelok®), 8) Glasgefäß, 9) Mutter mit Feder, 10) Heizung, 11) Fixiermanschette, 12) Heizdraht, 13) Feststellschraube, 14) Typ-K-Thermoelement

## 8.2 PIMS-Experimente

Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS) mit VUV-Strahlung wurde im Nanosekundenlabor in Würzburg durchgeführt. Das experimentelle Setup wird an anderer Stelle im Detail beschrieben.<sup>[130]</sup> Zur Erzeugung der VUV-Strahlung wurde der 1064 nm Output eines Nd:YAG-Lasers (*Surelite I*, Fa. *Continuum*) zunächst mit Hilfe nicht-linearer Kristalle frequenzverdreifacht, d.h. 1. SHG (*second harmonic generation*):  $1064 \text{ nm} \rightarrow 532 \text{ nm}$ ; 2. SFG (*sum frequency generation*):  $1064 \text{ nm} + 532 \text{ nm} \rightarrow 355 \text{ nm}$ . Die resultierende 354.7 nm Strahlung ( $E_{\text{Puls}} \approx 13 \text{ mJ}$ ) wurde durch THG (*third harmonic generation*) in einer Xe-Gaszelle in 118.2 nm (10.5 eV) Strahlung umgewandelt (Abb. 8.2). Die Erzeugung von UV-Strahlung in Kristallen ist auf Wellenlängen  $> 190 \text{ nm}$  (6.5 eV) beschränkt. THG tritt in nicht-



**Abbildung 8.2:** Erzeugung von VUV-Strahlung mit einer Xe-Gaszelle.

linearen optischen Medien bei hohen Strahlungsintensitäten auf, wenn die induzierte Polarisation  $P$  eines Mediums zunehmend von höheren Ordnungen (hier  $\chi^{(3)}\mathbf{EEE}$ ) abhängt (Gl. 8.1).

$$P = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{EE} + \chi^{(3)}\mathbf{EEE} \quad (8.1)$$

Für die Erzeugung der dritten Harmonischen ( $3\nu$ ) im VUV-Bereich aus drei Grundfrequenzen ( $\nu$ ) (Vier-Wellen-Mischung) kommen Edelgase wie Xenon zum Einsatz. SHG tritt in Edelgasen nicht auf, da diese aus Symmetriegründen geradzahlig höhere Harmonische nicht effektiv generieren können. Die Intensität der VUV-Strahlung ist für einen fokussierten Gaußstrahl über Gl. 8.2 gegeben.

$$I_{3\nu} \sim N^2 |\chi^{(3)}(3\nu)|^2 I(\nu)^3 F(b\Delta k) \quad (8.2)$$

Darin beschreibt  $N$  die Teilchendichte (des Gases),  $\chi^{(3)}(3\nu)$  die elektrische Suszeptibilität dritter Ordnung,  $I(\nu)$  die Intensität des eingestrahnten Lasers und  $F(bk)$  die Phasenanpassungsbedingung zwischen der fundamentalen Strahlung und der dritten Harmonischen, wobei  $b = 2\pi\nu c^{-1}\omega_0^2$  den

konfokalen Parameter ( $\omega_0$  : Radius der Strahltaile) und  $\Delta k = k_{3\nu} - 3k_\nu = 2\pi\nu c^{-1}(n_{3\nu} - n_\nu)$  die Differenz der Wellenlängenvektoren der Fundamentalen und höheren Harmonischen bezeichnet. Damit der Ausdruck  $F(bk)$  von 0 verschiedene Werte annehmen kann, ist eine (anomale) negative Dispersion des Mediums erforderlich, d.h.  $n(\nu)$  muss für höhere Frequenzen niedriger werden. Negative Dispersion tritt in beschränkten Bereichen auf der niederenergetischen Seite von Spektrallinien auf, für Xe beispielsweise in dem hier relevanten Bereich von 117.2 bis 119.0 nm für den Xe  $5d^3P_1$ -Übergang.<sup>[253,268-270]</sup>

Da elektrische Suszeptibilitäten dritter Ordnung kleine Werte aufweisen und die Teilchendichte des Gases niedrig ist, weist THG mit 354.7 nm Strahlung in Xenon im Vergleich zu Prozessen wie SHG eine geringe Konversionseffizienz (maximal  $10^{-4}$ <sup>[269]</sup>/ $10^{-3}$ <sup>[270]</sup>, typischerweise  $10^{-6}$ ) auf. Die maximale Konversionseffizienz kann durch Erhöhung der Xenongasdichte nicht unendlich gesteigert werden, wie Gl.8.2 suggeriert, sondern wird durch weitere Effekte limitiert.<sup>[271]</sup> Die gängige Prozedur ist daher, ausgehend von der evakuierten Gaszelle, Ionensignale durch Veränderung der Fokussierung und des Xenondrucks im Druckbereich  $\approx 0$ -30 Torr so zu optimieren, dass SPI-Signale maximal und MPI-Signale minimal werden.

### 8.3 IR/UV-ID-Experimente

IR/UV-ID-Experimente wurden im *FELIX Laboratory* (Nijmegen, Niederlande) an der *Userstation 5* von Prof Dr. A. Rijs durchgeführt. Das experimentelle Setup wird an anderer Stelle im Detail beschrieben.<sup>[12]</sup>

Die im Mikroreaktor gebildeten Reaktionsprodukte treten als gepulster und geskimmter Molekularstrahl in die Ionisationsregion einer differentiell gepumpten Vakuumapparatur ein (Abb. 8.3). Dort werden sie durch einen Nd:YAG-Laser gepumpten (*Quanta-Ray*, Fa. *Spectra-Physics*) und frequenz-

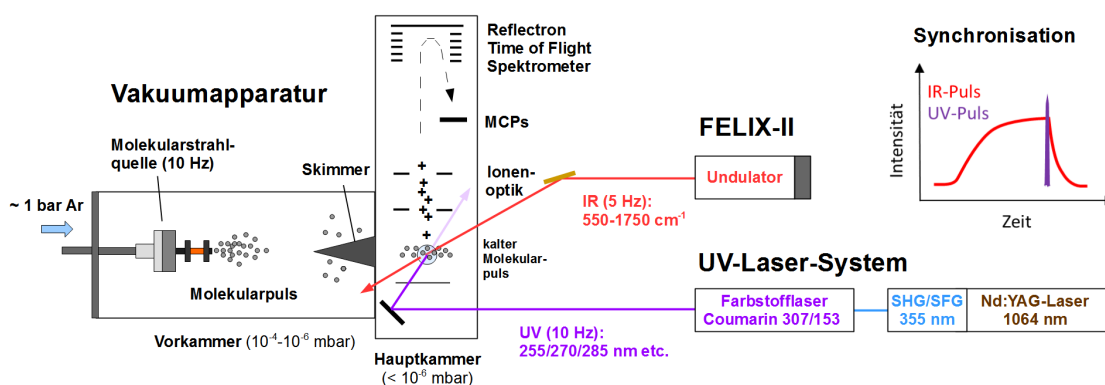


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung des IR/UV-ID-Experiments.

verdoppelten Farbstofflaser (*Narrowscan* mit Frequenzkonversionseinheit, Fa. *Radiant Dyes*) in einem R2PI-Prozess ionisiert (Abschn. 7.1.2). Die Ionen werden in ein Reflectron TOF-Flugrohr beschleunigt und mit Hilfe eines dualen *Microchannel-Plate*-Detektors (Fa. *Jordan*) mit einer Auflösung von  $M/\Delta M \approx 2000$  detektiert. Der IR-Laser (FELIX) wird nahezu kollinear zu dem UV-Strahl eingestrahlt, sodass in der Ionisationsregion ein räumlicher Überlapp von IR-, UV-, und Molekularstrahl entsteht. Das Experiment wird mit Hilfe eines Delay-Generators (*DG645*, Fa. *Stanford Research Systems*) getriggert und läuft mit einer Taktfrequenz von 10 Hz ab. Der IR-Laser wird nur jeden zweiten Puls ausgelöst (5 Hz), wodurch man für jede IR-Wellenlänge ein TOF-Spektrum mit (IR/UV-ID) und ohne IR-Laser (R2PI) erhält. IR- und UV-Laser werden zeitlich so synchronisiert, dass der UV-Probepuls am Ende des IR-Pulsmaximums eingestrahlt wird, d.h. zu dem Zeitpunkt, an dem der IR-Puls abzuklingen beginnt (= Ende des Elektronenpulses<sup>[18]</sup>).

Für die Aufnahme von IR/UV-ID-Spektren wurde der IR-Laser im Fingerprintbereich von 550-1750  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Schrittweite von 2  $\text{cm}^{-1}$  gescannt. Das Experiment wurde bei unterschiedlichen UV-Wellenlängen im Bereich von 255-285 nm durchgeführt. Zusätzlich wurden über kurze UV-Bereiche R2PI-Spektren der Pyrolyseprodukte aufgenommen. Für den UV-Bereich 255(243)-285 nm wurde die Laserfarbstoffe *Cumarin 307* und *Coumarin 153* eingesetzt.

## 8.4 Auswertung der Daten

Die Rohdaten des IR/UV-Experiments (HDF5-Dateien) wurden mit Hilfe der (eigenen) *LabVIEW*-Programme (u.a. *IR/UV\_Tool\_v10.vi*, *FELIX\_correction.vi*, *IRUV\_Average.vi*) aufgearbeitet und ausgewertet. Die Struktur der Rohdaten beruht darauf, dass für jede IR-Wellenzahl eines IR-Scans zwei TOF-Spektren aufgenommen werden, eines bei dem der IR-Laser eingestrahlt wird (IR + UV) und eines ohne IR-Laser (nur UV). Alle Flugzeitmassenspektren (TOF) werden zunächst in Massenspektren (MS) umgewandelt. Die Flugzeit in der Beschleunigungsregion eines Flugzeitmassenspektrometers ist durch Gl. 8.3 gegeben.

$$t = a\sqrt{m} + b \quad (8.3)$$

A und b sind Konstanten, die von Instrumentenparametern abhängen. Mit Hilfe einer Zweipunkt-kalibrierung ( $m_1/t_1$ ,  $m_2/t_2$ ) lassen sich die Unbekannten a und b bestimmen und über Gl. 8.4 die Umwandlung von TOF- in Massenspektren vornehmen.

$$m(t) = \left(\frac{t - b}{a}\right)^2 \quad (8.4)$$

Nach Basislinienkorrektur wird das Ionensignal jeder einzelnen Masse (natürliche Zahlen) automatisch in einem geeigneten Intervall integriert. Man erhält somit für jede Masse  $m/z = 1, 2, \dots, 325$

das Ionensignal ohne IR Laser  $I_{UV}(\tilde{\nu})$  und das Ionensignal mit IR-Laser  $I_{UV+IR}(\tilde{\nu})$  in Abhängigkeit der IR-Wellenzahl. Dies erfolgt unabhängig davon, ob bei der Masse ein ausgeprägter Ionenpeak beobachtbar ist oder nicht. Für die Ermittlung von IR/UV-Spektren wurde für jede Masse  $I_{UV}(\tilde{\nu})$  durch  $I_{UV+IR}(\tilde{\nu})$  geteilt und davon der dekadische Logarithmus gebildet (Gl. 8.5).

$$I_{IR/UV}(\tilde{\nu}) = \log\left(\frac{I_{UV}(\tilde{\nu})}{I_{UV+IR}(\tilde{\nu})}\right) \quad (8.5)$$

Die IR/UV-Spektren wurden mit Hilfe von Kalibrierdaten (Wellenlänge, Laserintensität), welche zu Beginn einer Messschicht und bei jeder Änderung des FELIX-Setups aufgenommen wurden, bezüglich Wellenlänge und Intensität korrigiert. Kalibrierkurven für Wellenlänge und Intensität erhielt man durch einen Polynom-Fit 2ten bzw. 3ten/höheren Grades. Bei der Intensitätskorrektur wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Laserintensität (IR-Makropulsenergie) und IR/UV-Signal angenommen.

$$I_{IR/UV, Korr}(\tilde{\nu}) = I_{IR/UV}(\tilde{\nu})/I_{Laser}(\tilde{\nu}) \quad (8.6)$$

Die IR/UV-Spektren aller Massen und UV-Wellenlängen konnten nach den Kriterien Masse, UV-Wellenlänge und Messung gefiltert und gemittelt werden. Die finalen Spektren erhielt man nach Zusammenstellung und Mittelung der IR/UV-Spektren für jede einzelne UV-Wellenlänge. In manchen Fällen wurden die IR/UV-Spektren mehrerer IR/UV-Wellenlängen gemittelt, was in den Spektren gesondert gekennzeichnet ist. Alle Spektren wurden geglättet (Savitzky–Golay-Filter 2ter Ordnung), um ihre Qualität zu verbessern. Die Träger der IR/UV-Spektren wurde meistens mit Hilfe von Frequenzrechnungen auf dem B3LYP/6-311g(d,p) (Propargyl-Selbstreaktion) oder B3LYP/6-311++g(d,p) (Phenyl-Selbstreaktion) Niveau identifiziert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09*<sup>[272]</sup> durchgeführt. Die theoretischen Linien-Spektren wurden mit einem Gauss-Profil (FWHM = 10 cm<sup>-1</sup>) gefaltet und die resultierenden IR-Spektren mit einem empirischen Skalierfaktor skaliert. In einigen Fällen wurden Gasphasen-Infrarotspektren mit Hilfe einer Hochtemperatur-Gaszelle aufgenommen, um die Zuordnung zu untermauern (Abschn. 8.5).

## 8.5 IR-Spektroskopie von Referenzverbindungen

IR-Spektren der Reinsubstanzen Benzol, Inden, 1-Phenylpropin, 1,4-Diethinylbenzol und 2-Ethinylnaphthalin wurden mit Hilfe einer temperierten IR-Gaszelle am *IFS120HR* Spektrometer (Fa. *Bruker*) in Würzburg vermessen. Das Setup enthielt eine Globar-Lampe, einen KBr-Strahlteiler und einen Flüssigstickstoff-gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT)-Detektor. Die FT-Spektren wurden im Spektralbereich von 550-4500 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Als

FT-Parameter wurden *Blackman-Harris-3-Term* für die Apodisation, *Mertz* für die Phasenkorrektur und ein *Zero Filling Faktor* von 2 verwendet.





## **Teil II**

# **Emissionsgasanalyse der thermischen Bildung von Koordinationspolymeren**



# 9 Einleitung und Zielsetzung

Im Bereich der Festkörperverbindungen hat sich das Forschungsgebiet der Koordinationspolymere<sup>[273]</sup> und MOFs<sup>[274]</sup> (*metal organic frameworks*) in den letzten Jahren rasant entwickelt. Diese Verbindungsklassen eignen sich hervorragend für gezielte Materialsynthesen und finden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen Katalyse, Sensorik, des chemischen Transports und aufgrund von magnetischen und elektronischen Eigenschaften in der Halbleitertechnik. Koordinationspolymere setzen sich aus sog. Konnektivitätszentren (Metallatom/-ion) und organischen Linkern zusammen. Für die Vernetzung der Metallzentren können beispielsweise polyvalente Carboxyl- oder Azol-Liganden eingesetzt werden.

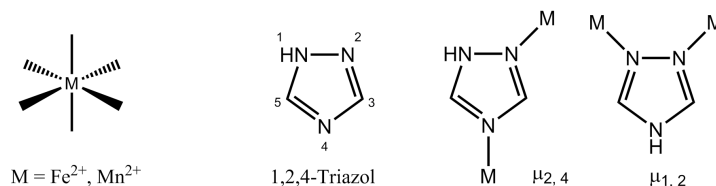
In Rahmen ihrer Doktorarbeit synthetisierte *Franziska Brede* im Arbeitskreis von *Prof. Klaus Müller-Buschbaum* Komplexe und Koordinationspolymere basierend auf zweiwertigen Chloriden von Mn, Fe, Co, Zn und N-heterozyklischen Liganden, darunter 1,2,4-Triazol.<sup>[275]</sup> 1,2,4-Triazol ist ein wichtiger Ligand für die Ausbildung ein- und mehrdimensionaler polymerer Koordinationsnetzwerke.<sup>[276–278]</sup> Es verfügt in neutraler Form über zwei und in deprotonierter Form als Triazolot über drei Bindungsstellen. Dadurch kann es als verbrückender Ligand an zwei oder drei Metallzentren über einen  $\mu_{1,2-}$ ,  $\mu_{2,4-}$  bzw.  $\mu_{1,2,4-}$ -Bindungsmodus koordinieren (Abb. 9.1).<sup>[279]</sup> Über die Wahl des Übergangsmetalls kann allgemein die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum gesteuert werden, die von linear ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ) über quadratisch planar ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ), tetraedrisch ( $\text{Zn}^{2+}$ ) bis zu noch höheren Koordinationsmodi reichen kann.<sup>[273]</sup> Die hier relevanten Metallionen  $\text{Fe}^{2+}$  (d6) und  $\text{Mn}^{2+}$  (d5) weisen typischerweise eine oktaedrische Ligandensphäre auf.

Neben der Entwicklung verschiedener Synthesestrategien und Charakterisierung der neuen Verbindungen war ein wichtiger Aspekt in der Arbeit von *F. Brede* die Erforschung ihrer dielektrischen Eigenschaften. Diese variieren bei Koordinationspolymeren allgemein vom *Low-k* bis in den *High-k*-Bereich.<sup>1</sup> Eine potentielle Anwendung ist deshalb ihr Einsatz als *High-k*-Dielektrikum in mikroelektronischen Bauteilen. Im Zuge dessen stellte *F. Brede* Filme der Komplexe und Koordinationspolymere

<sup>1</sup>k steht für die rel. Permittivität  $\kappa = \epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  ( $\epsilon$ : Permittivität;  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante)

auf Glaträgern her und charakterisierte ihre Oberflächenmorphologie Rasterelektronenmikroskopisch. Neben der Strukturanalyse der pulverförmigen Proben und Filme spielte die thermische Analyse der Verbindungen eine wichtige Rolle, da die Darstellung der Koordinationspolymere, der sog. Hochtemperaturphasen, aus den Precursor-Komplexen thermisch erfolgt. Ein interessanter Aspekt war hierbei, ob die thermische Konversion von Filmen des Precursor-Komplexes in ähnlicher Weise abläuft wie in Pulverform.

Thermische Analyse gehört zu den Standardmethoden der Festkörperchemie. Sie kann Informationen über Phasenübergänge und Reaktionen liefern, die in einem Festkörper ablaufen. Dabei werden komplementäre Methoden eingesetzt, die in kommerziellen Geräten oftmals gekoppelt sind. Während Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) Informationen über den Wärmefluss (exothermer/ endothermer Prozess) und den Massenverlust in der Probe bereitstellen, sind insbesondere auch struktursensitive Methoden von Bedeutung, mit denen sich feste, flüssige und gasförmige Intermediate und Produkte identifizieren lassen. Mittels Pulverdifraktometrie kann das temperaturabhängige Verhalten von Festkörpern (Residuum) beobachtet werden. Für die *in situ* Analytik der Gasphase (Emissionsgasanalyse, kurz EGA) eignet sich insbesondere Infrarotspektroskopie, welche ein probates Mittel für die Identifikation von IR-aktiven Molekülen über ihr charakteristisches Schwingungsspektrum ist.



**Abbildung 9.1:** Oktaedrische Ligandensphäre der Übergangsmetalle  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ , freies,  $\mu_{2,4}$ - und  $\mu_{1,2}$ -koordiniertes 1,2,4-Triazol.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Müller-Buschbaum wurden für die thermische Analyse simultane DTA/TG und temperaturabhängige Pulverdifraktometrie eingesetzt.<sup>[280]</sup> Diese Methoden alleine können keine Informationen über die in den einzelnen Reaktionsstufen freigesetzten gasförmigen Verbindungen bereitstellen. Da ein großes Interesse an dieser Analytik bestand, wurde eine Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. I. Fischer ins Leben gerufen, welcher über ein FTIR-Spektrometer sowie eine temperierbare Gaszelle (Hochtemperaturgaszelle) verfügt. Das Projekt umfasste die thermische Analyse der Precursor-Komplexe  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  in Pulverform sowie auf Glaträgern aufgebraute Filme des Precursor-Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$ .

Frühere IR-Messungen für den Arbeitskreis von Prof. Müller-Buschbaum wurden isotherm durchgeführt,<sup>[281]</sup> d.h. die festen Proben wurden in die bereits aufgeheizte Gaszelle eingebracht und die Gasphase IR-spektroskopisch untersucht. Im Rahmen dieses Projekts wurde mit Hilfe der vorliegen-

---

den Gaszelle ein EGA/FTIR-Experiment entwickelt, um dynamische Messungen in Analogie zu den anderen thermoanalytischen Methoden durchzuführen (Abschn. 15.2). Damit ließen sich zusätzlich Informationen über den Reaktionsverlauf gewinnen. Eine Vergleichbarkeit der FTIR-Messungen mit simultaner DTA/TG und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie sowie die thermische Analyse der Filme wurde dadurch erst möglich, welche mit dem im Arbeitskreis von Prof. Müller-Buschbaum verwendeten kommerziellen DTA/TG-Gerät nicht durchgeführt werden konnte.



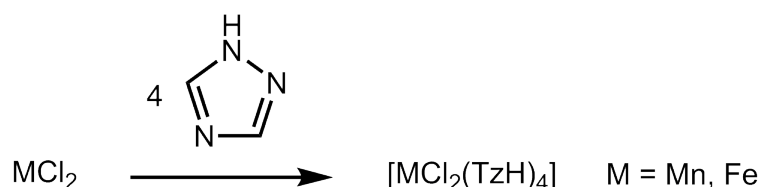
# 10 Kapitel 10 Kenntnisstand

Als Grundlage zur Einordnung und Diskussion der eigenen Untersuchungen werden nachfolgend Ergebnisse von *F. Brede* zusammenfassend dargestellt.

## 10.1 Darstellung der Komplexe $[MCl_2(TzH)_4]$ ( $M = Mn, Fe$ )

Die isotypen Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn, Fe$ ) können durch solvensfreie Schmelzsynthese oder mechanochemische Umsetzung aus  $MCl_2$  und TzH dargestellt werden (Abb. 10.1).<sup>[275]</sup>

Bei der solvensfreien Schmelzsynthese lässt man Metallchlorid  $MCl_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) und Ligand im Verhältnis 1:4.5 in einer luftdicht verschlossenen, evakuierten Glasampulle miteinander reagieren. Bei einer Ofentemperatur von 100 °C führt die ablaufende Gleichgewichtsreaktion nach 48 h zu einer vollständigen Umsetzung der Edukte. Interessanterweise läuft die Reaktion bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts des Liganden (120 °C) ab. Im Ampullen-Vakuum besitzt der Ligand durch Sublimation bereits einen gewissen Dampfdruck, der dazu führt, dass gasförmiger Ligand an das Metall koordinieren und die Gleichgewichtsreaktion in Gang setzen kann. Man muss daher eher von einer thermisch induzierten, solvensfreien Umsetzung unter Beteiligung einer gasförmigen Spezies sprechen, statt von einer Festkörperreaktion, welche hohe Aktivierungsenergien erfordert.



**Abbildung 10.1:** Darstellung der Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn, Fe$ ).

Die mechanochemische Umsetzung<sup>[282]</sup> erfolgt nach dem sog. *Neat Grinding-Verfahren*, bei dem

die Edukte als Feststoffe ohne Zugabe eines Lösungsmittels in einer Kugelmühle verrieben werden. Der Ligand TzH wird im Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Aufreinigung des Komplexes wird in einer Doppelkammerampulle durchgeführt, in welcher der überschüssige Ligand in einem Temperaturgradient durch Sublimation entfernt wird. Zur Darstellung der Komplexe  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  ist eine Mahldauer von 1 bzw. 5 Minuten erforderlich, nach der das Produkt in kristalliner Form vorliegt. Aufgrund der kurzen Synthesedauer ist diese Methode der Schmelzsynthese überlegen.

## 10.2 Darstellung von Filmen

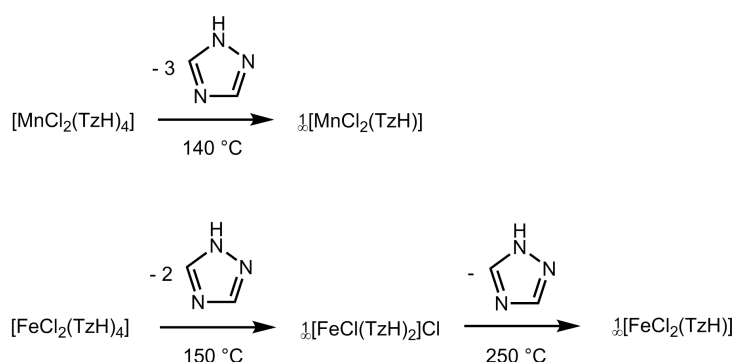
Oberflächenbeschichtungen mit den Precursor-Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) und Hochtemperaturphasen  $^1_\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) wurden von *F. Brede* hauptsächlich mittels Tropfbeschichtung (*Drop-Coating*) hergestellt.<sup>[275]</sup> Hierzu wird eine Suspension des Komplexes mit Hilfe einer Spritze gleichmäßig auf das Substrat aufgebracht. Das Lösungsmittel wird entweder unter Inertgasatmosphäre oder an Luft durch Abdampfen entfernt. Das Auftragen von Suspensionen in Acetonitril unter Inertgasbedingungen ergibt nach dem Trocknen kristalline Schichten. Durch thermische Behandlung lassen sich die Schichten polymerisieren, wie *F. Brede* pulverdiffraktometrisch zeigen konnte. REM-Aufnahmen ergaben, dass sich durch den Polymerisierungsprozess, welcher mit Bindungsbrüchen und Bindungsknüpfungen einhergeht, die Oberflächenstruktur ändert. Ausgehend von Blockstrukturen im Komplex entstehen nach thermischer Behandlung Nadeln geringerer Größe. Interessanterweise sind diese Nadeln ungeordnet, während die Tropfbeschichtung mit dem Koordinationspolymer zu Domänen mit Vorzugsorientierung führt.

## 10.3 Thermisches Verhalten der Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ )

Durch thermische Konversionsreaktionen lassen sich aus den monomeren Komplexen  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) eindimensionale strangartige Koordinationspolymere darstellen (Abb. 10.2). Dabei wird schrittweise Ligand aus den Komplexen freigesetzt und die vakanten Stellen werden an den Metallzentren durch die in der direkten Koordinationssphäre verbleibenden mehrzähligen Liganden durch Verbrückung geschlossen. Endprodukte dieser Konversion sind die isostrukturellen Hochtemperaturphasen  $^1_\infty[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Der Eisenprecursor-Komplex reagiert zunächst zu einem isolierbaren Intermediat,  $^1_\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ , welches für den Mn-Komplex nicht beobachtet wird.<sup>[275]</sup> Zur Untersuchung der thermischen Reaktionen wurden von *F. Brede* die komplementären thermischen Analysemethoden DTA/TG und temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie angewandt.



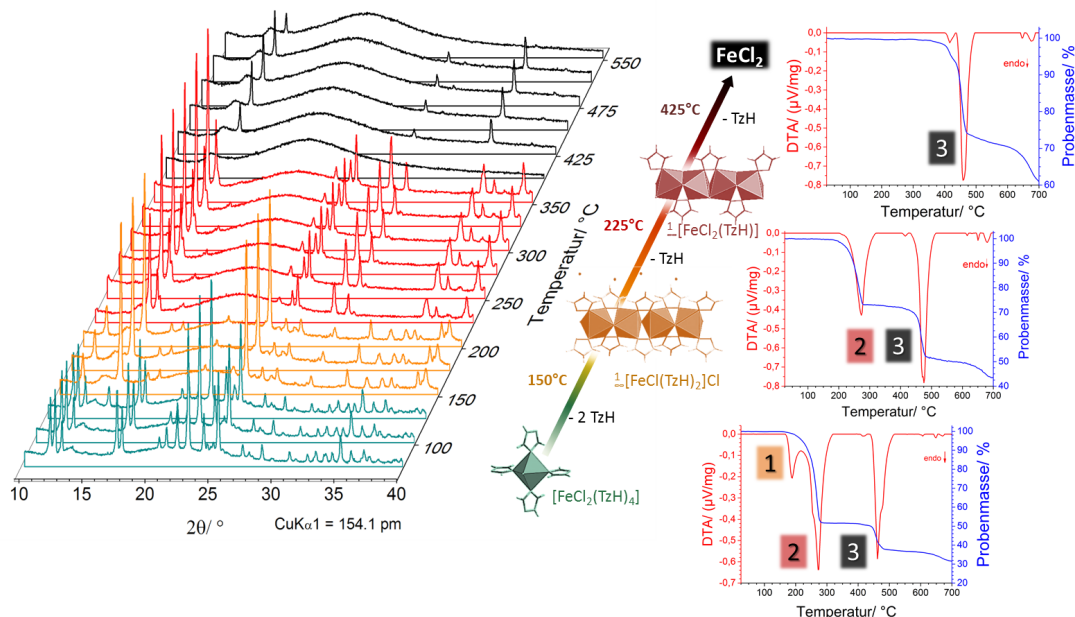
### 10.3. Thermisches Verhalten der Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ )



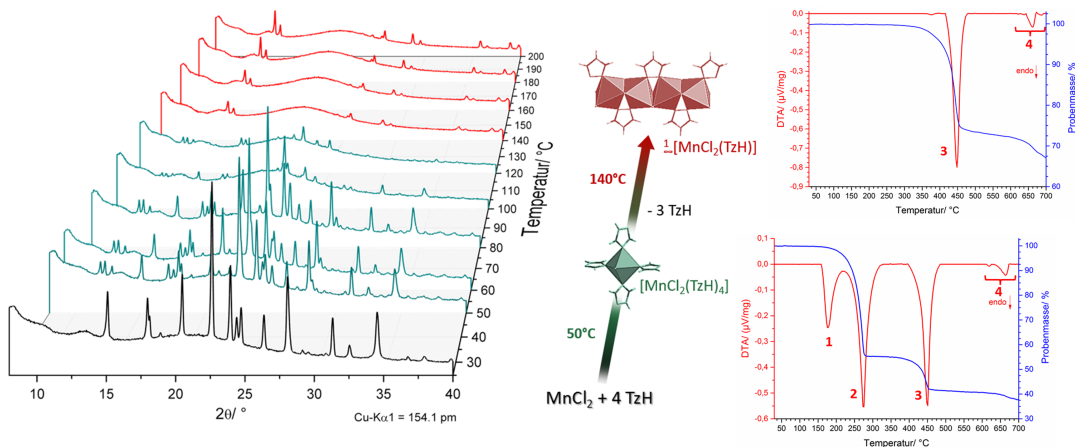
**Abbildung 10.2:** Thermische Reaktionen der  $\text{MCl}_2(\text{TzH})_4$ -Precursor-Komplexe.

In der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  sind zwei signifikante Änderungen der Reflexe bei ca. 150 und 225 °C (Temperaturauflösung: 25 °C) feststellbar (Abb. 10.3). Über simulierte Pulverdiffraktogramme (aus Einkristallstrukturdaten) wurde das in der ersten Reaktionsstufe entstehende Intermediat  $\frac{1}{2}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  sowie die in der zweiten Reaktionsstufe entstehende Hochtemperaturphase  $\frac{1}{2}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  identifiziert. Durch die Freisetzung von zwei 1,2,4-Triazol- und einem Chlorid-Liganden in der ersten Stufe bildet sich ein kationischer Strang, bei dem je zwei Metallzentren durch den verbleibenden Chlorid-Liganden und zwei Triazol-Liganden ( $\mu\text{-N1:N2}$ ) verbrückt werden (Abschn. 10.4). Die Chloridionen in der zweiten Koordinationssphäre sorgen für den Ladungsausgleich im Intermediat  $\frac{1}{2}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ . Bei der Konversion zur Hochtemperaturphase wird ein weiterer Triazol-Ligand freigesetzt und die Chlor-Gegenionen binden wieder direkt an die Metallzentren. Die simultane DTA/TG weist entsprechend zwei endotherme Wärmefluss-signale auf (Onset: 175 °C, 250 °C). Sie korrelieren mit einem thermogravimetrischen Massenverlust von 48%, welcher der Freisetzung von 3 Äquivalenten Triazol (theoretisch: 52.3%) entspricht.<sup>[275]</sup> Interessant ist hierbei, dass eine stufenweise Freisetzung von zwei bzw. einem Äquivalent Triazol bei der Bildung von Intermediat und Hochtemperaturphase nicht beobachtbar ist. Obwohl der Massenverlust mit dem ersten Wärmefluss-signal einsetzt (175 °C), korreliert die extrapolierte Onset-Temperatur der TG-Kurve eher mit dem zweiten Wärmefluss-signal (225 °C). Die DTA/TG-Analyse des isolierbaren Intermediats weist alle Wärmefluss-signale außer Signal 1 auf. Daraus schloss *F. Brede*, dass dieses mit der Bildung des Intermediats zusammenhängt, wie es durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Messungen in ähnlicher Weise gezeigt wird. Der mit DTA-Signal 2 verbundene Massenverlust von 28 % entspricht der Freisetzung von 1 Äquivalent Triazol (theoretisch: 26.1 %) und wurde mit der Bildung der Hochtemperaturphase erklärt. Dies ist ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie. Bei Temperaturen über 425 °C zersetzt sich die Hochtemperaturphase zu  $\text{FeCl}_2$ .

Bei dem zu  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  isostrukturellen Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  finden sich in den temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen keine Hinweise auf eine kristalline intermediäre Spezies



**Abbildung 10.3:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des Komplexes  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (links). Der Precursor-Komplex reagiert zwischen 125 und 150 °C zunächst zu dem Intermediat  $\frac{1}{\infty} [\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ . Ab ca. 250 °C liegt die HT-Phase  $\frac{1}{\infty} [\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  vor. Die Diagramme der simultanen DTA/TG (rechts) zeigen die thermische Reaktion ausgehend von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (unten),  $\frac{1}{\infty} [\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  (Mitte),  $\frac{1}{\infty} [\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (oben). Die Abbildung wurde aus Ref. [275] entnommen.



**Abbildung 10.4:** Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$ . Aus dem Precursor-Komplex bildet sich bei 140 °C die HT-Phase. DTG/TG-Diagramme des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (unten) und der Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty} [\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  (oben). Die Abbildung wurde aus Abbildungen von Ref. [275] zusammengestellt.

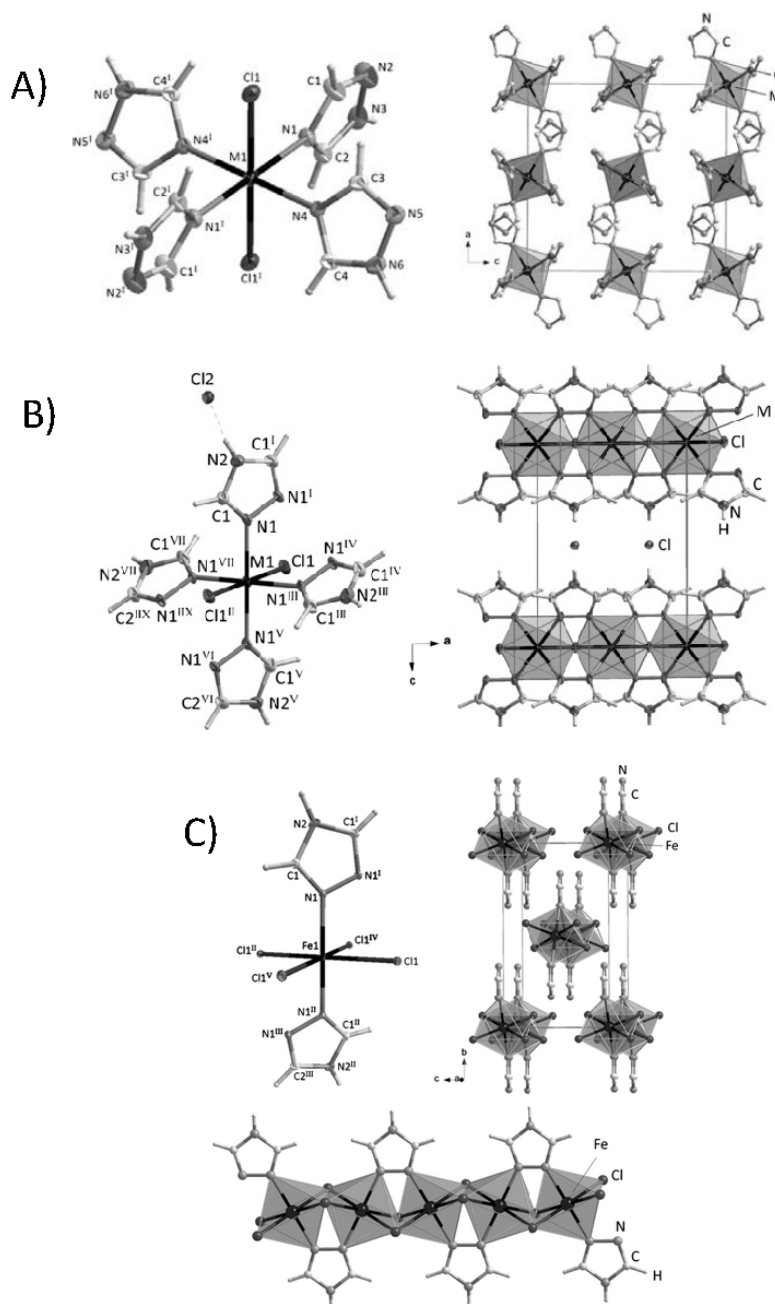
(Abb. 10.4). Ab 140 °C liegt bereits die Hochtemperaturphase vor. Die simultane DTA/TG von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  zeigt analog zu  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  zwei Wärmeflussignale (Onset: 160 °C, 250 °C) und eine Massenverluststufe, die der Abgabe von 3 Äquivalenten Triazol entspricht. Wieso für den Mn-Komplex analog zu dem Fe-Komplex Wärmesignal 2 auftritt, obwohl die Bildung der Hochtemperaturphase eigentlich nur mit Wärmesignal 1 korrelieren sollte, wurde in den Publikationen von *F. Brede* nicht diskutiert.<sup>[275,278]</sup>

DTA/TG-Messungen von *F. Brede* wurden mit einem kommerziellen DTA/TG-Analysegerät des Typs *STA 409* (Fa. *NETZSCH*) durchgeführt, das mit einer  $\text{Ar}/\text{N}_2$ -Atmosphäre (1:1) arbeitete. Bei allen Messungen wurden Probenriegel aus Korund eingesetzt, welche mit einem Deckel (500  $\mu\text{m}$  Öffnung) verschlossen waren. Für die dynamischen Messungen wurde eine lineare Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 800 °C angewandt. Dabei wurde ein Inertgasstrom von 40 ml/min durch den Ofen geleitet. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie-Messungen wurden in einer Hochtemperaturkammer durchgeführt. Die Proben befanden sich in Markröhrchen aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 0.5 mm. Diese wurden mit einem Pfropfen aus Schliffett verschlossen, um den gasförmigen Substanzen eine Möglichkeit zum Entweichen zu geben. Die Diffraktogramme wurden mit einem *Bruker D8 Discovery* Pulverdiffraktometer mit *DaVinci-Design* aufgenommen (Cu-K-Strahlung, d.h. = 154.06 pm, Transmissionsgeometrie, *LynxExe*-Detektor).<sup>[275]</sup>

## 10.4 Kristallstrukturen

Die isotypen Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) weisen eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur auf (Abb. 10.5A). Zwei *trans*-ständige Chlorid-Liganden koordinieren in axialer und vier neutrale 1,2,4-Triazol-Liganden über das Stickstoffatom N4 (Abb. 9.1) in äquatorialer Position an die Metallionen. N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken verbinden die monomeren Einheiten miteinander. Die Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*.

Das isolierbare Intermediat  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmma* (Abb. 10.5B). Auch hier weist das Metallatom eine geringfügig verzerrte oktaedrische Struktur auf, mit zwei *trans*-ständigen Chlorid-Liganden und vier neutralen Triazol-Liganden. Die Triazol-Liganden koordinieren hier jedoch nicht über das Stickstoffatom N4 sondern N1/2 (Abb. 9.1) an das Metallzentrum. Benachbarte Metallzentren werden durch einen Chlorid-Liganden und zwei Triazol-Liganden im  $\mu_{1,2}$ -Bindungsmodus verbrückt. Durch die  $\text{Cl}^-$ -Brücke entsteht ein Ladungsmangel im Strang, der eine positive Ladung von +1 für je zwei Metallzentren zur Folge hat. Sie wird durch Chlorid-Anionen kompensiert, die zwischen den Strängen eingelagert sind und  $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ -Wasserstoffbrücken ausbilden. Die mit der Entstehung des Intermediats verbundene Änderung des Koordinationsmodus des 1,2,4-Triazols von  $\eta^1\text{-N4}$  nach  $\mu\text{-N1:N2}$  impliziert eine thermisch induzierte 1,3-Protonenmigration von N1 nach N4 (Abb. 9.1).



**Abbildung 10.5:** Struktur, Ligandensphäre und Packung im Festkörper für die Precursor-Komplexe und ihre thermischen Produkte:

A) Struktur der isotypen Komplexe  $[MCl_2(TzH)_4]$  ( $M = Mn, Fe$ ) (links). Die Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbcn$  (rechts).

B) Koordinationssphäre des Intermediats  $\frac{1}{\infty}[FeCl_2(TzH)]$  (links). Das Intermediat weist eine strangartige Struktur auf (rechts). Einzelne Stränge wechselwirken miteinander über N-H...Cl-Brücken. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmma$ .

C) Koordinationssphäre (links), Struktur der Hochtemperaturphasen  $\frac{1}{\infty}[MCl_2(TzH)]$  ( $M = Mn, Fe$ ) (unten) und Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $I2/a$  (rechts).

Alle Strukturen wurden Ref. <sup>[278]</sup> entnommen, mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons*.

Die Hochtemperaturphasen der beiden Komplexe,  $\frac{1}{\infty}[\text{MCl}_2(\text{TzH})]$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), welche eine eindimensionale kettenförmige Struktur aufweisen, kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  (Abb. 10.5C). Die Liganden sind in einer leicht verzerrten oktaedrischen Ligandensphäre um das Metallzentrum angeordnet, zwei Triazol-Liganden axial und vier  $\text{Cl}^-$ -Liganden äquatorial. Die kettenförmige Struktur kommt durch Verbrückung benachbarter Metallzentren durch je zwei  $\text{Cl}^-$ -Liganden und einen Triazol-Ligand über seine beiden benachbarten Stickstoffatome (N1 und N2) zustande.<sup>[275]</sup>



# 11

## Kapitel 11

# Ergebnisse

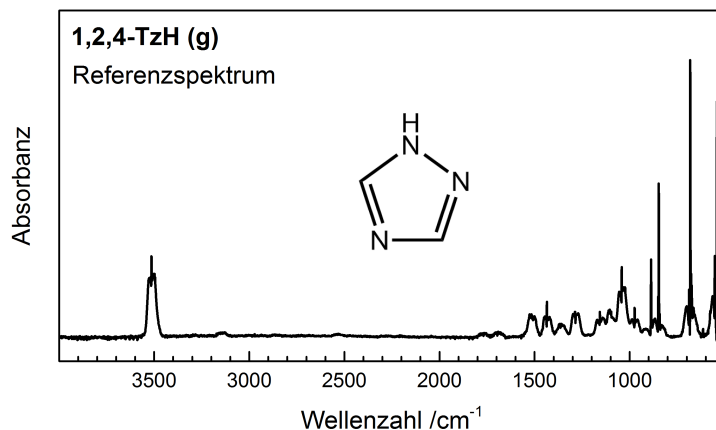
Es werden die vorläufigen Ergebnisse der Emissionsgasanalyse (EGA) der Komplexe  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (Pulver/Film) und  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$  (Pulver) vorgestellt, welche als komplementäre Methode die thermische Analyse von *F. Brede* aus Abschn. 10.3 ergänzen soll. Da das Projekt nicht abgeschlossen wurde, folgt eine detaillierte Darstellung, um weiterführende Interpretationen oder erforderliche Folgeexperimente zu erleichtern. Zunächst werden in Abschn. 11.1 Informationen zu häufig in den IR-Spektren beobachtbaren Spezies gegeben, z.B. den in einzelnen Reaktionsstufen freigesetzten Liganden 1,2,4-Triazol sowie zu Verursachern von Störbanden. Bei der Diskussion der EGA-Kurven des Mangan-Komplexes wird auf verschiedene Effekte bei der Durchführung des EGA-Experimentes eingegangen (Abschn. 11.2). Für die thermische Analyse erwiesen sich Messbedingungen ohne Tiegel (Probe auf Probenhalter) als sinnvoll, welche auch für die Untersuchung der Filme (Abschn. 11.3) und des Eisen-Komplexes (Abschn. 11.4) angewandt wurden.

## 11.1 Vorbemerkungen

### 11.1.1 IR-Spektrum des Liganden 1,2,4-Triazol

Als Referenz für die Identifikation des bei den EGA-Messungen freigesetzten Liganden wurde ein Gasphasen-IR-Spektrum von 1,2,4-Triazol verwendet, das mit der Hochtemperatur-Gaszelle aufgenommen wurde (Abb. 11.1). Das  $C_s$ -symmetrische 1,2,4-Triazol wurde bereits von Bougeard et al. IR- und Raman-spektroskopisch untersucht.<sup>[283]</sup> Markant ist die isolierte NH-Streckschwingung, welche im Spektrum bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  auftritt und sich gut für eine Basislinienkorrektur und Integration im Rahmen der EGA-Auswertung eignet. Da sie in kondensierter Phase eine starke Verbreiterung sowie Rotverschiebung aufweist ( $2300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ), ist sie ein Indikator für den Aggregatzustand des Moleküls. Die mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie ermittelten Rotationskonstanten ( $A = 10.24514\text{ GHz}$ ,  $B = 9.83215\text{ GHz}$ ,  $C = 5.01522\text{ GHz}$ ) für 1,2,4-Triazol deuten auf einen

Asymmetric-Top-Kreiseltyp hin.<sup>[283,284]</sup> Die schmalen Q- bzw. gut separierten PR-Zweige ( $45\text{ cm}^{-1}$ ) der 4 *Out-Of-Plane*-Schwingungen im Wellenzahlenbereich von  $500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  lassen sich durch C-Typ parallele Absorptionsbanden erklären.<sup>[283]</sup> Bei den Banden der In-Plane-Schwingungen ( $> 900\text{ cm}^{-1}$ ) tritt eine geringere Separation des P- und R-Zweigs auf, da es sich hier um eine AB-Hybrid-Anregung handelt.



**Abbildung 11.1:** Gasphasenspektrum von 1,2,4 (TzH), aufgenommen mit einer Hochtemperaturgaszelle.

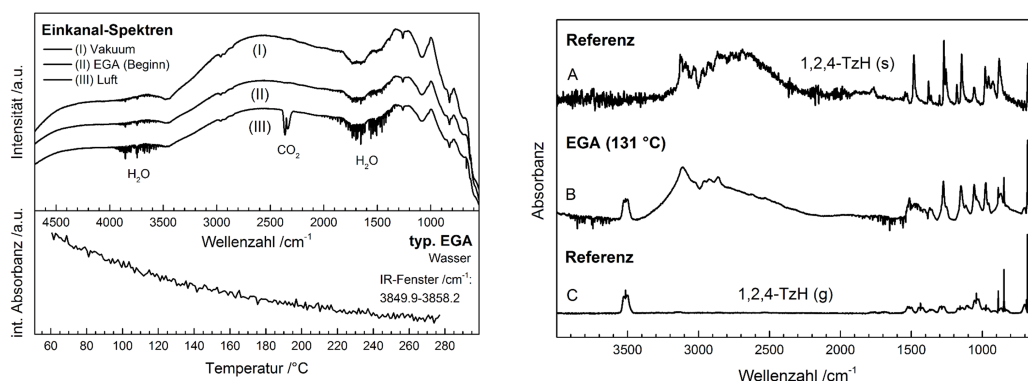
### 11.1.2 Störbanden in den temperaturabhängigen IR-Spektren der EGA

Für alle EGA-Messungen wurde Stickstoff 4.0 als Hintergrundgas eingesetzt. Trotz sorgfältiger Evakuierung befanden sich zu Beginn der Messungen noch Spuren von Feuchtigkeit im Messsystem (Abb. 11.2 links). Diese könnte sich als Adsorbat an Schläuchen und Metalloberflächen in der Apparatur befunden haben. In den temperaturabhängigen IR-Spektren der EGA treten Wasserbanden in den Wellenzahlenbereichen  $1400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ) und  $3500\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH, s/as}}$ ) auf. Da die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration während der EGA-Messung abnimmt und sich gegen Ende der Messung einem Grenzwert annähert, weist sie eine negative Absorbanz auf. Die Wasserkonzentration ließ sich mit Hilfe eines IR-Spektrums von Luft abschätzen. Bei Annahme einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50 % ( $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration in der Luft: 1.5 %) betrug die Wasser-Konzentration des Trägergases in der Messzelle zu Beginn der EGA-Messung weniger als 0.3 %. Da die gemessenen Proben außerdem über einen Mindestzeitraum von mehreren Stunden luftstabil sind, wurden die Messbedingungen als ausreichend erachtet.<sup>[280]</sup>

In einigen IR-Spektren wurden Störbanden infolge der Rekondensation des freigesetzten Liganden an den KBr-Fenstern beobachtet (Abb. 11.2 rechts). Einen klaren Hinweis darauf gibt eine breite Bande im Frequenzbereich von  $3400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ , welche durch die  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Streckschwingung in Wasserstoffbrücken zustande kommt.<sup>[283]</sup> Hierbei sollte man beachten, dass die IR-Intensität von  $\nu(\text{X-H})$ -Banden



in Wasserstoffbrücken verstärkt wird.<sup>[285]</sup> Durch den hohen Siedepunkt des Liganden (260 °C) kann eine vorübergehende Kondensation an den temperierten Fenstern während der EGA (70–280 °C) nicht ausgeschlossen werden. Sie tritt vermutlich dann auf, wenn die Durchflussbedingungen in der Zelle nicht optimal sind (Kap. 12). Die auf den KBr-Fenstern kondensierte Probe liegt dabei wahrscheinlich in flüssiger Phase vor (Smp.<sub>1,2,4-Triazol</sub>: 120 °C), da die Freisetzung von 1,2,4-TzH erst bei Temperaturen um 120 °C erfolgt. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich EGA-Messungen berücksichtigt, die nahezu keine Kondensation aufwiesen.

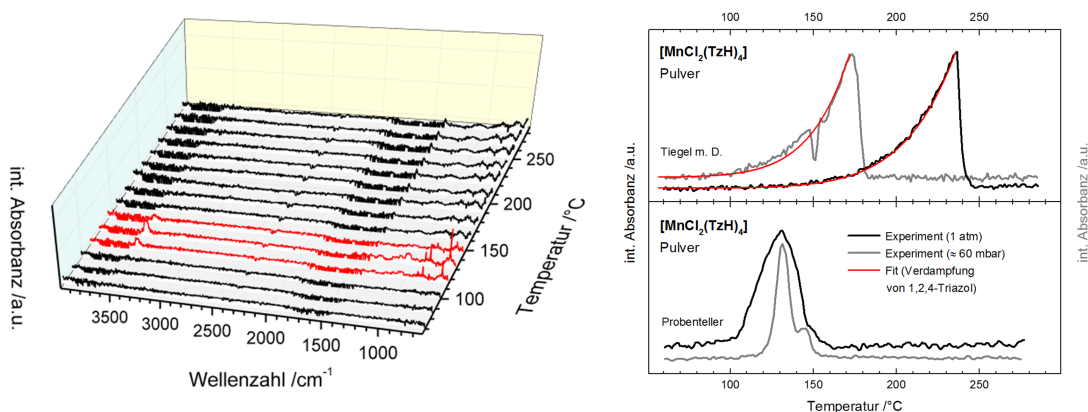


**Abbildung 11.2:** Links oben: Einkanal-Spektren der EGA-Gaszelle unter (I) Vakuum, (II) N<sub>2</sub>-Durchfluss (60 ml/min, 1 atm), (III) Luftatmosphäre bei 1013 mbar. Links unten: Temperaturabhängiges IR-Signal von H<sub>2</sub>O (g) während einer typischen EGA-Messung. Spuren von H<sub>2</sub>O im Stickstoffstrom zu Beginn der EGA-Messung nehmen im Verlauf der Messung ab und erreichen gegen Ende ein Minimum. Rechts: IR-Spektren von 1,2,4-Triazol als Feststoff (A), Gas (C), sowie das IR-Spektrum aus einer EGA-Messung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  bei 131 °C (B), in welcher eine Kondensation von 1,2,4-TzH auftritt. Hier wurde gasförmiges und auf den KBr-Fenstern kondensiertes 1,2,4-Triazol nebeneinander detektiert.

## 11.2 EGA-Messungen von $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$ (Pulver)

Die thermische Konversion des Precursor-Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  wurde im Arbeitskreis von Prof. Müller-Buschbaum mit Hilfe von simultaner DTA/TG und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht (Abschn. 10.3). Um die EGA-Analyse mit diesen thermoanalytischen Methoden in Einklang zu bringen, wurde zunächst versucht, die experimentellen Bedingungen der DTA/TG nachzustellen. Dafür kam für die ersten EGA-Messungen ein Tiegel aus Aluminium, mit etwas geringerem Volumen, jedoch ähnlicher Grundfläche und Deckelöffnung (Pinhole = 0.5 mm) wie bei den Messungen der simultanen DTA/TG zum Einsatz. Zusätzliche Variationen der Messbedingungen, wie die Untersuchung der Probe ohne Tiegel, d.h. auf einem Probenhalter, und Messungen unter vermindertem Druck, gaben Aufschluss über die in der EGA ablaufenden Prozesse. In allen EGA-

Messungen von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  tritt 1,2,4-Triazol als einziges gasförmiges IR-aktives Produkt in einer EGA-Stufe auf. Andere Spezies werden im gesamten Verlauf des linearen Temperaturprogramms nicht beobachtet. Dies zeigt exemplarisch ein Plot der temperaturabhängigen Gasphasen-IR-Spektren bei Untersuchung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  auf dem Probensteller (Abb. 11.3 links). Wie in Abschnitt 11.1.2 erklärt, weisen die IR-Spektren inverse Rotationsschwingungsbanden von Wasser auf, das zu Beginn der Messung in Spuren im Stickstoffstrom vorkam.



**Abbildung 11.3:** Links: Temperaturabhängige Gasphasen-FT-IR-Spektren der thermischen Umsetzung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$ , welche unter Messbedingungen ohne Tiegel und bei einem Druck von 1 atm durchgeführt wurden. Ab ca. 100 °C wird 1,2,4-Triazol freigesetzt. Zur übersichtlicheren Darstellung wurde der Datensatz reduziert (Temperatur-Auflösung: 15 °C statt 1,2 °C).

Rechts: EGA-Kurven des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  (Pulver) im Tiegel (oben)/auf einem Probensteller (unten) für das IR-Fenster 3400-3282  $\text{cm}^{-1}$ . Schwarze EGA-Kurven wurden bei einem Druck von 1 atm, graue EGA-Kurven bei einem Druck von 60 mbar aufgenommen

Die EGA-Kurven des freigesetzten Liganden werden signifikant davon beeinflusst, ob sich die Probe bei der Messung in einem Tiegel oder auf einem Probensteller befindet (Abb. 11.3 rechts). Bei der Untersuchung der Probe in einem verschlossenen Tiegel weisen die EGA-Kurven eine Form auf, welche auch bei der Verdampfung von reinem 1,2,4-Triazol beobachtet wird. Die Kurvenparameter  $T_i/T_f$ , welche den initialen Anstieg und finalen Abfall der EGA-Kurve beschreiben, können als diffus/steil charakterisiert werden, der Konversionsgrad am Maximum  $\alpha_{\text{max}}$  weist einen Wert  $> 0.85$  auf. Die Kurvenform kommt dadurch zustande, dass die Verdampfungsrate von freiem 1,2,4-Triazol gemäß Gln. 14.5 und 14.6 in direkter Abhängigkeit von seinem Sättigungsdampfdruck mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt, bis sich kein Triazol mehr im Tiegel befindet. Eine Simulation der pseudoisothermen Verdampfung von 1,2,4-Triazol mit Hilfe der Funktion  $dm/dt \sim \text{const} \cdot p_{\text{sat}}(T) \cdot T^{-1}$ , in welcher der Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{sat}}(T)$  über die integrierte *Clausius-Clapeyron*-Gleichung berechnet wurde ( $\Delta_{\text{v}}H = 66.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), stimmt gut mit dem Experiment überein. Aufgrund der geringen Probemenge wird der Siedepunkt nicht erreicht (Sdp.: 260 °C; Onset: 200 °C; Max.: 235 °C).

Bei Überschreitung der Siedetemperatur würde eine rasche Verdampfung der Probe ablaufen, die einen steilen Anstieg der EGA-Kurve zur Folge hätte (vgl. Temperaturkalibrierung der Gaszelle mit Hilfe der Siedepunktmethode in Abschn. 15.4.2). Einen weiteren Hinweis darauf, dass es sich um die EGA-Kurve von freiem Triazol handelt, gibt die Verschiebung des Kurvenmaximums zu niedrigeren Temperaturen bei Messungen unter vermindertem Druck ( $\approx 60$  mbar). Nach Gl. 14.5 und 14.8 ist die Verdampfungsrate im Vakuum durch den geringeren Diffusionswiderstand größer, wodurch die Probe im Experiment schneller aufgebraucht wird. In ähnlicher Weise beobachteten *Kunte et al.* eine Druckabhängigkeit bei der Ermittlung von Dampfdruckkurven von Benzoesäure mit Hilfe von Niederdruckthermogravimetrie<sup>[286]</sup>, die er auf einen größeren Verdampfungskoeffizienten der *Langmuir*-Gleichung bei niedrigerem Druck zurückführte (siehe Gl. 14.7). Die hier beobachtbare leichte Deformation der EGA-Kurve bei 150 °C unter vermindertem Druck hängt möglicherweise mit der Pinhole-Qualität zusammen.<sup>[287]</sup>

Somit tritt der bei der thermischen Reaktion des Precursor-Komplexes freigesetzte Ligand bei Messungen im Tiegel vermutlich nicht schnell genug durch die Tiegelöffnung aus, wodurch sich zunächst eine selbst-generierte Atmosphäre im Tiegel ausbildet, in der gasförmiger und kondensierter Ligand miteinander im Gleichgewicht stehen. In direkter Abhängigkeit von seinem Sättigungsdampfdruck diffundiert der Ligand aus der Tiegelöffnung heraus in den Strahlengang des Spektrometers. EGA-Messungen der Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) in einem Tiegel mit Deckel, welche oftmals gerade aufgrund der sich ausbildenden selbst-generierten Atmosphäre vorteilhaft sind, können deshalb keine Informationen über den Verlauf einzelner Reaktionsstufen bei geringeren Temperaturen als 260 °C liefern. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den thermogravimetrischen Untersuchungen von *F. Brede*, welche unter ähnlichen Bedingungen mit einem Tiegel durchgeführt wurden. Hier korreliert die TG-Kurve mit Wärmeflussignal 2 der DTA, dessen Onset bei ca. 250 °C liegt und nicht mit Wärmeflussignal 1, bei dem die Konversion des Komplexes zur Hochtemperaturphase unter Freisetzung des Liganden abläuft (Abb. 10.4).

Bei Messungen ohne Tiegel werden hingegen aus der Probe freigesetzte, gasförmige Stoffe ohne erneute Kondensation detektiert und vom Trägergasstrom aus der Zelle entfernt. Sowohl bei Raumtemperatur als auch unter vermindertem Druck werden nahezu symmetrische Peaks mit Maximum bei ca. 130 °C beobachtet. Tatsächlich ist die Verdampfungsrate von reinem Triazol bei dieser Temperatur bereits so hoch, dass auch zunächst kondensiertes Triazol schnell in die Gasphase übergeht. Dies zeigten Messungen einer äquivalenten Probe des reinen Liganden, bei der die Probe bereits bei 145 °C komplett verdampft ist. Der  $\alpha_{\text{max}}$ -Parameter der EGA-Kurven nimmt Werte zwischen 0.5 und 0.6 an, der Kurvenverlauf von  $T_i$  (100/120 °C) und  $T_f$  (145/150 °C) ist steil. Die Anwendung des *Shape*-Formalismus (Absch. 14.2) gibt einen Hinweis auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus, der hier nach Durchlaufen des Fließschemas zu dem *Prout-Tompkins-Mechanismus* ( $B_1$ ) führt (Kap. 12). Die bei vermindertem Druck aufgenommene EGA-Kurve besitzt eine geringere Halbwertsbreite und eine höhere Onset-Temperatur, was mit einer veränderten Konvektion bei den Messungen

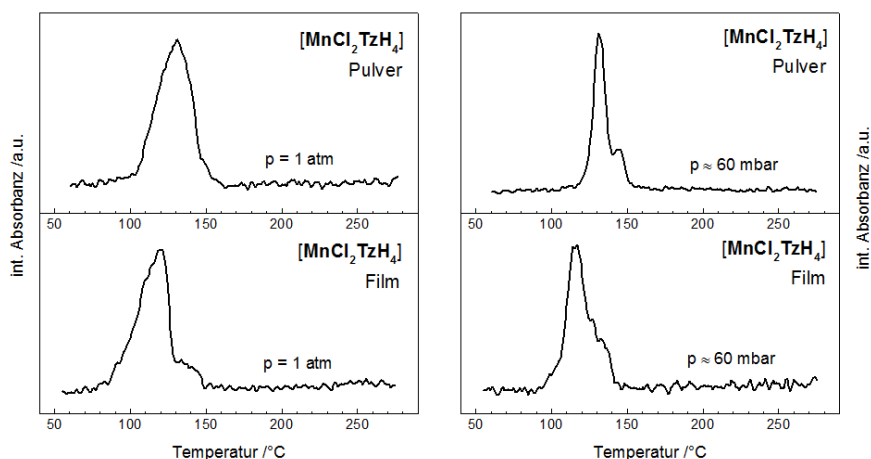
im Vakuum zusammenhängen könnte. Maximum und Pulsform sind jedoch ähnlich. Dies wird im Diskussionsteil (Kap. 12) näher besprochen.

Die Ergebnisse stimmen gut mit der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie überein, welche im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Müller-Buschbaum* durchgeführt wurde. Hier beginnt der thermische Prozess bei Temperaturen von ca. 100 °C und endet bei 140 °C mit der Ausbildung der Hochtemperaturphase. Das Endprodukt der EGA-Messungen wurde im Arbeitskreis von *Prof. Müller-Buschbaum* pulverdiffraktometrisch untersucht und als Hochtemperaturphase nachgewiesen. Alle EGA-Kurven weisen einen kleinen Neben-Peak mit Maximum bei ca. 145 °C auf, bei dem es sich vermutlich nur um ein Artefakt handelt.

### 11.3 EGA-Messungen von $\text{MnCl}_2\text{TzH}_4$ (Film)

Durch thermische Behandlung (320 °C) des als Film auf Glaträgern aufgetragenen Mn-Precursor-Komplexes konnten im Arbeitskreis von *Prof. Müller-Buschbaum* Filme der Hochtemperaturphase hergestellt werden. Dies stellte eine Alternative zu der direkten Beschichtung von Substraten durch Suspensionen der Hochtemperaturphase dar. Eine EGA-Untersuchung der Filme war insofern von großem Interesse, da eine thermische Analyse der Filme mit Hilfe der anderen verfügbaren thermischen Methoden nicht möglich war. Das Substrat kann allgemein einen Effekt auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Films haben, sodass ein zur Pulverform abweichendes thermischen Verhalten denkbar wäre.

Auch bei den EGA-Messungen der Filme wird 1,2,4-Triazol als einziges Gasphasenprodukt beobachtet. EGA-Kurven (1,2,4-Triazol) der Filme weisen etwas geringere Onset- und Peak-Temperaturen auf



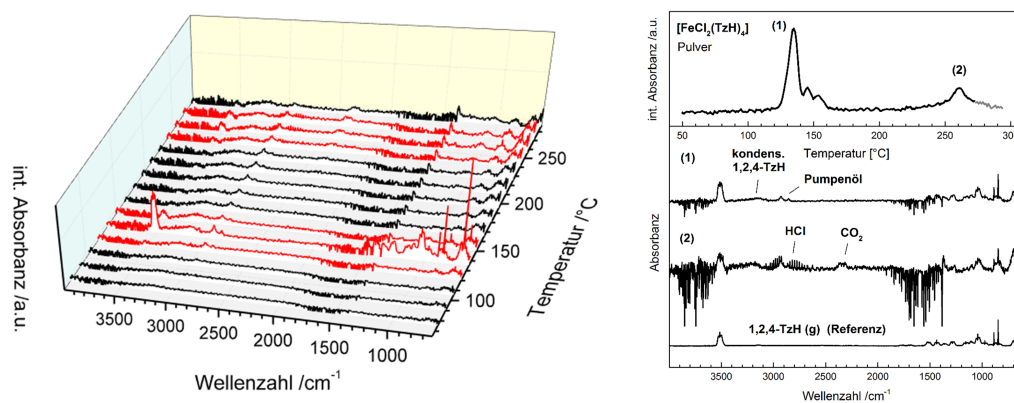
**Abbildung 11.4:** EGA-Diagramme des Komplexes  $[\text{MnCl}_2(\text{TzH})_4]$  als Pulver und als Film bei unterschiedlichen Drücken.

als die der pulverförmigen Proben (Abb. 11.4). Dies könnte an einem geringeren Wärmewiderstand der vermutlich dichter gepackten Filme liegen. Je nach Dicke des Films könnten auch zwei weitere Faktoren eine Rolle spielen. In einem ideal dünnen Film (Monolayer) müsste man berücksichtigen, dass Moleküle an der Oberfläche ein anderes (größeres) chemisches Potential  $\mu$  besitzen und somit leichter verdampfen. Bei dickeren Filmen könnte die im Vergleich zur Bulksubstanz möglicherweise veränderte Diffusion des freigesetzten Liganden aus der Probe eine Rolle spielen. Die Hochtemperaturflanke des EGA-Peaks ist steiler abschüssig, was zu einem größeren  $\alpha_{\text{max}}$ -Wert ( $\approx 0.72$ ) und zu einer besseren Sichtbarkeit des kleinen Neben-Peaks führt. Analog zu der pulverförmigen Probe weist der EGA-Peak eine geringere Halbwertsbreite auf, wenn die Messung unter vermindertem Druck (60 mbar) durchgeführt wird.

## 11.4 EGA-Messungen von $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$ (Pulver)

Für den Eisen-Komplex  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  wurde mit Hilfe von simultaner DTA/TG und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie ermittelt, dass die thermische Reaktion zur Hochtemperaturphase über ein isolierbares Intermediat,  ${}^1_{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ , abläuft (Abb. 10.3).

Im EGA-Experiment ist analog ein Triazol-Verlust in zwei Stufen beobachtbar. Anders als bei der EGA des Mn-Komplexes treten hier jedoch noch weitere IR-aktive Spezies auf (Abb. 11.5). Die



**Abbildung 11.5:** Links: Temperaturabhängige Gasphasen-FT-IR-Spektren von  $[\text{FeCl}_2(\text{TzH})_4]$ , unter Messbedingungen ohne Tiegel und bei einem Druck von 1 atm. Zur übersichtlicheren Darstellung wurde der Datensatz reduziert (Temperatur-Auflösung:  $15\text{ }^\circ\text{C}$  statt  $1,2\text{ }^\circ\text{C}$ ). Rechts: EGA-Kurve (1,2,4-Triazol) des Precursor-Komplexes  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  (oben). In der zweiten Stufe tritt neben 1,2,4-Triazol HCl als weiteres Zersetzungsprodukt auf. Banden in der  $\nu_{\text{CH}}$ -Streckschwingungsregion ( $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) stammen vermutlich von Pumpenöl<sup>[288]</sup> (siehe Einkanal-spektren in Abb. 11.2).

Temperaturspanne der thermischen Prozesse, in denen Triazol freigesetzt wird, beträgt  $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$  für die erste bzw.  $250\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$  für die zweite Stufe und ist vergleichbar mit den Reaktionsstufen der

temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie (125-150 °C, 200-250 °C) und DTA (165-180 °C, 250-275 °C) (Abb. 10.3). Die Temperatur der zweiten Stufe liegt in dem hier gezeigten EGA-Diagramm etwas höher als erwartet und scheint von der Charge des Komplexes abhängig zu sein, da sie für eine andere Charge des Komplexes um ca. 20 °C tiefer lag. Allerdings ist die Temperatur der EGA in diesem Bereich aufgrund der Einpunkt-Kalibrierung bei ca. 140 °C (Zersetzung von NaHCO<sub>3</sub>) vermutlich nicht exakt genug. Das Verhältnis der Flächen unter den EGA-Peaks (2.2:1) in Abb. 11.5 spiegelt das erwartete 2:1-Verhältnis wider: bei der Bildung des Intermediats  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  werden zwei Äquivalente 1,2,4-Triazol freigesetzt, bei der Bildung der Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  ein weiteres Äquivalent. Der große Peak (erste Stufe) weist Ähnlichkeiten zu der EGA-Kurve des Mn-Komplexes auf, aufgrund seiner geringen Peak-Breite speziell mit der Messung unter vermindertem Druck. Ähnlich wie bei dem Mn-Komplex tritt ebenfalls ein kleiner Neben-Peak bei ca. 150 °C auf. Die Kurven-Form des EGA-Peaks bei 250-270 °C weist auf eine reale Reaktionsstufe hin und nicht auf die Verdampfung von zuvor freigesetztem Ligand. Interessanterweise verschwindet für den Eisen-Komplex die zweite Stufe bei Messungen unter vermindertem Druck (60 mbar), sodass der niedrigere Druck eventuell zu einem anderen Reaktionsverlauf führt.

In der EGA-Stufe bei 250-270 °C tritt in allen Messungen zusätzlich zu 1,2,4-Triazol auch HCl-Gas auf, erkennbar an dem Rotationsschwingungsspektrum im Bereich von 2600-3100 cm<sup>-1</sup>. HCl als Verunreinigung im Komplex ist unwahrscheinlich, da eine kontinuierliche Freisetzung nicht beobachtet wird. Eventuell führt der kurzzeitige Luftkontakt der Probe bei der Vorbereitung des EGA-Experiments oder Spuren von Feuchtigkeit im Stickstoffstrom am Anfang der Messung zur Bildung eines Nebenproduktes, das bei hohen Temperaturen HCl freisetzt. Dafür würde sprechen, dass das relative Verhältnis der  $\nu_{\text{NH}}$ - bzw.  $\nu_{\text{HCl}}$ -Bande zwischen den Messungen variiert. Andererseits weist die EGA-Kurve von HCl einen zu 1,2,4-Triazol analogen Verlauf auf, was zeigt, dass die thermischen Prozesse vermutlich miteinander gekoppelt sind. Allein aus strukturellen Gesichtspunkten wäre es denkbar, dass aus der im Intermediat vorliegenden Wasserstoffbrücke N-H...Cl bei der Bildung der Hochtemperaturphase als Nebenreaktion auch gasförmiges HCl gebildet wird (Abschn. 10.4). Durch pulverdiffraktometrische Analytik des Rückstands im Arbeitskreis von *Prof. Müller-Buschbaum* wurde jedoch hauptsächlich die Hochtemperaturphase identifiziert. Eventuell bildet sich bei der EGA ein Nebenprodukt, welches sich röntgenamorph verhält. Die Ursache der HCl-Emission bleibt ungeklärt.

# 12

## Kapitel 12

### Diskussion

---

Die in Kap. 11 vorgestellten Ergebnisse geben den vorläufigen Stand der Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Müller-Buschbaum wieder. Gegenstand des Projekts waren anorganische Precursor-Komplexe,  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), die unter thermischer Einwirkung eindimensionale Koordinationspolymere ausbilden. Um die im AK Müller-Buschbaum durchgeführte thermische Analyse der Komplexe (DTA/TG und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie) um eine Analytik der Gasphase zu erweitern, wurden die Komplexe  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  und  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  sowie Filme des Komplexes  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  mit Hilfe der Emissionsgasanalyse untersucht.

Trotz struktureller Ähnlichkeit der Precursor-Komplexe  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  und  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  (Edukte) sowie deren Hochtemperaturphasen  ${}^1_\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  und  ${}^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  (thermische Endprodukte) läuft die thermische Umwandlung für den Mangan- und Eisen-Komplex unterschiedlich ab. Gemeinsam ist beiden eine Reaktionsstufe zwischen 100-160 °C, in der 1,2,4-Triazol freigesetzt wird (Tab. 12.1). Es treten keine weiteren IR-aktiven gasförmigen Reaktionsprodukte auf. Nach Ablauf dieses endothermen Prozesses (DTA) liegt im Fall der Eisen-Verbindung ein isolierbares strangartiges Intermediat ( ${}^1_\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ ) vor (Abb. B.3). Dieses konnte bei allen angewandten thermischen Methoden (DTA/TG, EGA) *ex situ* mit Hilfe pulverdiffraktometrischer Messungen nachgewiesen werden, was einen methodenunabhängigen Reaktionsverlauf bestätigt. Bei dem Mangan-Precursor-Komplex bildet sich hingegen in dieser Reaktionsstufe bereits die Hochtemperaturphase, welche ebenfalls pulverdiffraktometrisch identifiziert wurde (Abb. B.1). In der EGA des Eisen-Komplexes tritt eine weitere Reaktion bei ca. 230-270 °C auf, in der 1,2,4-Triazol und HCl freigesetzt werden. Während die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstands auf die Bildung der Hochtemperaturphase hinweist (Abb. B.1) und keine signifikanten Reflexe von anderen Spezies zeigt, geben die IR-Spektren einen Hinweis darauf, dass die HCl-Emission signifikant ist. Die Unvereinbarkeit dieser Ergebnisse läßt sich möglicherweise damit erklären, dass mit der Freisetzung von HCl die Bildung eines Nebenprodukts verbunden ist, das sich röntgenamorph verhält. Zur Klärung sind weitere Messungen erforderlich. Eine thermische Zersetzung der komplexierten stickstoffhaltigen Liganden

bei hohen Temperaturen ( $> 190\text{ °C}$ ), wie sie für 4f-Komplexe auftritt,<sup>[289,290]</sup> wurde nicht beobachtet.  $\text{N}_2$  als wahrscheinliches, gasförmiges Zersetzungsprodukt ist aufgrund seiner IR-Inaktivität nicht detektierbar.

Neben der Identifikation der gasförmigen Produkte hatten die EGA-Messungen den Zweck, das temperaturabhängige Verhalten von Filmen der Precursor-Komplexe zu untersuchen, was mit dem kommerziellen DTA/TG-Gerät nicht möglich war. Die auf Deckgläschen aufgetragenen Filme des Mn-Precursor-Komplexes wiesen ein ähnliches thermisches Verhalten wie die pulverförmige Probe auf. Es wurde ebenfalls in einer einzigen Stufe 1,2,4-Triazol, aber keine weiteren IR-aktiven gasförmigen Produkte freigesetzt. Onset- und Peak-Temperatur liegen bei den Filmen etwas niedriger. Das Glassubstrat hat demnach keinen signifikanten Effekt auf den adsorbierten Komplex. Dies ist im Einklang mit der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von thermisch behandelten Filmen, welche die Bildung der Hochtemperaturphase bestätigt (siehe Ref.<sup>[275]</sup> und Abb. B.2).

**Tabelle 12.1:** Übersicht der Ergebnisse der thermischen Analyse von  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  (M = Mn, Fe).

Probe [ $\text{MCl}_2\text{TzH}_4$ ]	Temperaturbereiche der thermischen Prozesse /°C				Massen- verlust /%	Freigesetzte Verbindung	Rückstand XRD
	EGA <sup>1</sup>	T.-abh. XRD <sup>2</sup>	DTA <sup>3</sup>	TG <sup>4</sup>			
M = Mn, Pulver	Sign. 1 Sign. 2	100-160 -	85-140 -	160-175 250-275	250-275 n. A. (3 Äq. Triazol)	1,2,4-Triazol -	HT-Phase
M = Mn, Film		90-150	-	-	-	1,2,4-Triazol	HT-Phase
M = Fe, Pulver	Sign. 1 Sign. 2	(100) 120-160 240-270	125-150 200-250	165-180 250-275	250-275 48 % (3 Äq. Triazol)	1,2,4-Triazol, HCl	Intermediat HT-Phase

<sup>1</sup>EGA ohne Tiegel. Erstes/letztes wahrnehmbares IR-Signal von 1,2,4-Triazol.

<sup>2</sup>Analytik von F. Brede.<sup>[275]</sup> Letzte/erste isolierbare Struktur (Temperaturauflösung: 25 °C).

<sup>3</sup>Analytik von F. Brede.<sup>[275]</sup> Extrapolierte Onset-Temperatur bis Peak-Maximum.

<sup>4</sup>Analytik von F. Brede.<sup>[275]</sup> Extrapolierte Onset-Temperatur bis Plateau.

Die Ergebnisse der Emissionsgasanalyse sind weitgehend im Einklang mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie und helfen eine Beziehung zu den DTA/TG-Messungen herzustellen. An dieser Stelle sei nochmals auf die Abhängigkeit der Onset- und Peak-Temperaturen von der Heizrate und von der selbst-generierten Atmosphäre gasförmiger Reaktionsprodukte hingewiesen. Die mittels DTA (10 K/min) bestimmten Reaktionstemperaturen weisen vermutlich deshalb etwas höhere Werte als die der anderen beiden Methoden (5 K/min) auf (Tab. 12.1).

Während für den Precursor-Komplex  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  durch Kontrollmessungen Wärmeflussignal 1



---

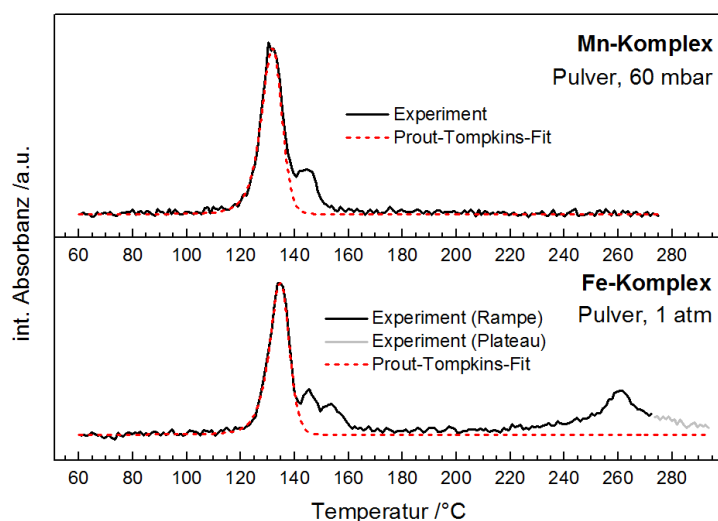
(165-180 °C) in der DTA der Reaktion des Komplexes zum Intermediat und Wärmeflussignal 2 (250-275 °C) der Reaktion des Intermediats zur Hochtemperaturphase eindeutig zugeordnet wurden (Abb. 10.3), blieb speziell das Auftreten von Wärmeflussignal 2 (250-275 °C) in der DTA des Precursor-Komplexes  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  unerklärt (Abb. 10.4). Denn hier ist die Reaktion zur Hochtemperaturphase bereits bei Temperaturen kleiner 200 °C abgeschlossen. Außerdem blieb offen, wieso die TG-Kurve für die mit je einem Triazol-Verlust verbundene zweistufige Reaktion von  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  zur Hochtemperaturphase eine einzige Massenverluststufe (250 -275 °C) aufweist, welche mit Wärmeflussignal 2 korreliert (Abb. 10.3). Die Ähnlichkeit der DTA/TG-Kurven der beiden Komplexe schien deshalb nicht plausibel.

EGA-Messungen des  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$ -Komplexes in einem lose verschlossenen Tiegel, welche analog zur simultanen DTA/TG durchgeführt wurden, konnten zeigen, dass das bei der thermischen Reaktion (100-160 °C) freigesetzte 1,2,4-Triazol aufgrund seines hohen Siedepunkts (260 °C) zunächst im Tiegel zurückgehalten wird und in Abhängigkeit von seinem (Sättigungs-)Dampfdruck aus dem Tiegel diffundiert (Abschn. 11.2). Dies könnte erklären, wieso in der TG-Kurve von  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  nur eine Massenverluststufe mit einer Onset-Temperatur von 250 °C, nahe dem Siedepunkt von 1,2,4-Triazol (260 °C), beobachtbar ist. Das mit der Massenverluststufe korrelierende endotherme Wärmeflussignal 2 in der DTA der Komplexe  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  (M = Mn, Fe) kann somit möglicherweise auf die Verdampfung des freien Liganden zurückgeführt werden. Bei dem Eisen-Komplex überlagert es vermutlich mit dem DTA-Signal der zweiten Reaktionsstufe, erkennbar an einer Schulter an der ansteigenden Flanke (Abb. 10.3). Der vergleichsweise hohe Siedepunkt von Azol-Liganden wie 1,2,4-Triazol erschwert deshalb vermutlich die Verknüpfung der Signale von DTA und TG<sup>[275]</sup> im Vergleich zu anderen im *AK Müller-Buschbaum* eingesetzten Liganden wie Thiazol<sup>[291]</sup> (Sdp.: 118 °C) oder Piperazin<sup>[281]</sup> (Sdp.: 146 °C).

Alle EGA-Kurven der pulverförmigen Precursor-Komplexe, welche ohne Tiegel aufgenommen wurden, weisen bei 100-160 °C einen intensiven, nahezu symmetrischen Peak auf, dessen Halbwertsbreite stark von den Messbedingungen abhängt (p = 1013 mbar: 20-30 °C, p = 60 mbar: 9-15 °C). Es muss betont werden, dass für die EGA-Messungen unter vermindertem Druck, in denen sehr schmale Peaks beobachtet werden, ein zum Standarddruck analoger Massendurchfluss angelegt wurde, der aufgrund der geringeren Gasdichte bei 60 mbar einem höheren Volumendurchfluss entspricht. Tatsächlich wurden auch für eine einzelne Messreihe des Eisen-Komplexes (andere Proben-Charge) unter Atmosphärendruck schmale Peaks beobachtet (Abb. 11.5). Faktoren, die für die variierende Peak-Breite verantwortlich sein könnten, sind deshalb neben dem Druck auch Eigenschaften der Probe oder die Durchflussbedingungen in der EGA-Zelle (Durchflussgeschwindigkeit, Strömungseigenschaften), die bei dem EGA-Experiment bisher nicht befriedigend reproduzierbar waren. Ein Tailing der Peaks<sup>[292]</sup>, das auf einen zu geringen Durchfluss des Spülgases (Diffusionseffekt) hinweisen würde, liegt nicht vor. Unterschiedliche Druck- bzw. Durchflussbedingungen könnten hingegen einen Einfluss auf den Massenaustausch in der Probe haben. Ein direkter Einfluss des Partialdrucks gasförmiger Re-

aktionsprodukte auf die Kinetik von reversiblen Festkörperreaktionen wird oft beobachtet.<sup>[293–299]</sup> Zieht man für den Stoffaustausch der EGA-Messungen ohne Tiegel das Modell der erzwungenen Konvektion durch das über die Probe strömende Spülgas heran (Abschn. 14.4.2), stellen Druck- und Strömungsgeschwindigkeit wichtige Faktoren für die Rate des Stoffaustauschs dar. Anhand der vorliegenden experimentellen Daten war es jedoch letztlich nicht möglich, die genaue physikalische Ursache für die unterschiedliche Halbwertsbreite zu finden.

Die EGA-Kurven von Mangan- und Eisen-Komplex zeigen bei 100–160 °C einen ähnlichen Verlauf, obwohl die Produkte dieser Reaktionsstufe ( $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ ,  $\frac{1}{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$ ) unterschiedlich sind. Neben dem oben angesprochenen Haupt-Peak tritt auf der Hochtemperaturflanke ein kleiner Neben-Peak auf, der auf einen mehrstufigen Mechanismus hinweisen könnte. Abb. 12.1 zeigt eine Zusammenstellung der EGA-Kurven beider Komplexe, für welche Haupt- und Neben-Peak aufgrund geringer Halbwertsbreite gut separiert sind. Da in einer hier nicht gezeigten Messreihe des



**Abbildung 12.1:** Schmalbandige EGA-Kurven der Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{TzH})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Die erste Stufe lässt sich durch eine *Prout-Tompkins-Konversionsfunktion* gut fitten.

Eisen-Komplexes (andere Proben-Charge) auch auf der ansteigenden Flanke stets ein kleiner Peak beobachtet wurde, könnte es sich hier andererseits auch um ein Artefakt handeln, das probenabhängig auftritt. Die Ursache könnte beispielsweise eine Verunreinigung oder eine amorphe bzw. mit Kristallfehlern behaftete Domäne in der Probe sein.

Die Freisetzung des Liganden (Haupt-Peak) in der ersten Stufe läuft in einem verhältnismäßig kleinen Temperatur-/Zeitfenster ab ( $\text{FWHM} \approx 9 \text{ °C}$ , Abb. 12.1). Allgemein korreliert die Kurvenform von DTG- und EGA-Peaks aufgrund der nicht-isothermen Kinetik mit dem Reaktionsmechanismus der Festkörperreaktion (Gl. 14.1), sodass ein EGA-Peak unter der Annahme, dass ein einziger Reaktionsmechanismus dem thermischen Prozess zugrunde liegt, mit Hilfe modell-basierter

Methoden gefittet werden kann (Abschn. 14.2). Für sigmoide Kurven (bei Betrachtung des integrierten DTG/EGA-Signals) sind allg. Konversionsfunktionen nach *Avrami-Eroev* (A1-4) und *Prout-Tompkins* (B<sub>1</sub>) typisch. In Abschn. 11.2 wurde mit Hilfe der *Shape*-Methode der *Prout-Tompkins* (B<sub>1</sub>)-Mechanismus<sup>[300]</sup> als wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus ermittelt. Eine Simulation der Kinetik mit unterschiedlichen Konversionsfunktionen  $f(\alpha)$  nach der Differential-Methode<sup>[301]</sup> weist nur für den *Prout-Tompkins-Mechanismus* eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment auf (Abb. 12.1). Da dieser Mechanismus allg. autokatalytische Vorgänge beschreibt, wird bei der Reaktion von einer gewissen Anfangskonzentration an Katalysator/Produkt zu Beginn der Messung ausgegangen, welche die Reaktion in Gang setzt. Für Simulationszwecke wird dies durch einen Summanden  $F_0$  in der Konversionsfunktion  $f(\alpha)$  (Gl. 12.1) berücksichtigt und der Mechanismus als verbesserter *Prout-Tompkins-Mechanismus* bezeichnet (*iPT: improved Prout-Tompkins*).<sup>[302]</sup>

$$iPT : f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot (\alpha + F_0) \quad (12.1)$$

Einen guten Fit erhielt man, wenn ein initialer Konversionsgrad von  $0.0001 \leq F_0 \leq 0.001$  angenommen wurde. Interessanterweise führt eine Erhöhung der initialen Katalysatorkonzentration  $F_0$  um eine Größenordnung bei ansonsten gleichen Fit-Parametern zu einer starken Verbreiterung der EGA-Kurve. Während die hier angewandte Methode bereits einen qualitativen Hinweis auf den zugrundeliegenden Mechanismus der ersten Stufe gibt, wird auf eine detaillierte kinetische Analyse, d.h. auf die Ermittlung von kinetischen Parametern, verzichtet. Modellbasierte Analysen von dynamischen Messungen bei einer einzigen Heizrate sind allgemein unzuverlässig,<sup>[303]</sup> Messungen bei verschiedenen Heizraten waren mit dem EGA-Experiment (Abschn. 15.2) nicht möglich. Die nach dem *Prout-Tompkins-Mechanismus* im Festkörper ablaufenden Vorgänge sind initial Nukleation (z.B. thermischer Zerfall einer Verbindung) und anschließend Wachstum durch Verzweigung (Branching Nuclei). Über die katalytische Wirkung eines der Reaktionsprodukte kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Z.B. könnte der freigesetzte Ligand diese Funktion übernehmen, indem er die thermisch induzierte 1,3-Protonenmigration am Triazol-Ligand katalysiert, der für den Übergang von einer  $\eta^1$ -N4- zu einer  $\mu$ -N1:N2-Koordination stattfinden muss.



# 13

## Kapitel 13

---

# Zusammenfassung

Die Untersuchung der thermischen Reaktionen der Precursor-Komplexe  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) mit Hilfe der Emissionsgasanalyse brachte folgende (vorläufige) Ergebnisse:

- DTA- und TG-Signale der thermischen Reaktion von  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  konnten durch EGA-Messungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen eindeutig zugeordnet werden und mit temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen in Einklang gebracht werden.
- $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  bildet die Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  in einer einzigen Reaktionsstufe bei  $\approx 130\text{ }^\circ\text{C}$  unter Freisetzung von 1,2,4-Triazol.
- Filme des  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$ -Komplexes auf Glasträgern reagieren ähnlich wie die pulverförmige Probe bei  $\approx 130\text{ }^\circ\text{C}$  zur Hochtemperaturphase unter Freisetzung von 1,2,4-Triazol.
- Die thermische Reaktion von  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  weist in der EGA zwei Reaktionsstufen auf. In der ersten Stufe bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht unter Freisetzung von 1,2,4-Triazol das Intermediat  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ . In der zweiten Stufe bei  $260\text{ }^\circ\text{C}$  werden neben 1,2,4-Triazol auch relativ große Mengen HCl freigesetzt. Hier besteht eine Inkonsistenz zwischen der Untersuchung der Gasphase (EGA), welche aufgrund der HCl-Freisetzung auf eine Nebenreaktion hinweist, und der Untersuchung des Rückstands (Pulverdiffraktometrie), welche die Bildung der Hochtemperaturphase bestätigt. Diese Unstimmigkeit sollte durch weitere Experimente geklärt werden.
- Die Kinetik der Reaktionsstufe bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  kann für beide pulverförmigen Komplexe  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) durch den *Prout-Tompkins-Mechanismus* beschrieben werden.



# 14 Methoden

Kapitel 14

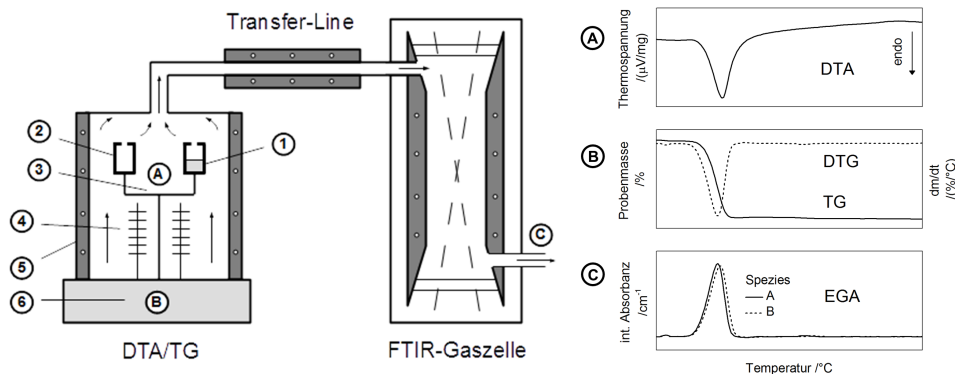
---

## 14.1 Methoden der Thermischen Analyse

Thermische Analysemethoden spielen in der Festkörperchemie eine wichtige Rolle für die Untersuchung der thermischen Stabilität und Reaktivität neuer Verbindungen. Thermoanalytische Messungen werden oftmals dynamisch durchgeführt, d.h. unter Anwendung eines Temperatur-Zeit-Programms. Es werden energetische Vorgänge und Massenänderungen in der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Daraus lassen sich Rückschlüsse über die in den Materialien ablaufenden thermischen Prozesse ziehen, z.B. Phasenübergänge oder (Zersetzungs-)Reaktionen. Neben der Ermittlung charakteristischer Temperaturen (Reaktionstemperatur, Schmelzpunkt, Zersetzungspunkt, *etc.*) ist mit Hilfe thermischer Analysemethoden auch die Untersuchung der Kinetik von Festkörperreaktionen möglich sowie die Bestimmung thermodynamischer Größen (z.B. Verdampfungsenthalpien, *etc.*).

Weit verbreitet sind kommerzielle Geräte für die simultane Thermische Analyse (STA), in denen mehrere thermische Eigenschaften gleichzeitig erfasst werden. Geräte für die simultane Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) bestehen im Wesentlichen aus einem Ofen, einer Thermowaage für die Detektion von Massenänderungen in der Probe, einem Messkopf, auf dem sich der Probenziegel sowie ein meist leerer Referenzziegel befinden, und einem Durchflussregelungssystem für das Spülgas (Abb. 14.1). Proben- und Referenzziegel stehen jeweils mit einem Thermoelement in Kontakt, in dem aufgrund des Seebeck-Effekts temperaturabhängig eine bestimmte Thermospannung auftritt. Die beiden Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet, sodass bei einer Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzziegel eine Spannung (DTA-Signal) messbar ist. Findet während einer DTA-Messung in der Probe ein thermischer (endothermer/exothermer) Vorgang statt, führt dies zu einer Abweichung der Proben- von der Referenztemperatur, welche durch das Temperatur-Zeit-Programm gegeben ist. Als Ergebnis von DTA/TG-Messungen erhält man DTA- und TG-Diagramme, in denen die Thermospannung (V/mg) beziehungsweise die

relative Masse der Probe (%) in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben werden.



**Abbildung 14.1:** Schematischer Aufbau eines kommerziellen Gerätes für simultane DTA/TG/EGA-FTIR: (1) Tiegel mit Probe, (2) Referenztiegel, (3) Messkopf für die Aufnahme von Probe- und Referenztiegel - die Kontaktierung mit den Thermoelementen findet am Boden der Tiegel statt, (4) Strahlungsschild, (5) Ofen, (6) (Thermo-)Waage. Modell-Diagramme für (A) DTA, (B) TG/DTG, und (C) EGA für einen endothermen Prozess, bei dem die gasförmigen Spezies A und B freigesetzt werden.

Informationen über die bei einem Massenverlust freigesetzten Verbindungen kann man durch Kopplung von DTA/TG-Geräten mit Gasanalyse-Systemen erhalten. Für diese Emissionsgasanalyse (EGA, *evolved gas analysis*) sind Massenspektrometrie<sup>[304–306]</sup> (auch GC-MS, QMS) und FTIR-Spektroskopie<sup>[6,307,308]</sup> verbreitet. Erstere Methode zeichnet sich durch eine große Nachweisempfindlichkeit und Indifferenz gegenüber verschiedenen Stoffgruppen aus. FTIR-Spektroskopie hingegen ermöglicht eine direkte Identifikation von Verbindungen über ihre charakteristischen IR-Spektren und erlaubt aufgrund ihrer Struktursensitivität eine Unterscheidung von Isomeren. Sie ist jedoch auf die Detektion von IR-aktiven Substanzen beschränkt. Bei der EGA/FTIR-Technik wird i.d.R. ein kommerzielles DTA/TG-Gerät über eine separat beheizte Transfer-Line mit einem FTIR-Spektrometer verbunden.<sup>[309,310]</sup> Die aus der Probe entweichenden Gase werden von dem in der DTA/TG anliegenden Inertgasstrom durch eine beheizte FTIR-Zelle geleitet. Im Vergleich zur Massenspektrometrie ist hier keine Anpassung des Drucks nötig. Durch die Temperierung der Transfer-Line wird eine Rekondensation der Substanzen vermieden. Da der Massenverlust der Probe und die Detektion der entstehenden Gase quasi simultan ablaufen, hat die Kopplung der Methoden den Vorteil, dass man die beobachteten Prozesse direkt zuordnen kann und nur eine Temperaturkalibrierung benötigt. Die Emissionsgasanalyse (FTIR) liefert zeit-/temperaturabhängige IR-Spektren. Betrachtet man das temperaturabhängige IR-Signal einer einzelnen gasförmigen Spezies, dann erhält man eine EGA-Kurve, die sich komplementär zu einer DTG-Kurve (differenzierte thermogravimetrische Kurve) verhält.<sup>[311]</sup>



## 14.2 Nicht-isotherme Kinetik

Die Anwendung einer linearen Heizrampe (Temperatur-Zeit-Programm) in der thermischen Analyse führt zu einer nicht-isothermen Kinetik<sup>[312,313]</sup> der ablaufenden Reaktion. Unter der Annahme, dass die Arrhenius-Gleichung im gesamten Temperaturbereich gültig ist, lautet die allgemeine Ratengleichung von Festkörperreaktionen<sup>[314]</sup> (Gl. 14.1) :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot f(\alpha), \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad (14.1)$$

$\alpha$ : Konversionsgrad,  $t$ : Zeit,  $E$ : Aktivierungsenergie,  $A$ : präexponentieller Faktor,  $T$ : absolute Temperatur,  $R$ : Gaskonstante,  $f(\alpha)$ : Funktion des Konversionsgrades (Reaktionsmechanismus),  $\beta$ : Heizrate

Mit den drei Parametern präexponentieller Faktor  $A$ , Aktivierungsenergie  $E$  und Funktion des Konversionsgrades  $f(\alpha)$  (kinetisches Triplet) wird die Kinetik einer Reaktion vollständig beschrieben. Aufgrund der linearen Heizrampe ist die Reaktionsrate  $d\alpha/dT$  sowohl eine Funktion der Temperatur als auch der Zeit. Deshalb weisen DTA/TG-Kurven eine Abhängigkeit von der Heizrate auf. Für die kinetische Analyse von nicht-isothermen Daten werden modellbasierte<sup>[315]</sup> oder modellfreie<sup>[316]</sup> Methoden eingesetzt. Ein praktischer Nutzen kinetischer Analysen ist beispielsweise die Vorhersage von Prozessgeschwindigkeiten und Materialbeständigkeit. Von akademischem Interesse hingegen ist die physikalische Interpretation der experimentell bestimmten kinetischen Parameter im Hinblick auf den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus. Eine Empfehlung für die korrekte Evaluation kinetischer Parameter gibt das ICTAC Kinetik-Komitee (ICTAC: *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*).<sup>[317]</sup>

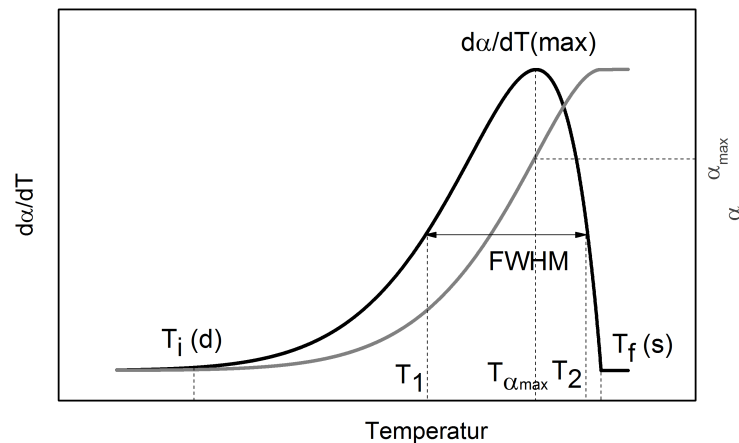
Isokonversionsmethoden<sup>[318,319]</sup> etwa nach Friedmann,<sup>[320]</sup> Ozawa,<sup>[321]</sup> Flynn und Wall,<sup>[322]</sup> welche repräsentativ für den modellfreien Ansatz sind, finden aufgrund der einfachen Anwendung und verlässlicher Vorhersagen eine weite Verbreitung. Das Isokonversionsprinzip besagt, dass die Reaktionsrate bei konstanter Konversion nur eine Funktion der Temperatur ist. Damit lässt sich ohne Kenntnis des Reaktionsmodells aus einer Serie von DTA/TG-Messungen bei verschiedenen Heizraten die Aktivierungsenergie des Prozesses (in Abhängigkeit von der Konversion) bestimmen.<sup>[317]</sup> Modellbasierte kinetische Analysen hingegen beruhen auf der Annahme eines oder bei mehrstufigen Prozessen mehrerer zugrunde liegender Modelle, welche den thermischen Prozess beschreiben. Durch Untersuchung der experimentellen Daten im Hinblick auf Schultern, Wendepunkte und Kurvenform können Vorüberlegungen bezüglich Anzahl an Reaktionsstufen und relevanter Modelle,  $f(\alpha)$ , angestellt werden. Nach Anwendung linearer oder nicht-linearer Fit-Methoden, um das System an Differentialgleichungen zu lösen, folgt ein statistischer Vergleich der Modelle.<sup>[317]</sup> Auch wenn die Evaluation kinetischer Daten beruhend auf nur einem Temperaturprogramm (= eine Heizrate) bei Anwendung der modellbasierten Methode allgemein möglich ist, wird dies jedoch abgelehnt.<sup>[318]</sup> Das ICTAC empfiehlt außerdem, dass vor Anwendung einer modellbasierten kineti-

schen Analyse zunächst die analytischen Mittel der Isokonversionsmethode ausgeschöpft werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.<sup>[317]</sup>

Nach *Dollimore*<sup>[323]</sup> ist es möglich, aus dem (asymmetrischen) Verlauf von TG-/DTG -Kurven bei nicht-isothermer Kinetik Hinweise auf den Reaktionsmechanismus von (einstufigen) Festkörperreaktionen zu erlangen (Abb. 14.2). Durch Ermittlung bestimmter Kurvenparameter kann über ein Flussdiagramm der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus abgeleitet werden<sup>[314,324]</sup>:

1. Konversion bei maximaler Reaktionsrate ( $\alpha_{\max}$ )
2. Charakterisierung des Kurvenverlaufs des DTG-Peaks zu Beginn  $T_i$  (initial) und am Ende  $T_f$  (final) als diffus (d) oder steil (s)
3. Halbwertsbreite des DTG-Peaks oder alternativ das Verhältnis  $(T_{\alpha_{\max}} - T_{\text{FWHM}(i)}) / (T_{\text{FWHM}(f)} - T_{\alpha_{\max}})$

Dieser Formalismus wird als *Shape*-Methode bezeichnet und kann z.B. bei der modellbasierten kinetischen Analyse hilfreich sein. Typische kinetische Modelle für Festkörperreaktionen basieren auf Nukleation, Diffusion, Reaktionsordnung oder geometrischen Faktoren.<sup>[325]</sup> Die TG-Kurven ( $\alpha$  gegen  $dT$ ) können der Form nach als beschleunigend (acceleratory), verzögernd (deceleratory), konstant oder sigmoidal klassifiziert werden, wenn man die temperaturabhängige Entwicklung der Reaktionsrate  $d\alpha/dT$  betrachtet.<sup>[326]</sup> Der *Shape*-Formalismus lässt sich auch auf EGA-Kurven anwenden, in denen analog zu DTG-Kurven die Reaktionsrate  $d\alpha/dT$  bei einer bestimmten Temperatur aufgetragen ist.<sup>[311]</sup>



**Abbildung 14.2:** DTG-Kurve ( $d\alpha/dT$  gegen  $T$ , statt  $dm/dT$ ) mit den für die *Shape*-Methode relevanten Kurvenparametern, erstellt in Anlehnung an Ref.<sup>[314]</sup> erstellt.

## 14.3 Wichtige Prozessparameter in der Thermischen Analyse

Neben der kinetischen Analyse stellt für das Forschungsgebiet der thermischen Analyse auch die Vereinbarkeit experimenteller Daten (Temperatur, Signalintensität, Kurvenform, kinetische Parameter) unterschiedlicher thermischer Experimente eine Herausforderung dar. Es soll hier ein Überblick wichtiger experimenteller Faktoren gegeben werden, welche die Ergebnisse von DTA/TG- und EGA-Messungen beeinflussen können.<sup>[325]</sup>

In der Literatur wird oft eine Abhängigkeit von Probenparametern wie Probemenge<sup>[294]</sup>, Partikelgröße<sup>[294]</sup>, Packung<sup>[327]</sup> und der Vorgeschichte/-behandlung der Probe berichtet.<sup>[325]</sup> Sie stehen u.a. im Zusammenhang mit dem Wärme- und Stoffübergang in der Probe.<sup>[325,328]</sup> Beispielsweise wird sich die Diffusion einer freigesetzten Verbindung aus der Probe stark unterscheiden, je nachdem ob die Probe als dünne Schicht mit breiter Grundfläche vorliegt, oder hoch geschichtet in einem tiefen Tiegel.<sup>[325,329]</sup> Probemenge, Reaktionsenthalpie und Wärmeübergang bestimmen über das Ausmaß der Selbst-Erwärmung<sup>[330]</sup> oder Selbst-Kühlung<sup>[331]</sup> der Probe und mögliche zeitliche Verschiebungen.<sup>[332]</sup>

Die bei dynamischen Messungen ablaufende nicht-isotherme Kinetik von Festkörperreaktionen führt allgemein zu einem Anstieg von Onset- und Peak-Temperaturen bei Erhöhung der Heizrate<sup>[333]</sup>, siehe Gl. (14.1). Neben diesem wichtigen Geräteparameter spielt auch die Atmosphäre im Ofen und direkt an der Grenzfläche zur Probe eine wichtige Rolle.<sup>[325]</sup> Reversible Reaktionen beispielsweise zeigen eine Abhängigkeit vom Partialdruck gasförmiger Reaktionsprodukte.<sup>[329]</sup> Es spielen deshalb Faktoren eine Rolle, die mit der Freisetzung und Entfernung (Massenaustauschphänomene) der flüchtigen Substanzen aus der direkten Umgebung der Probe verknüpft sind.<sup>[297,298]</sup> In diesem Zusammenhang kann speziell die Form des Tiegels,<sup>[334]</sup> in dem sich die Probe während der Messung befindet, die Ergebnisse von DTA/TG-Messungen beeinflussen. In zylindrischen Tiegeln mit kleiner Austrittsöffnung oder Labyrinth-Tiegeln, beispielsweise, können sich freigesetzte Gase anreichern und zu einer sog. selbst-generierten Atmosphäre führen,<sup>[296]</sup> die mit der Probe wechselwirken kann. Hauptvorteile dieses Effektes sind allgemein schmalere EGA-Kurven, deren Anfangstemperatur der Gleichgewichtstemperatur näher kommt und die eine Auflösung mehrstufiger Prozesse ermöglichen, weshalb DTA/TG-Messungen oft unter diesen Bedingungen durchgeführt werden.<sup>[293]</sup> EGA-spezifische Parameter, die mit der Quantifizierung des IR-Signals zusammenhängen, sind u.a. die Gasdurchflussrate und die Auflösung des Spektrometers.<sup>[292]</sup>

## 14.4 Stoffaustausch im EGA-Experiment

Das im EGA-Experiment der vorliegenden Arbeit (Abschn. 15.2) beobachtbare zeitliche IR-Signal  $\sim dN/dt$  ( $dm/dt$ ) einer gasförmigen Substanz beruht auf ihrem Stofftransport von der festen oder flüssigen Probe, aus der sie durch Zersetzung oder Verdampfung freigesetzt wird, in den Strahlengang

des Spektrometers. Er wird durch die Prozesse Diffusion oder Konvektion hervorgerufen und ist von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängig. Ein wichtiger Faktor ist hierbei die Umgebung der Probe. Beispielsweise kann sie sich in einem offenen/geschlossenen Tiegel befinden oder auf einem Probenteller (ebene Fläche). Relevant sind auch die Art des Mediums, welches die Probe umgibt, sowie sein Druck, da sich die gasförmige Substanz in diesem Medium ausbreitet. Außerdem spielen Eigenschaften des Gasdurchflusses eine wichtige Rolle, z.B. ob die Strömung laminar/turbulent ist sowie die Durchflussrate des Spülgases. Es ist üblich, ausgehend von der allgemeinen Differentialgleichung des Stoffaustauschs (Gl. 14.2) oder vom *Fick'schen* Gesetz, entsprechende Randbedingungen für das jeweilige experimentelle System zu formulieren, wodurch sich die Gleichungen vereinfachen. Für ein besseres Verständnis der EGA-Messungen (Kap. 11) werden hier zwei wichtige Fallbeispiele vorgestellt, eindimensionale Diffusion im stationären Zustand (Abschn. 14.4.1) und Stoffübergang in einen Gasstrom unter erzwungener Konvektion (Abschn. 14.4.2).

$$\nabla \cdot \mathbf{N}_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (14.2)$$

$N_A$ : molarer Fluss [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ],  $c_A$ : Konzentration der Komponente A [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ],

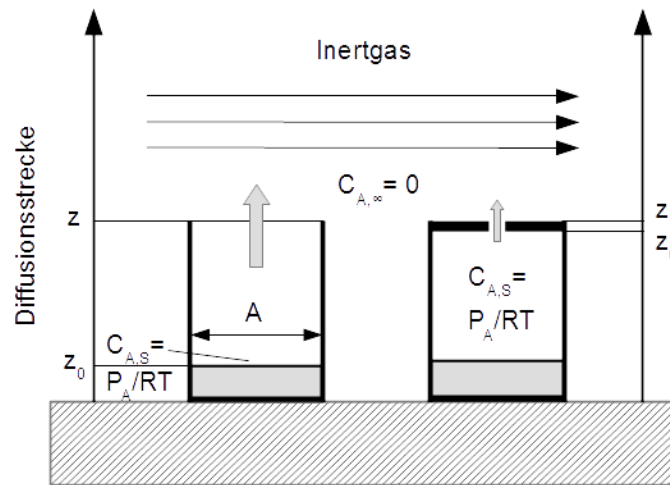
$R_A$ : Rate, mit der die Komponente A innerhalb eines Kontrollvolumens durch Reaktion gebildet wird [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$ ]

#### 14.4.1 Eindimensionale Diffusion im stationären Zustand

Für ein qualitatives Verständnis der Vorgänge in dem EGA-Experiment wird hier zunächst der Fall der diffusionskontrollierten Verdampfung einer Substanz durch eine ruhende Gasschicht erläutert, in enger Anlehnung an eine Publikation von *Pieterse und Focke*.<sup>[335]</sup> Das Modell geht von einem teilweise mit Probe gefüllten, zylindrischen Tiegel aus, über dessen Öffnung ein konstanter Strom eines Inertgases fließt (Abb. 14.3 links). Die gasförmige Substanz A muss nach ihrer Freisetzung an der Grenzfläche zur kondensierten Probe durch die Gasregion im Tiegel diffundieren und wird beim Austritt durch das Inertgas B weggespült, wodurch es zur Massenabnahme kommt. In analoger Weise wird im EGA-Experiment der vorliegenden Arbeit die Substanz beim Austritt aus dem Tiegel durch den IR-Strahl detektiert, der knapp über dem Tiegel verläuft.

Das Modell vernachlässigt konvektiven Stofftransport sowie chemische Reaktionen in der Gasphase ( $R_A = 0$ ) und geht von konstanten physikalischen Eigenschaften in der Gasphase aus. Diese sind ein konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient  $D_{AB}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] und identische Eigenschaften von ideal verdünnter Gasmischung und Inertgas. Diffusion im stationären Zustand bedeutet, dass ein zeitlich konstanter Konzentrationsgradient ( $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$ ) besteht. Der eindimensionale Stofftransport im System lässt sich somit durch das 2te *Fick'sche* Gesetz beschreiben (Gl. 14.3).

$$\frac{\partial c_A(x, t)}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \quad (14.3)$$



**Abbildung 14.3:** Diffusion einer verdampfenden Substanz durch eine ruhende Gasschicht in einem offenen zylindrischen Tiegel (links) bzw. einem verschlossenen Tiegel mit Öffnung (rechts). Die Diffusionsrate weist die Abhängigkeit  $dm/dt \sim A/z$  auf. Bei dem verschlossenen Tiegel stehen flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht. Hier findet die Diffusion durch die Tiegelöffnung statt,  $A$  ist gegeben durch die Tiegelöffnung,  $z$  durch die Stärke des Tiegeldeckels. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. <sup>[335,336]</sup> erstellt.

Die Standardlösung für dieses Problem kann Lehrbüchern <sup>[337]</sup> oder Fachartikeln <sup>[336,338]</sup> entnommen werden. Hier wird der Lösungsansatz von *Pieterse und Focke* <sup>[335]</sup> vorgestellt, bei dem in der finalen Gesetzmäßigkeit der Diffusionsstrom direkt von dem Sättigungsdampfdruck der Probe abhängt. Ausgehend von ihrer Erfahrung, dass die Beschreibung des Diffusionsstroms durch äquimolare Gegendiffusion von A und B sich nicht wesentlich von der Diffusion von A in stationärem B unterscheidet, nutzten sie ersteren Lösungsansatz für das oben formulierte Problem. Die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung führt in diesem Fall zu einem linearen Konzentrationsprofil. <sup>[337]</sup> Der Diffusionsstrom  $dn_A/dt$  [mol/s] kann mit Hilfe eines empirischen Faktors  $k_C$  (Massentransferkoeffizient, [m/s]) ausgedrückt werden, welcher von der Geometrie des Systems abhängig ist (Gl. 14.4). Die relevanten Faktoren sind in einem systemspezifischen Formfaktor  $S$  [m] zusammengefasst.

$$\frac{dn_A}{dt} = k_C A (C_{A,S} - C_{A,\infty}), \quad \text{mit } k_c = D_{AB} \frac{S}{A} \quad (14.4)$$

Die Randbedingung, dass die Konzentration der Substanz A in der Gasphase bei großem Abstand von der Probe, also im Trägergasstrom, vernachlässigbar klein ist ( $C_{A,\infty} = 0$ ), führt zu einer Vereinfachung der Gleichung. Unter der Annahme, dass sich Trägergas und Gasmischung ideal verhalten, kann die Konzentration der Komponente  $C_{A,S}$  nach dem Raoult'schen Gesetz durch den Dampfdruck ausgedrückt werden ( $C_{A,S} = P_A/RT$ ). Mit einem Formfaktor  $S = A/z$  ergibt sich somit für den Massenstrom

(Gl. 14.5):

$$\frac{dm_A}{dt} = \frac{dn_A}{dt} M_A = P_A D_{AB} \frac{M_A S}{RT} = P_A D_{AB} \frac{M_A A}{RT z} \quad (14.5)$$

Mit Hilfe dieser Formel lassen sich aus dem zeitlichen Massenverlust thermogravimetrischer Messungen unter nicht-isothermen Bedingungen Dampfdruckkurven erstellen. Der Massenaustausch ist in diesem Ausdruck direkt proportional zu dem Diffusionskoeffizienten der Substanz A im Trägergas B und dem Dampfdruck der Probe. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks einer Probe wird durch die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung beschrieben, hier formuliert in der differentiellen sowie der näherungsweise gültigen integrierten Form (Gl. 14.6).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,v}}{\Delta V_{m,v} \cdot T} \quad (\text{differentielle Form}) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{m,v}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{integrierte Form}) \quad (14.6)$$

Interessant ist hierbei, dass die Gleichung von *Pieterse und Focke* einen Bezug zur der anfänglich für die Evaluation der thermogravimetrischen Messungen verwendeten *Langmuir*-Gleichung<sup>[339]</sup> (Gl. 14.7) herstellt, welche eigentlich für die Beschreibung der Verdampfung von festen oder flüssigen Substanzen auf einer ebenen Fläche ins Vakuum formuliert worden war.

$$\frac{dm}{dt} = \alpha P A \left[ \frac{M}{2\pi RT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{D_{AB}}{z} \left[ \frac{2\pi M}{RT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14.7)$$

Die starke Abweichung der experimentellen Verdampfungskoeffizienten von dem typischen Wert bei Verdampfung im Vakuum ( $\ll 1$ ), kann somit auf den Diffusionswiderstand zurückgeführt werden, den die entweichende Probe überwinden muss.<sup>[335]</sup> Man beachte hierbei die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Gl. 14.8).

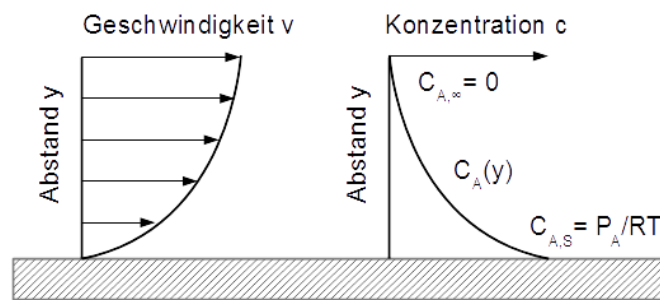
$$D_{AB} \sim \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \quad (14.8)$$

Oben vorgestelltes Modell beschreibt die Diffusion durch eine ruhende Gasschicht in einem offenen zylindrischen Tiegel. Ist der Tiegel durch einen Deckel mit einer oder mehreren Öffnungen verschlossen, wird die Diffusion beschränkt. *Perrenot*<sup>[336]</sup> verwendet hier bei großen Öffnungen ebenfalls obiges Modell, die Geometrieparameter des Systems A und z sind jedoch nun durch eine vom Boden bis zum Deckelrand verlaufende zylindrische Säule unter der Öffnung gegeben. Der Formfaktor A/z ist nun also geringer. Bei kleinen Öffnungen ist die Diffusion in der Tiegelatmosphäre hingegen viel schneller als die Diffusion durch die Deckelöffnung, sodass sich im Tiegel eine sog. selbst-generierte Atmosphäre ausbildet. Nimmt man Gleichgewichtsbedingungen im Tiegel an, entspricht nun für die

Diffusion aus dem Tiegel die Stärke des Deckels der Höhe der Säule (Abb. 14.3 rechts). In jedem der besprochenen Fälle ist die Verdampfungsrate direkt proportional zum Dampfdruck der kondensierten Probe und zu dem Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$ .

#### 14.4.2 Stoffübergang in einen Gastrom unter erzwungener Konvektion

In Abschnitt 1.5.1 wurde der Stoffübergang durch eine ruhende Gasschicht vorgestellt, wie er beispielsweise in thermoanalytischen Experimenten auftritt, bei denen sich die Probe in einem Tiegel befindet, der von einem Spülgas umflossen wird. Hier hat die Gasdurchflussrate keinen Einfluss auf die Massentransferrate<sup>[339]</sup>, da der Prozess rein diffusiv erfolgt. Ist die Probe dem Gasstrom direkt ausgesetzt, etwa wenn sie auf einer planen Fläche aufliegt, ist eine Abhängigkeit vom Gasstrom beobachtbar.<sup>[340]</sup> Hier wird ein Modell erforderlich, das den erzwungenen konvektiven Stofftransport berücksichtigt.<sup>[341]</sup> Abb. 14.4 zeigt Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofil für ein Fluid, das über eine plane Fläche strömt. Ähnlich wie in Abschn. 14.4.1 wird



**Abbildung 14.4:** Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile für die Strömung eines Fluids über einer festen Oberfläche. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref.<sup>[341]</sup> erstellt.

der Strom bei der Konvektion über einen empirischen Massentransferkoeffizienten ausgedrückt,  $\frac{dn_A}{dt} = k_C(C_{A,S} - C_{A,\infty})$ , in dem die Geometrie, Randbedingungen und hier zusätzlich Effekte des strömenden Fluids zusammengefasst sind. Der Massenaustausch an der Grenzfläche beruht nur auf Diffusion, d.h.  $\frac{dn_A}{dt} = -D_{AB} \cdot d(C_A - C_{A,S})/dy|_{y=0}$ .<sup>[337]</sup>

Da beide Gleichungen den gleichen Fluss der Komponente A von der Oberfläche in den Gasstrom beschreiben, können sie gleichgesetzt werden:

$$k_C(C_{A,S} - C_{A,\infty}) = -D_{AB} \cdot \left. \frac{d(C_A - C_{A,S})}{dy} \right|_{y=0} \quad (14.9)$$

Um experimentelle Messdaten des Massenaustauschs mit theoretischen Modellen in Beziehung setzen zu können, werden oft dimensionslose Größen verwendet. Der Massentransferkoeffizient

kann in dimensionsloser Form durch die *Sherwood-Zahl*  $Sh$  ausgedrückt werden, die das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stoffübergang herstellt:

$$Sh = \frac{k_c \cdot L}{D_{AB}} = \left( \frac{-d(C_A - C_{A,S})/dy|_{y=0}}{(C_{A,S} - C_{A,\infty})/L} \right) \quad (14.10)$$

In der dimensionalen Analyse ist sie eine Funktion der *Reynolds-Zahl*  $Re$  und der *Schmidt-Zahl*  $Sc$  und nimmt für den erzwungenen konvektiven Stoffübergang etwa folgende Form an:

$$Sh = const \cdot Re^b Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit} \quad Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta}, \quad Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (14.11)$$

Unter Berücksichtigung weiterer Randbedingungen (vgl. Abschn. 14.4.1) kommt *Focke* kommt daher zu einem ähnlichen Ausdruck für die Verdampfungsrate wie für die eindimensionale Diffusion im stationären Zustand, die in diesem Fall jedoch aufgrund der Abhängigkeit von der Schmidt-Zahl die Relation  $dm/dt \sim D_{AB}^{\frac{2}{3}}$  aufweist. Sie korreliert auch positiv mit der Strömungsgeschwindigkeit, gegeben durch die Reynolds-Zahl. <sup>[341]</sup>

$$\frac{dm_A}{dt} = \frac{dn_A}{dt} \cdot M = P_A D_{AB} M_A \frac{A Sh}{RTL} \quad (14.12)$$



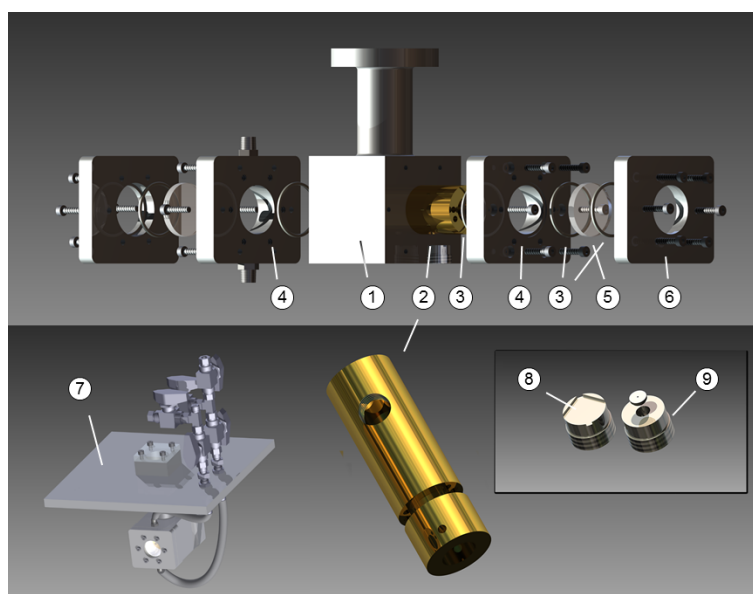
# 15 Kapitel 15 Experiment

---

## 15.1 FTIR-Messzelle für die Emissionsgasanalyse

In kommerziellen Geräten wird für die EGA ein FTIR-Spektrometer an das DTA/TG-Gerät gekoppelt (Abschn. 14.1). Wegen der unterschiedlichen Standorte der Messgeräte in den Instituten für Anorganische bzw. Physikalische Chemie war ein Kopplung nicht möglich, weshalb die EGA-Messungen in einer separaten Gaszelle durchgeführt wurden (Abb. 15.1). Den Ausgangspunkt für das Projekt bildete eine Hochtemperaturgaszelle<sup>[342,343]</sup> nach Kleinermanns<sup>[344]</sup>, die gewöhnlich für die Aufnahme von Gasphasen-Infrarotspektren schwer flüchtiger Substanzen, z.B. Aminosäuren<sup>[345]</sup> und PAHs<sup>[346,347]</sup>, verwendet wird. Mit dieser Zelle konnten bereits statische (isotherme) thermische Analysen von Koordinationsverbindungen durchgeführt werden.<sup>[281,291]</sup> EGA-Messungen waren wegen des Fehlens eines Inertgasstroms, einer definierten Umgebung der Probe (Tiegel, Probenhalter) und einer exakten Temperaturkalibrierung jedoch nicht möglich. Um EGA-Messungen mit dieser Zelle zu ermöglichen, gleichzeitig aber ihre ursprüngliche Funktion zu erhalten, wurde die Zelle modular erweitert (Abb. 15.1) Zwei zusätzliche Aluminiumkörper (Zwischenstücke) mit 6M-Rohrverschraubungen (Fa. *Swagelok*®) verlängern die Zelle und ermöglichen das Anlegen eines Inertgas-Durchflusses. Die Einlage eines dickwandigen Messingrohrs ermöglicht den wahlweisen Einsatz von Tiegel und Probenhalter und begrenzt zusätzlich das Zellenvolumen auf 20 cm<sup>3</sup> (l = 10 cm, d = 1.6 cm), was für EGA-Messungen unter Inertgas-Strom förderlich ist.<sup>[292]</sup> Dadurch wird die maximale Heizrate der Zelle jedoch auf max. 5 °C/min beschränkt. Der Aluminiumtiegel besitzt ein Volumen von ≈ 0.4 ml und wird durch einen Deckel mit Pinhole (0.5/0.1 mm) lose verschlossen.

Die Dimensionen des Probenhalters eignen sich für die Aufnahme von 12 x 12 mm<sup>2</sup> Deckgläschen, auf denen die Filme des Precursor-Komplexes aufgebracht waren. Die Gaszelle wird über optisch polierte 40 mm (dia) x 5 mm KBr-Fenster (Fa. *Korth Kristalle GmbH*) luftdicht verschlossen. Dichtung der einzelnen Bauteile erfolgt über O-Ringe aus Teflon, die eine Hitzebeständigkeit bis 300 °C aufweisen. Die Temperierung der Zelle übernehmen fünf Heizstäbe im zentralen Aluminiumblock,



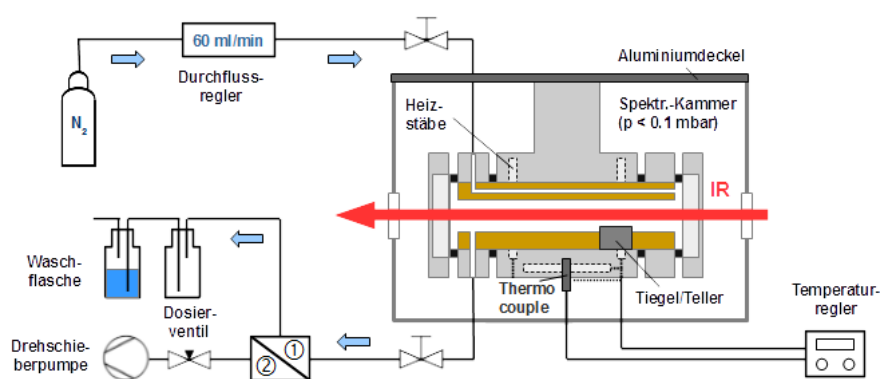
**Abbildung 15.1:** Explosionszeichnung der modularen Gaszelle: (1) Zentraler Aluminiumblock mit Heizstäben und Temperatursensor, (2) Messingzylinder mit Aufnahme für (8) Probenstisch und (9) Tiegel, (3) Teflondichtung, (4) Adapter mit/ohne Swagelok®-Anschlüsse/n, (5) KBr-Fenster, (6) Verschlussdeckel. (7) Gesamtaufbau der Gaszelle, angebracht am Spektrometerdeckel und mit angeschlossenen Gasleitungen. Die Abbildung wurde aus Referenz<sup>[348]</sup> entnommen und modifiziert.

von denen vier entlang der senkrechten Kanten des Blocks angebracht sind und eine im Boden. Ein Temperatursensor (Typ-K-Thermoelement) kontaktiert den Aluminiumblock auf der Unterseite und liefert Temperaturrohdaten. Es muss deshalb zusätzlich eine Temperaturkalibrierung für Probensteller und Tiegel durchgeführt werden. Bei der modifizierten Messzelle handelt sich um einen Prototypen, der für die *ad hoc* EGA-Analytik der in der vorliegenden Arbeit untersuchten anorganischen Precursor-Komplexe konstruiert wurde.

## 15.2 EGA-Experiment

Abbildung 15.2 zeigt den schematischen Aufbau des EGA-Experiments. Die Gaszelle ist an einer Aluminiumplatte angebracht, über die sie in die Probenkammer eines *IFS120HR*-Spektrometers (Fa. Bruker) eingesetzt wird. Ein  $N_2$ -Gasstrom (N4.0), reguliert von einem Schwebekörper-Durchflussmesser (Fa. Dräger, Messbereich: 0.06 – 1.0  $Nl/min$ ), wird über ein PVC-Schlauchsystem in die Gaszelle eingeleitet. Die Abluft aus der Gaszelle wird bei Messungen unter Atmosphärendruck über eine Waschflasche als Blasenähler abgeleitet. Für Messungen unter vermindertem Druck wird der Zellausgang mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Fa. Pfeiffer, Typ: *DUO 016 B*) verbunden und der Druck in der Zelle mit Hilfe eines Feindosierventils (Fa. Swagelok, Typ: *SS-SS6MM-VH*) reguliert. Die

Proben befanden sich bei den EGA-Messungen entweder auf einem Probenteller aus Aluminium oder in einem Aluminium-Tiegel. Der Aluminiumtiegel war hierbei durch einen Deckel mit einem 0.5 mm Pinhole lose verschlossen. Die eingesetzten Proben der Precursor-Komplexe (i.d.R. 6 mg) wurden wenige Minuten nach Entnahme aus einem Schlenk-Kolben oder einem Vial unter Schutzgas gemessen. Kontrollmessungen mit einem Probenteller aus Edelstahl statt Aluminium zeigten keinen Einfluss des Materials (z.B. katalytische Wirkung) auf die ablaufenden thermischen Reaktionen. Alle EGA-Messungen wurden im Temperaturbereich von 60-290 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt. Es wurde ein Stickstoffstrom von ca. 60 ml/min angelegt, durch den die Atmosphäre in der Zelle mindestens dreimal pro Minute ausgetauscht wird (kein Tailing in der EGA-Kurve erkennbar). Bei geringfügiger Undichtigkeit der Zelle gegenüber dem äußeren Vakuum des Spektrometers (< 0.1 mbar) wurde der Gasdurchfluss zu Beginn der Messung auf bis zu 100 ml/min erhöht, um einen analogen Nettodurchfluss zu gewährleisten. Die Temperatur des Gases in der sich aufheizenden Zelle wurde nicht gemessen und etwaige Änderungen des Volumenstroms deshalb vernachlässigt. Bei Messungen unter vermindertem Druck wurde ein zu den Messungen bei Atmosphärendruck analoger Massenstrom angewandt.



**Abbildung 15.2:** Schematischer Aufbau des EGA-Experiments. EGA-Messungen können unter Atmosphärendruck (1) oder vermindertem Druck (2) durchgeführt werden.

Der aus den Proben austretende gasförmige Ligand wurde mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers (Fa. Bruker, Modell: IFS120HR) detektiert, das mit einem KBr-Strahlteiler, einer Globar-Lampe und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor ausgestattet war. Alle IR-Spektren wurden mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, wobei pro Messung jeweils 8 Scans gemittelt wurden. Somit war die Auflösung von spektralen Details möglich, bei gleichzeitig akzeptablem Signal/Rausch-Verhältnis und einer Temperaturauflösung von ca.  $1.2\text{ °C/Messung}$ . Unter den (Start-)Bedingungen einer EGA-Messung betrug der Quotient Akquisitionszeit (des Spektrometers)/Verweilzeit (der Probe in der Gaszelle) einen Wert  $\leq 1$ , welcher für die quantitative Erfassung freigesetzter Spezies erforder-

derlich ist.<sup>[292]</sup> Eine *PulseTA*<sup>® 1</sup> zur Bestimmung der Konzentration wurde nicht durchgeführt.<sup>[349]</sup>

### 15.3 Ermittlung und Auswertung von EGA-Kurven

Jede EGA/FTIR-Messung liefert eine Serie von zeit- bzw. temperaturabhängigen Gasphasen-IR-Spektren. Zur Ermittlung einer EGA-Kurve wird für jede Temperatur die Fläche unter einer geeigneten IR-Bande ermittelt (= Integral der Absorbanz über Frequenzbereich) und als Funktion der Temperatur aufgetragen.<sup>[292]</sup> Ein wichtiges Kriterium für die Wahl der Bande ist, dass sie nicht mit anderen IR-Banden interferiert. Die in EGA-Kurven aufgetragene integrierte Absorbanz ist direkt proportional zu der Konzentration der zugrunde liegenden gasförmigen Spezies (Gl. 15.1).

$$A_{int}(T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu, T) d\nu \quad (15.1)$$

Die IR-Spektren der EGA-Messungen wiesen eine temperaturabhängige Basislinienschwankung auf, weshalb die IR-Spektren vor der Integration mit Hilfe einer automatischen Zweipunktkorrektur Basislinien-korrigiert wurden. Die Basislinie wurde im Frequenzbereich der beiden sorgsam gewählten Referenzpunkte geglättet, um das Rauschen zu minimieren. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des eigenen Labview-Programms TRS-IR-Tool\_v2015\_01\_13.vi. Soweit nicht anders angegeben, wurde für die Auswertung der EGA-Messungen der Precursor-Komplexe die  $\nu_{NH}$ -Streckschwingung ( $\approx 3451\text{-}3563\text{ cm}^{-1}$ ) betrachtet. Onset-Punkte der graphischen Auswertung erhielt man für DTA, TG, EGA und integrierte EGA aus dem Schnittpunkt der Basislinie und einer Tangente entlang des linearen Verlaufs der jeweiligen Kurve nahe dem Maximum bzw. des linearen Verlaufs mit der betragsmäßig größten Steigung. Für DTA, TG- und integrierte EGA entspricht der Onset der Anfangstemperatur des jeweiligen Prozesses.

### 15.4 Kalibrierung

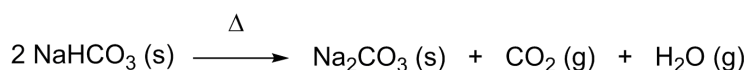
Kommerzielle DTA-Geräte werden allgemein bezüglich Wärmefluss und Temperatur kalibriert. Üblicherweise geschieht die Kalibrierung des Wärmeflusses über Standards mit spezifischen Wärmekapazitäten und die Temperatur-Kalibrierung über die Phasenübergangstemperaturen hochreiner Substanzen, z.B. die Schmelzpunkte von Metallen wie Indium oder Zinn.<sup>[350]</sup> In gekoppelten Geräten ist eine Temperaturkalibrierung der EGA nicht erforderlich, da sie durch die DTA gegeben ist. Über die Übereinstimmung von EGA- und DTA/TG-Signalen entscheidet u.a. die Transfer-Zeit.<sup>[292]</sup>

<sup>1</sup>*pulse thermal analysis*: quantitative Kalibrierung der FTIR-Signale der EGA durch Injektion einer definierten Menge eines Referenz-Gases während der EGA-Messung

Die Kalibrierung der in dieser Arbeit verwendeten separaten Gaszelle mit Hilfe von Referenzsubstanzen war ausschließlich über Zersetzungstemperaturen oder Siedepunkte möglich, da die Freisetzung von gasförmigen, IR-aktiven Verbindungen erforderlich ist. Es wurde zunächst eine primäre Kalibrierung durchgeführt, bei der unter experimentellen Bedingungen (Temperatur-Zeit-Programm, etc.) die Temperatur an der Grundfläche von Tiegel und Probensteller mit einem externen Typ-K-Thermoelement bestimmt wurde. Für Messungen ohne Tiegel wurde mit Hilfe der in der Literatur gut beschriebenen thermischen Zersetzung von  $\text{NaHCO}_3$  die primäre Kalibrierung durch eine sekundäre Einpunkt-Kalibrierung korrigiert. EGA-Messungen ohne Tiegel sind deshalb im Temperaturbereich um  $150\text{ °C}$  kalibriert. EGA-Messungen mit Tiegel wurden mit Hilfe der Siedepunkte von 1,2,4-Triazol ( $260\text{ °C}$ ) und Piperazin ( $146\text{ °C}$ ) sowie der Zersetzungstemperatur von  $\text{NaHCO}_3$  kalibriert. Die Bestimmung von Siedepunkten ist nur mit Hilfe spezieller Tiegel möglich, weshalb die Methode nicht für Messungen auf einem Probensteller eingesetzt werden konnte. Da die Bestimmung von Siede-<sup>[351,352]</sup> und Zersetzungstemperaturen fehlerbehaftet ist, wird für die Temperaturkalibrierung eine Genauigkeit von  $\pm 10\text{ °C}$  angenommen. Die Intensität der EGA-Pulse wurde nicht kalibriert, wie es etwa durch Anwendung der *Pulse TA*<sup>®</sup> möglich wäre.<sup>[349]</sup>

#### 15.4.1 Thermische Zersetzung von $\text{NaHCO}_3$

Die thermische Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), welche u.a. einen Teilschritt im Kreisprozess des Solvay-Verfahrens ausmacht, war im Hinblick auf die ablaufende Kinetik bereits Gegenstand verschiedener Studien.<sup>[353–357]</sup> Bei der Zersetzung von  $\text{NaHCO}_3$  (s) entsteht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (s) sowie gasförmiges  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 15.3). Letztere Verbindungen können in der EGA detektiert

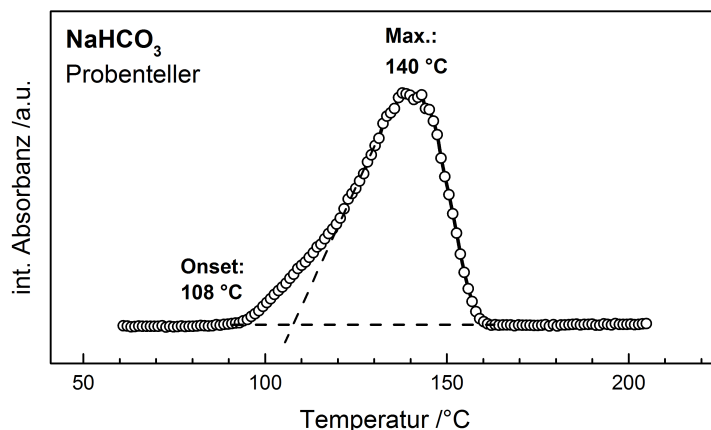


**Abbildung 15.3:** Thermische Zersetzung von  $\text{NaHCO}_3$ .

werden. Die Kalibrierung erfolgte hier über die Onset- und Peak-Temperatur der EGA-Kurve von  $\text{CO}_2$  (Abb. 15.4). Referenzwerte wurden für die hier angewandte Heizrate von  $5\text{ °C}/\text{min}$  durch Interpolation der Graphen in Abb. 2 und Abb. 3 von Referenz<sup>[311]</sup> ermittelt ( $T_{\text{Onset}} = 108\text{ °C}$ ;  $T_{\text{Max}} = 141\text{ °C}$ ).

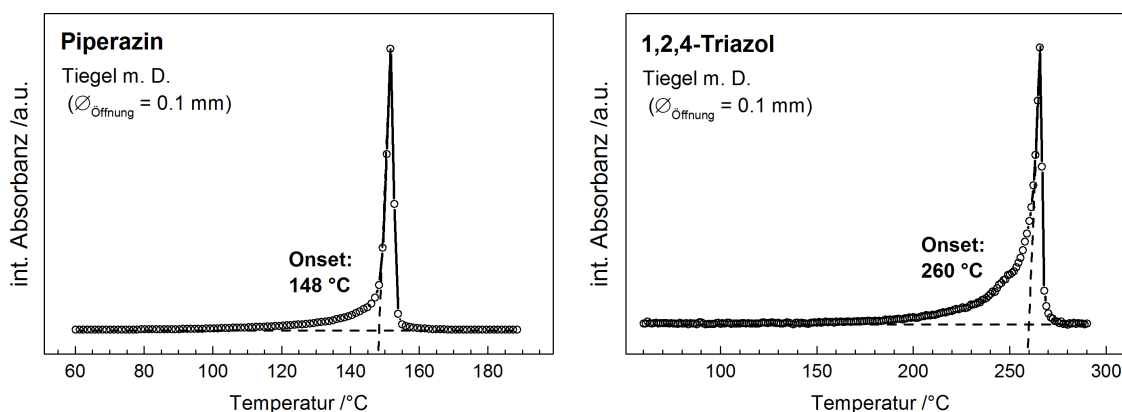
#### 15.4.2 Siedepunkte von Piperazin und 1,2,4-Triazol

Die Bestimmung von Siedepunkten mit Hilfe von DTA<sup>[358]</sup>, DSC<sup>[336]</sup> oder TG<sup>[351]</sup> ist unter Einhaltung bestimmter experimenteller Bedingungen möglich: der Ligand darf einerseits nicht vor Erreichen des Siedepunkts vollständig verdampfen, sollte aber andererseits auch keinen Überdruck im Tiegel aufbauen (*Self-Pressurization*), wodurch der Siedepunkt verfälscht werden könnte.



**Abbildung 15.4:** EGA der thermischen Zersetzung von NaHCO<sub>3</sub> auf einem Probenteller bei einem Druck von 1 atm. EGA-Kurven sind für Messungen mit/ohne Tiegel ähnlich.

Die hier erfolgten Messungen orientieren sich an Vorgaben von Jones/Seyler<sup>[287,358]</sup> und Goodrum<sup>[351,352]</sup>. Die Proben wurden in einem Aluminiumtiegel mit lose aufliegendem Deckel gemessen, der für den Gasauslass eine kleine Öffnung (0.1 mm) aufweist. Da der Tiegel nicht hermetisch versiegelt ist, wird die Entstehung eines Überdrucks im Tiegel vermieden. Es wurden Substanzmengen von über 15 mg eingesetzt. Das Temperatur-Programm betrug wie bei allen in dieser Arbeit durchgeführten EGA-Messungen 5 °C/min. Die ermittelten EGA-Kurven weisen eine geringe Halbwertsbreite auf, die das Erreichen des Siedepunktes anzeigen (Abb. 15.5). Durch Extrapolation des linearen Anstiegs<sup>2</sup> nahe dem Maximum können die Siedepunkte als Onset-Temperatur abgelesen werden.



**Abbildung 15.5:** EGA der Phasenübergänge von Piperazin (links) und 1,2,4-Triazol (rechts).

<sup>2</sup>Isothermes Sieden: die Verdampfungsrate am Siedepunkt ist direkt proportional zum Wärmefluss vom Tiegel zur Probe, welcher linear von der Temperaturdifferenz zwischen Tiegel und Probe abhängt:<sup>[336]</sup>  $\Delta m \sim \dot{Q} \sim [T_{Tiegel} - T_{Sdp}]$

## **Teil III**

# **Raman-Spektroskopie von Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen**

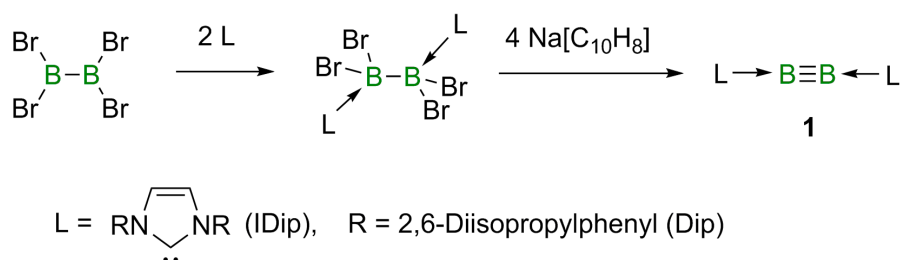




# 16 Kapitel 16 Einleitung und Zielsetzung

Die Bor-Hauptgruppenchemie hat in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung durchlaufen, die heute die Synthese elektronenpräziser Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen erlaubt. Allgemein gestaltet sich die Synthese von elektronenpräzisen BB-Ketten, d.h. Ketten mit 2-Zentren-2-Elektronenbindungen schwierig. Moleküle der Formel  $B_nH_{2n}$  analog zu Kohlenstoff oder Silizium sind bisher schwer realisierbar. Unter Beteiligung seiner drei Valenzelektronen ist Bor nicht in der Lage, durch kovalente Bindungen das Elektronenoktett zu erreichen. Zwar sind BB-Einfachbindungen thermodynamisch vergleichsweise stabil ( $BDE_{Si-Si}$  [ $222 \text{ kJ mol}^{-1}$ ] <  $BDE_{B-B}$  <  $BDE_{C-C}$  [ $345 \text{ kJ mol}^{-1}$ ]), Bindungen mit anderen Elementen wie Sauerstoff sind für Bor jedoch energetisch günstiger. Über das freie p-Orbital am Boratom sind BB-Bindungen durch Nucleophile angreifbar, was ihre kinetische Instabilität bedingt. Dieses kann jedoch durch  $\pi$ -Donoren wie Alkoxy und Dialkylaminogruppen gefüllt werden. Insgesamt liegt aufgrund des Elektronenmangels eine Tendenz zur Bildung von nicht-klassischen Strukturen vor, welche Mehrzentrenbindungen aufweisen.<sup>[359,360]</sup>

Einen Meilenstein in der Hauptgruppenchemie stellte die Synthese der ersten bei Raumtemperatur stabilen Verbindung mit einer BB-Dreifachbindung,  $B_2IDip_2$ , dar (Abb. 16.1).<sup>[361]</sup> Sie folgt

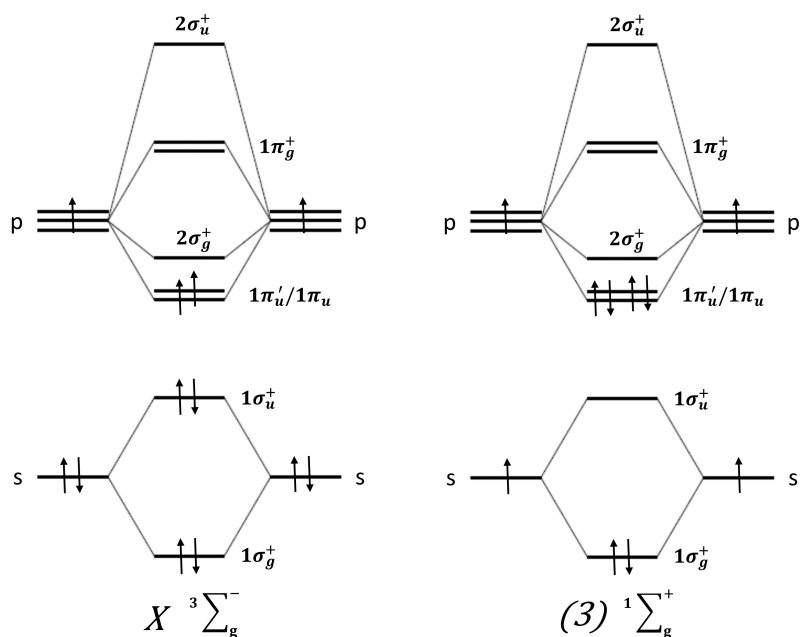


**Abbildung 16.1:** Synthese des ersten Diborins.

einer Route, in der das leere  $\pi$ -Orbital der BB-Bindung reaktiv populiert wird. *NHC*-Liganden (N-Heterocyclisches Carben; hier IDip: 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) mit sperrigen

Resten stabilisieren als gute  $\sigma$ -Donoren das Molekül sterisch und elektronisch.

Bereits im Vorfeld zur Synthese deuteten Rechnungen auf starke Bindungen im *NHC*-stabilisierten Diborin hin.<sup>[362]</sup> Die Bindungsverhältnisse im Molekül können als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen diatomarem  $B_2$  im angeregten  $(3) \ ^1 \Sigma_g^+$ -Zustand und den Carben-Liganden beschrieben werden (Abb. 16.2). Diese donieren in das leere  $1\sigma_u^+$ - und  $2\sigma_g^+$ -Molekülorbital. Die Energie für die Pro-



**Abbildung 16.2:** Molekülorbital-Schema von  $B_2$  im Grundzustand (links) und angeregten Zustand (rechts).

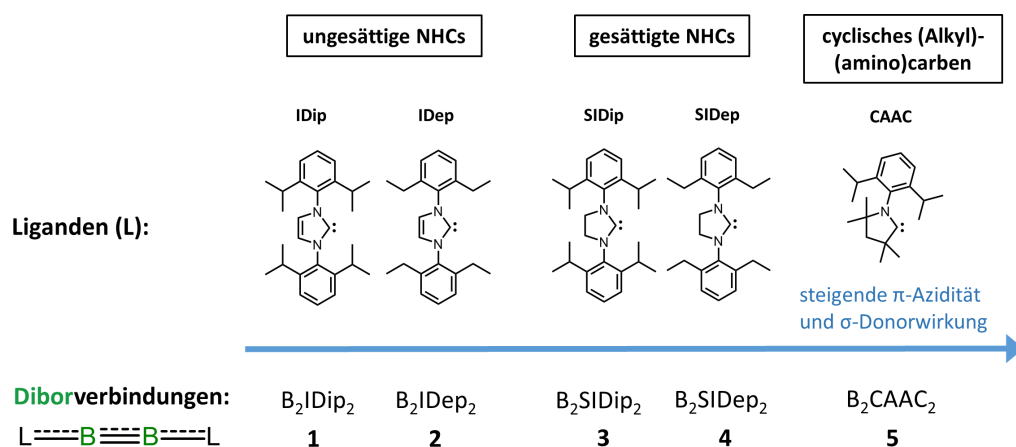
motion (Anregung) der beiden Elektronen aus dem  $X \ ^3 \Sigma_g^-$ -Grundzustand in den  $(3) \ ^1 \Sigma_g^+$ -Zustand der  $B_2$ -Einheit ( $106.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wird durch die Bindungsenergie der Liganden ( $187.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) aufgebracht. Zusätzlich findet eine  $\pi$ -Rückdonierung von den besetzten  $1\pi_u/1\pi_u'$ -Orbitalen in das leere p-Orbital des Carben-Liganden statt, welches die BB-Dreifachbindung etwas schwächt. Das Ausmaß der Rückbindung ist von der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Liganden abhängig.<sup>[362–364]</sup>

In freien *NHCs* stabilisieren die Heteroatome (i.d.R. Stickstoff) das Singulett-Carben einerseits durch induktive, elektronenziehende Effekte, andererseits aber durch  $\pi$ -donierende Effekte in das leere Carben-p-Orbital. Es hat sich gezeigt, dass *NHCs* instabiler, aber auch gleichzeitig bessere  $\sigma$ -Donoren sind, je weniger Heteroatome sich in Nachbarschaft des Carben-Kohlenstoffs befinden.<sup>[365]</sup> Eine zusätzliche Stabilisierung durch  $\pi$ -Donoreffekte erfahren *NHCs*, wenn der Ring aromatischen Charakter aufweist, wie es bei Imidazol-2-ylidenen im Vergleich zu ihren gesättigten Analoga, den 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidenen, der Fall ist.<sup>[367]</sup> Die elektronischen Eigenschaften der *NHCs* lassen

<sup>1</sup>Zur Nomenklatur der *NHCs*: in der Fachliteratur wird für Imidazol-2-yliden die Bezeichnung *Imidazolin-2-yliden* synonym verwendet, für das C-C gesättigte 4,5-Dihydroimidazol-2-yliden die Bezeichnung *Imidazolidin-2-yliden*.<sup>[366] [365]</sup>

sich außer durch Rechnungen auch durch verschiedene experimentelle Methoden quantifizieren wie  $pK_A$ -Wert, *Nukleophilie-Parameter* (N) oder *Tolmans Elektronischen Parameter* (TEP).<sup>[368]</sup>

Nach Darstellung des ersten Diborins wurden die elektronischen Eigenschaften der BB-Dreifachbindung durch die Synthese einer Reihe weiterer Diborverbindungen systematisch erforscht (Abb. 16.3). Diese



**Abbildung 16.3:** Moleküle mit Bor-Bor-Mehrfachbindung (1-5), welche in der vorliegenden Arbeit schwingungsspektroskopisch untersucht wurden.

unterscheiden sich in  $\sigma$ -Donorfähigkeit,  $\pi$ -Azidität und sterischem Anspruch der *NHC*-Liganden. Die lineare Grundstruktur  $L \rightarrow BB \leftarrow L$  blieb jedoch bei allen Verbindungen näherungsweise erhalten. In den Diborinen  $B_2IDip_2$ <sup>2</sup> (1) und  $B_2IDep_2$ <sup>3</sup> (2)<sup>[369]</sup> binden ungesättigte *NHC*s, welche eine geringe  $\pi$ -Azidität aufweisen, an den BB-Kern. Die analogen Verbindungen  $B_2SIDip_2$ <sup>4</sup> (3)<sup>[370]</sup> und  $B_2SIDep_2$ <sup>5</sup> (4) mit gesättigten *NHC*-Liganden sowie das Diboracumulen  $B_2CAAC_2$ <sup>6</sup> (5)<sup>[371]</sup> weisen hingegen eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung von den Boratomen zu den Liganden auf, wodurch die Bor-Bor-Bindung geschwächt und die BC-Bindung gestärkt wird. Durch Reaktion von Diborin 1 mit Alkalisalzen konnten die Komplexe (6, 7) synthetisiert werden, in denen  $Li^+$ - bzw.  $Na^+$ -Ionen zwischen BB-Bindung und den Phenylresten der *NHC*-Liganden gebunden sind (Abb. 16.4).<sup>[372]</sup> Die elektronenreiche Dreifachbindung im Diborin 1 konnte außerdem über eine  $\eta^2$ -Koordination an Tellurfragmente addiert werden (8, 9) (Abb. 16.4).<sup>[373]</sup>

Zur Charakterisierung der neuartigen BB-Bindung wurden verschiedene analytische, theoretische und chemische Methoden angewandt. Als wichtigste instrumentelle Methode der Anorganischen Chemie gab die Röntgenstrukturanalyse Auskunft über die Struktur des Diborins, d.h. über Bindungslängen, Bindungswinkel und die Konnektivität der Atome. Es konnte gezeigt werden, dass die

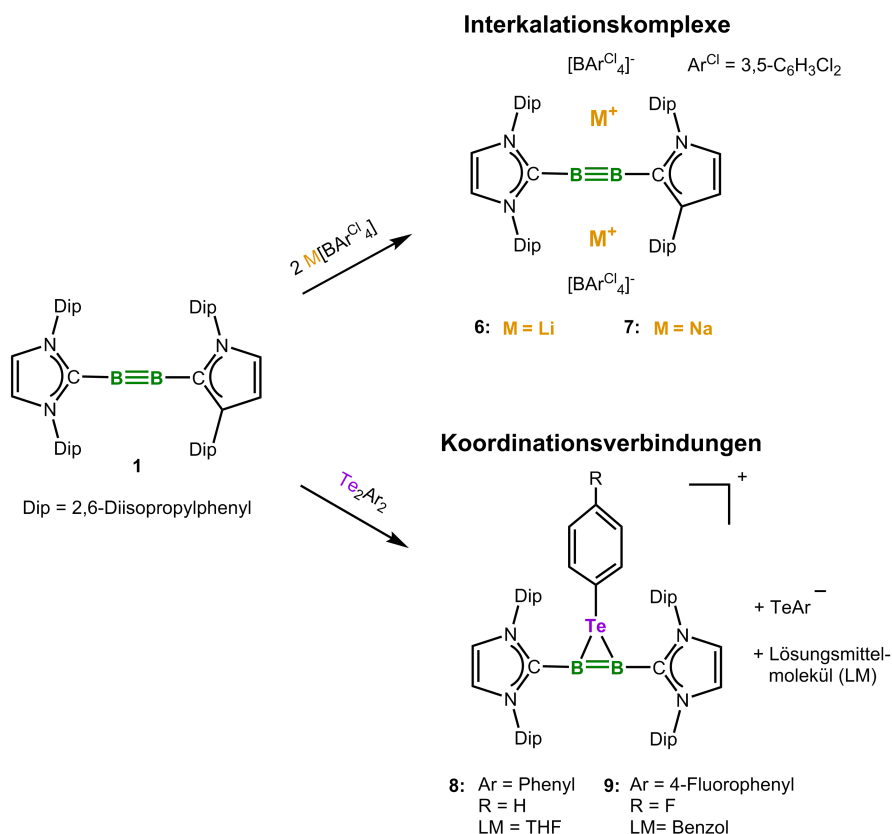
<sup>2</sup>IDip: 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden

<sup>3</sup>IDep: 1,3-Bis-(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden

<sup>4</sup>SIDip: 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden

<sup>5</sup>SIDep: 1,3-Bis-(2,6-diethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden

<sup>6</sup>CAAC: cyclisches (Alkyl)(amino)carben



**Abbildung 16.4:** Reaktionen des Diborins **1** mit Alkalisalzen zu den Verbindungen **6** und **7** sowie mit Tellurfragmenten zu den Verbindungen **8** und **9**, welche in der vorliegenden Arbeit schwingungsspektroskopisch untersucht wurden.

BB-Bindung im Diborin **1** ( $1.449 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ) signifikant kürzer als die in Diborenen bzw. dianionischen Diboranen ist ( $1.623 - 1.706 \text{ \AA}$ ), welche eine BB-Doppelbindung enthalten. Die quasi lineare Struktur ( $173.0(2)^\circ$ ,  $173.3(2)^\circ$ ) deutet auf eine Dreifachbindung unter Beteiligung von einer  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen hin. Dies ist konträr zu den Element-Element-Dreifachbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente, die eine gewinkelte *trans-bent*-Struktur aufweisen, und entspricht den Dreifach-Bindungen der Elemente der 2ten Periode ( $\text{N}_2$ , RCCR). Festkörper- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie lieferte ebenfalls aufschlussreiche Informationen zur Struktur der BB-Bindung. Die Analyse der  $J(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten von Diborenen ( $85 \pm 10 / 75 \pm 3 \text{ Hz}$ ) und Diborinen ( $187 \pm 5 \text{ Hz}$  für **1**) deutet auf einen Bindungsmodus analog zu Alkenen und Alkinen hin.<sup>[374]</sup> Die Größe der Kopplungskonstante ist abhängig von der Hybridisierung der Bor-Atome, dem s-Charakter ihrer Bindung zum Liganden sowie dem Kern-Kern-Abstand und nimmt mit steigender Bindungsordnung zu. In der Reihe Diboran, Diboren, Diborin weisen die Bor-Kerne gemäß der Abnahme der Koordinationszahl eine Tieffeldverschiebung auf ( $\delta \approx -5/20/40 \text{ ppm}$ ).<sup>[361]</sup> Einen wichtigen Hinweis für die Existenz einer

---

BB-Dreifachbindung in Verbindung **1** lieferte die reduktive Insertion von elementaren Chalkogenen in die BB-Mehrfachbindung.<sup>[373]</sup> Die drei kovalenten Elektronenpaare ermöglichten eine Reduktion durch 6 Elektronen, die zu einer Bildung von [2.2.1]-bicyclischen Systemen führte, in denen die Boratome dreifach verbrückt sind.

Schwingungsspektroskopie ist eine häufig angewandte Methode zur strukturellen Untersuchung von Molekülen. Sie eignet sich exzellent für die Charakterisierung von kovalenten und nicht-kovalenten Wechselwirkungen. In der anorganischen Chemie wird beispielsweise der  $M \rightarrow C$   $\pi$ -Rückbindungscharakter in (homoleptischen) Metallcarbonylen über die CO-Schwingungsfrequenz abgeschätzt, deren Bindungssituation durch ein  $\sigma$ -Hin-/ $\pi$ -Rückbindungsmodell (*Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*) beschrieben wird.<sup>[375–377]</sup> Experimentelle oder theoretisch ermittelte Kraftkonstanten dienen als Deskriptoren der Bindungsstärke<sup>[378,379]</sup> und wurden in jüngster Zeit zur Charakterisierung verschiedener Mehrfachbindungssysteme herangezogen.<sup>[380,381]</sup> Da in der Regel ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen Kraftkonstante und Bindungsordnung besteht, bietet auch die Schwingungsspektroskopie eine Möglichkeit Bindungsordnungen abzuleiten. Die vorliegende Raman-spektroskopische Untersuchung der neuartigen Diborine und ihrer Derivate soll zur Klärung der Fragestellung beitragen, welcher Natur die BB-Bindung ist, z.B. ob es sich um eine klassische BB-Dreifachbindung handelt. Zudem sollen Unterschiede zwischen den oben genannten Diborsystemen herausgearbeitet werden.

PED-Analysen (engl. *potential energy distribution*) von einfachen Modellverbindungen sowie Isotopieeffekte stellen die Basis für die Schwingungsanalyse der experimentellen Schwingungsspektren der relativ großen Moleküle dar. Durch die Ermittlung von Kraftkonstanten für die BB- und BC-Streckschwingung ist es möglich, Bindungsordnungen für die BB- und BC-Bindung abzuleiten. Feine Unterschiede in der Bindungssituation zwischen den unterschiedlichen Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen liefert die Analyse der  $\nu(\text{BB})$ - und  $\nu(\text{BC})_{\text{as}}$ -Schwingungsfrequenz oder BB- bzw. BC-Kraftkonstanten. Weitere Informationen zur Struktur der molekularen Systeme liefert darüber hinaus die Raman-Intensität, welche auch mit der elektronischen Struktur der Moleküle verbunden ist.

Die Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme wurden von Mitarbeitern des *AK Braunschweig*, allen voran *Theresa Dellermann*, *Julian Böhnke*, *Jan Mies* und *Kai Hammond*, synthetisiert und als Messproben für die Raman-Experimente zur Verfügung gestellt. Molekülstrukturen der Verbindungen wurden mit dem Programm *Mercury 3.10.3*<sup>[382–385]</sup> aus Kristallstrukturdaten der *Cambridge Structural Database*<sup>[386]</sup> in Anlehnung an bereits publizierte Graphiken erstellt (siehe Abbildungsbeschriftung). Sie werden in der Stäbchendarstellung gezeigt, wobei H-Atome der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt werden. Für ausgewählte Atome werden thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt, Wasserstoffatome werden als Sphären fester Größe ( $r = 0.18 \text{ \AA}$ ) dargestellt. Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen (teilweise auch theoretische Raman-Spektren) der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme auf DFT-Niveau wurden von *Alfredo Vargas*, *William C. (Bill)*

*Ewing* und *Merlin Heß* im *AK Braunschweig* durchgeführt und bildeten die Basis für anschließende Rechnungen (Raman-Spektren, Isotopieverschiebungen, Kraftkonstanten, *etc.*) sowie die schwingungsspektroskopische Analyse der vorliegenden Arbeit. Raman-Messungen und Analysen von vier der 10 nachfolgend gezeigten Bor-Verbindungen (**1**, **2**, **5**, **10**) erfolgten in Zusammenarbeit mit meinem Kollegen *Hans-Christian Schmitt* und führten zu einer gemeinsamen Publikation (Ref. <sup>[369]</sup>). In Fortsetzung der Arbeit lag mein Schwerpunkt auf der Ermittlung von (skalierten) Kraftkonstanten, Bindungsordnungen und der kontextbezogenen Gesamtinterpretation der Ergebnisse. Dafür wurden auch ergänzende Rechnungen durchgeführt. Diese umfassen theoretische Raman-Spektren von Verbindungen, welche Teil der Festkörper der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme sind, und Rechnungen von Modellverbindungen, welche für die Schwingungsanalyse förderlich waren.

# 17 Kapitel 17

## Struktur und spektroskopische Eigenschaften

Die Mehrzahl der untersuchten Diborverbindungen besitzt die Grundstruktur  $L \rightarrow BB \leftarrow L$  mit einer zentralen, näherungsweise linearen CBBC-Einheit ( $d_{\text{BBC}} \approx 180^\circ$ , Abb. 17.1). Die NHC-Ringe stehen zueinander räumlich verdrillt und nehmen einen Torsionswinkel zwischen  $0$  und  $90^\circ$  an (bei  $C_2$ -symmetrischen Liganden; vgl. Tab. 19.1). Aufgrund der zahlreichen Freiheitsgrade der NHC-Liganden gehören die Moleküle der Punktgruppe  $C_1$  an. Deshalb kann den Normalmoden bei der Schwingungsanalyse keine Symmetrie(-rasse) zugewiesen werden. Vernachlässigt man die Seitenketten der NHC-Ringe ( $R = H$ ), dann besitzen die Diborverbindungen näherungsweise (mindestens) eine  $C_2$ -Drehachse als Symmetrieelement, welche senkrecht durch die zentrale BB-Bindung verläuft (Pseudosymmetrie). Für Molekülschwingungen des  $B_2(\text{NHC})_2$ -Grundgerüsts ( $R = H$ ) können an der Schwingung beteiligte interne Valenzkoordinaten deshalb linear kombiniert und bezüglich der  $C_2$ -Operation als symmetrisch (s) oder antisymmetrisch (as) charakterisiert werden.

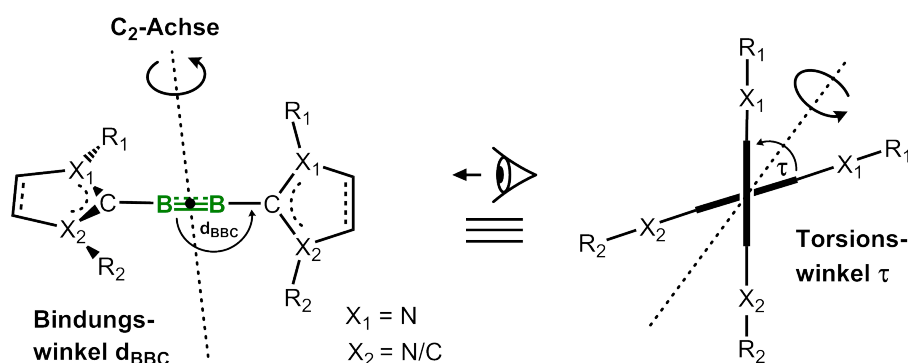
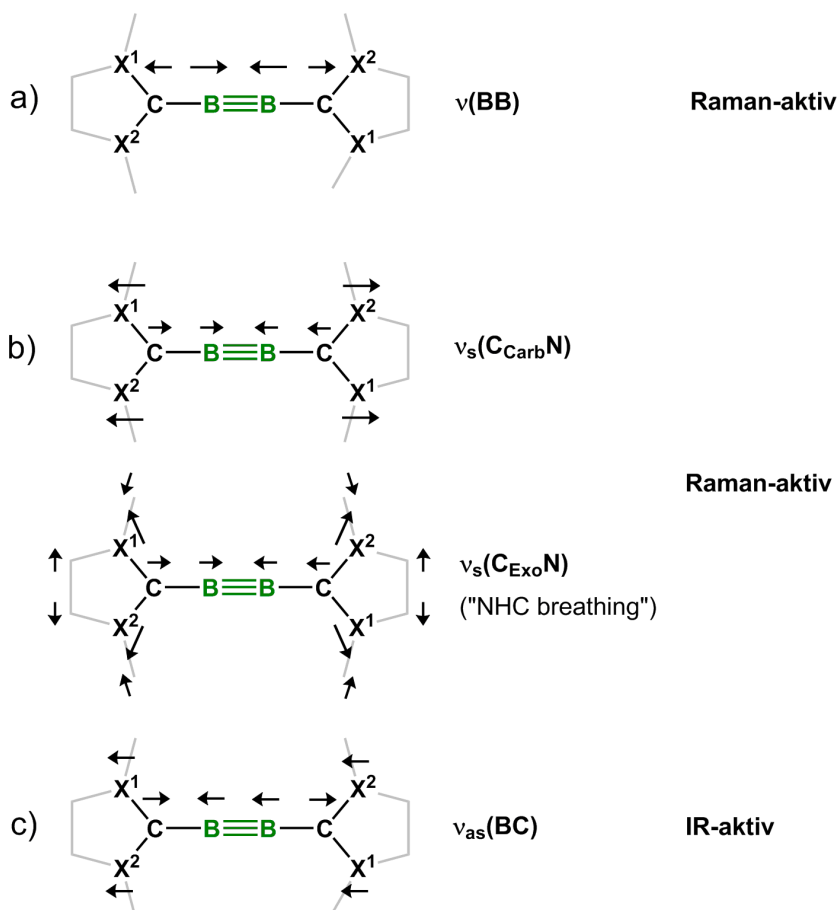


Abbildung 17.1: Struktur und Symmetrie der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme.

Abbildung 17.2 gibt eine Übersicht wichtiger Streckschwingungen der zentralen  $X^1X^2CBBCX^1X^2$  ( $X^1 = N$ ,  $X^2 = N/C$ )-Einheit, welche eine Änderung der Bindungsabstände  $d(BB)$ ,  $d(BC)$  und  $d(NC/CC)$  involvieren. Sie werden nach dem Hauptbeitrag der (Symmetrie-)Koordinaten  $\nu(BB)$ ,  $\nu(BC)_{s/as}$  und



**Abbildung 17.2:** Wichtige Streckschwingungen der zentralen  $X^1X^2CBBCX^1X^2$ -Einheit in Dibormehrfachbindungssystemen.

$\nu(NC)_{s/as}$  zur jeweiligen Normalschwingung benannt, welcher u.a. mit Hilfe von PED-Analysen (engl. *potential energy distribution*) sowie Isotopieverschiebungen abgeschätzt wurde. Die im Fokus der Arbeit stehende  $\nu(BB)$ -Streckschwingung (a) ist totalsymmetrisch und folglich IR-inaktiv. Deshalb wurde primär FT-Raman-Spektroskopie für die experimentelle Untersuchung der Borsysteme angewandt. Ein kleiner Beitrag der  $\nu(BB)$ -Schwingung ist auch in den symmetrischen  $\nu(CN)$ -Streckschwingungen (b) enthalten, welche ebenfalls Raman-aktiv sind. Für zwei Borverbindungen werden in der vorliegenden Arbeit FTIR-Spektren gezeigt, welche im Arbeitskreis von Prof. Braunschweig aufgenommen wurden. Diese weisen Banden der Raman-inaktiven, antisymmetrischen  $\nu_{as}(BC)$ -Streckschwingung (c) auf, welche die Charakterisierung der Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit ergäntzt.



---

Für eine präzisere Charakterisierung der Schwingungsmoden wird in manchen Fällen die Lage der Valenzkoordinate im Molekül angegeben. Angelehnt an Ref. <sup>[387,388]</sup> kann man beispielsweise die drei möglichen  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingungen durch Kennzeichnung des C-Atoms unterscheiden, wobei das Carbenkohlenstoffatom den Index „Carb“, die restlichen Kohlenstoffatome des *NHC*-Rings den Index „Endo“ und das Kohlenstoffatom des *NHC*-gebundenen Arylrings den Index „Exo“ erhält. Desweiteren wird bei manchen Moden der Grundkörper, an dem sich die schwingenden Atome befinden, im Index angegeben, z.B. „NHC“ für den stickstoffhaltigen 5-Ring, „Aryl“ für Kohlenstoffsechsringe und „Rest“ für die Aryl-gebundenen Seitenketten. Die  $\delta(\text{CCH})$ -Schwingung des am tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylreste gebundenen H-Atoms erhält den Index „Tert“.

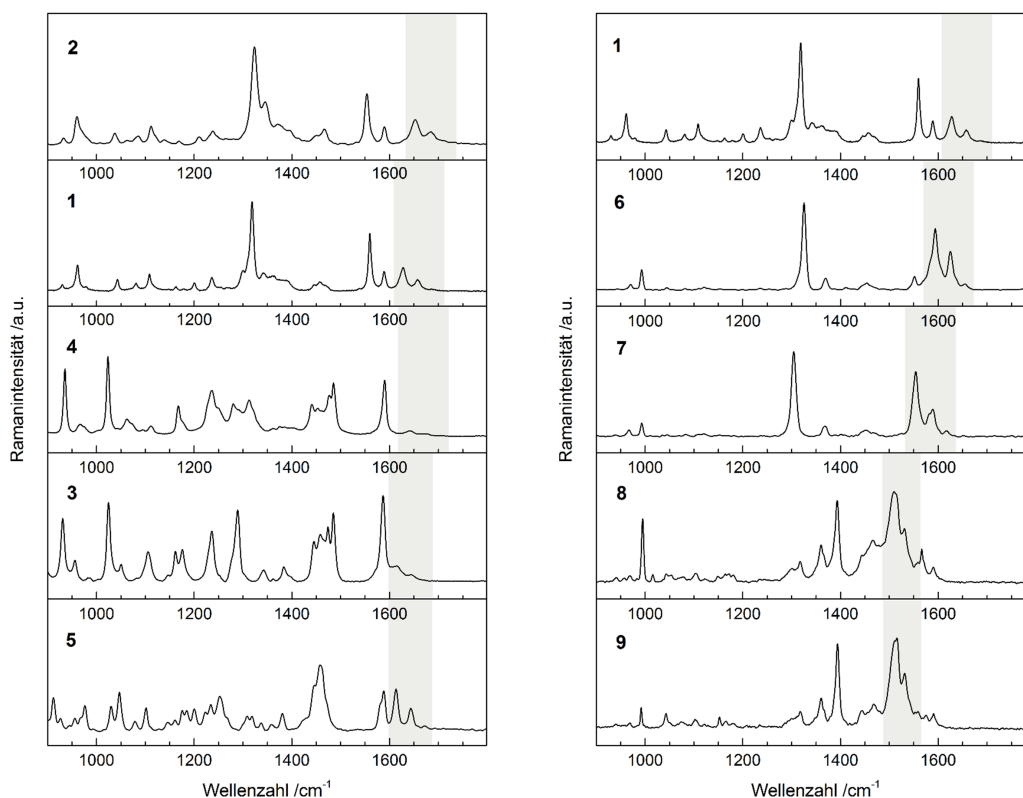
Ein Hauptmerkmal der Schwingungsspektren ist der von Bor hervorgerufene Isotopeneffekt. Bor tritt in der Natur in zwei stabilen Isotopen mit signifikanter natürlicher Häufigkeit auf ( $^{10}\text{B} \approx 20\%$ ,  $^{11}\text{B} \approx 80\%$ ). Die gemessenen Proben lagen deshalb als eine Mischung der drei Isotopologe  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$  ( $\approx 64\%$ ),  $^{11}\text{B}^{10}\text{B}$  ( $\approx 32\%$ ) und  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$  ( $\approx 4\%$ ) vor. Die unterschiedliche atomare Masse der Boratome in den Isotopologen wirkt sich auf die reduzierte Masse einer Molekülschwingung aus, und somit auf ihre Schwingungsfrequenz. Diese wird sich zwischen isotopologen Molekülen insbesondere dann unterscheiden, wenn es sich um eine lokalisierte Bor-Schwingung handelt.

Die farbigen Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme weisen elektronische Übergänge im UV- und VIS-Bereich auf ( $< 800\text{ nm}$ ). <sup>[361,371,372,389]</sup> Durch die Anwendung von FT-Raman-Spektroskopie, welche mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm operiert (Kap. 22), wurden Fluoreszenz sowie (prä-)resonante Raman-Streuung vermieden. Einige der Spektren wiesen dennoch einen gewissen Untergrund auf, der vermutlich durch geringfügige Verunreinigungen der Probe (z.B. durch Zersetzung) hervorgerufen wurde. Diese Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen.



# 18 Ergebnisse

Abbildung 18.1 gibt eine Übersicht der experimentellen Raman-Spektren aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme. Es wird nur ein Ausschnitt (900-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) der kompletten FT-Raman-Spektren (100-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) gezeigt, da der Fokus des Projekts auf der Untersuchung der Schwingungen der zentralen CBBC-Einheit liegt und beispielsweise der  $\nu(\text{CH})$ -Gruppenschwingungsbereich hierfür nicht relevant ist. Die  $\nu(\text{BB})$ -Banden der Isotopologen sind grau hinterlegt, um einen direkten Vergleich der Schwingungsfrequenzen zu ermöglichen. Eine detaillierte Analyse der experimentellen Spektren mit Hilfe theoretischer Raman-Spektren findet in den folgenden Abschnitten statt. Die dort gezeigte Auswertung der Schwingungsspektren beschränkt sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die für die Fragestellung wichtigsten Banden. Spektren der reinen *NHC*-Liganden IDip und IDep, welche für die Identifikation Ligand-zentrierter Banden hilfreich sind, wurden in Ref.<sup>[369]</sup> publiziert, eine ausführliche schwingungsspektroskopische Untersuchung von Imidazol-2-yliden-Carbenen findet sich in Ref.<sup>[387]</sup> und<sup>[388]</sup>. Es erfolgt zunächst die Vorstellung der Raman-Spektren von klassischen Vertretern der Diborine/Diborene (Abschn. 18.1) sowie die Ableitung von relaxierten Kraftkonstanten und Bindungsordnungen für diese Moleküle (Abschn. 18.1.3). In den sich daran anschließenden Abschnitten werden Diborsysteme gezeigt, in denen die Bindungssituation nicht mehr den klassischen Diborinen entspricht. In Abb. 18.1 sind links die Raman-Spektren von Diborsystemen des Typs  $L \rightarrow BB \leftarrow L$  abgebildet, welche aufgrund unterschiedlicher *NHC*-Liganden (L) eine variierende Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit aufweisen (Abschn. 18.2). Raman-Spektren von Komplexen des Diborins **1** (Abschn. 18.3) sind in Abb. 18.1 rechts dargestellt. In beiden Zusammenstellungen ist eine Ähnlichkeit der Raman-Spektren bei Verbindungen gleichen Strukturtyps deutlich erkennbar. Beispielsweise ist Lage und Intensität der Raman-Banden für **1/2**, **3/4**, **6/7**, **8/9** vergleichbar. Eine Übersicht der experimentellen Schwingungsfrequenzen der  $\nu(\text{BB})$ -Streckschwingung sowie der relaxierten Kraftkonstanten der BB- und BC-Bindung gibt Tab. 19.1 im Kap. Diskussion. Tabellen mit der Zuordnung der Raman-Banden befinden sich in Anhang C.1.



**Abbildung 18.1:** Übersicht der experimentellen Raman-Spektren der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme. Links: Diborverbindungen  $L \rightarrow BB \leftarrow L$  mit den NHC-Liganden IDep, IDip, SIDep, SIDip und CAAC (1-5), sortiert nach Typ und abnehmender Wellenzahl der  $\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$ -Bande. Rechts: Diborin **1** und seine Komplexe mit den Alkalimetallionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  (**6**, **7**) sowie den Übergangsmetallfragmenten  $[\text{TePh}]^+$  und  $[\text{Te}(4\text{-Fluorophenyl})]^+$  (**8**, **9**). Die  $\nu_{\text{BB}}$ -Banden der Bor-Isotopologen wurden grau hinterlegt.

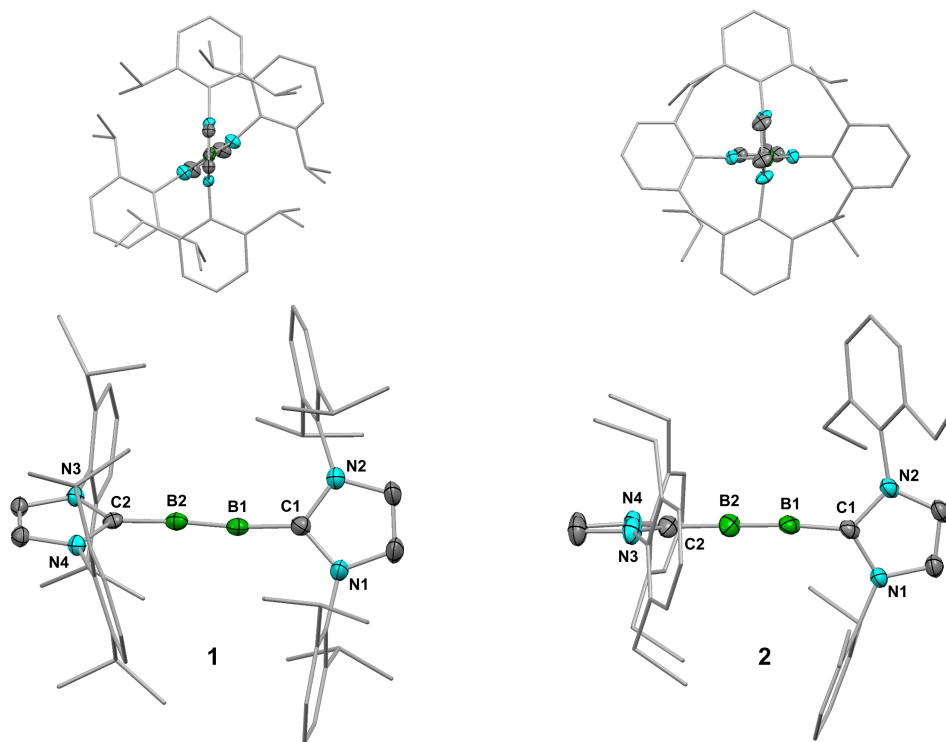
## 18.1 Klassische Vertreter von Diborinen/Diborenen

### 18.1.1 Raman-Spektren von $\text{B}_2\text{IDip}_2$ und $\text{B}_2\text{IDep}_2$

$\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**1**) wurde als erste bei Raumtemperatur stabile Borverbindung mit einer BB-Dreifachbindung synthetisiert. Es diente zudem als Stammverbindung für die Synthese weiterer Diborsysteme und wird im Verlauf der vorliegenden Arbeit immer wieder als Referenz herangezogen. Informationen zu seiner Synthese und Forschungsergebnisse, welche auf das Vorliegen einer Dreifachbindung hinweisen, wurden bereits in der Einleitung gegeben.

Abb. 18.2 zeigt die Struktur des Moleküls, welche mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturdaten ermittelt wurde. Die zentrale CBBC-Einheit ist nahezu linear ( $\text{BBC} = 173.0(2^\circ)$ ,  $173.3(2^\circ)$ ) und weist eine BB-Bindungslänge von  $1.449(3) \text{ \AA}$  und eine BC-Bindungslänge von  $1.487(3)$  bzw.  $1.495(3) \text{ \AA}$  auf.

Die *NHC*-Ringebenen sind gegeneinander um  $\sim 56^\circ$  verdreht. Die BB-Bindung ist um  $0.097 \text{ \AA}$  kürzer als im Diboren und ist vergleichbar mit den experimentellen Werten für matrixisoliertes OCBBCO ( $1.453 \text{ \AA}$ ) sowie den berechneten Werten für  $\text{N}_2\text{BBN}_2$  ( $1.460 \text{ \AA}$ ) bzw.  $[\text{OB BBB O}]^{2-}$  ( $1.481\text{--}1.504 \text{ \AA}$ ), welche weitere Diborin-Systeme darstellen sollen.

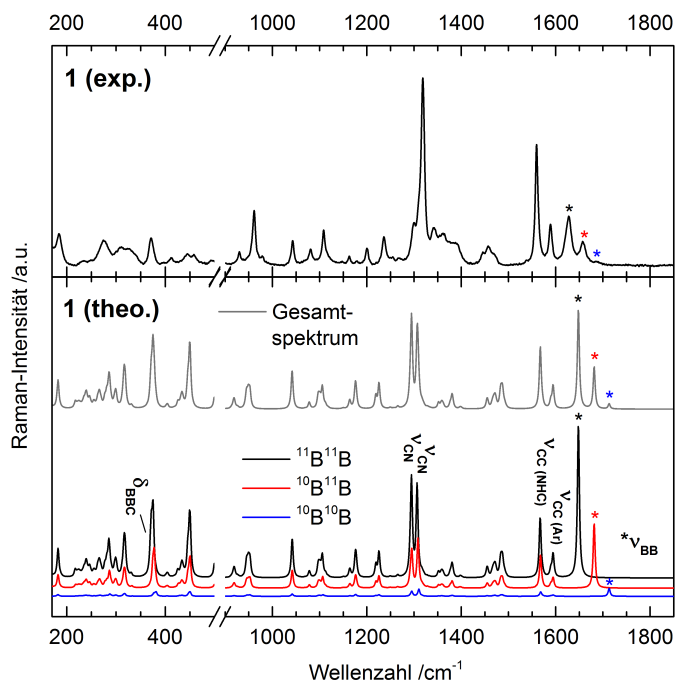


**Abbildung 18.2:** Struktur der Diborine **1** und **2**. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von

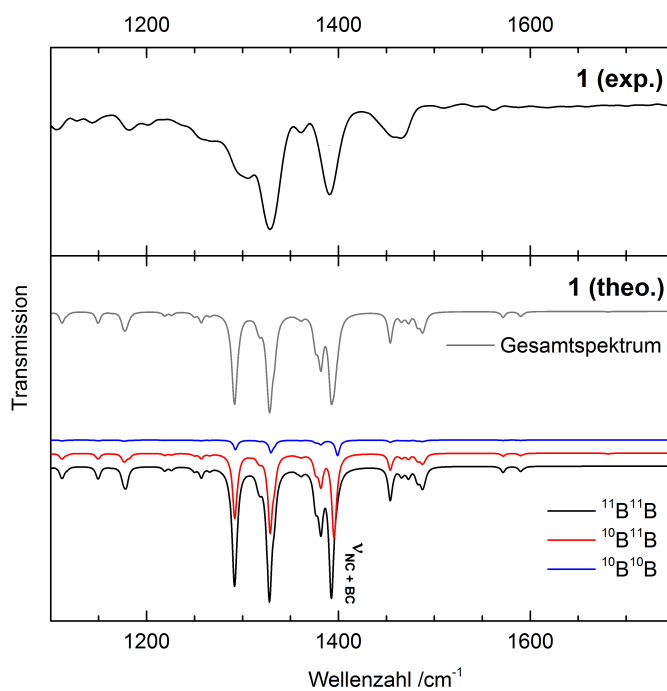
**1:** <sup>[361]</sup> B1-B2  $1.449(3)$ , B1-C1  $1.487(3)$ , B2-C2  $1.495(3)$ , B2-B1-C1  $173.0(2)$ , B1-B2-C2  $173.3(2)$ .

**2:** <sup>[369]</sup> B1-B2  $1.446(3)$ , B1-C1  $1.484(3)$ , B2-C2  $1.488(3)$ , B1-B2-C2  $175.4(2)$ , B2-B1-C1  $172.0(2)$ .

Abbildung 18.3 zeigt das experimentelle Raman-Spektrum von Diborin **1** (oben), welches eine gute Übereinstimmung mit dem Gesamtspektrum der auf DFT-Niveau berechneten Raman-Spektren aller Isotopologen (Mitte) aufweist. Die Einzelbeiträge der Isotopologen werden unten gezeigt. Die Banden der  $\nu(\text{BB})$ -Streckschwingung treten bei  $1628 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ ),  $1657 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{11}\text{B}^{10}\text{B}$ ), und  $1685 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ ) auf. Sie stimmen gut mit den skalierten theoretischen Werten von  $1648$ ,  $1682$  und  $1713 \text{ cm}^{-1}$  überein ( $\text{SF} = 0.975$ ). Die Raman-Intensität der BB-Streckschwingung wird in den Rechnungen etwas überschätzt. Die intensivste Bande des experimentellen Spektrums bei  $1319 \text{ cm}^{-1}$  wird durch  $\nu_s(\text{CN})$ -Moden hervorgerufen (Abb. 17.2 b), welche geringfügige Beiträge der  $\nu(\text{BB})$  und  $\nu_s(\text{BC})$ -Schwingungen enthält. Charakteristisch sind ebenfalls Banden der  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingungen der Liganden bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  (Imidazol-2-yliden) und  $1589 \text{ cm}^{-1}$  (Aryle). Beide Schwingungen treten in allen Verbindungen mit Imidazolyliden-Liganden bei ähnlichen Frequenzen auf, während erstere in Systemen mit gesättigten



**Abbildung 18.3:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum von Diborin **1**. Das theoretische Raman-Spektrum setzt sich aus Beiträgen von drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten).



**Abbildung 18.4:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) IR-Spektrum von Diborin **1**. Das theoretische IR-Spektrum setzt sich aus Beiträgen von drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten).

Imidazolidinyli- oder CAAC-Liganden fehlt. Die  $\delta(\text{BBC})$ -Biegeschwingung weist eine geringe Isotopieverschiebung in den berechneten Spektren auf und lässt sich der experimentellen Bande bei  $372\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Tabelle 18.1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Raman-aktiven Schwingungen von **1**. Die antisymmetrische  $\nu_{\text{as}}(\text{BC})$ -Streckschwingung (Abb. 17.2 c) ist im IR-Spektrum beobachtbar (Abb. 18.4), wo sie mit einer Schwingungsfrequenz von  $1390\text{ cm}^{-1}$  auftritt.

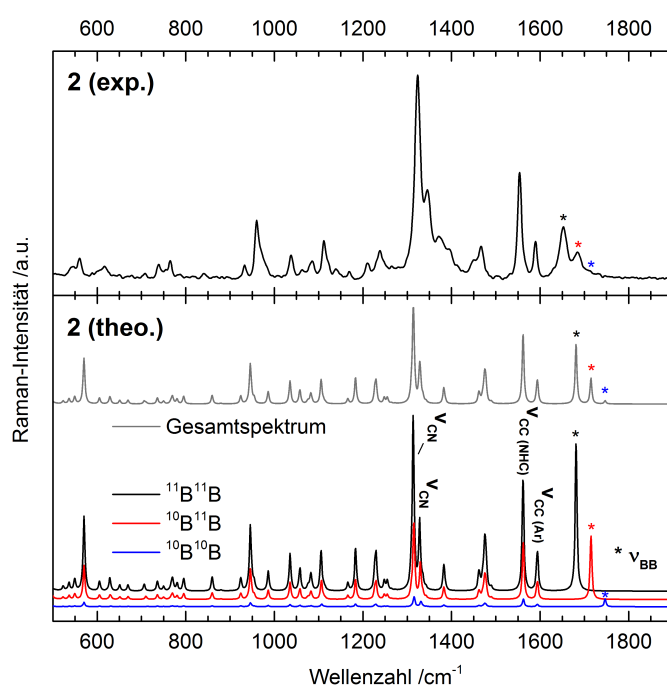
**Tabelle 18.1:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen der Diborine **1** und **2**.

1		2		Zuordnung
exp. / $\text{cm}^{-1}$	theo. / $\text{cm}^{-1}$	exp. / $\text{cm}^{-1}$	theo. / $\text{cm}^{-1}$	
1685	1713	1711	1747	$\nu(^{10}\text{B}^{10}\text{B})$
1657	1682	1685	1715	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$
1628	1648	1653	1681	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$
1589	1594	1589	1594	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1560	1568	1554	1562	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{NHC}}$
1319	1307	1346	1328	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Carb}}\text{N}) (+ (\nu(\text{BB}) + \nu_{\text{s}}(\text{BC})))$
1300	1295	1323	1314	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Exo}}\text{N})$ ("NHC breathing")
961	950	960	946	Ringdeformation (Aryl)
371	375	(391)	374	$\delta(\text{BBC})$

Eine PED-Analyse des theoretischen Schwingungsspektrums von  $^{11}\text{B}^{11}\text{BIDip}_2$  zeigt, dass die Normalschwingung „ $\nu(\text{BB})$ “ in der zentralen CBBC-Einheit lokalisiert ist (PED  $\approx 90\%$ , d.h. Gruppenschwingung) und sich aus ähnlichen Beiträgen der internen Koordinate  $\nu(\text{BB})$  (PED<sub>BB</sub>  $\approx 48\%$ ) und der symmetrischen BC-Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}(\text{BC})$  (PED<sub>BC</sub>  $\approx 40\%$ ) zusammensetzt. Dies weist auf Kraftkonstanten ähnlicher Größe für  $\nu(\text{BB})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{BC})$  hin (Abschn. 18.1.3). Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch *Köppe und Schnöckel* in ihrer theoretischen Untersuchung der BB-Dreifachbindung mit Hilfe eines Diborin-Modellsystems.<sup>[390]</sup> Durch die Schwingungskopplung ist die Schwingungsfrequenz der BB-Streckschwingung ( $\approx 1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) ähnlich wie die CC-Streckschwingung beim Übergang von Alkenen ( $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ ) zu Cumulenen ( $\approx 1900\text{ cm}^{-1}$ ) etwas erhöht ( $\nu(\text{BB})_{\text{unskaliert}}^{\text{theo}}$  für  $\text{B}_2$  im  $(3)^{-1}\sum_g^+$ -Zustand<sup>[390]</sup>  $\approx 1550\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{B}_2$  mit  $f_{\text{BB}} = 6.0\text{ mdyn \AA}^{-1}$  aus  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  (R = H, Me)<sup>[363,390]</sup>  $\approx 1360\text{ cm}^{-1}$ ). Dennoch steht sie deutlich in Kontrast zu den wesentlich geringeren Schwingungsfrequenzen von *trans*-Dimethyldisilin ( $\nu(\text{Si}\equiv\text{Si})_{\text{theo}}$ :  $472\text{ cm}^{-1}$ ,  $487\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[391]</sup> oder Digermin ( $\nu(\text{Ge}\equiv\text{Ge})_{\text{exp}}$ :  $397\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[392]</sup>, welche eine *trans-bent*-Struktur aufweisen. Die Streckschwingungsfrequenz der BB-Dreifachbindung bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  fügt sich gut in die Reihe der Elemente der zweiten Periode: Die  $\nu(\text{NN})$ -Streckschwingung in molekularem Stickstoff beträgt  $2300\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Streckschwingung in Alkinen  $2100\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ . Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Frequenz einer Schwingung auch von der Masse der schwingenden Atome abhängig ist. Deshalb sind

beim Vergleich von Systemen, welche Atome unterschiedlicher Masse involvieren, Kraftkonstanten als Deskriptoren vorzuziehen (Abschn. 18.1.3).

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese des ersten Diborins (**1**) wurde im Arbeitskreis von Prof. Braunschweig der Ansatz verfolgt, die sterische Abschirmung, welche für die Isolierung der Verbindung bei Raumtemperatur erforderlich war, sukzessive zu reduzieren. Diborin **2**, in welchem die NHC-Liganden (IDep) Ethylseitenketten statt der sperrigen Isopropylseitenketten aufweisen, konnte ebenfalls bei Raumtemperatur isoliert werden.<sup>[369]</sup> Die geringere sterische Abschirmung macht sich jedoch in einer verminderten thermischen Stabilität bemerkbar (Zersetzungspunkt: 100 °C (**2**), 234 °C (**1**)).



**Abbildung 18.5:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum von Diborin **2**. Das theoretische Raman-Spektrum setzt sich aus Beiträgen von drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten).

Die Bindungslängen in **2** sind denen in Verbindung **1** ähnlich: 1.446(3) Å für d(BB) und 1.484(3) bzw. 1.488(3) Å für d(BC). Ein wesentlicher Unterschied liegt in der räumlichen Anordnung der beiden NHC-Ringe, deren Ringebenen in **1** einen Winkel von 56° und in **2** einen Winkel von 85° einschließen, also quasi senkrecht aufeinander stehen (Abb. 18.2). Um zu prüfen, ob der Torsionswinkel einen Effekt auf Bindungslängen und elektronische Energie im Molekül hat, wurde eine Serie von Einzelpunktrechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d) Niveau durchgeführt, bei denen der Torsionswinkel in **1** zwischen 50 und 90° variiert wurde. Es zeigte sich, dass die Änderung der Bindungslängen um maximal 0.003 Å d(B-B) bzw. 0.007 Å d(B-C) und die maximale Energiedifferenz der optimierten



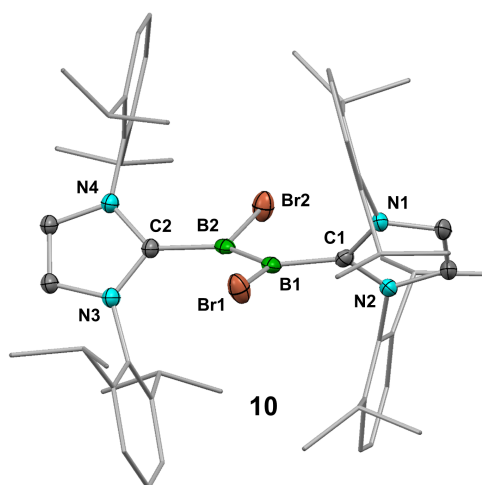
Geometrie  $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  betrug. Dies wurde als nicht signifikant erachtet, sodass ein Effekt des Torsionswinkels ausgeschlossen wurde.<sup>[369]</sup>

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit ist die  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz ( $1653 \text{ cm}^{-1}$ ) in **2** um  $25 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben (Abb. 18.5). Die Banden der drei Isotopologen befinden sich bei  $1653 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ ),  $1685 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ ) und  $1711 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ ). Das restliche Raman-Spektrum ist ansonsten sowohl was Lage als auch Intensität der Banden betrifft dem Spektrum von Verbindung **1** sehr ähnlich (Abb. 18.1).

### 18.1.2 Raman-Spektrum von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}_2$

In Abb. 16.1 wurde die Synthese des Diborins **1** durch Reduktion von  $\text{B}_2\text{Br}_4$  mit 4 Äquivalenten Natriumnaphthalid gezeigt. Setzt man hingegen nur 2 Äquivalente des Einelektronendonors ein, kann gezielt das Dibromodiboren  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}_2$  (**10**) dargestellt werden.

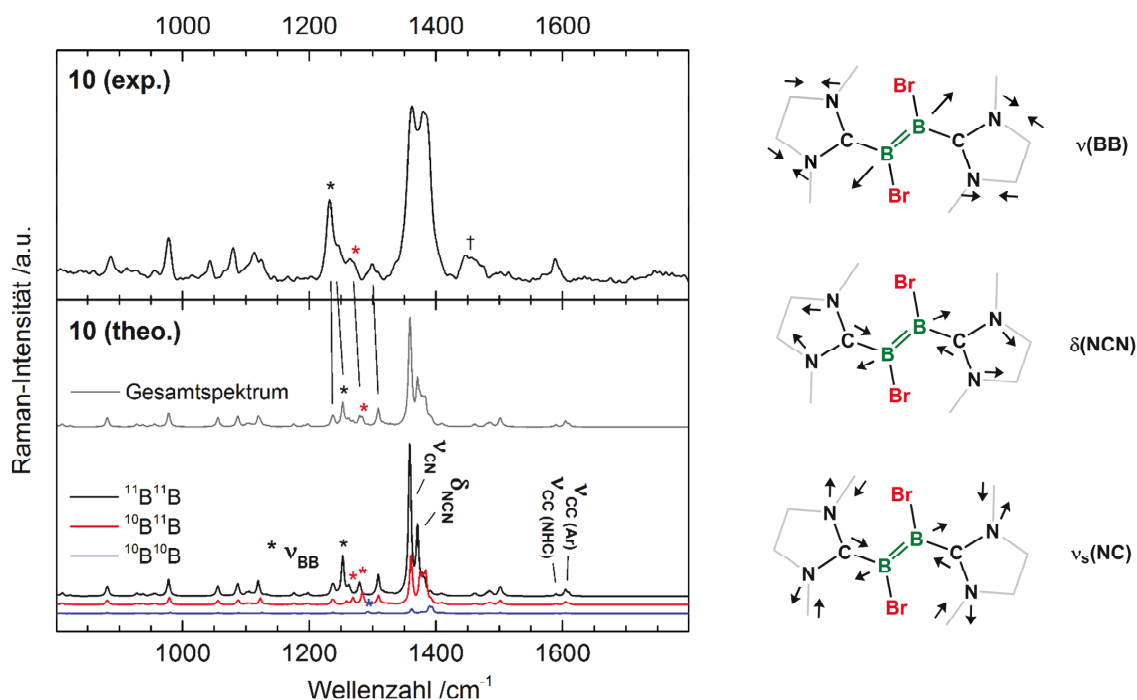
Verbindung **10** besitzt eine planare Struktur, welche dem Dihydrodiboren  $\text{B}_2\text{H}_2\text{IDip}_2$  ähnlich ist (Abb. 18.6).<sup>[393]</sup> Die BB-Bindungslänge von  $1.546(6) \text{ \AA}$  ist vergleichbar mit dem experimentellen



**Abbildung 18.6:** Kristallstruktur von Diboren **10**. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ):<sup>[361]</sup> B1-B2  $1.546(6)$ , B1-C1  $1.569(6)$ , B1-Br1  $2.030(4)$ , B2-C2  $1.586(7)$ , B2-Br2  $2.046(4)$ , B2-B1-C1  $128.6(4)$ , B2-B1-Br1  $120.2(3)$ , B1-B2-C2  $132.0(7)$ , B1-B2-Br2  $116.2(3)$ .

Wert für  $\text{B}_2\text{H}_2\text{IDip}_2$  ( $1.561(18) \text{ \AA}$ )<sup>[393]</sup> sowie weiterer neutraler Diborene<sup>[393,394]</sup> und dianionischer Tetraaminodiborate<sup>[395]</sup> ( $1.56\text{-}1.59 \text{ \AA}$ ), welche gut mit theoretischen Werten für Modell-Diborene übereinstimmen.<sup>[364,396]</sup>

Frequenzrechnungen sagen für die BB-Schwingung in den Isotopologen  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}^{10}\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$  eine Schwingungsfrequenz von  $1253$ ,  $1267/1284$  und  $1293 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SF} = 0.985$ ) voraus (Abb. 18.7 links). Das Isotopenmuster ist im berechneten Gesamtspektrum (Mitte) nicht klar definiert wie bei den Diborinen, da weitere Schwingungsbanden in diesem Frequenzbereich auftreten. Das experimentelle



**Abbildung 18.7:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum von **10**. Das theoretische Raman-Spektrum setzt sich aus Beiträgen von drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten). Wichtige Moden des Diborens sind auf der rechten Seite abgebildet.

Raman-Spektrum von Diboren **10** wies einen intensiven Untergrund auf und wurde Basislinien-korrigiert. Insgesamt stimmen experimentelles und theoretisches Spektrum bis auf eine Bande bei  $1458\text{ cm}^{-1}$  (t) gut überein (möglicherweise Artefakt). Deshalb können die experimentellen Banden bei  $1232$  und  $1264\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung der Isotopologen  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}^{10}\text{B}$  zugeordnet werden (Tab.18.2).

**Tabelle 18.2:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen von Diboren **10**.

<b>10</b>		
exp. / $\text{cm}^{-1}$	theo / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1588	1605	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1570	1589	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{NHC}}$
1380	1371	„ $\delta(\text{NCN})$ “ + $\delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$ + $\nu_{\text{s}}(\text{BC})$
1362	1359	„ $\nu_{\text{s}}(\text{NC})$ “ + $\delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$
1264	1280	$\nu(^{11}\text{B}^{10}\text{B})$
1232	1253	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$

Vermutlich überlagert die  $\nu(\text{B}=\text{B})$ -Bande des  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ -Isotopologs mit einer weiteren Bande, welche

im theoretischen Spektrum bei  $1237\text{ cm}^{-1}$  (Gesamtspektrum), im experimentellen Spektrum jedoch nicht auftritt. Die intensivsten Banden des experimentellen und theoretischen Spektrums werden durch Molekülschwingungen hervorgerufen, die hier als „ $\delta(\text{NCN})$ “ und „ $\nu_s(\text{NC})$ “ bezeichnet werden (Abb. 18.7 rechts) und auch wesentliche Beiträge der  $\delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$  und  $\nu_s(\text{BC})$ -Schwingung enthalten (vgl. Isotopeneffekt). Mit den  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenzen von  $1628/1653\text{ cm}^{-1}$  und  $1232\text{ cm}^{-1}$  für typische Vertreter von Diborinen bzw. Diborenen sind die Eckdaten für die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Bindungssituation in den Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen 3-9 gegeben.

### 18.1.3 BB-/BC-Kraftkonstanten und Bindungsordnungen

Kraftkonstanten von Streckschwingungen sind aussagekräftige Deskriptoren für die Bindungsstärke kovalenter Bindungen.<sup>[397]</sup> Über ein System von Referenzmolekülen, für welche die Bindungssituation (Einfach-/Doppel-/Dreifachbindung) bekannt ist, lassen sich mit Hilfe von Kraftkonstanten Bindungsordnungen ableiten.<sup>[398]</sup> Die Ermittlung von Kraftkonstanten und Bindungsordnungen für die Bor-Bor-Bindung in den Diborinen soll die Frage klären, ob sich die Bindungssituation als klassische Dreifachbindung beschreiben lässt.

In der vorliegenden Arbeit wurden basierend auf theoretischen Frequenzrechnungen (*Gaussian 09*<sup>[272]</sup>) relaxierte Kraftkonstanten  $f_R$  für die BB- und BC-Bindung berechnet. Es handelt sich hierbei zunächst um theoretische Größen, die jedoch durch die gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Raman-Spektren in ihrer Aussagekraft bestätigt werden. Im Vergleich zu rigiden Kraftkonstanten wird bei relaxierten Kraftkonstanten nur die Kraft betrachtet, die zur Auslenkung einer internen Koordinate führt, bei gleichzeitiger Relaxation aller induzierten Kräfte (Abschn. 21.1.2). Dadurch ist ihre Ermittlung nicht abhängig von der Wahl der übrigen internen Koordinaten und die relaxierten Kraftkonstanten weisen stabile numerische Werte auf. Mit der von *Grunenberg* im Programm *Compliance 3.0.2*.<sup>[379,399]</sup> implementierten Methode können relaxierte Kraftkonstanten direkt aus der Hesse-Matrix von *Gaussian* \*.log-Files berechnet werden. Für die großen Molekülsysteme von Prof. *Braunschweig* stellte dies eine Erleichterung dar, da für die Ermittlung der Kraftkonstanten keine zeit-/rechenintensiven Normalkoordinatenanalysen oder Potentialenergie-Scans durchgeführt werden mussten.

Die Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit des Diborins **1** wird durch die BB-Kraftkonstante  $f_R(\text{BB}) = 6.17\text{ mdyn \AA}^{-1}$  und die BC-Kraftkonstante  $f_R(\text{BC}) = 4.90\text{ mdyn \AA}^{-1}$  beschrieben. In Analogie zur Blauverschiebung der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz (Abschn.18.1) nehmen die Kraftkonstanten in **2** etwas größere Werte an ( $f_R(\text{BB}) = 6.29\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ,  $f_R(\text{BC}) = 5.26\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ). Hierzu wird vermutet, dass der geringere sterische Anspruch der Ethylgruppen, welche sich im Vergleich zu Isopropylgruppen wegrehen können, zu einem besseren Orbitalüberlapp in der zentralen CBBC-Einheit führt. Die Abhängigkeit der BB- und BC-Kraftkonstante vom *NHC*-Torsionswinkel (s. u.) spiegelt sich mög-

licherweise in der stärkeren Zunahme der BC-Kraftkonstante ( $\Delta f_R(\text{BC}) = + 0.36 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $\Delta f_R(\text{BB}) = +0.12 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) wider, da der Torsionswinkel in Diborin **2**  $89^\circ$ , in Diborin **1** hingegen  $57^\circ$  beträgt. Für das Diborin **10** weisen die relaxierten Kraftkonstanten die Werte  $f_R(\text{BB}) = 4.19 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$  und  $f_R(\text{BC}) = 2.99 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$  auf. Vergleicht man die Kraftkonstanten der BB-Dreifachbindung ( $6.17/6.29 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) mit den Werten für  $\text{N}_2$  ( $25.0 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) und CC in Acetylen ( $17.54 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ), bestätigt sich der zur Schwingungsfrequenz analoge Trend in der zweiten Periode, dass die Kraftkonstante ausgehend von Stickstoff über Kohlenstoff zu Bor stark abnimmt. Im Vergleich zu höheren Homologen der Diborine, welche keine klassischen Dreifachbindungen ausbilden (z.B. Digalline), ist die BB-Kraftkonstante hingegen wesentlich größer.

Die Moleküle  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  (NHC steht hier für Imidazol-2-yliden mit den N-gebundenen Resten  $\text{R} = \text{H/Me}$ ,  $\tau = 90^\circ$ ), in denen die Seitenketten der NHC-Ringe durch H-Atome/Methylgruppen substituiert sind, können als Modellsysteme für die in der Forschungsgruppe von Prof. Braunschweig synthetisierten Diborine betrachtet werden. Von anderen Forschungsgruppen für diese Modell-Diborine ermittelte rigide ( $f(\text{BB}) = 6.0 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $f(\text{BC}) = 5.2 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) und relaxierte Kraftkonstanten ( $f_R(\text{BB}) = 5.9 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $f_R(\text{BC}) = 5.1 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) sind untereinander sehr ähnlich, wobei relaxierte Kraftkonstanten wie erwartet den kleinsten Wert annehmen (Tab.18.3). Die in der vorliegenden Arbeit für  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  ( $\text{R} = \text{H}$ ) ermittelten Werte ( $f_R(\text{BB}) = 6.49 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $f_R(\text{BC}) = 5.21 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ ) liegen aufgrund des Theorie-Levels (B3LYP/6-311g(d)) höher als die der anderen Gruppen und nehmen in der Reihe aller berechneten  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ -Systeme aufgrund fehlender sterischer Effekte einen Maximalwert an (Tab. 18.4).

**Tabelle 18.3:** Kraftkonstanten (f) und Bindungsordnungen (BO) für  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ -Modellsysteme.

Autor	Molekül $\text{B}_2(\text{NHC})_2$	$f_{\text{BB}}/$ $\text{m dyn } \text{Å}^{-1}$	BO	$f_{\text{BC}}/$ $\text{m dyn } \text{Å}^{-1}$	BO	$f_{\text{BB/BC}}/$ $\text{m dyn } \text{Å}^{-1}$	Methode <sup>1</sup>	Theorie
Holzmann et al.	R = Me	siehe Köppe	2.34	-	-	-	RS	BP86/def2- TZVPP
Köppe/ Schnöckel	R = H	6.0	< 2	5.2	2>BO>1	0.16	NKA	RI-BP86/ def-SV(P)
Grunen- berg	R = H	5.9	3.0	5.1	-	vernach- lässigbar	RK	BP86/dz
vorl. Arbeit	R = H	6.49	2.23	5.21	1.27	vernach- lässigbar	RK	B3LYP/ 6-311g(d)

<sup>1</sup> RS: Rigider Scan  
NKA: Normalkoordinatenanalyse  
RK: Relaxierte Kraftkonstanten

Während die von den verschiedenen Gruppen ermittelten BB- und BC-Kraftkonstanten übereinstimmen, gab es in der Literatur eine Kontroverse bezüglich der daraus für die BB-Bindung im

Diborin abgeleiteten Bindungsordnungen.<sup>[363,390,400]</sup> *Köppe und Schnöckel* verwendeten in ihren Untersuchungen den einfachsten *NHC*-Ligand mit H-Resten als Diborin-Modellsystem.<sup>[390]</sup> Sie bestimmten mit Hilfe der Normalmodenanalyse die Kraftkonstanten  $f(\text{BB}) = 6.0 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  und  $f(\text{BC}) = 5.2 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  sowie eine Kopplungskonstante  $f(\text{BB}/\text{BC}) = 0.16$ . Als Referenzsysteme wählten sie  $\text{O}=\text{B}=\text{B}=\text{O}$  ( $3.5 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) für eine typische BB-Einfachbindung und angeregtes  $\text{B}_2$  ( $7.7 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) für eine BB-Doppelbindung. Daraus schlossen sie, dass die BB-Bindungsordnung des Diborins etwa 1.5 beträgt und die zum Ligand rückdonierten Elektronen zu einer relativ starken BC-Bindung mit der Bindungsordnung 1.5 führen. Ihrer Meinung nach liegt deshalb in den von *Braunschweig* synthetisierten Diborinen keine BB-Dreifachbindung vor. Auch stellt die BC-Bindung ihrer Meinung nach keine Donor-Akzeptor-Bindung dar, sondern eine starke  $2e2c$ -Bindung. Das Ausmaß der Rückbindung ermittelten sie mit Hilfe der BC-Kraftkonstanten der Systeme  $\text{HB}=\text{CH}_2$  ( $f(\text{BC}) = 7.8 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{B}-\text{CH}_3$  ( $f(\text{BC}) = 4.0 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ). *Holzmann et al.* kritisierten dieses Vorgehen, da sie die Wahl von  $\text{O}=\text{B}=\text{B}=\text{O}$  für eine BB-Einfachbindung aufgrund eines offensichtlichen BB- $\pi$ -Bindungsbeitrags als falsch erachteten.<sup>[363]</sup> Sie wählten hingegen planares  $\text{H}_2-\text{BB}-\text{H}_2$  ( $\text{D}_{2h}$ ),  $\text{H}-\text{BB}-\text{H}$  und  $\text{B}_2$  im  $(3)^1 \sum_g^+$ -Zustand als Bezugsgrößen für eine BB-Einfach-, -Doppel- und -Dreifachbindung und errechneten für diese Moleküle Kraftkonstanten von 2.49, 5.38 und  $7.62 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  aus dem Potential eines rigiden Scans der BB-Bindung. In diesem Referenzsystem führt die BB-Kraftkonstante zu einer Bindungsordnung von 2.34. Ihrer Meinung nach deuteten sowohl die Kraftkonstante der BB-Streckschwingung als auch Erkenntnisse aus weiteren Untersuchungen auf eine BB-Dreifachbindung hin, die durch  $\pi$ -Rückbindung geschwächt wird. In kritischer Auseinandersetzung mit der Arbeit von *Köppe und Schnöckel* argumentierte *Grunenberg*, dass die Kopplungskonstante  $f(\text{BB}/\text{BC})$  vernachlässigbar kleine Werte annimmt und deshalb faktisch keine elektronische Kopplung zwischen der BB- und BC-Bindung vorliegt, wie die Ergebnisse von *Köppe und Schnöckel* suggerieren. Er berechnete für 3 prototypische Diborsysteme mit *NHC*-Liganden, einem Diboran, Diboren und Diborin relaxierte Kraftkonstanten für die BB-Bindung und schloss aufgrund des 1:2:3 Trends darauf, dass die Bindungsordnung in Diborinen 3 ist (Tab. 18.4).<sup>[400]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden Bindungsordnungen für die im *AK Braunschweig* synthetisierten Diborine mit Hilfe von relaxierten Kraftkonstanten abgeschätzt. Bei der Wahl des Referenzsystems wurde auf Ergebnisse der o.g. Studien zurückgegriffen (Tab. 18.4). Auf den methodisch bedenklichen Vergleich von experimentellen und theoretischen Kraftkonstanten<sup>[390]</sup> wurde verzichtet und alle Verbindungen auf dem B3LYP/6-311g(d)-Niveau gerechnet. Zur Klassifizierung von BB-Streckschwingungen wurden in Analogie zu *Holzmann et al.*  $\text{B}_2\text{H}_4$  und  $\text{B}_2\text{H}_2$  als Referenz für die BB-Einfach- und -Doppelbindung verwendet. Die Berechnung des  $(3)^1 \sum_g^+$ -Zustands von BB (Abb. 16.2) war mit dem hier angewandten Theorielevel nicht möglich. Außerdem wurden Moleküle des Typs  $L \rightarrow \text{BB} \leftarrow L$  zur Ermittlung der Kraftkonstante einer BB-Dreifachbindung aufgrund der möglichen  $\pi$ -Rückbindung<sup>[401]</sup> als nicht geeignet erachtet, weshalb ein Referenzwert für die BB-Dreifachbindung fehlt. Die Extrapolation einer Ausgleichsgerade durch den Nullpunkt stellt

**Tabelle 18.4:** Relaxierte Kraftkonstanten und Bindungsordnungen für das Referenzsystem, weitere Kandidaten, *Grunenbergs* (GB) Prototypen sowie *Braunschweigs* (B) Verbindungen.

	Molekül	$f_{\text{R}}(\text{BB})/\text{mdyn \AA}^{-1}$	BO	$f_{\text{R}}(\text{BC})/\text{mdyn \AA}^{-1}$	BO	
Referenzverbindg	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.05	1.0	-	-	
	B <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.78	2.0	-	-	
	H <sub>2</sub> BCH <sub>3</sub>	-	-	3.80	1.0	
	BC (1 <sup>2</sup> Π)	-	-	6.41	1.5	
	HBCH <sub>2</sub>	-	-	8.13	2.0	
weitere Kandidaten für	B-B	B <sub>2</sub> ( $X^3 \Sigma_g^-$ )	3.27	1.12	-	-
		B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	2.85	0.98	-	-
		B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.02	2.07	-	-
	B≡B	B <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	6.76	2.32	6.10	1.49
		B <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6.85	2.35	-	-
	dat. B-C	H <sub>3</sub> BCO	-	-	3.04	0.74
		H <sub>3</sub> B(NHC)	-	-	2.10	0.51
	GBs Prototyp.	B-B	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NHC) <sub>2</sub>	1.03 (1.5 <sup>[400]</sup> )	2.43	
B=B		B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (NHC) <sub>2</sub>	3.88 (3.8 <sup>[400]</sup> )	3.85		
B≡B		B <sub>2</sub> (NHC) <sub>2</sub>	6.49 (6.5 <sup>[400]</sup> )	2.23	5.21 1.27	
Bs Verbindg.	<b>1</b>		6.17	2.12	4.90 1.20	
	<b>2</b>		6.29	2.16	5.26 1.29	
	<b>10</b>		4.12	1.41	2.99 0.73	

jedoch eine befriedigende Näherung dar, da *Holzmann et al.*<sup>[363]</sup> bereits gezeigt hatten, dass in seinem System ein linearer Zusammenhang zwischen BB-Kraftkonstante und -Bindungsordnung besteht. Weitere Kandidaten mit BB-Einfach- und BB-Doppelbindung, welche u.a. von *Köppe und Schnöckel* vorgeschlagen aber in seiner Interpretation nicht berücksichtigt wurden, bestätigen das Referenzsystem (18.4). Die Kraftkonstante der BC-Bindung, welche ein Maß für die  $C_{Carben} \rightarrow B$   $\sigma$ -Hin- und  $C_{Carben} \leftarrow B$   $\pi$ -Rückbindungsstärke ist, wurde durch die Moleküle  $H_2BCH_3$ , BC ( $1^2 \Pi$ ) und  $HBCH_2$  mit den Bindungsordnungen 1, 1.5, und 2 festgelegt. Die Diborine 1 und 2 weisen in diesem Referenzsystem eine BB-Bindungsordnung von 2.12/2.16 auf (Abb. 18.8). Der für das Modellsystem  $B_2(NHC)_2(H)$  ermittelte Wert von 2.23 ist mit der von *Holzmann et al.* bestimmten Bindungsordnung (BO = 2.34) vergleichbar. Somit kann schwingungsspektroskopisch die Existenz eines BB-Dreifachbindungscharakters bestätigt werden.

Andere hypothetische Diborinverterter<sup>[401]</sup> wie  $B_2(CO)_2$  oder  $B_2(N_2)_2$  weisen ebenfalls BB-Bindungsordnungen zwischen 2 und 3 auf. Die BC-Bindung nimmt eine Bindungsordnung von BO = 1.29 bzw. 1.20 an, was dem Wert einer starken kovalenten BC-Einfachbindung entspricht statt einer dativen Bindung ( $H_3B \leftarrow CO$  und  $H_3B \leftarrow NHC(H)$ ). Man kann deshalb die BB-Bindung als Dreifachbindung interpretieren, welche durch  $B \rightarrow C$   $\pi$ -Rückbindung sowie sterische Effekte geschwächt wird. In dem

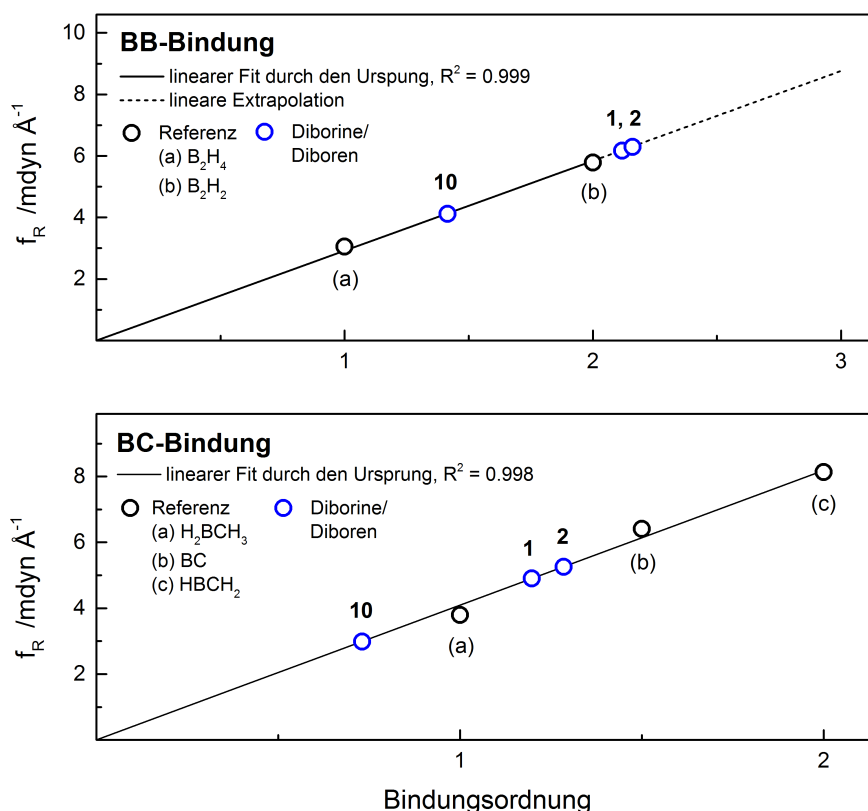


Abbildung 18.8: Kraftkonstanten vs. Bindungsordnungen.

hier für die BB-Bindung angewandten Referenzsystem von *Holzmann et al.* weist das Diboren **10** eine Bindungsordnung von lediglich 1.4 auf, obwohl die Verbindung u.a. durch Vergleich mit anderen Hydroborenen strukturell als Diboren klassifiziert wurde (Abschn. 18.1.2). Dies verdeutlicht, wie abhängig die über Kraftkonstanten abgeleiteten Bindungsordnungen von der Wahl der Referenzmoleküle sind. In *Grunenbergs* System beispielsweise, in welchem Diboran, Diboren und Diborin jeweils einen Bor-gebundenen *NHC*-Ligand aufweisen, sind die BB-Kraftkonstanten stets kleiner als für die rein kovalent gebundenen Referenzmoleküle aus der vorliegenden Arbeit, zeigen jedoch untereinander ebenfalls den erwarteten 1:2:3-Trend. Somit kann festgehalten werden, dass die in der vorliegenden Arbeit für die Diborine ermittelten Bindungsordnungen eine Art Untergrenze darstellen und die Existenz einer durch Rückbindung geschwächten BB-Dreifachbindung bestätigt werden kann.

Um einen Hinweis auf die Abhängigkeit der Rückbindung von der Konformation der  $B_2(NHC)_2$ -Systeme zu erhalten, wurden für das Modell  $B_2(NHC)_2(R=H)$  Kraftkonstanten für  $NHC = 0^\circ/90^\circ$  berechnet. Die zugrunde liegende Idee war, dass sich bei planarer Ausrichtung der *NHCs* nur ein  $\pi_{BB}$ -Orbital an der Rückbindung beteiligen kann, während es bei senkrechter Ausrichtung zwei sind. Im Ergebnis zeigte sich, dass BB- und BC-Kraftkonstanten Werte zwischen 6.80/4.98 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $\tau = 0^\circ$ ) und 6.49/5.21 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $\tau = 90^\circ$ ) annehmen, was auf eine gewisse Rückbindung vom Bor zum Kohlenstoff hinweist. Für die Untersuchung der Verbindungen **3-9** werden Kraftkonstanten der Diborine **1** und **2** sowie des Diborens **10** als Bezugssystem genutzt, statt ihnen eine Bindungsordnung zuzuweisen. Dies ermöglicht eine intuitivere Interpretation des  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindungsmechanismus in der CBBC-Einheit.

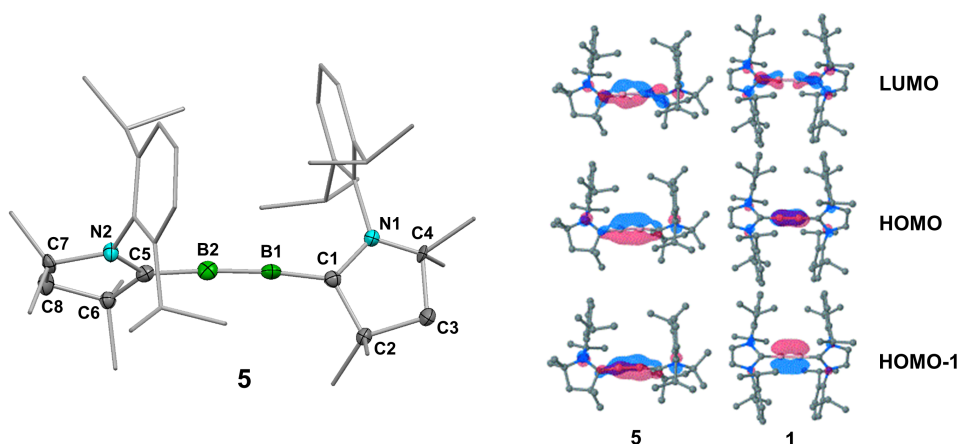
## 18.2 LB $\equiv$ BL-Systeme mit $\pi$ -azideren *NHC*-Liganden (L)

### 18.2.1 L = Cyclischer Alkyl(amino)carben-Ligand (CAAC)

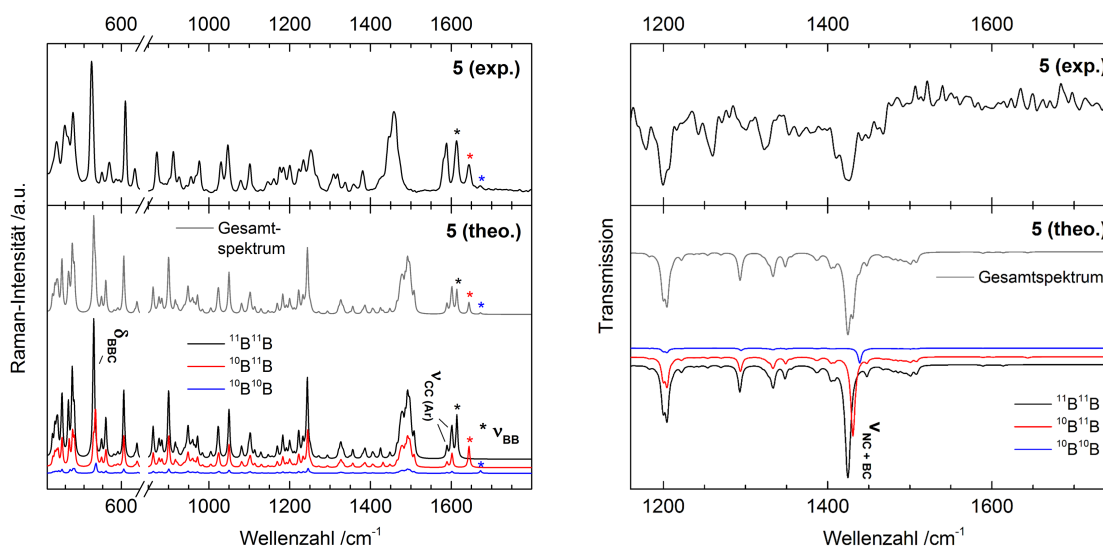
Die Tatsache, dass ein bei Raumtemperatur stabiles Diborin mit *NHC*-Liganden isoliert werden konnte, mit CO-Liganden hingegen nur in einer Argon-Matrix<sup>[402]</sup>, wurde von Theoretikern auf eine größere Donor-Stärke von *NHCs* im Vergleich zu CO zurückgeführt. Gleichzeitig wurde vorgeschlagen, statt der cyclischen Dialkylaminocarbene cyclische Alkyl(amino)carbene (CAAC) mit nur einem Stickstoffatom im Ring als Liganden auszuprobieren, da man für diese eine noch etwas größere Donorfähigkeit und damit Stabilität der Diborverbindung prognostizierte.<sup>[362]</sup> *Braunschweig und Mitarbeitern* gelang die Synthese und Isolation von Verbindung **5** analog zu der von Diborin **1** durch Reduktion von 1,2-(*NHC*)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (*NHC* = CAAC) mit Natriumnaphthalenid bei -78 °C.<sup>[371]</sup>

Die zentrale CBBC-Einheit in **5** ist wie in den Diborinen näherungsweise linear ( $\delta_{CBB} = 174.6(1)^\circ/174.3(1)^\circ$ ) (Abb. 18.9 links). Die BB-Bindung ist signifikant länger (1.489(2) Å) und nimmt einen Wert zwischen dem in Diborinen und Diborenen ein, die BC-Bindung (1.459(2) Å, 1.458(2) Å) ist kürzer als in





**Abbildung 18.9:** Links: Kristallstruktur von Diboracumulen **5**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): <sup>[371]</sup>  $B1-B2$  1.489(2),  $C1-B1$  1.459(2),  $C5-B2$  1.458(2),  $C1-N1$  1.366(2),  $C5-N2$  1.365(2);  $C1-B1-B2$  174.6(1),  $B1-B2-C5$  174.3(1),  $N1-C1-B1$  127.4(1),  $B2-C5-N2$  127.4(1),  $C2-C1-N1$  108.4 (Durchschn.),  $C6-C5-N2$  108.4(1). Rechts: Grenzorbitale der Verbindungen **1** und **5**, entnommen aus Ref. <sup>[371]</sup>, mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons*.



**Abbildung 18.10:** Raman-Spektrum (links) und IR-Spektrum (rechts) von Diboracumulen **5**. Die Abbildungen zeigen das experimentelle Spektrum (oben), das theoretische Gesamtspektrum (mittig) und die Beiträge der drei Isotopologen ( $^{11}B^{11}B$ : 64 %,  $^{10}B^{11}B$ : 32 %,  $^{10}B^{10}B$ : 4 %) zum theoretischen Gesamtspektrum (unten). Die theoretischen Spektren wurden mit einem Skalierfaktor von 0.98 korrigiert.

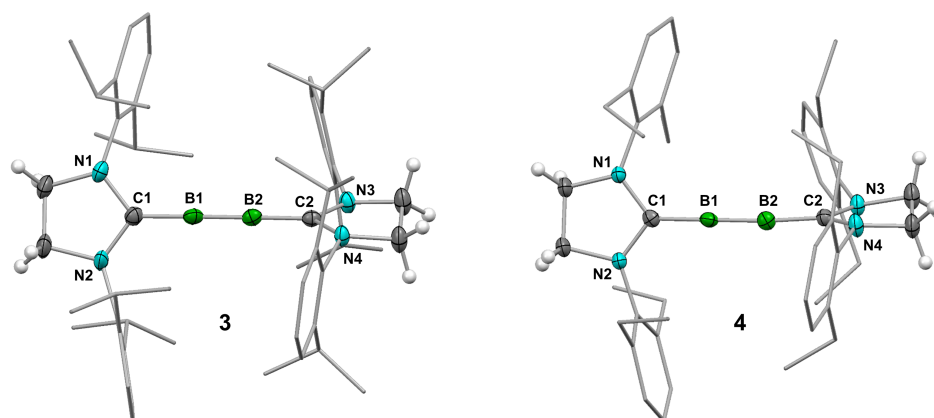
Diborinen. Die elektronische Struktur der CBBC-Einheit in **5** wird am besten wiedergegeben, wenn man sich die  $\pi$ -Elektronen gleichmäßig über das gesamte  $\pi_{\text{CBBC}}$ -System verteilt denkt, weshalb Verbindung **5** als Diboracumulen bezeichnet wird. Da im CAAC-Ligand nur ein Stickstoffatom zur Verfügung steht, um in das vakante p-Orbital des Carben-C-Atoms zu donieren, ist die  $\pi$ -Rückbindung  $B \rightarrow C_{\text{Carben}}$  stärker ausgeprägt. Dies bestätigen Rechnungen, nach denen die Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 für das Diborin **1** an beiden Boratomen lokalisiert sind,<sup>[361,362]</sup> während sie im Diboracumulen die beiden C-Atome mit einschließen (Abb. 18.9 rechts). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal von **5** (80 ppm) weist eine signifikante Tieffeldverschiebung im Vergleich zu Diborin **1** (39 ppm) auf, die jedoch mit dem auf DFT-Basis vorhergesagten Wert gut übereinstimmt.<sup>[371]</sup>

Die BB-Streckschwingung der drei Borisotope tritt im experimentellen Raman-Spektrum bei 1614, 1643, und 1671  $\text{cm}^{-1}$  mit einer leichten Rotverschiebung von 14  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zum Diborin **1** auf (Abb. 18.10). Sie ist also nur ein schwaches Indiz für die Änderung im  $\pi$ -System. Die antisymmetrische IR-aktive BC-Streckschwingung bei 1426  $\text{cm}^{-1}$  weist hingegen eine deutlichere Blauverschiebung ( $> 35 \text{ cm}^{-1}$ ) auf, was auf eine stärkere BC-Bindung (und CN-Bindung) zurückzuführen ist. Tabelle C.1 im Anhang gibt eine Übersicht weiterer Banden des Raman-Spektrums.

Relaxierte Kraftkonstanten der BB- und BC-Streckschwingung liefern ein eindeutigeres Bild:  $f_{\text{R}}(\text{BB})$  (5.35  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) nimmt einen Wert zwischen dem eines Diborins (6.17/6.29  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) und dem eines Diborens (4.12  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) ein,  $f_{\text{R}}(\text{BC})$  (5.59  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) ist im Vergleich zu Diborinen (4.90/5.26  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) deutlich erhöht, wie man es von seiner starken  $\sigma_{\text{CB}}$ -Hin- und  $\pi_{\text{BC}}$ -Rückbindung erwartet. Die CN-Bindung ist in Verbindung **5** (5.78  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) ebenfalls etwas stärker als in Diborin **1** (5.03  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ). Relaxierte Kraftkonstanten bestätigen somit die Einordnung von  $\text{B}_2(\text{CAAC})_2$  als Diboracumulen.

### 18.2.2 L = Gesättigter Cyclischer Di(amino)carben-Ligand (SIDip/SIDep)

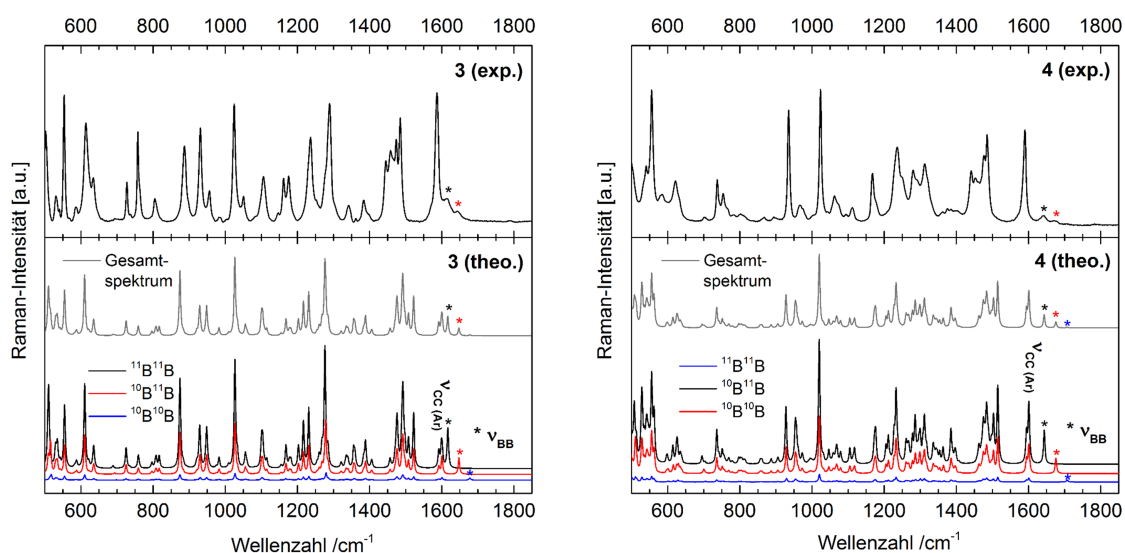
Die elektronische Struktur im  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ -System wurde weiterhin variiert, indem ein NHC-Ligand mittlerer  $\pi$ -Azidität, also zwischen der von IDip/IDep und CAAC gewählt wurde.<sup>[370]</sup> Die Sättigung der Doppelbindung in den Imidazolidinyliden-Liganden SIDip/SIDep führt zu einem Verlust des aromatischen Charakters im Ring, welcher stabilisierend auf das Carben-Kohlenstoffatom wirkt.<sup>[365]</sup> Tatsächlich beobachtete man für das Diborsystem **3** mit dem IDip-Ligand eine etwas größere BB-Bindungslänge (1.465(2)  $\text{\AA}$ ) und eine etwas kürzere BC-Bindungslänge (1.480(2), 1.482(2)) als in Diborin **1**. Insgesamt ist die BCCB-Einheit linear wie in Verbindung **1** (Abb. 18.11).<sup>[370]</sup> Der Torsionswinkel zwischen den NHC-Ebenen beträgt 73° und liegt zwischen dem Winkel in Diborin **1** (56°) und Diboracumulen **5** (80°). Eine orthogonale Anordnung der NHC-Liganden ermöglicht allgemein den theoretisch größtmöglichen Überlapp zwischen den beiden  $\pi_{\text{BB}}$ -Orbitalen mit den leeren p-Orbitalen der Carbenkohlenstoffatome. In Diborin **1**, wo die BC-Rückbindung nur schwach ausgeprägt ist, ist der Torsionswinkel deutlich geringer, da vermutlich sterische Effekte die elektronischen überwiegen. Die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von **3** (58 ppm) weist ebenfalls auf eine elektroni-



**Abbildung 18.11:** Kristallstrukturen der Verbindungen **3** und **4**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **3**:<sup>[370]</sup> B1–B2 1.465(2), C1–B1 1.480(2), C2– B2 1.482(2), B1–B2–C2 178.6(2), C1–B1–B2 179.6(2). **4**:<sup>[403]</sup> B1–B2 1.453(4), B1–C1 1.475(3), C2–B2 1.475(3), B1–B2–C2 176.0(2), C1–B1–B2 175.4(2).

sche Struktur zwischen Diborin **1** (39 ppm) und Diboracumulen **5** (80 ppm) hin.<sup>[371]</sup>

In Verbindung **4**, dem Pendant zu **3** mit gesättigten IDep-Liganden, stehen die NHC-Ringe fast senkrecht aufeinander ( $\tau = 85^\circ$ ). Dies ist vermutlich analog zu Diborin **2** durch den geringen sterischen Anspruch der Ethylreste möglich. Auch hier ist die BB-Bindung (1.453(2) Å) im Vergleich zum Diborin **2** geweitet und die BC-Bindung 1.475(3) verkürzt.



**Abbildung 18.12:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum von Verbindung **3** (links) und **4** (rechts). Das theoretische Raman-Spektrum setzt sich aus Beiträgen der drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten). Die theoretischen Spektren wurden mit einem Skalierfaktor von 0.98 korrigiert.

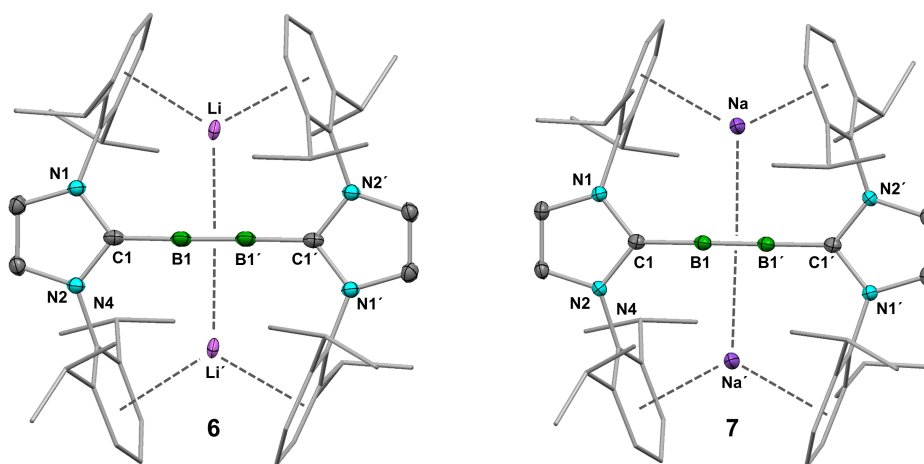
In den Raman-Spektren ist die erhöhte  $\pi$ -Rückbindung durch eine leichte Rotverschiebung der  $\nu(\text{BB})$ -Bande um 12 (**3**) und 11 (**4**)  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zu Verbindung **1** bzw. **2** wahrnehmbar (Abb. 18.12). Auffällig ist ihre sehr schwache Streuintensität, aufgrund deren nur Banden der Isotopologe  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$  und  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$  beobachtbar sind. Wegen der Sättigung der Doppelbindung im *NHC*-Ligand weisen die Spektren statt der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{NHC}}$ -Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  Banden der Raman-aktiven *CH-Scissoring* ( $1485$ ,  $1474\text{ cm}^{-1}$ ) und *CH-Wagging/Twist*-Schwingungen ( $1384$ ,  $1237\text{ cm}^{-1}$ ) auf (Tab. C.2).

Relaxierte Kraftkonstanten bestätigen die intermediäre Position der Diborverbindungen mit Imidazolidinyliden-Liganden **3/4** zwischen den Diborinen **1/2** und dem Diboracumulen **5**:  $f_{\text{R}}(\text{BB}) = 5.35\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**5**) <  $5.75/5.92\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**3/4**) <  $6.17/6.29\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**1/2**);  $f_{\text{R}}(\text{BC}) = 5.58\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**5**) >  $4.94/5.20\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**3/4**)  $\approx 4.90/5.26\text{ mdyn \AA}^{-1}$  (**1/2**).

## 18.3 Komplexe des Diborins $\text{B}_2\text{IDip}_2$

### 18.3.1 Komplexe mit Alkalikationen

Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen sind eine spezielle Form der nichtkovalenten Bindung, die hauptsächlich auf elektrostatischer Wechselwirkung zwischen einem Kation und neutralen  $\pi$ -Elektronen beruhen. Sie werden häufig in der Biologie und supramolekularen Chemie beobachtet, treten hier jedoch meist nicht isoliert, sondern unter Beteiligung stärkerer Wechselwirkungen, z.B. kovalenter Bindungen auf. Die hohe Reaktivität der  $\text{BB}$ -Dreifachbindung im neutralen Diborin **1** ermöglichte die Addition von Alkaliionen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Die Synthese der Komplexe **6** und **7** gelang der Gruppe von Prof. Braunschweig



**Abbildung 18.13:** Struktur der Verbindungen **6** und **7**. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von

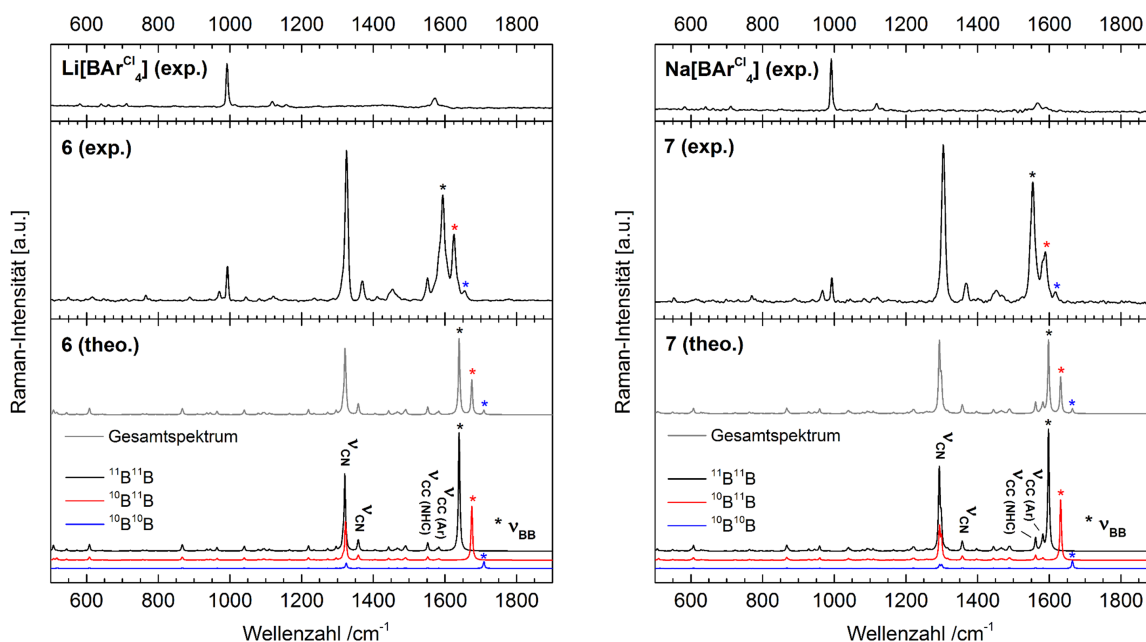
**6:**<sup>[372]</sup>  $\text{B1-B1}'$  1.452(6),  $\text{B1-C1}$  1.516(4),  $\text{B-Li}$  2.514(5), 2.522(5),  $\text{Li-C}$  (Durchschn.) 2.806, 2.978.

**7:**<sup>[372]</sup>  $\text{B1-B1}'$  1.459(4),  $\text{B1-C1}$  1.523(3),  $\text{B-Na}$  2.764(2), 2.768(2),  $\text{Na-C}$  (Durchschn.) 2.863, 2.933.

durch Reaktion von **1** mit Li- bzw. Na-Tetrakis(3,5-dichlorophenyl)borat (M[BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>], M = Li/Na) in Difluorobenzol. Die Komplexierung der Kationen an das Diborin läuft schrittweise ab, d.h. in Lösung bilden sich zunächst Monokationkomplexe, welche unter Komplexierung eines weiteren Kations zu den schwerlöslichen Feststoffen **6** und **7** präzipitieren. Die Komplexierung führt zu einer Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals im <sup>11</sup>B-NMR/Festkörper-<sup>11</sup>B-MAS-NMR-Spektrum: 39 ppm (**1**), 17 ppm (Monokationkomplexe), 2.6 ppm (**6**)/1.9 ppm (**7**).<sup>[372]</sup> Das Besondere an Verbindung **6** und **7** ist, dass die Ionen hier ausschließlich durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen an das Molekül gebunden sind, was ausgesprochen selten vorkommt.

Ihre Kristallstruktur zeigt, dass die beiden Ionen auf entgegengesetzten Seiten an die zentrale BB-Bindung gebunden sind (Abb. 18.13). Sie befinden sich jeweils zwischen der BB-Bindung und zwei Phenylringen, die zueinander ekliptisch angeordnet sind. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den  $\pi$ -Systemen der Ringe und der Dreifachbindung führen zu einer *co*-planaren Ausrichtung der *NHC*-Liganden, anders als im neutralen Diborin ( $\tau = 56.7^\circ$ ). Die BB-Bindungslänge in **6** (1.452(6) Å) bzw. **7** (1.459(4) Å) weist keinen signifikanten Unterschied zu der Bindungslänge im neutralen Diborin **1** auf (1.449(3) Å), während die BC-Bindung deutlich länger ist (**6**: 1.516(4); **7**: 1.523(3) Å); **1**: 1.487(3)/1.495(3)). Rechnungen auf dem wB97xD/6-31+G(d) bzw. B3LYP/6-311g(d) Niveau sagen eine Verkürzung der BB-Bindungslänge für die Komplexe voraus. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wurde Packungseffekten zugeschrieben. Die Bindung der Kationen führt in beiden Molekülen zu einer wesentlichen Erhöhung der negativen Ladung an den Boratomen (**1**: -0.156, **6**: -0.384, **7**: -0.358) und der BB-*Wiberg-Indizes* (**1**: 2.05, **6**: 2.36, **7**: 2.35), was auf einen  $C \rightarrow B \rightarrow M^+$ -Ladungsübergang und eine Polarisierung des  $\pi_{BB}$ -Orbitals hinweist. Die Wechselwirkungen der Kationen mit dem Diborin werden hauptsächlich auf elektrostatische Wechselwirkungen des Kations mit der B<sub>2</sub>-Einheit zurückgeführt und nicht auf MO-Wechselwirkungen mit dem Diborin (vgl. Grenzorbitale in Ref.<sup>[372]</sup> und<sup>[389]</sup>) oder dispersive Wechselwirkungen mit den Phenylresten.<sup>[372]</sup>

Die Raman-Spektren der Verbindungen **6** und **7** erscheinen auf den ersten Blick wesentlich schlichter als das Raman-Spektrum von Diborin **1** (Abb. 18.14). Über das Isotopenmuster ist die <sup>11</sup>B<sup>11</sup>B-Schwingung eindeutig identifizierbar, deren Schwingungsfrequenz ausgehend vom neutralen Diborin (1628 cm<sup>-1</sup>), über den Li-Komplex **6** (1594 cm<sup>-1</sup>) hin zum Natriumkomplex **7** (1554 cm<sup>-1</sup>) eine Rotverschiebung aufweist. Diese ist stärker ausgeprägt als bei dem Diboracumulen **5** (1614 cm<sup>-1</sup>), jedoch wesentlich geringer als bei den Tellurkomplexen **8** und **9** (1510/1511 cm<sup>-1</sup>). Mit hoher Intensität tritt auch die  $\nu(C_{\text{Carb}}N)$ -Schwingung bei 1304 cm<sup>-1</sup> (**6**) und 1325 cm<sup>-1</sup> (**7**) auf, diese jedoch mit ähnlicher Wellenzahl wie bei Verbindung **1** (1319 cm<sup>-1</sup>). Die  $\nu(C=C)$ -Bande der *NHC*- und der Phenylringe, welche man bei Schwingungswellenzahlen von etwa 1560 cm<sup>-1</sup> und 1589 cm<sup>-1</sup> (**1**) erwarten würde, sind hier aufgrund der Rotverschiebung und der verhältnismäßig großen Intensität der  $\nu(BB)$ -Bande verdeckt. Nur die  $\nu(C=C)_{\text{NHC}}$ -Schwingung im *NHC*-Ring ist im Li-Komplex (**6**) bei 1551 cm<sup>-1</sup> erkennbar (Tab. C.3). Zu der leichten Verzerrung bzw. Verbreiterung der  $\nu(BB)$ -Bande tragen vermutlich auch die  $\nu(C=C)$ -Banden (1568/1591 cm<sup>-1</sup>) des [BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Gegenions bei. Ein direkter Vergleich der



**Abbildung 18.14:** Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum der Verbindungen **6** (links) und **7** (rechts). Das theoretische Raman-Spektrum setzt sich aus Beiträgen der drei Isotopologen ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ : 64 %,  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$ : 32 %,  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ : 4 %) zusammen (unten). Der Beitrag des Gegenanions  $[\text{BARCl}_4]^-$  zum Raman-Spektrum von **6** und **7** ist anhand der experimentellen Raman-Spektren der Salze  $\text{M}[\text{BARCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) (oben) einsehbar.

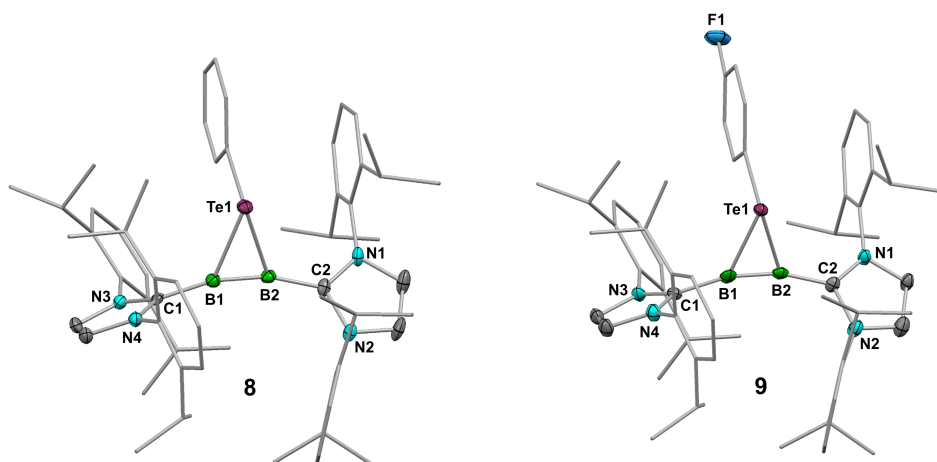
Raman-Spektren von Verbindung **1** und **6** wird in Abb. C.1 gezeigt; die Ursache für die hohe Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Banden wird in Kap. 19 diskutiert.

DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-311g(d)-Niveau geben die Raman-Spektren bezüglich Intensität und Lage der meisten Banden gut wieder. Auch hier ist  $\nu(\text{BB})$  im Frequenzbereich um  $1600\text{ cm}^{-1}$  die einzige intensive Bande. Ihre skalierte Schwingungsfrequenz ( $\text{SF} = 0.975$ ) weicht jedoch um ca.  $40\text{ cm}^{-1}$  (2.5 %) vom experimentellen Wert ab, also stärker als bei vergleichbaren Frequenzrechnungen der Diborane. Es wird deshalb erwartet, dass die relaxierten Kraftkonstanten etwas überschätzt werden (Kap. 19). Die mit Hilfe der Frequenzrechnungen ermittelten relaxierten Kraftkonstanten zeichnen ein klares Bild der Bindungsverhältnisse. Die bereits oben beschriebene Weitung der BC-Bindungslänge unter Bindung der Kationen tritt in deutlich reduzierten Kraftkonstanten  $f_{\text{R}}(\text{BC})$  zu Tage (**6**:  $4.37\text{ mdyn \AA}^{-1}$ , **7**:  $4.20\text{ mdyn \AA}^{-1}$ , **1**:  $4.90\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ). Im Gegensatz dazu ist  $f_{\text{R}}(\text{BB})$  in den kationischen Verbindungen sogar leicht erhöht (**6**:  $6.58\text{ mdyn \AA}^{-1}$ , **7**:  $6.33\text{ mdyn \AA}^{-1}$ , **1**:  $6.17\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ). Beide Effekte kompensieren sich noch teilweise in der BB-Schwingungsfrequenz der Li-Komplexes (**6**), der nur leicht rotverschoben auftritt, während der  $\text{Na}^+$ -Komplex (**7**), eine starke Rotverschiebung aufweist. Das Ergebnis der schwingungsspektroskopischen Analyse ist im Einklang mit dem oben angesprochenen Modell des  $\text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{M}^+$ -Ladungsübergangs, der in einer neuen Computer-Studie genauer untersucht wurde.<sup>[404]</sup> Über theoretische  $^{11}\text{B}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und TDDFT-Analyse fanden

die Autoren Hinweise darauf, dass die Kation- $\pi$ -Wechselwirkung die  $B \rightarrow C_{NHC}$   $\pi$ -Rückbindung schwächt und gleichzeitig die  $C_{NHC} \rightarrow B$   $\sigma$ -Bindung stärkt und deshalb die Ausbildung der B $\equiv$ B-Bindung fördert. Dadurch kommt es zu der o.g. negativen Ladung am B-Atom und der positiven Ladung am C-Atom. Dies ist auch an der Hochfeldverschiebung der experimentellen <sup>11</sup>B-NMR-Signale in den kationischen Komplexen ersichtlich. Auch die hohe Intensität der BB-Bande könnte u.a. mit der höheren Ladung am B-Atom zusammenhängen (Kap. 19). Abschließend ist hervorzuheben, dass entgegen dieser theoretischen Studie<sup>[404]</sup> sowohl Röntgenstrukturanalyse<sup>[372]</sup> als auch Raman-Spektroskopie einen größeren Effekt des Na<sup>+</sup>-Kations im Vergleich zum elektronegativeren Li<sup>+</sup> auf die Struktur der Komplexe zeigen.

### 18.3.2 Komplexe mit Tellurfragmenten

Aufgrund der hohen Elektronendichte an den Boratomen der Diborine können diese nukleophil reagieren. So war es möglich, durch Reaktion von Diborin **1** mit Diaryltelluriden (Te<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub>, Ar = Phenyl, 4-Fluorophenyl) [TeAr]<sup>+</sup>-Einheiten an die Dreifachbindung zu komplexieren.<sup>[405]</sup> Die Strukturen der kationischen Komplexe **8** und **9**, welche sich in einer Fluorgruppe des Te-gebundenen Arylrests unterscheiden, ähneln organischen Tellurireniumionen (Abb. 18.15).<sup>[406]</sup> Die BB-Bindung



**Abbildung 18.15:** Struktur der dreigliedrigen Diboratellurireniumionen **8** und **9** (Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von

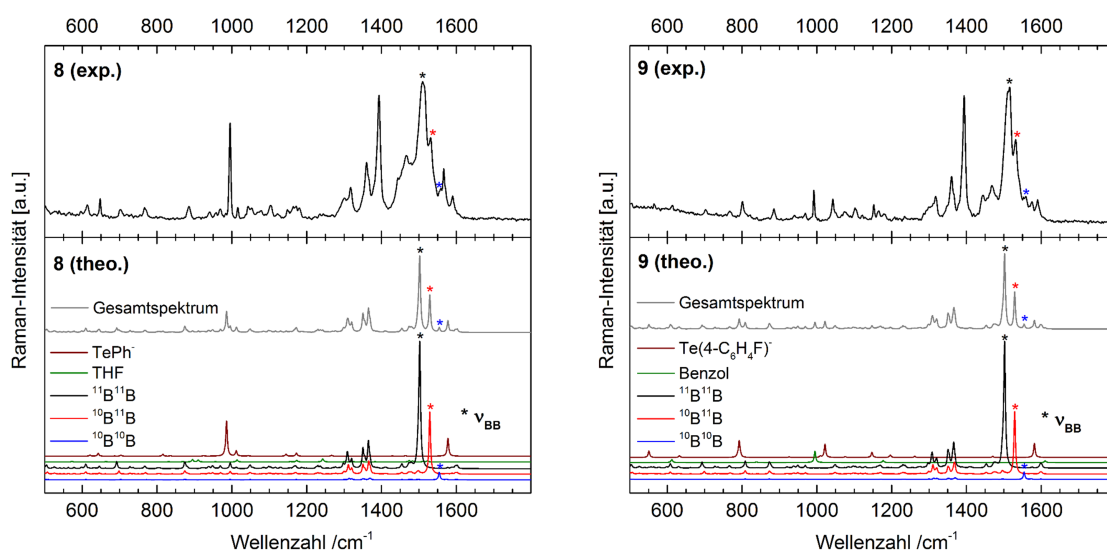
**8:**<sup>[405]</sup> B1-B2 1.490(6), C1-B1 1.551(5), C2-B2 1.552(5), B1-Te1 2.260(4), B2-Te1 2.247(4), C1-B1-B2 165.0(4), C2-B2-B1 164.1(3), C1-B1-Te1 123.9(3), C2-B2-Te1 124.8(2).

**9:**<sup>[405]</sup> B1-B2 1.494(10), C1-B1 1.545(9), C2-B2 1.559(10), B1-Te1 2.254(7), B2-Te1 2.243(8), C1-B1-B2 164.7(7), C2-B2-B1 163.6(7), C1-B1-Te1 123.7(5), C2-B2-Te1 125.4(5).

in Verbindung **8** (1.490(6) Å) und **9** (1.494(10) Å) ist etwas länger als im freien Diborin **1** (1.449(3) Å), aber wesentlich kürzer als in Diborenen (1.56–1.59 Å).<sup>[361,393,394]</sup> Auch die BC-Bindungslänge von **8**

und **9** (1.551-1.559 Å) liegt zwischen der im Diborin **1** (1.487/1.495 Å) und Diboren **10** (1.586/1.569 Å). Die BBC-Struktur in **8** und **9** (163-165°) ist nur leicht gewinkelt, da vermutlich die sterisch anspruchsvollen IDip-Reste eine stärkere Biegung vermeiden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spinnkopplungsexperimente im Festkörper ergaben für **8** und **9**  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ -Kopplungskonstanten von 171(1) bzw. 173(1) Hz, die auf einen  $\sigma_{\text{BB}}$ -s-Charakter der B–B-Bindung von 50 % hinweisen, d.h. die Bor-Atome der beiden Komplexe sind sp-hybridisiert.<sup>[374,389]</sup> Das Te-Atom ist stark pyramidalisiert, da ein dreifach koordiniertes Te-Atom 2  $\pi$ -Elektronen im Dreiring plaziert und somit ein antiaromatisches System erzeugt.<sup>[405]</sup>

Abbildung 18.16 zeigt links das experimentelle (oben) und berechnete (mittig) Raman-Spektrum von Verbindung **8**. Letzteres setzt sich additiv aus den Raman-Spektren aller Bestandteile des kristallinen



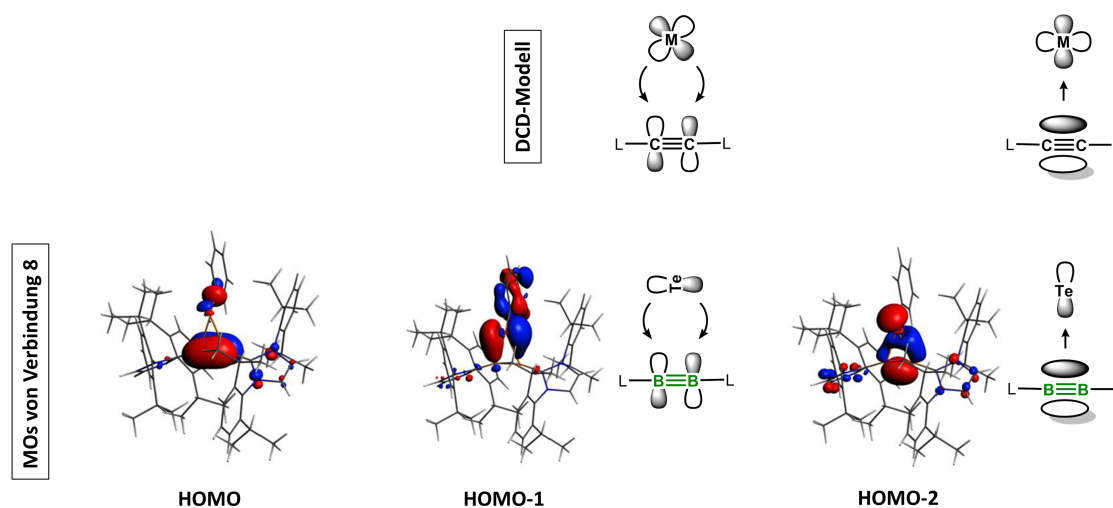
**Abbildung 18.16:** Experimentelle (oben) und theoretische (mittig) Raman-Spektren der Verbindungen **8** (links) und **9** (rechts). Die theoretischen Raman-Spektren setzen sich aus Beiträgen des Boratellurireniumions (1 Äquivalent bestehend aus den Isotopologen  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$  (64 %),  $^{10}\text{B}^{11}\text{B}$  (32 %),  $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$  (4 %)), des Gegenions (1 Äquivalent) und des in der Kristallstruktur periodisch eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküls (1 Äquivalent) zusammen (unten). In den DFT-Rechnungen wurde für das Te-Atom die ECP-Basis (*effective core potential*) LANL2DZ verwendet und für die restlichen Atome der Pople-Basissatz 6-311g(d).

Feststoffs zusammen (unten): dies sind die drei Isotopologe von Verbindung **8**, das Gegenanion  $\text{TePh}^-$  und das in die Kristallstruktur eingeschlossene Lösungsmittelmolekül THF. Die totalsymmetrische  $\nu(\text{BB})$ -Streckschwingung tritt als intensivste Bande im experimentellen Spektrum auf, mit einer starken Rotverschiebung ( $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum freien Diborin **1**. Das Isotopenmuster der drei Isotopologe bei den Frequenzen 1510, 1531 bzw.  $1555 \text{ cm}^{-1}$  stimmt gut mit den skalierten theoretischen Werten  $1502$ ,  $1529$  und  $1554 \text{ cm}^{-1}$  überein ( $\text{SF} = 0.98$ ). Weitere Bandenzuordnungen sind Tab. C.4 zu entnehmen. Verhältnismäßig intensiv erscheint im experimentellen Spektrum die Ringdeformationsmode des Gegenanions  $\text{TePh}^-$  bei  $995 \text{ cm}^{-1}$ , während die Intensität der BB-



Streckschwingung in der Rechnung überschätzt wird. Unterschiede zwischen den Raman-Spektren von Verbindung **8** und **9** (Abb. 18.16 rechts) sind marginal und hängen im Wesentlichen mit den Beiträgen von Gegenanion und Lösungsmittelmolekül zusammen (Tab. C.4).

Die BB-Kraftkonstante in Verbindung **8** und **9** ( $5.10 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) nimmt einen Wert zwischen dem einer Dreifachbindung in Diborin **1** ( $6.17 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) und dem einer Doppelbindung in Diboren **10** ( $4.12 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) an. Auch die BC-Kraftkonstanten ( $3.66\text{-}3.77 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) sind im Vergleich zu Diborin **1** ( $4.90 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ) deutlich geringer. Nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*<sup>[376]</sup> (Abb. 18.17), welches die Bindung des Diborins an das Tellur-Fragment beschreibt, konkurriert die Bor-Tellur-Bindung um die  $\pi_{BB}$ -Elektronen, welche im CBBC-System (schwach) delokalisiert sind. Deshalb werden sowohl BB- als auch BC-Bindung geschwächt. Die Wechselwirkung zwischen und B und Te weist eine relaxierte Kraftkonstante von  $0.86/0.89 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$  auf.



**Abbildung 18.17:** Unten: Molekülorbitale<sup>[405]</sup> von Verbindung **8**. Das HOMO zeigt eine nicht-bindende Wechselwirkung zwischen der  $\pi_{BB}$ -Bindung des Diborins und der  $\sigma_{Te-Ph}$ -Bindung des Tellurfragments. HOMO-1 und HOMO-2 lassen auf eine Wechselwirkung zwischen der  $B_2$ -Einheit und Tellur nach dem DCD-Mechanismus schließen.

Oben: Hin- und Rückbindungsmechanismus nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD). Die Graphik ist an Abb. 57 aus Ref.<sup>[389]</sup> angelehnt. Die Molekülorbitale von **8** wurden Ref.<sup>[405]</sup> entnommen, mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons*.



# 19 Kapitel 19 Diskussion

Die Raman-spektroskopische Untersuchung der Diborine **1** und **2**, des Diborens **10** sowie weiterer Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme (**3-9**) lieferte in Ergänzung zu anderen analytischen Methoden (Kap. 16) wichtige Informationen zur Struktur der neuartigen Moleküle. Die wichtigsten Daten werden in Tab. 19.1 zusammengefasst. Experimentelle Schwingungsfrequenzen von  $1628/1653\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1232\text{ cm}^{-1}$  wurden für die Streckschwingung der Bor-Bor-Dreifach- und Doppelbindung ermittelt ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ -Isotopolog). Die hohe Schwingungsfrequenz der Diborine fügt sich gut in die Reihe der Elemente der zweiten Periode ( $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}} = 2300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2100\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ ), die eine starke Dreifachbindung durch Ausbildung von 3 regulären kovalenten Bindungen aufweisen. In Kontrast hierzu stehen die wesentlich niedrigeren Streckschwingungsfrequenzen der Alkinanaloge mit *trans-bent*-Strukturen wie *trans*-Dimethyldisilin<sup>[391]</sup> ( $\nu(\text{Si}\equiv\text{Si})_{\text{theo}}: 472\text{ cm}^{-1}, 487\text{ cm}^{-1}$ ) und Digermin<sup>[392]</sup> ( $\nu(\text{Ge}\equiv\text{Ge})_{\text{exp}}: 397\text{ cm}^{-1}$ ). Streckschwingungen unterschiedlicher Elemente werden jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Atommassen präziser über Kraftkonstanten als über Schwingungsfrequenzen verglichen (s.u.). Unter den Diborsystemen ist ein Vergleich der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz aufgrund der lokalisierten Natur der  $\nu(\text{BB})$ -Mode gerechtfertigt.

Die PED-Analyse von Verbindung **1** ergab, dass die  $\nu(\text{BB})$ -Mode hauptsächlich in der CBBC-Einheit lokalisiert ist ( $\text{PED} \approx 90\%$ ). In dieser Mode koppelt die BB- ( $\text{PED}_{\text{BB}} \approx 48\%$ ) stark mit der symmetrischen BC-Streckschwingungskordinate ( $\text{PED}_{\text{BC}} \approx 40\%$ ), was auf ähnlich große Kraftkonstanten  $f(\text{BB})$  und  $f(\text{BC})$  zurückgeführt werden kann. Die (Massen-)Kopplung führt zu einer gewissen Erhöhung der BB-Schwingungsfrequenz ( $\nu(\text{BB})_{\text{unskaliert}}^{\text{theo}}$  für  $\text{B}_2$  im  $(3)^1 \sum_g^+$ -Zustand<sup>[390]</sup>  $\approx 1550\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{B}_2$  mit  $f_{\text{BB}} = 6.0\text{ mdyn \AA}^{-1}$  aus  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )<sup>[363,390]</sup>  $\approx 1360\text{ cm}^{-1}$ ). In Verbindung **5**, welche unter den untersuchten Diborsystemen die stärkste  $\pi$ -Rückbindung aufweist, kehrt sich ihr Beitrag zur potentiellen Energie der  $\nu(\text{BB})$ -Mode um ( $\text{PED}_{\text{BB}} \approx 40\%$ ,  $\text{PED}_{\text{BC}} \approx 51\%$ ). In diesem Zusammenhang wird verständlich, warum die  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenzen der Diborsysteme in der Reihe der zunehmend  $\pi$ -azideren *NHC*-Liganden **1** < **3** < **5** nur marginale Rotverschiebungen aufweisen ( $\Delta\nu = -12\text{ cm}^{-1}, -14\text{ cm}^{-1}$ ), obwohl man beispielsweise für Verbindung **5** eine Schwingungsfrequenz zwischen der eines

Diborins ( $\approx 1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) und der eines Diborens ( $\approx 1200\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) erwarten würde. Die Schwächung der BB-Bindung durch  $\pi_{\text{BC}}$ -Rückbindung stärkt die BC-Bindung in ähnlichem Maße, wodurch die Schwingungsfrequenz nahezu unverändert bleibt. Die  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz ist deshalb nur ein schwacher Indikator für  $\pi$ -Rückbindungseffekte von den Bor- zu den Carbenkohlenstoffatomen der *NHC*-Liganden, nicht wie es etwa die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenz in Metallcarbonylen ist,<sup>[376,377]</sup> sondern spiegelt eher die elektronische Struktur der gesamten CBBC-Einheit wider. Das bestätigt die im Vergleich zu der o.g. Rotverschiebung unerwartet große Blauverschiebung der zu den Verbindungen mit Isopropylresten **1** und **3** homologen Diborverbindungen mit Ethylresten **2** und **4** ( $\Delta\nu = +25/+26\text{ cm}^{-1}$ ), die vermutlich auf eine geringere sterische Abschirmung der Liganden und damit einen besseren Orbitalüberlapp in der CBBC-Einheit zurückzuführen ist.<sup>[369]</sup> Die BB-Streckschwingungsfrequenz ist aber sensibel für den Ladungsübergang aus dem CBBC-System, wie bei Verbindungen von Diborin **1** mit Li-/Na-Alkalimetallionen **6** und **7** ( $\Delta\nu = -34\text{ cm}^{-1}/ -74\text{ cm}^{-1}$ ) oder mit kationischen Tellurfragmenten **8** und **9** ( $\Delta\nu = -118\text{ cm}^{-1}/ -117\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich wird. Für die Untersuchung von  $\pi$ -Rückbindungseffekten konnte in gewissem Maße die Frequenz der antisymmetrischen IR-aktiven BC-Streckschwingung herangezogen werden, die im Diboracumulen **5** eine Blauverschiebung ( $\Delta\nu > 35\text{ cm}^{-1}$ ) bezüglich des Diborins **1** aufweist.

Ein besseres Verständnis der Bindungssituation lieferten relaxierte Kraftkonstanten für die BB- und BC-Streckschwingung, da sie lokale Informationen über die Stärke der BB- und BC-Bindungen enthalten. Mit Hilfe der relaxierten Kraftkonstanten wurden Bindungsordnungen für die isolierbaren Diborine **1** und **2** ermittelt. Die Schwierigkeit liegt hierbei generell in der Wahl von geeigneten Referenzverbindungen für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung, was zu einer kontroversen wissenschaftlichen Diskussion führte.<sup>[363,390,400]</sup> Bei der Wahl der Referenzsysteme für die BB- bzw. BC-Bindungsordnung wurde auf Informationen von *Holzmann et al.*<sup>[363]</sup> bzw. *Köppe und Schnöckel*<sup>[390]</sup> zurückgegriffen, welche bereits die Modellsysteme  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  ( $\text{R} = \text{H}/\text{Me}$ ) untersucht hatten. Die Validität des Referenzsystems  $\text{B}_2\text{H}_2$  ( $\text{BO} = 1$ ),  $\text{B}_2\text{H}_4$  ( $\text{BO} = 2$ ) und BB im  $(3)^1 \sum_g^+$ -Zustand ( $\text{BO} = 3$ ) konnte hier durch weitere Kandidaten bestätigt werden. Die von *Holzmann et al.* ermittelte BB-Bindungsordnung von 2.34 für das Modellssystem  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ )<sup>[363]</sup> wurde mit dem hier gewählten Modellsystem  $\text{B}_2(\text{NHC})_2$  ( $\text{R} = \text{H}$ ) reproduziert ( $f_{\text{R}} = 6.49\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ,  $\text{BO} = 2.23$ ). Für die Diborine **1** und **2** wurden Bindungsordnungen von 2.12 ( $f_{\text{R}} = 6.17\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ) und 2.16 ( $f_{\text{R}} = 6.29\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ) ermittelt. Der Dreifachbindungscharakter der BB-Bindung in den Diborinen konnte somit bestätigt werden, wenn auch Rückbindung und sterische Effekte zu einer starken Abnahme der Bindungsordnung führen. Die BC-Kraftkonstanten der dativen  $\text{C}_{\text{NHC}} \rightarrow \text{B}$ -Bindung nehmen einen größeren Wert als kovalente CB-Einfachbindungen an, was ebenfalls auf eine  $\pi$ -Rückbindung hindeutet ( $\text{BO} = 1.20/1.29$ ).

Vergleicht man die Kraftkonstanten der BB-Streckschwingung in den Diborinen ( $6.17/6.29\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ) mit den Werten für  $\text{X}\equiv\text{X}$  ( $\text{X} = \text{C}/\text{N}$ ) in  $\text{N}_2/(\text{NH})_2$  ( $25.0/14.9\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  ( $17.54/9.71\text{ mdyn \AA}^{-1}$ ), bestätigt sich der zur Schwingungsfrequenz analoge Trend in der zweiten Peri-

**Tabelle 19.1:** Experimentelle Schwingungsfrequenzen der  $\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$ -Schwingung, experimentelle Bindungslängen  $d$ , Winkel  $\delta$  und interplanarer Winkel  $\tau$  sowie theoretische (skalierte) relaxierte Kraftkonstanten aller Diborverbindungen, sortiert nach experimenteller Schwingungsfrequenz.

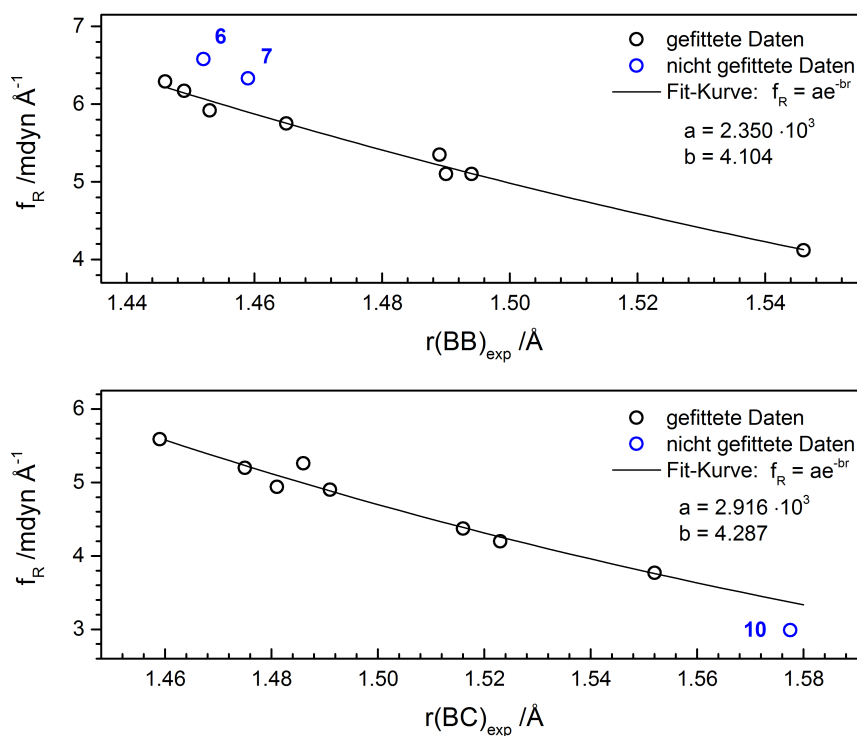
Verbindung	$\nu_{\text{BB}}^{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$d_{\text{BB}}^{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{BC}}^{\text{exp}} / \text{\AA}$	$f_{\text{R, BB}}^{\text{theo}} / \text{mdyn \AA}^{-1}$	$f_{\text{R, BC}}^{\text{theo}} / \text{mdyn \AA}^{-1}$	$\tau_{\text{NHC}} / ^\circ$	$\delta_{\text{BBC}} / ^\circ$
2	1653	1.446(3)	1.484(3)	6.29 (5.78)	5.26 (4.83)	89	172.0(2)
			1.488(3)				175.4(2)
4	1642	1.453(4)	1.475(3)	5.92 (5.68)	5.21 (5.00)	86	175.4(2)
			1.475(3)				176.0(2)
1	1628	1.449(3)	1.487(3)	6.17 (5.73)	4.90 (4.55)	57	173.0(2)
			1.495(3)				173.3(2)
3	1616	1.465(2)	1.480(2)	5.75 (5.51)	4.95 (4.75)	73	179.6(2)
			1.482(2)				178.6(2)
5	1614	1.489(2)	1.459(2)	5.35 (5.14)	5.56 (5.34)	73	174.6(1)
			1.458(2)				174.3(1)
10	1232	1.546(6)	1.569(6)	4.12 (3.86)	2.99 (2.80)	70	128.6(4)
			1.586(7)				132.0(7)
6	1594	1.452(6)	1.516(4)	6.58 (5.91)	4.37 (3.92)	0	178.3(3)
7	1554	1.459(4)	1.523(3)	6.33 (5.69)	4.20 (3.78)	0	178.6(2)
8	1510	1.490(6)	1.551(5)	5.10 (4.95)	3.77 (3.66)	65	165.0(4)
			1.552(5)				164.1(3)
9	1511	1.494(10)	1.545(9)	5.10 (4.96)	3.77 (3.66)	64	164.7(7)
			1.559(10)				163.6(7)

ode, dass die Kraftkonstante ausgehend von Stickstoff über Kohlenstoff zu Bor abnimmt. Dieser Trend erklärt auch die im Vergleich zur BB-Bindung große Kraftkonstante der BC-Bindung in den Diborinen ( $4.90/5.26 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ;  $f_{\text{R}}(\text{B-C}) \approx 4 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{B=C}) \approx 8 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ). Element-Element-Dreifachbindungen der höheren Homologen des Bors sind hingegen wesentlich schwächer, z.B. im kürzlich realisierten Gasphasencluster  $\text{Na}_3\text{Al}_2^-$  ( $f_{\text{R}}(\text{Al-Al}) = 0.95 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{Al-Al})_{\text{rigid}} = 2.02 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ), welcher eine klassische Dreifachbindung ausbildet,<sup>[407]</sup> oder im nicht-klassischen *trans-bent-Digallin*<sup>[408,409]</sup> ( $f_{\text{R}}(\text{Ga-Ga})_{\text{Modell}}^{\text{theo}} = 0.87 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ).

Mit *ab initio* Methoden berechnete harmonische Frequenzen sind in der Regel größer als experimentell beobachtbare Fundamentale. Für die Analyse experimenteller Spektren ist deshalb die Korrektur der theoretischen Frequenzen mit einem globalen Skalierfaktor (SF) üblich.<sup>[410–412]</sup> Die theoretischen Raman-Spektren ( $700\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$ ) aus Kap. 18 wurden jeweils mit einem für den abgebildeten Frequenzbereich empirisch ermittelten Skalierfaktor korrigiert ( $\text{SF}_{\text{Diborine}} = 0.975\text{-}0.98$ ,  $\text{SF}_{\text{Diboren}} = 0.985$ ). Bei den in Kap. 18 angeführten relaxierten Kraftkonstanten handelt es sich hingegen zunächst um unskalierte theoretische Größen. Die Ermittlung skalierten quantenmechanischer Kraftfelder ist über eine Fit-Prozedur erreichbar, bei der die Elemente der Hessematrix in internen Koordinaten mit Hilfe

von Skalierfaktoren  $s_i/s_j$  ( $F_{ij, \text{skaliert}} = s_i^{1/2} s_j^{1/2} F_{ij}$ ) so lange optimiert werden, bis experimentelles und theoretisches Spektrum hinreichend übereinstimmen.<sup>[413–415]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden die relaxierten Kraftkonstanten der BB- und BC-Streckkoordinate in erster Näherung mit dem Quadrat des Skalierfaktors für die  $\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$ -Schwingung multipliziert, den man durch Division der experimentellen durch die theoretische Schwingungsfrequenz erhielt. Werte der skalierten relaxierten Kraftkonstanten werden im Folgenden in Klammern angegeben (Tab. 19.1).

Lokale (adiabatische)<sup>[416]</sup>/relaxierte<sup>[417]</sup> Kraftkonstanten  $f$  von Streckschwingungen folgen allgemein der *Badger-Regel*<sup>[418]</sup>, wonach sie für einen bestimmten Bindungstyp, z.B. die CC-Bindung, eine Funktion des Bindungslänge  $r_e$  sind. Dieser Zusammenhang ist hilfreich für die Ableitung der initialen Hessematrix bei Geometrieoptimierungen, der Erstellung von Kraftfeldern oder der Ermittlung von Kraftkonstanten aus Bindungslängen.<sup>[416]</sup> Die ursprüngliche Formulierung von *Badger* ( $f^{-1/3} = ar_e + b$ ) wurde durch weitere mathematische Ausdrücke erweitert, welche in Ref.<sup>[416]</sup> zusammengefasst werden. In Abb. 19.1 sind die unskalierten  $f_R$ -Werte für die BB- und BC-Streckkoordinate gegen die experimentelle Bindungslänge der BB- und BC-Bindung aufgetragen. Die Daten wurden mit der Funktion  $f_R = ae^{-br_e}$  gefittet. Fit-Parameter sind Abb. 19.1 zu



**Abbildung 19.1:** Zusammenhang zwischen theoretischen Kraftkonstanten und experimentellen Bindungslängen.

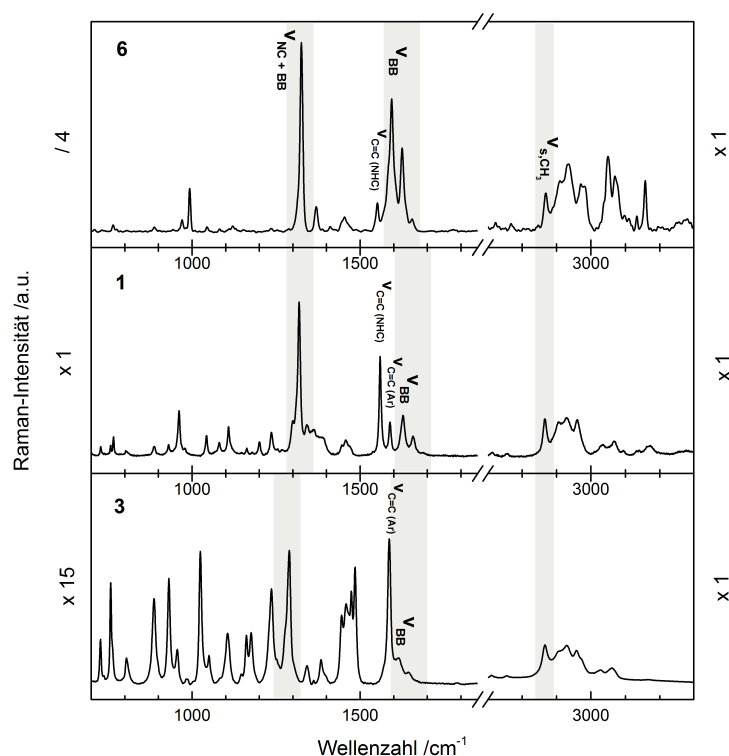
entnehmen. Insgesamt weisen die meisten Messwerte eine geringe Abweichung von der Fit-Kurve auf, mit Ausnahme der Komplexe 6 und 7, für welche die zu große BB-Kraftkonstante ( $\Delta f_R \approx +0.50$

---

mdyn Å<sup>-1</sup>) zu einer Überschätzung der berechneten  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz führt (Abb. 18.14). Eine Ursache dafür könnten Packungseffekte (siehe Ref.<sup>[372]</sup>) oder eine unzureichende theoretische Beschreibung der ionischen Komplexe sein.

Die relaxierten Kraftkonstanten eigneten sich gut, um die Bindungseffekte in der zentralen CBBC-Einheit für die untersuchten Systeme zu erklären und Trends abzuleiten. Zum Beispiel weisen die Diborverbindungen in der Reihe zunehmend  $\pi$ -aziderer *NHC*-Liganden<sup>[370]</sup> **1** < **3** < **5** eine abnehmende BB-Kraftkonstante, 6.17 (5.73), 5.75 (5.51), 5.35 (5.14) mdyn Å<sup>-1</sup>, und eine zunehmende BC-Kraftkonstante, 490 (4.55), 494 (4.74), 558 (5.36) mdyn Å<sup>-1</sup> auf, wie man es für eine ausgeprägtere  $\pi$ -Rückbindung erwarten würde. Die geringere sterische Abschirmung der kleineren Ethylreste in Verbindung **2** und **4** führt vermutlich durch einen besseren Orbitalüberlapp zu insgesamt stärkeren Bindungen in der CBBC-Einheit<sup>[369]</sup> im Vergleich zu den Homologen **1** und **3** mit Isopropylresten ( $\Delta f_{\text{R}}(\text{BB})$ : +0.12 (+0.05)/+0.17 (+0.17) mdyn Å<sup>-1</sup>;  $\Delta f_{\text{R}}(\text{BC})$ : +0.36 (+0.28)/+0.26 (+0.25) mdyn Å<sup>-1</sup>). Bei den Te-Komplexen **8** und **9** hat die Bindung zum Metall eine signifikante Abnahme der BB- und BC-Kraftkonstante zur Folge ( $\Delta f_{\text{R}}(\text{BB})$ : -1.07 (-0.78)/-1.07 (-0.78) mdyn Å<sup>-1</sup>;  $\Delta f_{\text{R}}(\text{BC})$ : -1.17 (-0.93)/-1.18 (-0.94) mdyn Å<sup>-1</sup>), da die  $\pi$ -Rückbindung zum Metallfragment nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell um die  $\pi$ -Elektronen der Dreifachbindung konkurriert.<sup>[405]</sup> Der vorhergesagte Ladungsübergang<sup>[372]</sup> in den Komplexen **6** und **7**, welcher nach *Bania et al.*<sup>[404]</sup> zu einer Aufhebung der  $\pi_{\text{BC}}$ -Rückbindung führt, wird hier durch eine stark verminderte BC-Kraftkonstante und eine in etwa unveränderte BB-Kraftkonstante bestätigt ( $\Delta f_{\text{R}}(\text{BB})$ : +0.41 (+0.18)/+0.16 (-0.04) mdyn Å<sup>-1</sup>;  $\Delta f_{\text{R}}(\text{BC})$ : -0.53 (-0.63)/-0.70 (-0.77) mdyn Å<sup>-1</sup>).

Ein interessanter Aspekt der Raman-Spektren ist die stark variierende Raman-Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Bande sowie weiterer totalsymmetrischer Moden des *NHC*-Grundgerüsts (Abb. 18.1) unter den Diborverbindungen unterschiedlichen Typs. Moleküle ähnlichen Typs, d.h. **1/2**, **3/4**, **6/7**, **8/9** zeigen hingegen fast identische Raman-Spektren, obwohl sie aufgrund unterschiedlicher Reste oder anderer Faktoren eine etwas unterschiedliche Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit aufweisen. Mögliche Effekte für die Intensitätsunterschiede werden exemplarisch für die Reihe der Verbindungen **6**, **1**, **3** diskutiert, in der die  $\nu(\text{BB})$ -Intensität jeweils um mehr als eine Größenordnung abnimmt (Abb. 19.2). Bei den Raman-Messungen wurden keine absoluten Streuintensitäten<sup>[419]</sup> oder relative Intensitäten mit Hilfe eines externen Standards<sup>[420]</sup> ermittelt. Um die Intensitäten der drei Raman-Spektren in Beziehung setzen zu können, wurden die Raman-Spektren mit Hilfe der  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ -Bande der Isopropylreste (näherungsweise) normiert. Sie kommt durch eine Überlagerung von 16 totalsymmetrischen  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ -Schwingungen zustande, die in einem schmalen Frequenzband von  $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  auftreten (Abb. C.2). Die Intensität von CH-Streckschwingungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen ist zwar zu einem gewissen Grad von Effekten wie der Lage der CH-Bindung im Molekül, Orientierung gegenüber der Kohlenstoffkette, sterischer Abschirmung und Spannung des Kohlenstoffgerüsts abhängig, die Variation der Raman-Intensität bleibt jedoch innerhalb eines Faktors von 2.3.<sup>[421]</sup> Eine Normierung der Spektren nach o.g. Methode schien deshalb für die qualitative



**Abbildung 19.2:** Raman-Spektren der Verbindungen **6**, **1** und **3**, welche jeweils IDip-Reste an den *NHC*-Liganden aufweisen. Die Intensität der Spektren wurde über die markierte  $\nu_s(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ -Bande normiert.

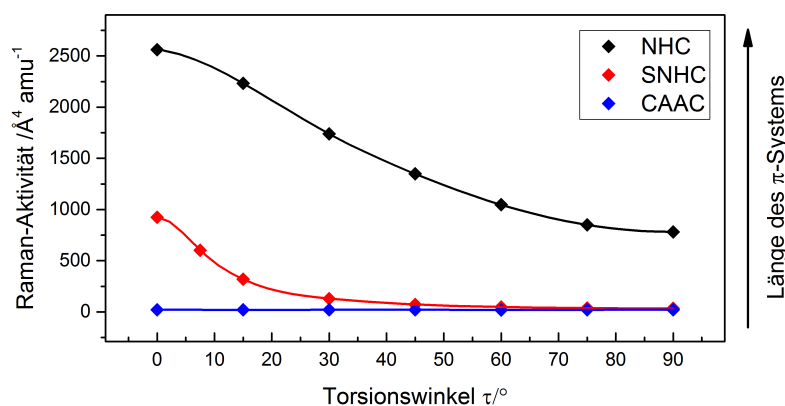
Betrachtung gerechtfertigt, zumal die  $\text{CH}_{\text{CH}_3}$ -Bindungen der Seitenkette vermutlich am wenigsten von der elektronischen Struktur des restlichen Moleküls abhängen. DFT-Rechnungen bestätigen eine ähnliche Intensität der drei Verbindungen für diese Bande.

Die Raman-Intensität einer Molekülschwingung ist von der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit während der Schwingung abhängig,  $\sim (\text{d}\alpha/\text{d}Q)^2$ . Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür, wie leicht Ladungen im Molekül durch die Wirkung eines elektrischen Feldes (elektromagnetischer Strahlung) verschoben werden können. Da bei der lokalisierten  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung fast ausschließlich die Schwingungsbewegung der Bor- und Carbenkohlenstoffatome die Strukturänderung und damit Ladungsumverteilung im Molekül verursacht, stellt sich die Frage, ob die Raman-Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Mode als Indikator für die elektronische Struktur der zentralen CBBC-Einheit fungieren könnte. Es ist lange bekannt, dass die Raman-Streuung sensibel bezüglich Konjugation ist.<sup>[422]</sup> Beispielsweise zeigen  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Streckschwingungen in konjugierten  $\pi$ -Systemen ein signifikant erhöhtes Streusignal.<sup>[423,424]</sup> Schmid *et al.* fanden einen quantitativen Zusammenhang zwischen Raman-Intensität und der Länge des konjugierten Systems sowie<sup>[424]</sup> bei Ringsystemen wie Biphenyl dem Torsionswinkel<sup>[425]</sup> zwischen den Ringebenen. Bei co-planarer Orientierung der



Ringe ist die Konjugation und damit auch die Raman-Intensität am größten.

Einen Hinweis darauf, dass die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Intensitätseffekte mit der Ausdehnung des  $\pi$ -Systems in den Diborinen zusammenhängen könnten, gibt die abnehmende theoretische Raman-Aktivität der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung in der Reihe der Modellverbindungen  $\text{B}_2(\text{NHC})_2(\text{R} = \text{H}) + 2 \text{Li}^+$  ( $2854/\text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ ),  $\text{B}_2(\text{NHC})_2(\text{R} = \text{H})$  ( $2519/781 \text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ ),  $\text{B}_2(\text{SNHC})_2(\text{R} = \text{H})$  ( $924/34 \text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ ),  $\text{B}_2\text{CAAC}_2(\text{R} = \text{H})$  ( $61/21 \text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ ) mit einem Torsionswinkel  $\tau_{\text{NHC}}$  von  $0^\circ/90^\circ$  sowie  $\text{B}_2(\text{CO})_2$  ( $5 \text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ ).<sup>1</sup> Für  $\text{B}_2(\text{NHC})_2(\text{R} = \text{H})$  konnte in vorläufigen Rechnungen mit Hilfe der QTAIM (*quantum theory of atoms in molecules*) gezeigt werden, dass sich die Änderung der molekularen Polarisierbarkeit während der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung tatsächlich aus Beiträgen aller Atome des  $\pi$ -Systems zusammensetzt, wobei die Bor-Atome den Hauptanteil aufweisen (Vorgehensweise gemäß Ref. [426,427]; elektronische Strukturrechnungen auf B3LYP/AVTZ-Niveau mit dem Softwarepaket *Gaussian 09*[272]; Partitionierung mit dem Softwarepaket AIMAll[428]). Eine plausible Erklärung für die um eine Größenordnung schwächere Streuung der BB-Streckschwingung in **3** ( $71 \text{\AA}^4/\text{amu}$ ,  $\tau = 90^\circ$ ) könnte deshalb das im Vergleich zu **1** ( $794 \text{\AA}^4/\text{amu}$ ,  $\tau = 57^\circ$ ) kürzere  $\pi$ -System sein. Abbildung 19.3 zeigt die Abhängigkeit der Raman-Aktivität vom Torsionswinkel der NHC-Ringe in den Modellsystemen, welche von  $\tau = 90^\circ$  nach  $\tau = 0^\circ$  zunimmt. Mit Hilfe von rigiden Scans auf DFT-Niveau konnte nachgewiesen werden,



**Abbildung 19.3:** Abhängigkeit der Raman-Aktivität vom Torsionswinkel der NHC-Ringe.

dass tatsächlich nur die Orientierung der NHC-Ringe für den Intensitätseffekt verantwortlich ist und nicht die dabei aufgrund von Rückbindung verursachte Änderung der Bindungssituation in der CBBC-Einheit. Die im Experiment um eine Größenordnung höhere Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Bande

1

NHC = Imidazol-2-yliden  
SNHC = 4,5-Dihydroimidazol-2-yliden  
CAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben  
R = N-gebundene Reste

in den Komplexen **6** und **7** wird deshalb vermutlich zu einem großen Teil durch die co-planare Anordnung der IDip-Liganden hervorgerufen (**1** nimmt für  $\tau = 0^\circ$  statt  $57^\circ$  eine Raman-Aktivität von  $2260 \text{ \AA}^4 \text{ amu}^{-1}$  an; **6** weist mit  $\tau = 26^\circ$  eine Raman-Aktivität von  $3136 \text{ \AA}^4 \text{ amu}^{-1}$  auf). Zusätzlich könnte die erhöhte negative Ladung am B-Atom der ionischen Komplexe zu einer weiteren Erhöhung der Raman-Intensität führen. Die auf B3LYP/6-311g(d)-Niveau durchgeführten Rechnungen geben die Intensitäten der experimentellen Spektren unterschiedlich gut wieder (Kap. 18), weshalb hier zwar Tendenzen abgeleitet, aber experimentell beobachtbare Intensitätsunterschiede nicht exakt wiedergegeben werden. Ursache für die größere Raman-Streuung der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung in den co-planaren Diborsystemen ist vermutlich ein effektiverer feldinduzierter Ladungsübergang im durchgehend konjugierten  $\pi$ -System. Dies veranschaulicht ein Elektronendichtedifferenzplot für den Raman-Prozess (Abb. C.3). Somit ist die Raman-Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung eher kein Indikator für die lokale Bindungssituation in der zentralen CBBC-Einheit, sondern wird durch die Struktur des gesamten  $\pi$ -Systems bestimmt.

# 20 Kapitel 20 Zusammenfassung

---

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchung von Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen zusammengefasst:

- Die hohe  $\nu(\text{BB})$ -Schwingungsfrequenz der Diborine **2** ( $1653 \text{ cm}^{-1}$ ) und **1** ( $1628 \text{ cm}^{-1}$ ), welche eine lineare CBBC-Struktur aufweisen, fügt sich gut in die Reihe der Elemente der zweiten Periode ein ( $\nu(\text{N}\equiv\text{N}) = 2300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2100\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$ ), welche eine klassische Dreifachbindung mit drei regulären kovalenten Bindungen ausbilden. Sie steht in Kontrast zu den wesentlich niedrigeren Frequenzen von *trans*-Dimethyldisilin ( $472 \text{ cm}^{-1}$ ,  $487 \text{ cm}^{-1}$ ) und Digermin ( $397 \text{ cm}^{-1}$ ), welche eine *trans-bent*-Struktur besitzen. Für das Diboren **10** mit einer B=B-Doppelbindung wurde für  $\nu(\text{BB})$  eine Schwingungsfrequenz von  $1232 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.
- Auf der Basis von Frequenzrechnungen (B3LYP/6-311g(d)) wurden für die Diborine **2** und **1** relaxierte Kraftkonstanten für die BB-Streckschwingung ermittelt und diese über die experimentellen Raman-Spektren skaliert (skalierte Werte in Klammern):  $f_{\text{R}}(\text{BB}) = 6.29 (5.78)/6.17 (5.78) \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{BC}) = 5.26 (4.83)/4.90 (4.55) \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ . Mit Hilfe der theoretischen Kraftkonstanten wurde für die beiden Diborine eine Bindungsordnung von 2.2/2.1 für die Bor-Bor-Bindung abgeleitet, welche ihren Dreifachbindungscharakter bestätigt.
- Unterschiede in den  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der *NHC*-Liganden IDip/IDep, SIDip/SIDep und CAAC sind an einer Rotverschiebung der  $\nu(\text{BB})$ -Bande erkennbar:  $1653 (2)/1628 (1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1642 (4)/1618 (2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1614 \text{ cm}^{-1}(5)$ . Aufgrund der starken Kopplung der BB- und BC-Streckschwingungskordinate in der  $\nu(\text{BB})$ -Mode ist diese Rotverschiebung marginal. Rückbindungseffekte machen sich jedoch in den relaxierten Kraftkonstanten  $f_{\text{R}}(\text{BB})$  und  $f_{\text{R}}(\text{BC})$  deutlich bemerkbar, beispielsweise für das Heterocumulen  $\text{B}_2\text{CAAC}_2(5)$ :  $f_{\text{R}}(\text{BB}) = 5.35 (5.14) \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{BC}) = 5.58 (5.36) \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}$ . Die Bindungsstärke der gesamten CBBC-Einheit ist vom sterischen Anspruch der *NHC*-Substituenten (Dip/Dep) abhängig.

- In den ionischen Komplexen **6** und **7** ist ein Ladungsübergang aus der Dreifachbindung hin zum Metallkation einerseits an einer größeren Rotverschiebung der  $\nu(\text{BB})$ -Bande (1594/1554  $\text{cm}^{-1}$ ), andererseits an einer geschwächten  $f_{\text{R}}(\text{BC})$ -Kraftkonstante (4.37 (3.92)/4.20 (3.78)  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) bei in etwa unveränderter  $f_{\text{R}}(\text{BB})$ -Kraftkonstante (6.58 (5.91)/6.33 (5.69)  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) erkennbar.
- In den Diboratellurirenium-Salzen **8** und **9** führt die Bindung des  $\text{TeAr}^+$ -Fragments an die BB-Bindung zu einer Schwächung des  $\pi_{\text{CBBC}}$ -Bindungssystems:  $\nu(\text{BB}) = 1510/1511 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{BB}) = 5.10 (4.96) \text{ mdyn \AA}^{-1}$ ,  $f_{\text{R}}(\text{BC}) \approx 3.70 (3.61) \text{ mdyn \AA}^{-1}$ .
- Die Raman-Intensität der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung ist ein Indikator für die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Systems der Diborine.

# 21

## Kapitel 21

---

# Methoden

### 21.1 Molekülschwingungen in der harmonischen Näherung

#### 21.1.1 Klassische Behandlung

Die Grundzüge der klassischen Beschreibung von Molekülschwingungen werden in einem kurzen Abriss dargestellt, ohne auf alle physikalischen und mathematischen Zusammenhänge im Einzelnen einzugehen. Detaillierte Informationen finden sich in den Standardwerken von *Wilson und Decius*,<sup>[429]</sup> *Califano*,<sup>[430]</sup> und *Woodward*.<sup>[431]</sup>

##### 21.1.1.1 Ausgangspunkt

Die Behandlung des Schwingungsproblems für mehratomige Moleküle beruht auf der *Born-Oppenheimer*-Näherung, nach welcher eine Trennung von Kern- und Elektronenbewegung möglich ist. Die Kerne bewegen sich somit als klassische Teilchen auf der Potentialenergiefläche (*PES, potential energy surface*). Für geringe Abweichungen von der Minimumsgeometrie kann das Potential  $V(x)$  als Taylorreihe entwickelt werden. Die Variable  $x$  beschreibt hierbei eine infinitesimale Auslenkung in kartesischen Koordinaten  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_{3N}, y_{3N}, z_{3N})$ .

$$V(x) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_i x_j x_k + \dots \quad (21.1)$$

In der harmonischen Näherung wird die Taylorreihe nach dem quadratischen Term abgebrochen. Die Lage des Energieminimums  $V_0$  kann beliebig auf 0 festgelegt werden, der lineare Term  $\sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i$  verschwindet am Geometrieminimum (Ruhelage), da hier keine Kräfte wirken ( $f_i = \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 = 0$ ).

Deshalb ist die potentielle Energie nur vom quadratischen Term abhängig. Die zweite Ableitung des Potentials nach den Kernkoordinaten entspricht den Kraftkonstanten  $f_{i,j} = (\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j})_0$  ( $f_{i,j} = f_{j,i}$ ), welche in Matrixdarstellung  $\mathbf{F} = f_{ij}$  zusammengefasst werden.

Die Hessematrix  $\mathbf{F}$ , welche für die Lösung des Schwingungsproblems erforderlich ist, kann beispielsweise mit Hilfe empirischer Daten erstellt oder mit computergestützten Methoden (z.B. DFT-Theorie) berechnet werden. Bei dieser Vorgehensweise wird für verschiedene Kernkonfigurationen um das Geometrieminimum die Molekülenergie  $V$  berechnet. Die Kraftkonstanten  $f_{i,j}$  erhält man dann nach einem Fit der PES-Fläche und anschließender zweifacher Ableitung in der Ruhelage. Für die Behandlung des Schwingungsproblems ist es üblich, die kartesischen Auslenkungs koordinaten durch massegewichtete Auslenkungs koordinaten zu ersetzen  $q_1 = \sqrt{m_1} dx_1$ ,  $q_2 = \sqrt{m_1} dy_1$ ,  $q_3 = \sqrt{m_1} dz_1$ ,  $q_4 = \sqrt{m_2} dx_2$ , ..., wodurch sich der Ausdruck für die kinetische Energie ( $T$ ) und potentielle Energie ( $V$ ) des Moleküls vereinfacht.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (21.2)$$

Somit können die *Newtonschen Bewegungsgleichungen* in folgender Form aufgestellt werden:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (21.3)$$

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (21.4)$$

### 21.1.1.2 Säkular determinante

Eine allgemeine Lösung für den Satz von  $3N$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung (Gl. 21.4) ist der Ausdruck  $q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \epsilon)$  mit  $A$  = Amplitude,  $\lambda$  = Frequenzparameter,  $\epsilon$  = Phase. Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 21.4 ein, erhält man ein lineares Gleichungssystem bezüglich der  $3N$  unbekanntenen Amplituden  $A_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ).

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (21.5)$$

Eine nichttriviale Lösung, d.h.  $\mathbf{A} \neq 0$ , besitzt das homogene Gleichungssystem nur, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix = 0 ist.

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \dots & f_{23N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N1} & f_{3N2} & f_{3N3} & \dots & f_{3N3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (21.6)$$

Die sog. Säkular determinante ist bezüglich  $\lambda$  ein Polynom vom Grad  $3N$  und die Nullstellen dieses Polynoms sind die  $3N$  Eigenwerte  $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \varpi_k^2$  des linearen Gleichungssystems. Für einen bestimmten Eigenwert  $\lambda_k$  können dann die Koeffizienten  $A_{ik}$  berechnet werden (Eigenvektor), welche in der Folge noch normiert werden müssen ( $A_{ik} / \left[ \sum A_{jk}^2 \right]^{1/2}$ ), um Normalmoden zu erhalten.

### 21.1.1.3 Interne Koordinaten

Tatsächlich wird in obiger Darstellung vernachlässigt, dass nicht alle Koordinaten  $q_i$  unabhängig sind. Die Lösung der Säkulargleichung weist sechs Eigenwerte gleich null auf (Rotation, Translation), d.h. nur  $3N-6$  Eigenwerte beschreiben Schwingungen. Üblicherweise wird das Schwingungsproblem deshalb in (nicht-redundanten) internen Koordinaten formuliert, da so Rotation und Translation von der Schwingung entkoppelt werden. Dafür muss eine Transformationsmatrix ermittelt werden, welche  $F_{\text{kart}}$  in  $F_{\text{int}}$  transformiert. In Standardimplementierungen (*Gaussian 09*<sup>[272]</sup>) erfolgt dies beispielsweise durch Ermittlung einer orthogonalen Matrix, welche die 6 Vektoren der Rotation und Translation sowie  $3N-6$  dazu orthogonale Vektoren für die Normalschwingungen enthält. Im Ergebnis lassen sich somit Eigenfrequenzen und Normalmoden in kartesischen Koordinaten berechnen, welche visuell dargestellt werden können.

Für den Chemiker intuitiver ist die Verwendung interner Valenzkoordinaten, welche die Änderung von Bindungslängen, Valenz-/Out-of-Plane-/Torsionswinkel angeben. Nach der Standardprozedur von *Wilson und Decius*<sup>[429]</sup> (GF-Methode) wird hierzu zunächst die sog. B-Matrix konstruiert, welche kartesische Auslenkungen in interne Valenzkoordinaten transformiert. Die Hessematrix in internen Koordinaten weist dann ebenfalls eine physikalisch aussagekräftige Form auf. Die Hauptdiagonalelemente der symmetrischen Hessematrix enthalten die Kraftkonstanten der internen Koordinaten und die Off-Diagonal-Elemente Kopplungsterme zwischen jeweils zwei internen Koordinaten.

$$\mathbf{F}_{\text{int}} = \begin{matrix} & \delta r_1 & \delta r_2 & r_e \delta_\alpha & \dots \\ \delta r_1 & f_{r_1} & f_{r_1 r_2} & f_{r_1 \alpha} & \dots \\ \delta r_2 & \cdot & f_{r_2} & f_{r_2 \alpha} & \dots \\ r_e \delta_\alpha & \cdot & \cdot & f_\alpha & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix}$$

Zudem ist es üblich die Molekülsymmetrie zu berücksichtigen (Symmetriekoordinaten), da so die Säkular determinante in mehrere Blöcke und somit Einzelprobleme zerfällt. Nach der GF-Methode lässt sich das Schwingungsproblem als Eigenwertgleichung in Matrixschreibweise formulieren, wobei hier  $\mathbf{G}$  die kinetische Energiematrix und  $\mathbf{F}$  die (nicht massegewichtete) Kraftkonstantenmatrix in internen Symmetriekoordinaten,  $\mathbf{\Lambda}$  die Diagonalmatrix der Eigenwerte und  $\mathbf{L}$  die Matrix der Eigenvektoren bezeichnet.

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{\Lambda L} \quad (21.7)$$

### 21.1.2 Relaxierte Kraftkonstanten

Die oben gezeigten Kraftkonstanten werden auch als rigide Kraftkonstanten bezeichnet, da sie die Kraft angeben, welche nötig ist, eine interne Koordinate um eine Einheit auszulenken, während alle anderen Koordinaten in der Gleichgewichtslage festgehalten werden. Dadurch wird jedoch eine zusätzliche Kraft entgegen der Auslenkung hervorgerufen, sodass rigide Kraftkonstanten keine Federkonstanten im klassischen Sinne darstellen. Diese Kopplung mit anderen internen Koordinaten tritt in den Off-Diagonal-Elementen der Kraftkonstantenmatrix auf und zeigt eine Abhängigkeit bezüglich der Wahl der internen Koordinaten.

Ein neues Konzept, das ermöglicht, lokale Informationen über Schwingungen zu erhalten, sind Compliance-Konstanten. Bereits in den 60er Jahren konnte *Decius*<sup>[432]</sup> zeigen, dass bei der Entwicklung des (Schwingungs-)Potentials über Gradienten  $\mathbf{G}$  die Compliance-Matrix  $\mathbf{C}$ , die Inverse der Hessematrix ( $\mathbf{C} = \mathbf{F}^{-1}$ ), weitgehend invariant bezüglich der Wahl der internen Koordinaten ist.

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{G}^T \mathbf{C} \mathbf{G} \quad \text{mit} \quad \mathbf{G} = \mathbf{F} \mathbf{Q} \quad (21.8)$$

*Jörg Grunenberg* griff das Konzept nach der Jahrtausendwende wieder auf und stellte fest, dass die Compliance-Matrix auch bei der Anwendung redundanter Koordinaten weitgehend invariabel bleibt.<sup>[379,399]</sup> Compliance-Konstanten drücken im Gegensatz zu rigiden Kraftkonstanten aus, wie groß die Auslenkung einer einzelnen internen Koordinate bei Anwendung einer bestimmten Einheitskraft ist [ $\text{\AA}^{-1} \text{mdyn}$ ], während alle anderen dabei induzierten Kräfte relaxieren dürfen. Dies veranschaulicht Gleichung 21.9, die man erhält, wenn Gl. 21.8 mit der inversen Hessematrix von links multipliziert wird. Da jeder Gradient als Linearkombination von kanonischen Einheitsgradienten ausgedrückt werden kann, bedeutet dies, dass die erste Spalte der Compliance Matrix die Auslenkungen enthält, welche durch eine Einheitskraft ( $G_1 = 1$ ) auf die Koordinate ausgeübt werden, während alle anderen Kräfte relaxieren.<sup>[379]</sup>



$$\mathbf{Q} = \mathbf{F}^{-1}\mathbf{G} \quad \text{mit} \quad \mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \mathbf{G}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \mathbf{G}_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix} + \dots \quad (21.9)$$

Die Auslenkungen aller anderen Koordinaten treten in den Off-Diagonal-Elementen der Compliance-Matrix auf und können i.d.R. vernachlässigt werden. Nachdem Compliance-Konstanten die Schwäche einer Bindung beschreiben, erwiesen sich ihre reziproken Werte, die sog. relaxierten Kraftkonstanten  $f_R$ , welche eine Analogie zu rigiden Kraftkonstanten aufweisen, als praktikabler.<sup>[433]</sup> Den Beweis dafür, dass relaxierte Kraftkonstanten tatsächlich mit einer lokalen Schwingungsmode assoziiert sind, erbrachten *Cremer und Mitarbeiter*.<sup>[434]</sup> Sie fanden heraus, dass die Compliance-Matrix das Bindeglied zwischen Normalmoden und den von Ihnen eingeführten adiabatischen lokalen Moden<sup>[435-438]</sup> (AICoMs: *adiabatic internal coordinate modes*) darstellt. Während die Verwendung relaxierter Kraftkonstanten für die Beschreibung von Streckerschwingungen aus o.g. Gründen allgemein Anklang findet, wird ihre Eignung zur Beschreibung schwacher interatomarer Wechselwirkungen kontrovers diskutiert.<sup>[439-442]</sup>

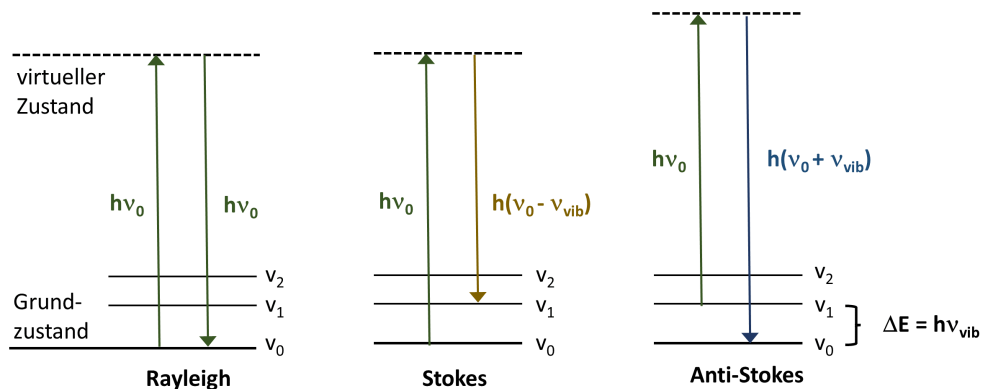
### 21.1.3 PED-Analyse

Ein weiteres quantitatives Instrument der Schwingungsanalyse ist die PED-Analyse (*potential energy distribution*), mit welcher der prozentuale Beitrag der  $i$ -ten Valenz-Kraft-Koordinate in der  $k$ -ten Normalmode bestimmt wird ( $PED_{ik}$ ). Molekülschwingungen beruhen auf einer komplexen Bewegung mehrerer Atome im Molekül. Bei der visuellen Analyse von Normalmoden mit Hilfe von Moleküleditoren wird oftmals fälschlicherweise der internen Koordinate mit der größten Amplitude (z.B. Bewegung der H-Atome) der größte Beitrag zugeschrieben. Durch eine PED-Analyse lassen sich Normalmoden hingegen hinsichtlich intuitiver Valenz-Kraft-Koordinaten, d.h. der Änderung von Bindungslängen sowie Valenz-/Out-of-Plane-/Torsionswinkeln aufgliedern und deren Beitrag zur potentiellen Energie berechnen. Hierzu wird das Schwingungsproblem mit Hilfe eines Satzes linear unabhängiger interner (Symmetrie-)Koordinaten  $\mathbf{S}$  gelöst (vgl. GF-Methode). Die potentielle Energie der  $k$ -ten Mode sowie der  $i$ -ten Valenz-Kraft-Koordinate in der  $k$ -ten Mode wird mit Hilfe der Hessematrix in internen Symmetriekoordinaten  $\mathbf{F} = f_{ij}$  und der Matrix der Eigenvektoren  $\mathbf{L} = L_{ik}$  berechnet.<sup>[430][443][444]</sup>

$$PED_{ik} = \frac{L_{ik}L_{ik}f_{ii}}{\sum_{i,j}^{3N-6(5)} L_{ik}L_{jk}f_{ij}} \quad (21.10)$$

## 21.2 Der Raman-Effekt

Raman-Streuung entsteht durch inelastische Streuung elektromagnetischer Strahlung an Molekülen. Die Moleküle gehen dabei in einen höheren (*Stokes-Raman*) oder niedrigeren (*Anti-Stokes-Raman*) Energiezustand (elektronischer/Schwingungs-/Rotationszustand) über. Abbildung 21.1 zeigt Term-schemata für die elastische Streuung (*Rayleigh*) und inelastische Streuung (*Stokes/Anti-Stokes*), bei der Schwingungen angeregt werden. Der Raman-Effekt ist ein Zweiphotonenprozess, bei dem zunächst ein virtuelles Niveau (nicht-resonanter Übergang) angeregt wird, das spontan zerfällt.



**Abbildung 21.1:** Term-Schemata für elastische (*Rayleigh*) und inelastische Streuprozesse (*Stokes*, *Anti-Stokes*).

In der klassischen Formulierung des Raman-Effekts wechselwirkt das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  der elektromagnetischen Strahlung mit der Ladung im Molekül. Es kommt zu einer Ladungstrennung, bei der ein induzierter Dipol  $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}(\mathbf{t})$  entsteht. Das Ausmaß der Ladungsverschiebung wird durch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  bestimmt, welche ein Tensor vom Rang 2 ist ( $\alpha_{ij}$  mit  $i, j = x, y, z$ ) und von der elektronischen Struktur des Moleküls abhängt:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}(t) = \alpha \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \mathbf{E}(\omega, t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (21.11)$$

Da sich während einer Normalschwingung die Bindung der Elektronen an die Kerne geringfügig ändert, ist die Polarisierbarkeit keine Konstante, sondern eine Funktion der Normalkoordinate  $q_n(\omega, t)$ :

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \sum_{n=1}^{3Q-f} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_n \quad \text{mit} \quad q_n(\omega, t) = q_{n0} \cos(\omega_n t) \quad (21.12)$$

Der oszillierende induzierte Dipol emittiert Strahlung, die in 3 Komponenten zerlegt werden kann:

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}(t) &= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) && \text{Rayleigh} && (21.13) \\
 &+ \sum_{n=1}^{3Q-f} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} \cdot \frac{E_0}{2} \cos[(\omega_0 - \omega_n)t] && \text{Stokes} \\
 &+ \sum_{n=1}^{3Q-f} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_n} \right)_0 \cdot q_{n0} \cdot \frac{E_0}{2} \cos[(\omega_0 + \omega_n)t] && \text{Anti - Stokes}
 \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die elastische Lichtstreuung (*Rayleigh*), welche die gleiche Frequenz wie die anregende Strahlung besitzt. Im zweiten und dritten Term ist die Änderung der Polarisierbarkeit von der Änderung der Kernkoordinaten abhängig. Die beiden Terme geben die inelastisch gestreute Strahlung an, bei der die emittierte Frequenz um den Energiebetrag der Schwingung geringer (*Stokes*) oder größer (*Anti-Stokes*) ist.<sup>[257]</sup>

Die Strahlungsemission des oszillierenden induzierten Dipols erfolgt analog zu einer *Hertz'schen Dipolantenne*, deren Strahlleistung durch den Zusammenhang  $P = |\dot{\mu}| / 6\pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^3$  gegeben ist. Nimmt man das zeitliche Mittel über den oszillierenden Teil des *Stokes*-Terms aus Gl. 21.13,  $|\dot{\mu}|^2 \propto \cos^2(\omega t)$ , ergibt sich für die Intensität der *Stokes*-Streuung folgender Zusammenhang:<sup>[445]</sup>

$$I_{\text{Stokes}} \propto \left( \frac{\partial a}{\partial q} \right)^2 \cdot (\omega_0 - \omega_n)^4 \cdot E_0^2 \quad (21.14)$$

Neben der Abhängigkeit der Streuintensität von der Polarisierbarkeitsänderung während der Schwingung zeigt die Gleichung auch die biquadratische Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge sowie die Abhängigkeit von der Feldintensität. Die (semi-)klassische Beschreibung des Raman-Effekts, welche auf der Polarisierbarkeitstheorie von *Placzek* beruht, ist hinreichend, solange sich die Anregungsfrequenz stark von den Frequenzen der Schwingungs- und elektronischen Übergänge unterscheidet.<sup>[1]</sup> Nähert sich die Anregungsfrequenz der Energie eines elektronischen Übergangs (Prä-Resonanz-Raman-Streuung) oder stimmt sie mit einem erlaubten elektronischen Übergang überein (Resonanz-Raman-Streuung), nimmt die Streuintensität um mehrere Größenordnungen zu und es wird eine quantenmechanische Beschreibung des Zweiphotonenprozesses mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erforderlich.<sup>[446]</sup>



# 22

## Kapitel 22

---

# Experiment

Raman-Messungen wurden mit dem Raman-Modul *FRA106* (Fa. Bruker) durchgeführt, das Teil des FT-Spektrometers *IFS120HR* (Fa. Bruker) war. Für den Aufbau des *IFS120HR* sowie die grundlegende Funktionsweise eines FT-Spektrometers wird auf einschlägige Literatur verwiesen. Zur Anregung wurde die 1064 nm Laserstrahlung eines Dioden-gepumpten Nd:YAG-Lasers (Fa. ADLAS) eingesetzt. Alle Messungen wurden in der 180°-Back-Scattering-Anordnung aufgenommen. Vor dem Eintritt in das FT-Spektrometer passierte die Streustrahlung eine Filtereinheit (Notch-Filter), um die Rayleigh-Strahlung abzutrennen. Für die Detektion der NIR-Streustrahlung war das FT-Spektrometer mit einem CaF<sub>2</sub>-Strahlteiler und einem Flüssigstickstoff-gekühlten Ge-Detektor ausgestattet. Einzelne Messungen von Proben geringer Menge wurden mit Hilfe eines Raman-Mikroskops (*Optiphot-2*, Fa. Nikon) aufgenommen, das über zwei Glasfasern ( $\varnothing_{\text{Kern}} = 50 \mu\text{m}$  (Anregung), = 200  $\mu\text{m}$  (Detektion)) mit dem Raman-Modul gekoppelt war.

Die luftempfindlichen, bei Raumtemperatur jedoch stabilen Proben, befanden sich während der Messungen unter Inertgasatmosphäre in versiegelten Schmelzpunkt- bzw. NMR-Röhrchen. Streusignale der Glaswand spielten sowohl aufgrund der geringen Streuintensität als auch aufgrund der Lage der relevanten Banden für die Auswertung der Raman-Spektren keine Rolle.

Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Interferogramme wurden von der Software *Opus* (Fa. Bruker) automatisch korrigiert und Fourier-transformiert. Standardeinstellungen waren *Blackman-Harris 3-Term* für die Apodisation, *Power Spectrum* für die Phasenkorrektur und ein *Zero-Filling-Factor* von 2. Einzelne Raman-Spektren wiesen einen geringfügigen Untergrund (vermutl. Fluoreszenz von Verunreinigungen) auf und wurden manuell basislinienkorrigiert.



# 23 Kapitel 23

---

## DFT-Rechnungen

Alle Grundzustandsgeometrien und theoretischen Raman-Spektren wurden mit dem Softwarepaket *Gaussian 09*<sup>[272]</sup> auf B3LYP/6-311G(d) Niveau gerechnet. Die visuelle Auswertung der Molekülschwingungen erfolgte mit dem Moleküleditor *GaussView*.<sup>[447]</sup> Die berechneten Raman-Aktivitätskoeffizienten  $S_i$  für die  $i$ -te Normalmode wurden mit Hilfe folgender literaturbekannter Formel<sup>[448-450]</sup> in Raman-Intensitäten  $I_i$  umgewandelt:

$$I_i = C(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4 \nu_i^{-1} S_i$$

Hierbei ist  $\tilde{\nu}_0$  die Wellenzahl des Anregungslasers ( $9398.5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_i$  die Schwingungswellenzahl der  $i$ -ten Normalmode,  $C$  ein Normierungsfaktor (hier Beitrag der Isotopologen) und  $B_i$  ein Temperaturfaktor, welcher den Beitrag angeregter Schwingungszustände berücksichtigt (Boltzmann-Verteilung):

$$B_i = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i c}{kT}\right)$$

In der Gleichung beschreibt  $h$  die Planck-Konstante,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $T$  die absolute Temperatur. Der Faktor  $B$  wurde, wie in Ref<sup>[449]</sup> beschrieben, in guter Näherung gleich 1 gesetzt. Da die Berechnung der Frequenzen in der harmonische Näherung erfolgte wurden sie mit einem Skalierfaktor korrigiert.<sup>[411,412]</sup> Für einen besseren Vergleich mit dem Experiment wurden die Strichspektren mit Lorentz-Profilen ( $\text{FWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ) gefaltet, wofür das Programm *GaussSum*<sup>[451]</sup> eingesetzt wurde.

Relaxierte Kraftkonstanten wurden mit dem Programm *Compliance 3.0.2*.<sup>[379,399]</sup> berechnet, welches \*.log/\*.fchk-Dateien von *Gaussian*-Frequenzrechnungen als *Input* verwendet. Für PED-Analysen wurde das Programm *Veda4(xx)*<sup>[211,444]</sup> eingesetzt.





# 24

## Kapitel 24

---

# Zusammenfassung

Schwingungsspektroskopie ist eine vielseitige spektroskopische Methode, mit der Molekülstrukturen und inter-/intramolekulare Wechselwirkungen untersucht werden können. Sie ist deshalb ein hervorragendes Mittel für die Identifikation von Molekülen. Die vorliegende Arbeit umfasst drei Projekte, in denen Schwingungsspektroskopie angewandt wurde, um reaktive Moleküle und ihre Hochtemperatur-Reaktionsprodukte zu untersuchen. Die Ergebnisse der drei Projekte werden im Folgenden zusammengefasst:

1. Die Aufklärung der Entstehungsmechanismen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Verbrennungsprozessen ist eines der Hauptanliegen der Verbrennungschemie. Der erste Schritt ist bekannt als die Bildung des ersten aromatischen Rings (Phenyl/Benzol) aus kleinen Kohlenwasserstoffspezies wie  $C_3H_3$  or  $C_4H_3$ . Nachfolgend soll das PAK-Wachstum hauptsächlich über den HACA-Mechanismus (engl. *hydrogen abstraction C<sub>2</sub> addition*) ablaufen, bei dem  $C_2H_2$  schrittweise an aromatische Kohlenwasserstoffradikale addiert, gefolgt von einem Ringschluss. Da kürzlich gezeigt werden konnte, dass HACA nicht ausreicht, um die Kinetik des schnellen PAK-Wachstums in Verbrennungsprozessen zu modellieren, werden alternative Mechanismen erforscht, die verbrennungsrelevante Spezies wie Phenyl oder resonanzstabilisierte Radikale involvieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie in Verbindung mit DFT-Frequenzrechnungen und FTIR-Messungen angewandt, um Produkte von Radikal-Radikal-Reaktionen in einem Mikroreaktor bei hohen Temperaturen zu untersuchen. IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie ist eine sowohl massenselektive als auch struktursensitive Methode, die eine simultane *in situ* Analyse des gesamten Reaktionsgemischs ermöglicht. Sie ist dabei in der Lage, Isomere über ihre Schwingungsspektren zu unterscheiden. Die Untersuchung der Phenyl-Selbstreaktion (Azobenzol-Pyrolyse) bestätigte die Bedeutung eines Phenyl-Additionsmechanismus in Verbrennungsprozessen. Unter den identifizierten Produkten waren Phenyl-PAKs und ihre Kondensationsprodukte wie Biphenyl, *p*-Terphenyl und Triphenylen. Zusätzlich

wurden die Reaktionsprodukte Naphthalin, 1-Ethinylnaphthalin und Biphenylen identifiziert, welche auf Reaktionspfade von den initialen Phenyl + Phenyl und Phenyl + *o*-Didehydrobenzol Addukten zu *o*-kondensierten PAKs hinweisen. Produkte der Propargyl-Selbstreaktion (Propargylbromid-Pyrolyse) lassen eine enge Verbindung zwischen einem Propargyl/Phenyl-basierten Reaktionspfad (Inden, Biphenyl, 2-Ethinylnaphthalin) und dem HACA-Pfad (aromatische Verbindungen mit Ethinylgruppen, Naphthalin, Phenanthren) für die Bildung von PAKs vermuten. PAKs mit Ethinylgruppen konnten leicht anhand eines gemeinsamen Bandenmusters in ihren IR-Spektren bei 600-680  $\text{cm}^{-1}$  und 1220  $\text{cm}^{-1}$  erkannt werden, welches von Banden der Grund- bzw. Oberton-/Kombinationsschwingung der  $\delta(\text{CCH})$ -Schwingung in der Ethinylseitenkette hervorgerufen wird.

Als Teil des Projekts wurde der  $A^1A'(S_1) \leftarrow X^1A'(S_0)$  Übergang in 1-(Phenylethynyl)naphthalin (1-PEN), einem mutmaßlich verbrennungsrelevanten Molekül, mit [1+1]-REMPI-Spektroskopie untersucht. Der Ursprung des  $S_1$ -Zustands befindet sich bei 30823  $\text{cm}^{-1}$ . Der niederenergetische Bereich des Spektrums wird durch eine Progression der Torsionsmode dominiert, für deren Fundamentalschwingung Wellenzahlen von 6  $\text{cm}^{-1}$  ( $S_0$ ) und 17  $\text{cm}^{-1}$  ( $S_1$ ) ermittelt wurden. Es wurden auch schwingungsaufgelöste Spektren des 1-PEN/Ar-Clusters aufgenommen, die in guter Übereinstimmung mit Clustern anderer Aromaten eine Rot-Verschiebung des elektronischen Ursprungs um 22  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen.

2. In der Forschungsgruppe von *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum* werden thermische Umsetzungen von Übergangsmetall-Precursorkomplexen zu Koordinationspolymeren mit den thermischen Analysemethoden DTA/TG und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht. Da die Identifikation von gasförmigen Reaktionsprodukten zusätzliche Informationen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen liefern kann, interessierte sich die Forschungsgruppe für die Untersuchung des thermischen Verhaltens der 1,2,4-Triazol (TzH)-Komplexe  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) (Pulver/Film) mit Hilfe der Emissionsgasanalyse (EGA).

Der Aufbau eines elementaren EGA/FTIR-Experiments, basierend auf einer heizbaren IR-Gaszelle, ermöglichte in der vorliegenden Arbeit die Durchführung dynamischer IR-Messungen, welche Gasphasen-IR-Spektren als Funktion der Proben temperatur lieferten. Die thermische Umsetzung von  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  zur Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty}[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  wies einen Reaktionsschritt auf, in dem 1,2,4-Triazol als einziges IR-aktives gasförmiges Produkt bei 130 °C freigesetzt wurde. Für Filme des Komplexes auf einem Glassubstrat wurde bei der EGA ein ähnliches thermisches Verhalten beobachtet wie für die Probe in Pulverform. Die thermische Umsetzung von  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  wies zwei Reaktionsstufen auf. Bei 130 °C wurde 1,2,4-Triazol unter Bildung des Intermediats  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$  freigesetzt, bei ca. 260 °C wurde 1,2,4-Triazol und HCl freigesetzt. Das Auftreten von HCl erfordert weitere Untersuchungen, da die pulverdiffraktometrische Analyse des EGA-Rückstands in der Gruppe von *Prof. Dr. Müller-Buschbaum* die Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty}[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  als (Haupt-)Produkt nachwies. Die Kinetik des Re-

---

aktionsschrittes bei 130 °C, welche mittels Modell-basierter Methoden untersucht wurde, weist für die Festkörperreaktion beider Precursor auf einen *Prout-Tompkins*-Mechanismus hin.

3. Die Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Diborins, einer Verbindung mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung, stellte einen Meilenstein in der elementorganischen Chemie dar. Sie wurde in der Forschungsgruppe von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* in Form einer *NHC*-stabilisierten (N-heterocyclisches Carben) B<sub>2</sub>-Einheit (L→BB←L) realisiert. Dies implizierte eine umfassende Untersuchung der Eigenschaften der BB-Bindung und hatte die Synthese einer Reihe ähnlicher Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme mit variierenden Bindungseigenschaften zur Folge.

In der vorliegenden Arbeit wurde Raman-Spektroskopie in Verbindung mit DFT-Frequenzrechnungen angewandt, um für diese Bor-Bor-Systeme die strukturellen/elektronischen Eigenschaften ihrer zentralen C<sub>Carben</sub>BBC<sub>Carben</sub>-Einheit zu untersuchen. Eine experimentelle Schwingungsfrequenz von 1628/1653 cm<sup>-1</sup> wurde für die totalsymmetrische ν(<sup>11</sup>B<sup>11</sup>B)-Schwingung in den Diborinen B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> ermittelt, was im Einklang mit den hohen Schwingungsfrequenzen anderer klassischer Dreifachbindungen der zweiten Periode wie ν(C≡C) und ν(N≡N) steht. Für das Diboren B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> mit einer B=B-Doppelbindung wurde für ν(<sup>11</sup>B<sup>11</sup>B) eine Schwingungsfrequenz von 1232 cm<sup>-1</sup> gemessen. Für die BB- und BC-Bindung wurden relaxierte Kraftkonstanten berechnet, welche lokale Informationen über die Bindungseigenschaften der zentralen CBBC-Einheit lieferten. (Skalierte) relaxierte Kraftkonstanten von 6.17 (5.73) und 6.29 (5.78) mdyn Å<sup>-1</sup> wurden für B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> bestimmt, welche in Kontrast zu den wesentlich niedrigeren Kraftkonstanten der höheren Homologen Al≡Al und Ga≡Ga mit einer klassischen bzw. nicht-klassischen Dreifachbindung stehen. Basierend auf berechneten relaxierten Kraftkonstanten konnten Bindungsordnungen für die BB-Bindung in den Diborinen neu bewertet werden, welche einen Dreifachbindungscharakter bestätigen. Für die Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme zeigen die Kraftkonstanten Unterschiede in der π-aziden Wirkung der *NHC*-Liganden Imidazol-2-yliden (IDip/IDep), 4,5-Dihydroimidazol-2-yliden (SIDip/SIDep) und cyclisches (Alkyl)(amino)carben (CAAC) auf die BB-Bindung. Desweiteren zeigen die Kraftkonstanten einen ausgeprägten Einfluss der *NHC*-Substituenten (Dip, Dep) auf den Orbitalüberlapp in der zentralen CBBC-Einheit sowie eine Änderung der elektronischen Struktur der CBBC-Einheit in B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> bei Komplexierung von Metall-Ionen an die elektronenreiche Dreifachbindung. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Bindungslänge/Kraftkonstante-Relation klassischer kovalenter Bindungen.

IR/UV-Ion-Dip-Experimente für das Hauptprojekt erfolgten im *FELIX Laboratory (Free-Electron Laser for Infrared eXperiments)* in Nijmegen, Niederlande, in Kooperation mit *Prof. Dr. Anouk Rijs*. Das zweite und dritte Projekt wurden in Kooperation mit den Forschungsgruppen von *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum* und *Prof. Dr. Holger Braunschweig* vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.



# 25

Kapitel 25

---

## Summary

Vibrational spectroscopy is a versatile spectroscopic technique for the investigation of the molecular structure and inter-/intramolecular interactions. Therefore it is an excellent means for their identification. The present work comprises three projects, in which vibrational spectroscopy was applied to study reactive molecules and their high-temperature reaction products. Results of the three projects are presented below:

1. The elucidation of the mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in combustion processes is one of the main topics of combustion chemistry. The initial step is known to be the formation of the first aromatic ring (phenyl/benzene) from small hydrocarbon species like  $C_3H_3$  or  $C_4H_3$ . Subsequent PAH growth is considered to mainly proceed via the HACA (*hydrogen abstraction C<sub>2</sub> addition*) pathway, where  $C_2H_2$  adds stepwise to aromatic hydrocarbon radicals followed by cyclization. As it was recently shown that HACA is not sufficient to model the kinetics of the rapid PAH growth in combustion processes, alternative mechanisms are explored, which involve combustion relevant species like phenyl or other resonance-stabilized radicals.

In the present work IR/UV ion dip spectroscopy in combination with DFT frequency computations and FTIR measurements was applied to identify the products of radical-radical reactions in a heated micro-reactor. IR/UV ion dip spectroscopy provides both mass selectivity and structure sensitivity, which allowed for an in situ multiplexed analysis of the reaction mixture and was capable to distinguish isomers by their vibrational spectra. The investigation of the phenyl self-reaction (azobenzene pyrolysis) confirmed the importance of a phenyl addition mechanism in combustion processes. Among the identified products were phenyl-PAHs and their condensation products like biphenyl, *p*-terphenyl and triphenylene. Additionally the reaction products naphthalene, 1-ethynyl naphthalene and biphenylene were identified, which are indicative for reaction paths that lead from the initial phenyl + phenyl and phenyl + *o*-benzyne adducts to *o*-condensed PAHs. Products of the propargyl self-reaction (propargyl

bromide pyrolysis) suggest a close connection between a propargyl/phenyl-based pathway (indene, biphenyl, 2-ethynyl naphthalene) and a HACA pathway (aromatic compounds with ethynyl groups, naphthalene, phenanthrene) to polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs with ethynyl groups appeared to be readily identifiable by a common motif in their IR spectrum at 600-680  $\text{cm}^{-1}$  and 1220  $\text{cm}^{-1}$ , caused by the fundamental and overtone/combination bands of the acetylenic  $\delta(\text{CCH})$  vibration.

As part of the project the  $A^1A'$  ( $S_1$ )  $\leftarrow X^1A'$  ( $S_0$ ) transition in 1-(phenylethynyl)naphthalene (1-PEN), a presumably combustion relevant molecule, was investigated by [1+1]-REMPI spectroscopy. The origin of the  $S_1$  state was found at 30823  $\text{cm}^{-1}$ . The low-wavenumber part of the spectrum is dominated by a progression of the torsional mode for which fundamental wavenumbers of 6  $\text{cm}^{-1}$  ( $S_0$ ) and 17  $\text{cm}^{-1}$  ( $S_1$ ) were derived. Vibrationally resolved spectra of the 1-PEN/Ar cluster were recorded, which exhibit a red shift of the electronic origin of 22  $\text{cm}^{-1}$ , in good agreement with clusters of other aromatic molecules.

2. In the research group of *Prof. Dr. Müller-Buschbaum* thermal conversions of transition metal precursor complexes to coordination polymers are investigated by the thermal analysis methods DTA/TG and temperature-dependent powder diffraction. As the identification of gaseous reaction products can provide auxiliary information for the elucidation of reaction mechanisms, evolved gas analysis (EGA) was requested for the investigation of the thermal behavior of the 1,2,4-triazole (TzH) complexes  $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) (powder/film).

The setup of a plain EGA/FTIR experiment based on a heatable IR gas cell in the present work allowed for the conduction of dynamic IR measurements, which yielded gasphase infrared spectra as a function of the sample temperature. The thermal conversion of  $[\text{MnCl}_2\text{TzH}_4]$  to the high-temperature phase  $^1_\infty[\text{MnCl}_2(\text{TzH})]$  showed one reaction step, in which 1,2,4-Triazole was released as sole infrared-active gaseous product at 130 °C. For films of the complex on a glass substrate a similar thermal behavior was observed by EGA as for the sample in powder form. The thermal conversion of  $[\text{FeCl}_2\text{TzH}_4]$  exhibited two reaction steps. At 130 °C 1,2,4-triazole was released under formation of the intermediate  $^1_\infty[\text{FeCl}(\text{TzH})_2]\text{Cl}$ , at ca. 260 °C 1,2,4-triazole and HCl were released. The appearance of HCl requires further investigation, as powder diffraction analysis of the EGA residue in the group of *Prof. Dr. Müller-Buschbaum* yielded the high-temperature phase  $^1_\infty[\text{FeCl}_2(\text{TzH})]$  as (main) product. The kinetics of the reaction step at 130 °C derived by model-based analysis for both Fe and Mn complexes indicate a *Prout-Tompkins* type solid-state reaction mechanism.

3. The synthesis of the first ambient-temperature stable diboryne, a compound with a boron-boron triple bond, constituted a milestone in element organic chemistry. It was achieved in the Group of *Prof. Dr. Braunschweig* in form of a N-heterocyclic carbene (NHC) stabilized  $\text{B}_2$  unit ( $\text{L} \rightarrow \text{BB} \leftarrow \text{L}$ ). This implied a comprehensive investigation on the properties of the BB bond and was followed by the synthesis of a series of similar boron boron multiple bond systems with

---

varying bond properties.

In the present work Raman spectroscopy in combination with DFT frequency computations was conducted on these boron boron systems to investigate the structural/electronic properties of their central  $C_{\text{Carbene}}B B C_{\text{Carbene}}$  unit. An experimental vibrational frequency of 1628/1653  $\text{cm}^{-1}$  was determined for the totally symmetric  $\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$  vibration in the diborynes  $B_2\text{IDip}_2$  and  $B_2\text{IDep}_2$ , which is in accordance with the high stretching frequencies of other classical second row triple bonds like  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  and  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ . For the diborene  $B_2\text{Br}_2\text{IDip}_2$  with a  $\text{B}=\text{B}$  double bond a vibrational frequency of 1232  $\text{cm}^{-1}$  was measured. Relaxed force constants were computed for the BB and BC bond providing local information on the bond properties in the central CBBC unit. (Scaled) relaxed force constants of 6.17 (5.73) and 6.29 (5.78)  $\text{mdyn \AA}^{-1}$  were determined for  $B_2\text{IDip}_2$  and  $B_2\text{IDep}_2$  respectively, which are in contrast to the much lower force constants of the higher homologues  $\text{Al}\equiv\text{Al}$  and  $\text{Ga}\equiv\text{Ga}$  with a classical and non-classical triple bond. On the basis of computed relaxed force constants, bond orders for the BB bond in the diborynes were reevaluated which confirm the existence of a triple bond character. For the other boron boron multiple bond systems the force constants show differences in the  $\pi$ -acidic impact of the NHC ligands imidazol-2-ylidene (IDip/IDep), 4,5-dihydroimidazol-2-ylidene (SIDip/SIDep) and cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC) on the BB bond. Furthermore force constants show a distinct influence of the NHC substituents (Dip, Dep) on the orbital overlap in the central CBBC unit as well as the change in the electronic structure of the CBBC unit in  $B_2\text{IDip}_2$  caused by the complexation of metal ions to the electron rich triple bond. The findings are in accordance to the bond length/force constant relation of (classical) covalent bonds.

State of the art IR/UV ion dip experiments for the first project were conducted at the FELIX laboratory (*Free-Electron Laser for Infrared eXperiments*) in Nijmegen, the Netherlands, in cooperation with *Prof. Dr. Anouk Rijs*. The second and third project were carried out as cooperations with the research groups of *Prof. Dr. Müller-Buschbaum* and *Prof. Dr. Braunschweig* from the Institute of Inorganic Chemistry at the University of Würzburg.





# A Anhang A

---

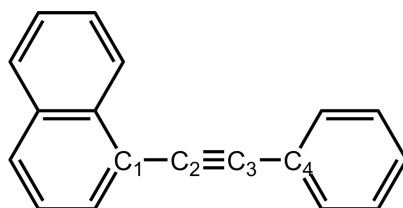
## Anhang der FEL-Experimente

### A.1 Elektronische Spektroskopie von 1-(Phenylethynyl)naphthalin

#### A.1.1 Hintergrund

MPI-Spektroskopie (Mehrphotonenionisation) ist eine verbreitete massenselektive Methode für die Detektion von PAKs.<sup>[74,229]</sup> Bei Kenntnis der elektronischen Spektren aller relevanten Isomere einer Masse ist über die Wahl der Anregungswellenlänge ein selektiver Nachweis von PAKs möglich.

1-(Phenylethynyl)naphthalin (1-PEN) (Abb. A.1) wurde kürzlich als Reaktionsprodukt der Selbstreaktion von 3-Phenylpropargylradikalen (3-PPR) in einem Mikroreaktor mit Hilfe von IR/UV-ID-Spektroskopie identifiziert.<sup>[84]</sup> Resonanz-stabilisierte Radikale wie 3-PPR treten in Verbrennungsprozessen in hohen Konzentrationen auf, sodass 1-PEN ein potentieller Rußvorläufer ist. Die Bildung von 1-PEN, welche bei einer Anregungswellenlänge von 297 nm beobachtet wurde, läuft vermutlich in einer kinetisch kontrollierten Reaktion ab.



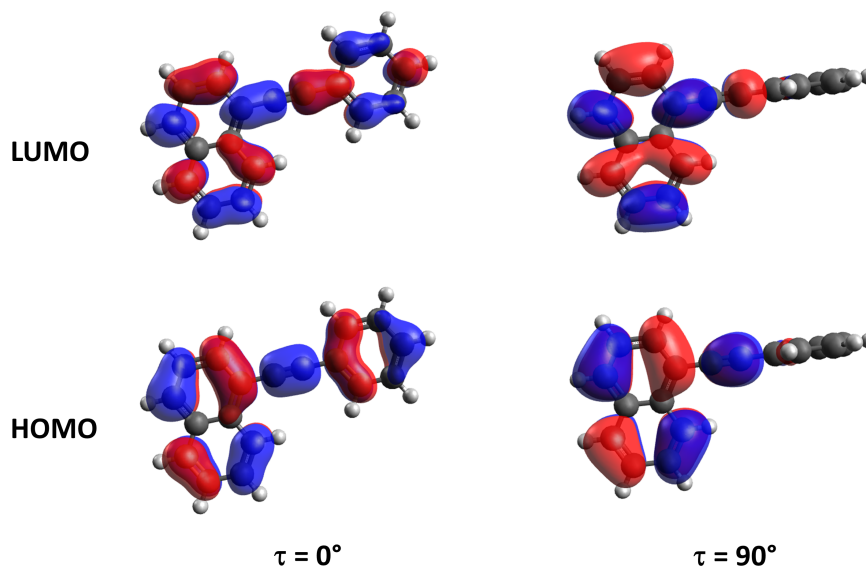
**Abbildung A.1:** Struktur von 1-(Phenylethynyl)naphthalin (1-PEN).

Bisher sind keine spektroskopischen Informationen über 1-PEN bekannt, jedoch wurden ähnliche Moleküle wie Tolan<sup>[452]</sup> (1,2-Diphenylacetylen) und BPEB<sup>[453]</sup> (1,4-Bis(phenylethynyl)benzol) untersucht. Diese sind als Bausteine organischer molekularer Drähte von wissenschaftlichem Interesse.<sup>[454,455]</sup>

Beide Moleküle weisen in ihren elektronischen Spektren eine ausgeprägte Schwingungsstruktur auf, welche durch die Torsionsmode verursacht und aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit auch für die Spektren von 1-PEN erwartet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde der erste elektronisch angeregte Zustand ( $S_1$ ) von 1-PEN mit Hilfe von [1+1]-REMPI-Spektroskopie untersucht.

### A.1.2 Spektroskopische Eigenschaften

Für 1-PEN wurde mit Hilfe von Schwellenphotoelektronenspektroskopie eine Ionisierungsenergie von 7.58 eV bestimmt.<sup>[456]</sup> Ein angeregter Zustand des Ions liegt bei 7.76 eV. Dissoziative Photoionisation setzt ab 15 eV ein, wobei zwei Dissoziationskanäle beobachtet wurden,  $H_2$ - und Acetylen-Abspaltung. TD-DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311++g\*\*-Niveau ergeben für den  $A^1A'$  ( $S_1$ )  $\leftarrow$   $X^1A'$  ( $S_0$ ) Übergang eine vertikale Anregungsenergie von 3.63 eV (vgl. Genauigkeit von TD-DFT-Rechnungen). Deshalb ist für die Untersuchung des  $S_1$ -Zustands ein [1+1]-REMPI-Schema anwendbar. Der  $S_2$ -Zustand ( $B^1A'$ ) liegt bei 4.23 eV, sodass in der untersuchten Energieregion nur der  $S_1$ -Zustand relevant ist. Die Grenzorbitale von 1-PEN ähneln denen in Tolan<sup>[457]</sup> und können als Linearkombination der HOMO's und LUMO's von Benzol, Naphthalin und Acetylen betrachtet werden (Abb. A.2 links). Der HOMO-LUMO-Übergang hat  $\pi \rightarrow \pi^*$  Charakter und ist mit einer Verringerung



**Abbildung A.2:** Grenzorbitale von 1-PEN bei einem Torsionswinkel  $\tau = 0^\circ$  (links, Energieminimum,  $C_s$ -Symmetrie) und  $\tau = 90^\circ$  (rechts, Energiemaximum der Torsionsmode,  $C_s$ -Symmetrie).

der Bindungsordnung der zentralen  $C_2C_3$ -Mehrfachbindung verbunden ( $f_R(C_2C_3)$ : 16.67 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $S_0$ ), 12.99 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $S_1$ )). Dabei werden die  $C_1C_2$ - und  $C_3C_4$ -Bindungen verkürzt bzw. gestärkt ( $f_R(C_1C_2)$ : 5.85 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $S_0$ ), 7.09 ( $S_1$ ) mdyn  $\text{\AA}^{-1}$ );  $f_R(C_3C_4)$ : 5.85 mdyn  $\text{\AA}^{-1}$  ( $S_0$ ), 6.21 ( $S_1$ ) mdyn  $\text{\AA}^{-1}$ ).

Im strukturell verwandten Tolan wurden mit Hilfe von Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) zwei nahe beieinander liegende elektronische Zustände identifiziert.<sup>[452]</sup> In 1-PEN führt die Kopplung der zwei inäquivalenten Chromophore zu einer Rotverschiebung der Energie des ersten angeregten Zustandes. Für Tolan wurde gezeigt, dass sich die energetische Reihenfolge der elektronischen Zustände  $\pi\pi^*$  ( $1^1B_{1u}$ ) und  $\pi\sigma^*$  ( $1^1A_u$ , dunkler Zustand) bei Erniedrigung des  $C\equiv C-C$  Winkels umkehrt (linear:  $D_{2h} \rightarrow$  gewinkelt:  $C_{2h}$ ), was zu den ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften des Tolans führt.<sup>[458]</sup> Ein solcher Zustand könnte auch in 1-PEN vorkommen und seine Photophysik beeinflussen.

1-PEN ist im Grund- und  $S_1$ -Zustand planar und besitzt  $C_s$ -Symmetrie. Molekülschwingungen in der Molekülebene (in plane) weisen deshalb  $a'$  und Molekülschwingungen aus der Ebene heraus (out of plane)  $a''$  Symmetrie auf. Spektroskopische Übergänge sind erlaubt, wenn der Integrand des Übergangsdipolmoments, dessen Symmetrieeigenschaften sich aus dem direkten Produkt der irreduziblen Darstellungen des Dipolmomentoperators und aller am spektroskopischen Übergang beteiligten elektronischen Zustände sowie Schwingungszustände ergeben, die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthält ( $\Gamma(\psi_f) \otimes \Gamma(\mu) \otimes \Gamma(\psi_i) = \Gamma_{tot} + \dots$ ). Da der elektronische Grund- und erste angeregte Zustand ( $A'$ ) sowie alle Moden des Schwingungsgrundzustands totalsymmetrisch sind ( $a'$ ), kann eine Anregung von  $a''$  Moden nur über geradzahlige Obertöne (oder bestimmte Kombinationsbanden) erfolgen, während für  $a'$  Moden die Anregung von Fundamentalen möglich ist.<sup>[116]</sup>

### A.1.3 REMPI-Spektrum von 1-PEN

Abbildung A.3 zeigt das  $[1+1]$ -REMPI-Spektrum von 1-PEN. Die intensive Bande am Anfang des Spektrums bei  $30823 \text{ cm}^{-1}$  (3.822 eV) wurde dem Ursprung des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs zugeordnet. Der Spektralbereich auf der niederenergetischen Seite des Ursprungs (bis  $-400 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde mit Hilfe von 1- bzw. 2-Farben-REMPI-Experimenten überprüft; es wurden aber keine weitere Banden beobachtet. Eine Vergrößerung des Anfangsbereichs des REMPI-Spektrums von 1-PEN zeigt Abb. A.4. Auf der langwelligen Seite des Ursprungs sind zwei kleine Banden zu sehen, die man heißen Banden oder Sequenzbanden zuordnen kann. Auf der kurzwelligen Seite des Ursprungs treten eine Reihe von Banden auf, die einen Abstand von  $11\text{-}12 \text{ cm}^{-1}$  und eine alternierende Intensität aufweisen. Um Hinweise auf heiße Banden oder Sequenzbanden zu erhalten, wurden die Molekularstrahlexperimente mit dem Trägergas  $N_2$  wiederholt, für welches die Kühlung im Molekularstrahl weniger effizient ist (Abb. A.4 links oben). Einige der Banden weisen im Vergleich zum Ursprung eine wesentlich höhere relative Intensität auf, z.B. die Banden bei  $+12$  und  $+22 \text{ cm}^{-1}$ . Deshalb ist davon auszugehen, dass es sich um Sequenzbanden  $T_1^1$  und  $T_2^2$  der Torsionsmode (Large-Amplitude-Mode) handelt, welche auch das elektronische Spektrum von Tolan dominiert. Da die Torsionsmode  $a''$  Symmetrie aufweist, kann sie nur in Form von geradzahligen Obertönen auftreten. Bei den heißen Banden bei  $-12$  und

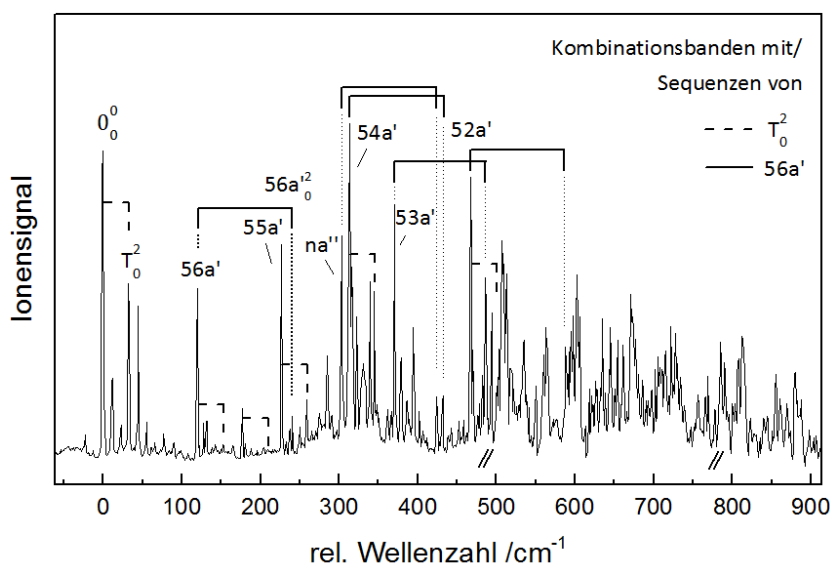
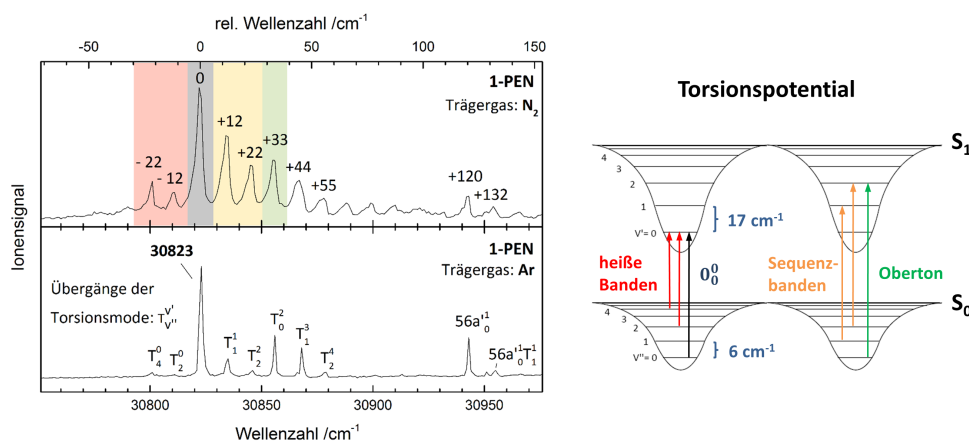


Abbildung A.3: [1+1]-REMPI-Spektrum von 1-PEN.

$-22\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich demnach um den  $T_2^0$ - bzw.  $T_4^0$ -Übergang. Die entgegen der thermischen Verteilung höhere Intensität der  $T_4^0$ - im Vergleich zur  $T_2^0$ -Bande kann mit der Zersetzung von 1-PEN/Ar-Clustern zusammenhängen (Abschn. A.1.4). Da die Inversion jedoch auch im  $N_2$ -Spektrum auftritt, könnte die Sequenzbande einer anderen Mode dafür verantwortlich sein, welche zufällig bei derselben Wellenzahl auftritt. Die Bande bei  $+33\text{ cm}^{-1}$  zeigt keine Intensitätsänderung relativ zum Ursprung, sodass man sie dem  $T_0^2$ -Übergang zuordnen kann. Die genannten spektroskopischen Übergänge werden in Abb. A.4 rechts veranschaulicht. Mit Hilfe der Terme lässt sich eine Fundamentale von  $6$  und  $17\text{ cm}^{-1}$  für die Torsion im  $S_0$ - bzw.  $S_1$ -Zustand ableiten. Dies ermöglicht eine Zuordnung aller Moden im niederenergetischen Bereich des REMPI-Spektrums. Die berechnete Frequenz (B3LYP/ $\omega$ B97xD) von  $5\text{ cm}^{-1}$  für die Torsionsmode  $27a''$  im elektronischen Grundzustand stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein. Für den  $S_1$ -Zustand wurde eine Wellenzahl von  $43\text{ cm}^{-1}$  berechnet, welche um einen Faktor von mehr als 2 von dem experimentellen Wert abweicht. Das  $N_2$ -Spektrum weist im Vergleich zum Ar-Spektrum breitere Banden auf. Ein Grund könnte eine höhere Anregung von Rotationen im Grundzustand sein, ein weiterer Grund die beinahe Koinzidenz verschiedener Banden, z.B.  $T_4^2/T_1^1$ , etc.

Für die Torsionsmode von Tolan wurden Wellenzahlen von  $17$  ( $S_0$ )  $42.5$  ( $B_{2u}$ ) und  $48\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1u}$ ) ermittelt,<sup>[452]</sup> die um einen Faktor von 2-3 größer sind als in 1-PEN. Um die eigenen Ergebnisse zu untermauern, wurden in der vorliegenden Arbeit für Tolan Frequenzrechnungen durchgeführt und eine Wellenzahl von  $17\text{ cm}^{-1}$  für die Torsionsmode im  $S_0$ -Grundzustand berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Dies bestätigt die Eignung der Methode (wB97xD/6-311\*\*) für die Berechnung von Large-Amplitude-Moden und die Zuordnung der Torsion im REMPI-Spektrum. In beiden Molekülen nimmt die Wellenzahl der Torsionsmode im angeregten Zustand zu, was auf eine



**Abbildung A.4:** Anfangsbereich des REMPI-Spektrums von 1-PEN (links). Torsionspotential mit relevanten spektroskopischen Übergängen (rechts).

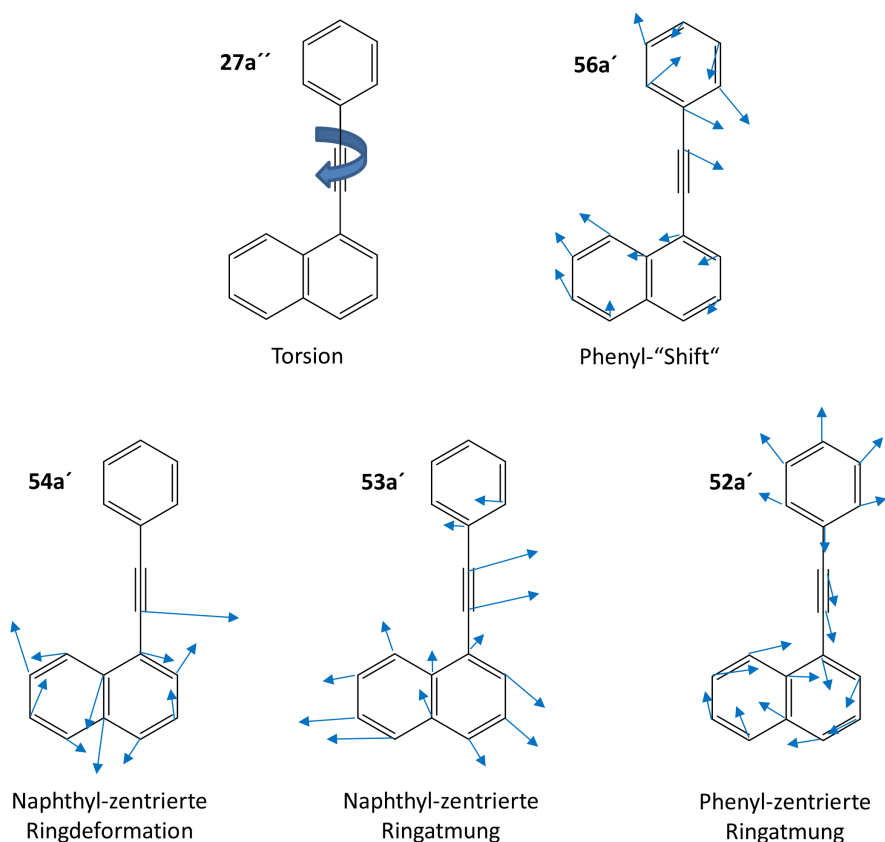
stärkere  $\pi$ -Konjugation im angeregten Zustand (HOMO-LUMO-Übergang) hinweist. Bei der Torsion der aromatischen Ringe um die zentrale CC-Bindung wird die bindende  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> im LUMO, welche die coplanare Anordnung von Phenyl und Naphthyl forciert, sowie die antibindende  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> im HOMO aufgehoben (Abb. A.2). Für die Torsionsbarriere wurde ein Wert von 280 cm<sup>-1</sup> berechnet (relaxierter Scan). *Greaves et al.* bestimmten für 1,4- Bis(phenylethynyl)benzol experimentell eine Barriere von 230 cm<sup>-1</sup>. Ihre auf DFT-Niveau (B3LYP/6-31G) berechnete Barriere wich jedoch um mehr als +200 % vom experimentellen Wert ab, weshalb mit berechneten Barrieren sorgsam umgegangen werden sollte.<sup>[453]</sup> Die Torsionsbarriere von 1-PEN ist jedoch ähnlich zu dem für Tolan experimentell<sup>[452]</sup> und theoretisch<sup>[459]</sup> ermittelten Wert 202 cm<sup>-1</sup>. Barrieren für interne Rotation können signifikant variieren. In Dimethylacetylen beispielsweise ist  $V_0$  kleiner als 6 cm<sup>-1</sup>.<sup>[460]</sup>

Weitere Banden im REMPI-Spektrum von 1-PEN konnten über die Anwesenheit von Kombinationsbanden mit  $T_0^2$  identifiziert werden. Eine Übersicht der Schwingungsbanden gibt Tab. A.1. Eine

**Tabelle A.1:** Experimentelle und berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen des S<sub>1</sub>-Zustands.

Mode	Exp. /cm <sup>-1</sup>	Theo. (S <sub>1</sub> ) /cm <sup>-1</sup>	Beschreibung
27a''	17	43	Torsion T
25a''	89	87	out-of-plane Deformationsschwingung
56a'	120	124	Schwingung des Phenylrings
55a'	227	242	Schwingung von Phenyl gegen Naphthyl
nicht zugeordnet	303	-	-
54a'	313	357	Naphthyl-zentrierte Ringdeformation
53a'	370	478	Ringatmung im Naphthylteil
52a'	467	498	Ringatmung im Phenylteil

graphische Darstellung der Moden zeigt Abb. A.5. Da es sich hauptsächlich um Deformationsschwin-



**Abbildung A.5:** Graphische Darstellung von Moden, welche im REMPI-Spektrum von 1-PEN zugeordnet werden konnten.

gungen der Ring-Systeme handelt, wurden der Übersicht halber die H-Atome weggelassen. Es werden im Folgenden nur totalsymmetrische Moden berücksichtigt, da der  $S_2$ -Zustand auch  $A'$ -Symmetrie besitzt und deshalb keine nicht-totalsymmetrischen  $a''$  Schwingungen durch vibronische Kopplung bedingt.

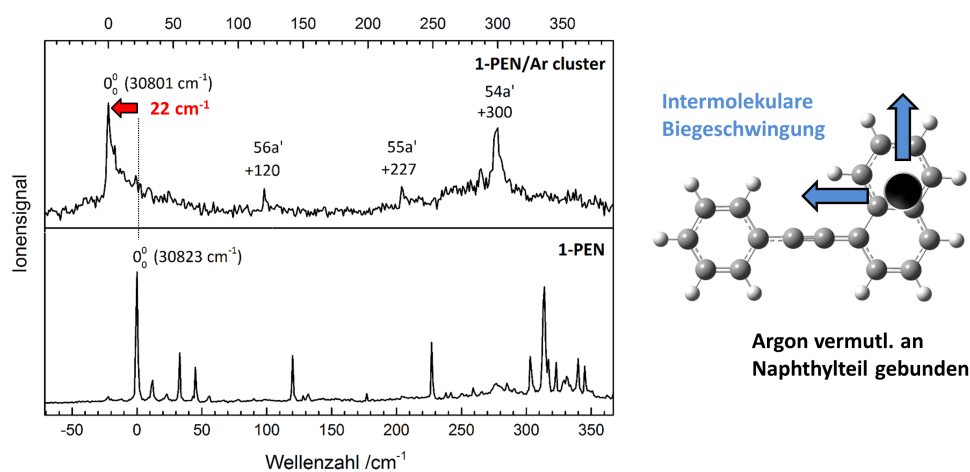
Die intensive Bande bei  $120\text{ cm}^{-1}$  wurde der  $56a'$  Mode zugeordnet, welche als Drehung des Phenylrings relativ zur CC-Dreifachbindung beschrieben werden kann. Die berechneten Frequenzen treten bei  $131\text{ cm}^{-1}$  ( $S_0$ ) und  $124\text{ cm}^{-1}$  ( $S_1$ ) auf. Die Mode tritt in Kombination mit Sequenzbanden der Torsion auf, was insbesondere im Spektrum mit  $N_2$  sichtbar ist. Mehrere andere Banden treten in Kombination mit  $56a'$  auf (Abb. A.3). Die Bande bei  $+227\text{ cm}^{-1}$  wurde der  $55a'$  Mode zugeordnet, deren berechnete Werte bei  $244\text{ cm}^{-1}$  ( $S_0$ ) und  $242\text{ cm}^{-1}$  ( $S_1$ ) liegen. Alternativ könnte es sich um den  $(56a')^2$ -Oberton handeln, jedoch würden aufgrund der hohen Intensität der Bande weitere Banden der Progression erwartet. Deshalb wird die Bande bei  $238\text{ cm}^{-1}$  dem  $(56a')^2$ -Oberton zugeordnet. Die Bande bei  $177\text{ cm}^{-1}$  weist ebenfalls Kombinationsbanden mit der Torsionsmode auf, passt jedoch zu

keiner der berechneten Fundamentalen. Deswegen wird sie  $(25a'')^2$  zugeordnet, dem ersten Oberton einer out-of-plane Deformationsmode mit der Schwingungsfrequenz  $87\text{ cm}^{-1}$ . Da das Spektrum bei höheren Wellenzahlen immer dichter wird, wird eine eindeutige Zuordnung immer schwieriger. Die experimentellen Banden bei  $313$ ,  $370$  und  $467\text{ cm}^{-1}$  konnten durch Vergleich mit den elektronischen Spektren von Naphthalin<sup>[461,462]</sup> und Benzol<sup>[115,116]</sup> berechneten Ringdeformationsmoden im Naphthylteil bei  $357$ ,  $478\text{ cm}^{-1}$  und Benzolteil bei  $498\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

Mit Hilfe von Pikosekunden-zeitaufgelöster Photoionisationsspektroskopie wurden Lebensdauern um  $30\text{ ns}$  für den  $0,0$ -Übergang des  $S_1$ -Zustands sowie weitere Banden bis  $+1600\text{ cm}^{-1}$  über dem Ursprung ermittelt.<sup>[342]</sup> Der angeregte Zustand ist demnach langlebig. In Naphthalin beträgt die Lebensdauer  $299\text{ ns}$  für den Ursprung und fällt erst ab  $3000\text{ cm}^{-1}$  Überschussenergie unter  $100\text{ ns}$ .<sup>[463]</sup> Dies weist auf ein effizienteres Intersystem Crossing (ISC) in 1-PEN hin oder kann alternativ über eine Wechselwirkung mit einem (dunklen)  $\pi\sigma^*$  Zustand erklärt werden.<sup>[458]</sup>

#### A.1.4 1-PEN/Ar-Cluster

Mit Argon als Trägergas konnten aufgrund effizienter Kühlung im Molekularstrahl 1-PEN/Ar-Cluster beobachtet werden. Abbildung A.6 oben zeigt das REMPI-Spektrum des 1-PEN/Ar-Clusters ( $m/z = 268$ ). Der Ursprung des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs tritt bei  $30801\text{ cm}^{-1}$  auf, um  $22\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben



**Abbildung A.6:** Links: [1+1]-REMPI-Spektrum des 1-PEN/Ar-Clusters (oben) und 1-PEN (unten). Rechts: Mögliche intermolekulare Biegeschwingungen des Clusters.

im Vergleich zum freien 1-PEN (Abb. A.6 unten). Die Übergangsenergie fällt mit dem  $T_4^0$ -Übergang von 1-PEN zusammen, sodass die Fragmentierung des Clusters möglicherweise zu dem Signal der heißen Bande im Spektrum des freien Moleküls beiträgt (Abb. A.4). Eine ähnliche Rotverschiebung wurde für die Cluster Benzol/Ar<sup>[464]</sup> ( $21\text{ cm}^{-1}$ ), Naphthalin/Ar<sup>[465]</sup> ( $15\text{ cm}^{-1}$ ) und Naphthol/Ar<sup>[466]</sup> ( $15\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Die intramolekularen Schwingungen  $56a'$ ,  $55a'$  und  $54a'$  sind im Spektrum

des Clusters beobachtbar. Die Wellenzahl der 54a'-Mode ist von  $313\text{ cm}^{-1}$  auf  $300\text{ cm}^{-1}$  verringert. Der Kleine Peak auf der niederfrequenten Seite könnte von einer Bande herrühren, die im freien 1-PEN bei  $303\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Die Verringerung der Wellenzahl in der Naphthyl-zentrierten Mode 54a' sowie die vermutlich größeren Dispersionswechselwirkungen im Naphthalin im Vergleich zu Benzol (vgl. Polarisierbarkeit)<sup>[467]</sup> lassen vermuten, dass das Argon-Atom über die Naphthyleinheit gebunden wird. Die Bandenstruktur in der Nähe des Ursprungs wird im Ar-Cluster nicht aufgelöst, da zwei intermolekulare Biegeschwingungen des Clusters weitere niederfrequente Banden hervorrufen, die zusammen mit den Torsionsmoden eine einzige verbreiterte Bande ergeben. Im Dimethylnaphthalin/Ar-Cluster<sup>[468]</sup> beispielsweise wurden Wellenzahlen von  $8.4$  und  $14.4\text{ cm}^{-1}$  für intermolekulare Biegeschwingungen ermittelt, welche in der Größenordnung der Torsion liegen. Die intermolekulare Streckschwingung weist eine Wellenzahl von  $42.5\text{ cm}^{-1}$  auf.

### A.1.5 Experiment und DFT-Rechnungen

Das experimentelle Setup wird an anderer Stelle im Detail beschrieben.<sup>[130]</sup> 1-PEN wurde im Probenbehälter eines modifizierten Magnetpulsventils (*General Valve*, Fa. *Parker Hannifin*) auf ca.  $120\text{ °C}$  erhitzt und mit 1.4-2.0 bar Argon bzw. Stickstoff verdünnt. Das Gasgemisch wurde über eine Düse mit 0.5 mm Durchmesser ins Vakuum expandiert und in der Ionisationsregion eines Flugzeitmassenspektrometers über einen [1+1]-REMPI-Prozess ionisiert. Die Ionen wurden mit Hilfe eines Dual Stage Micro-channel Plate (MCP) Detektors detektiert. Für das REMPI-Experiment wurde ein 10 Hz Nanosekundenlasersystem eingesetzt, bestehend aus einem Nd:YAG-Pumplaser (*Quanta-Ray*, Fa. *Spectra-Physics*) und einem Farbstofflaser (*Cobra-Stretch*, Fa. *Sirah*). Der Output des mit DCM in DMSO betriebenen Farbstofflasers ( $\lambda_{\text{pump}} = 532\text{ nm}$ ) wurde mit Hilfe eines Kaliumdihydrogenphosphat-Kristalls (KDP) frequenzverdoppelt. Für den [1+1]-REMPI-Prozess wurde eine Laserleistung von 1 mJ/Puls angewandt, die Laserstrahlung dabei nicht fokussiert. Die Wellenlänge wurde mit einer Hohlkathodenlampe (Neon) kalibriert. Die REMPI-Spektren wurden bezüglich der Laserleistung nicht korrigiert.

Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen des Grund- sowie ersten angeregten Singulettzustands wurden auf  $\omega\text{B97xD/6-311g}^{**}$  Niveau berechnet. Alle angegebenen Wellenzahlen wurden nicht skaliert.



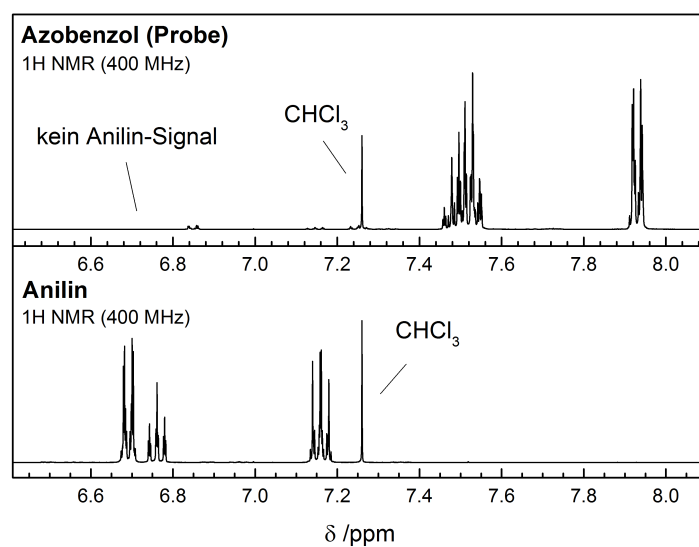
## A.2 Photoionisationsquerschnitte

m/z	Verbindung	IP /eV	Literatur (IP)	$\sigma_{\text{SPI}}(10.5 \text{ eV})$ /Mb	Literatur ( $\sigma_{\text{SPI}}$ )
15	Methylradikal	9.84	NIST <sup>[7]</sup>	5	<i>Taatjes et al.</i> <sup>[469]</sup> / <i>Loison</i> <sup>[470]</sup>
39	Propargylradikal	8.67	NIST <sup>[7]</sup>	6-7	<i>Savee et al.</i> <sup>[471]</sup>
40	Allen	9.692	NIST <sup>[7]</sup>	15	<i>Yang et al.</i> <sup>[472]</sup>
40	Propin	10.36	NIST <sup>[7]</sup>	19	<i>Adam und Zimmermann</i> <sup>[473]</sup>
50	Diacetylen	10.17	<i>Bieri et al.</i> <sup>[114]</sup>	24	<i>Cool et al.</i> <sup>[474]</sup>
52	Vinylacetylen	9.58	NIST <sup>[7]</sup>	32	<i>Cool et al.</i> <sup>[474]</sup>
54	1,3-Butadien	9.072	NIST <sup>[7]</sup>	8	<i>Cool et al.</i> <sup>[474]</sup>
77	Phenyl	8.32	NIST <sup>[7]</sup>	17	<i>Sveum et al.</i> <sup>[475]</sup>
78	Benzol	9.24378	NIST <sup>[7]</sup>	30	<i>Cool et al.</i> <sup>[474]</sup>
92	Toluol	8.828	NIST <sup>[7]</sup>	32	<i>Zhou et al.</i> <sup>[476]</sup>
93	Phenoxyradikal	8.56	<i>Dewar und David</i> <sup>[477]</sup>	30	<i>Xu und Pratt</i> <sup>[478]</sup>
102	Phenylacetylen	8.825	<i>Dyke et al.</i> <sup>[479]</sup>	63	<i>Zhou et al.</i> <sup>[476]</sup>
104	Styrol	8.464	NIST <sup>[7]</sup>	43	<i>Zhou et al.</i> <sup>[476]</sup>
116	Inden	8.14	NIST <sup>[7]</sup>	53	<i>Zhou et al.</i> <sup>[476]</sup>
128	Naphthalin	8.144	NIST <sup>[7]</sup>	21	<i>Adam und Zimmermann</i> <sup>[473]</sup>
142	1-Methylnaphthalin	7.96	NIST <sup>[7]</sup>	55	<i>Zhou et al.</i> <sup>[476]</sup>
228	Anthracen	7.439	NIST <sup>[7]</sup>	105	<i>Mallocci et al.</i> <sup>[480]</sup>
228	Phenanthren	7.891	NIST <sup>[7]</sup>	90 (theo.)	<i>Mallocci et al.</i> <sup>[480]</sup>

**Tabelle A.2:** Ionisierungsenergien und Photoionisationsquerschnitte  $\sigma_{\text{SPI}}(10.5 \text{ eV})$  einiger für die vorliegende Arbeit relevanter Kohlenwasserstoffspezies. Die Ionisationsquerschnitte der meisten Spezies bewegen sich innerhalb einer Größenordnung ( $\sigma_{\text{SPI}} \approx 7\text{-}70 \text{ Mb}$ ).

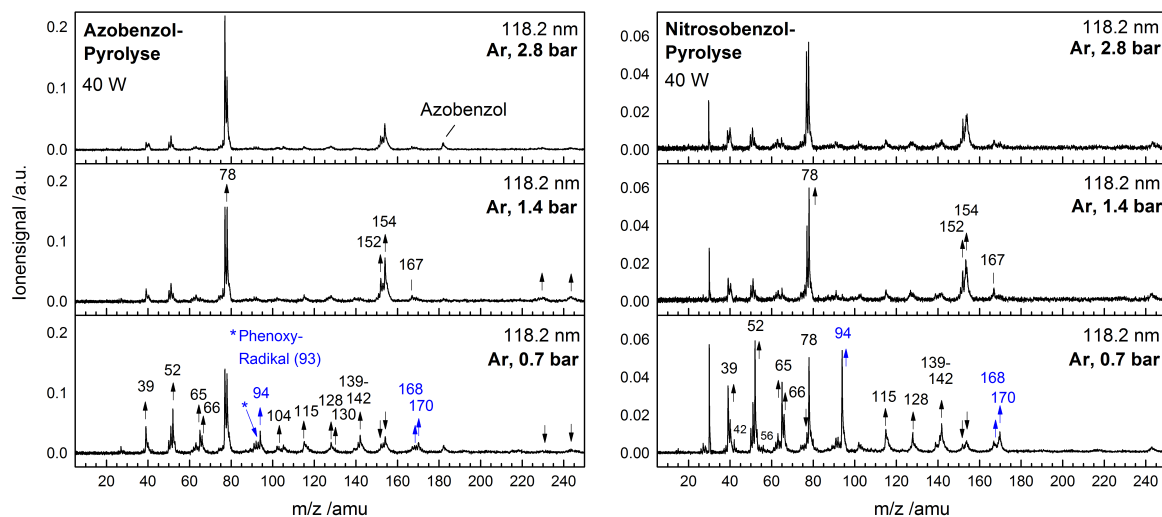
## A.3 Anhang für Phenyl-Selbstreaktion

### A.3.1 Analytik des Vorläufers

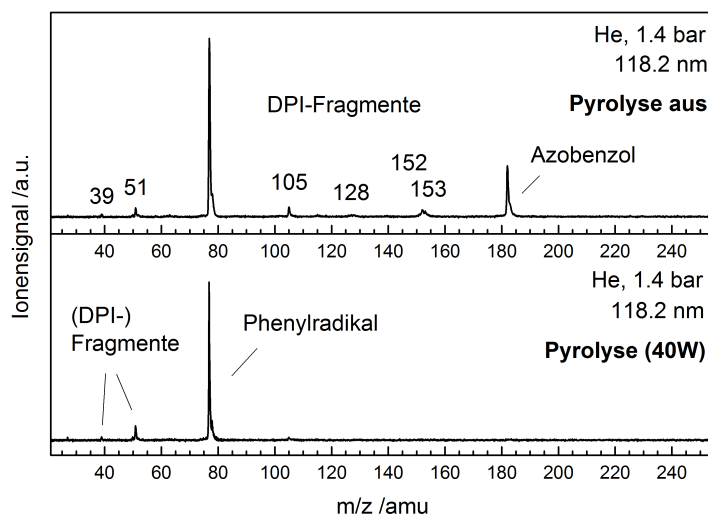


**Abbildung A.7:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Azobenzol-Probe. Sie weist keine Anilin-Verunreinigung auf.

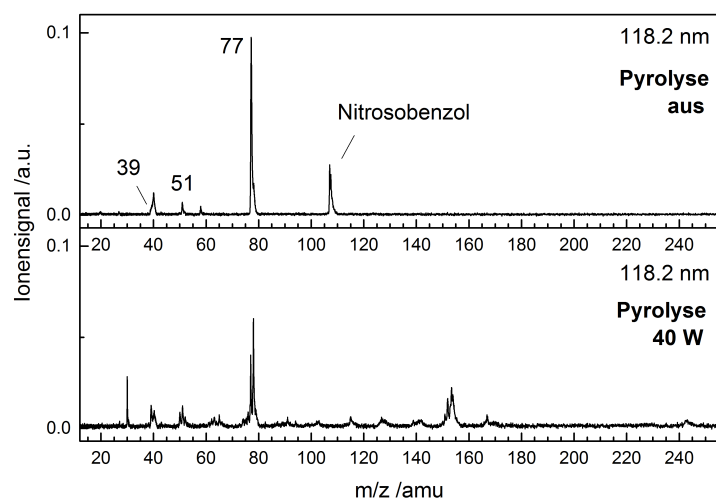
## A.3.2 Massenspektren



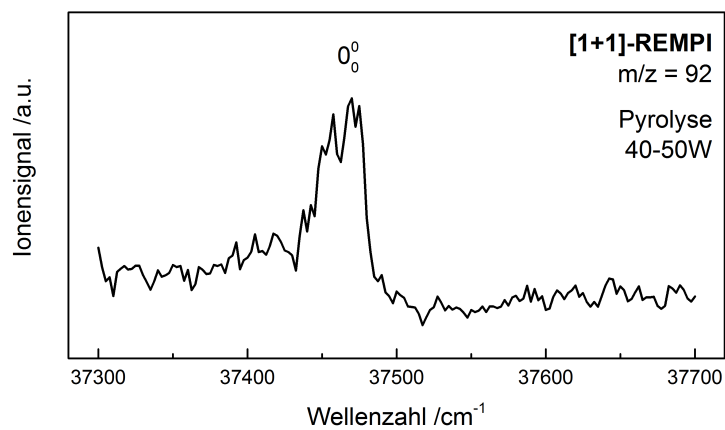
**Abbildung A.8:** Abhängigkeit der Pyrolyseexperimente vom Staudruck. Beim Übergang von 2.8 bar zu 1.4 bar nimmt der Stoffmengenanteil des Vorläufers zu, wodurch bimolekulare Reaktionen begünstigt werden. Bei 0.7 bar (Unterdruck) weist das System Spuren von Sauerstoff auf, die zur Entstehung von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten (blau) sowie weiteren Kohlenwasserstoffspezies führen (Pfeil nach oben).



**Abbildung A.9:** Pyrolyseexperimente in Helium: Photoionisation des Azobenzols (oben) und seiner Pyrolyseprodukte (unten).



**Abbildung A.10:** Photoionisation des Nitrosobenzols (oben) und seiner Pyrolyseprodukte (unten).

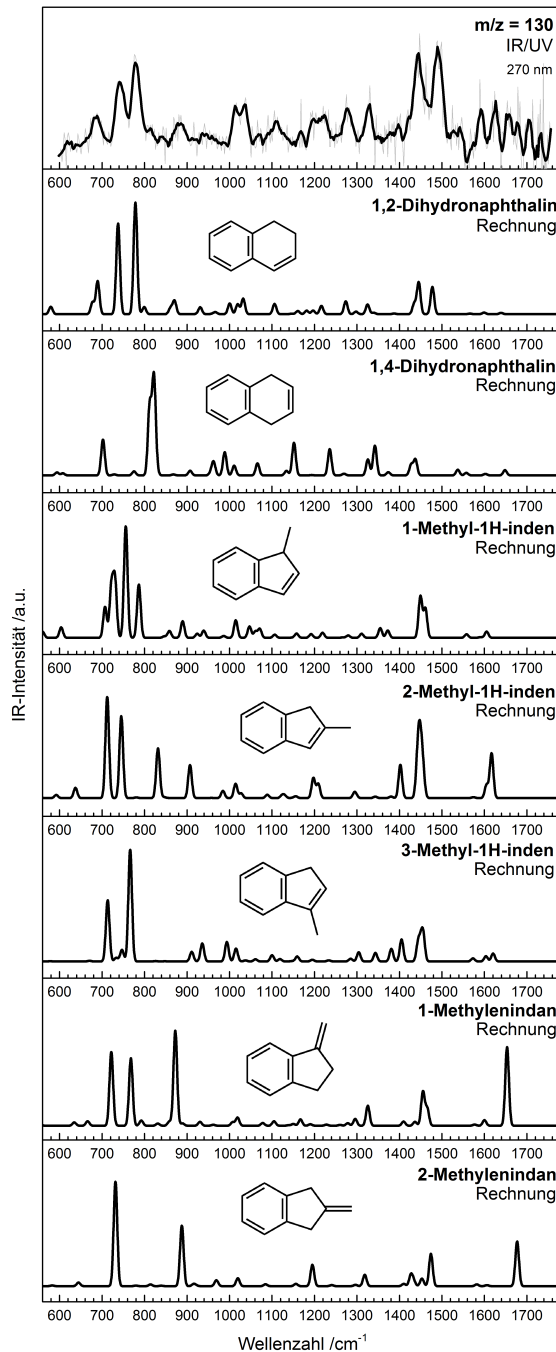
A.3.3 REMPI-Spektrum der Masse  $m/z = 92$ 

**Abbildung A.11:** [1+1]-REMPI-Spektrum der Masse  $m/z = 92$ . Das Spektrum zeigt den Ursprung des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs von Toluol, welcher bei  $37477.5 \text{ cm}^{-1}$  liegt.<sup>[481]</sup>

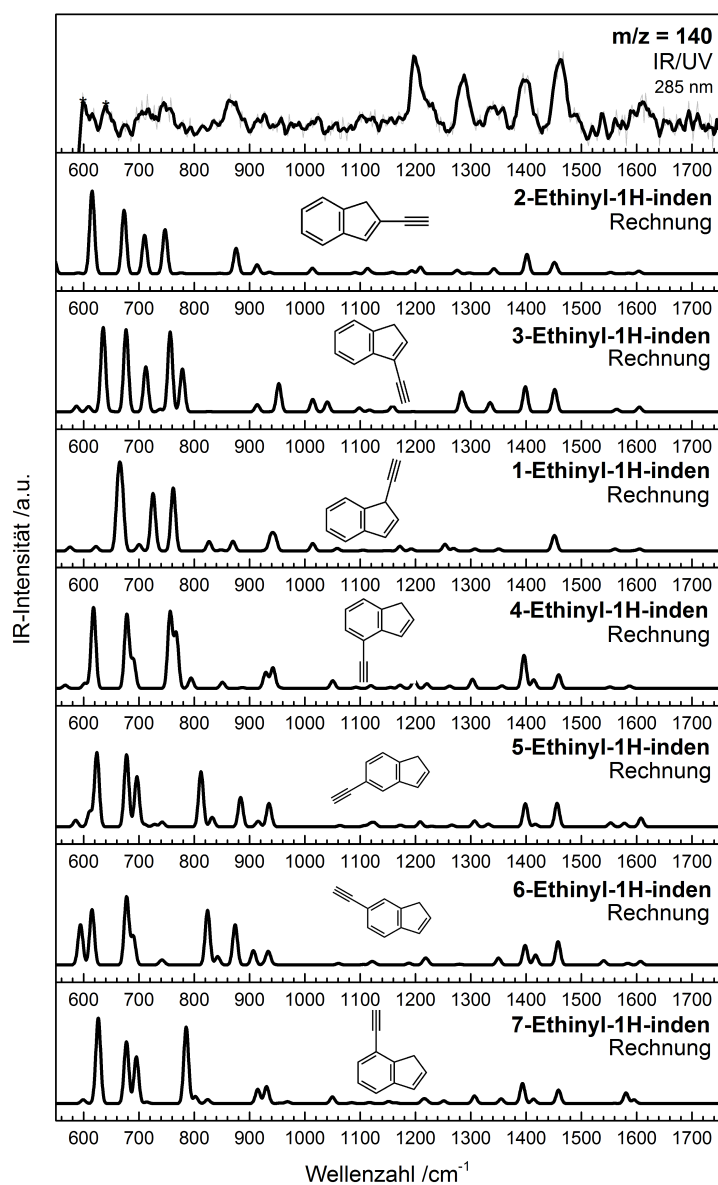


## A.3.4 IR/UV-Spektren

## A.3.4.1 Vergleich mit IR-Spektren wichtiger Kandidaten

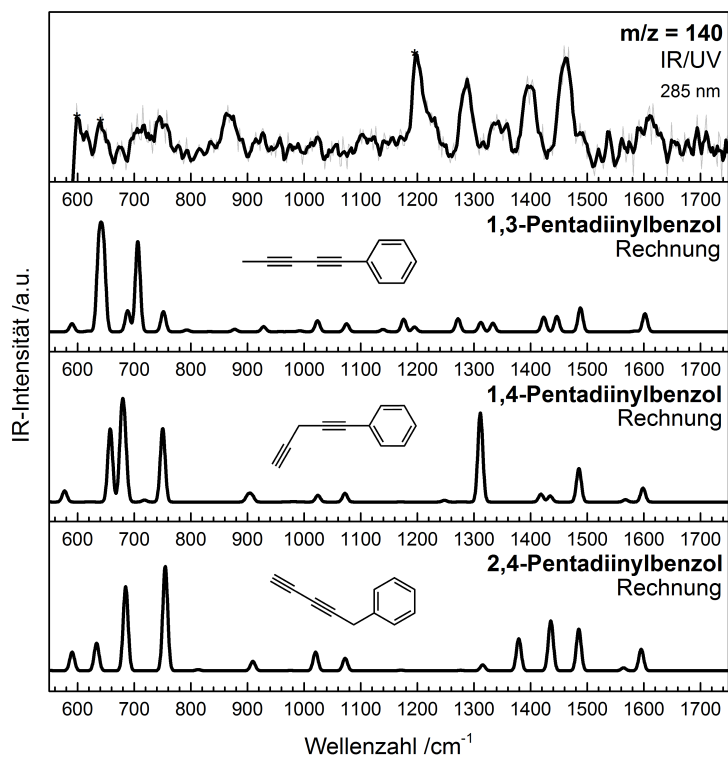


**Abbildung A.12:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 130$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum kann eindeutig 1,2-Dihydronaphthalin zugeordnet werden.

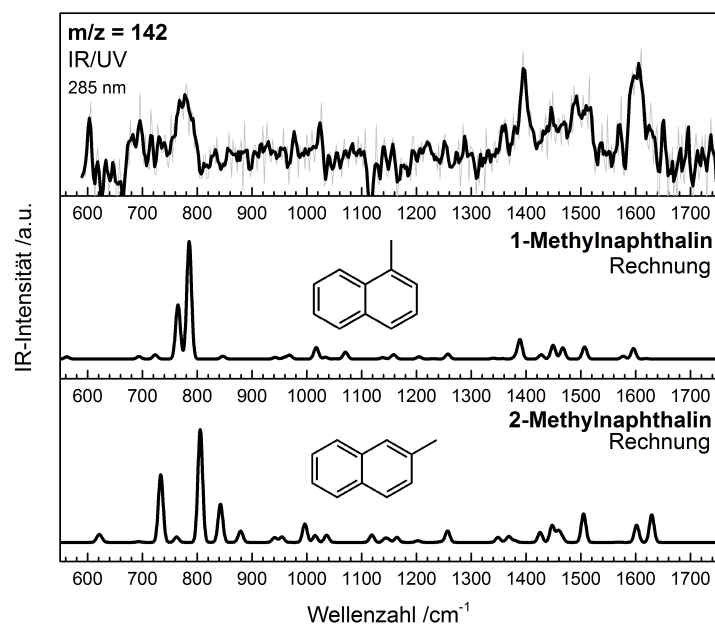


**Abbildung A.13:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 140$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil I/II). Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Das berechnete IR-Spektrum von 2-Ethynyl-1H-inden weist bezüglich der Bandenpositionen die beste Übereinstimmung mit dem IR/UV-Spektrum von  $m/z = 140$  auf.

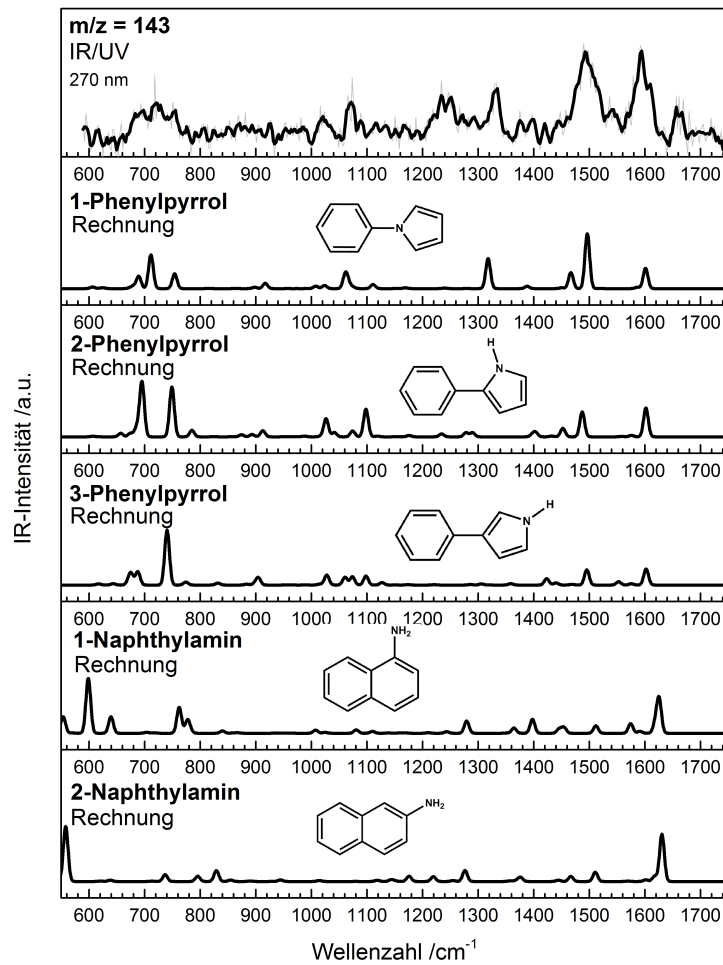




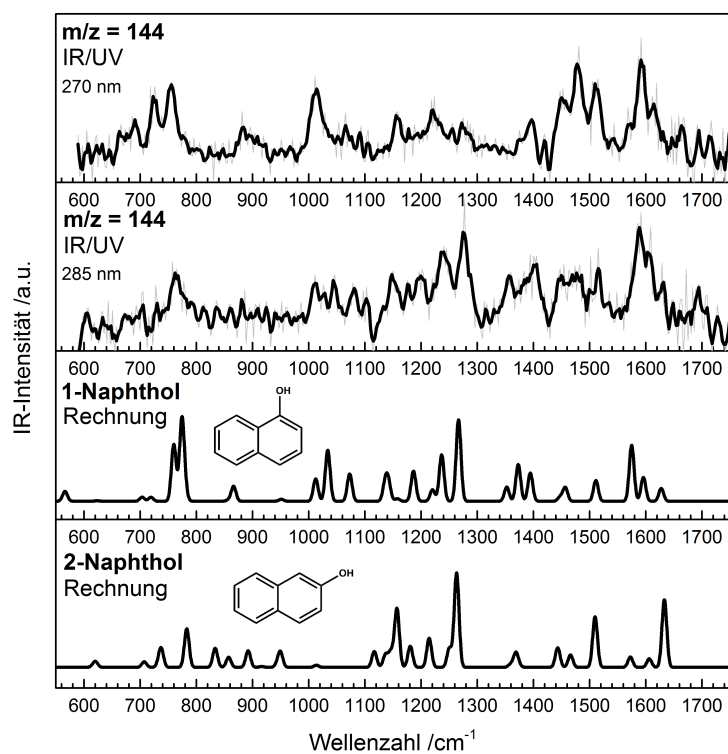
**Abbildung A.14:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 140$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil II/II). Keines der berechneten IR-Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem IR/UV-Spektrum.



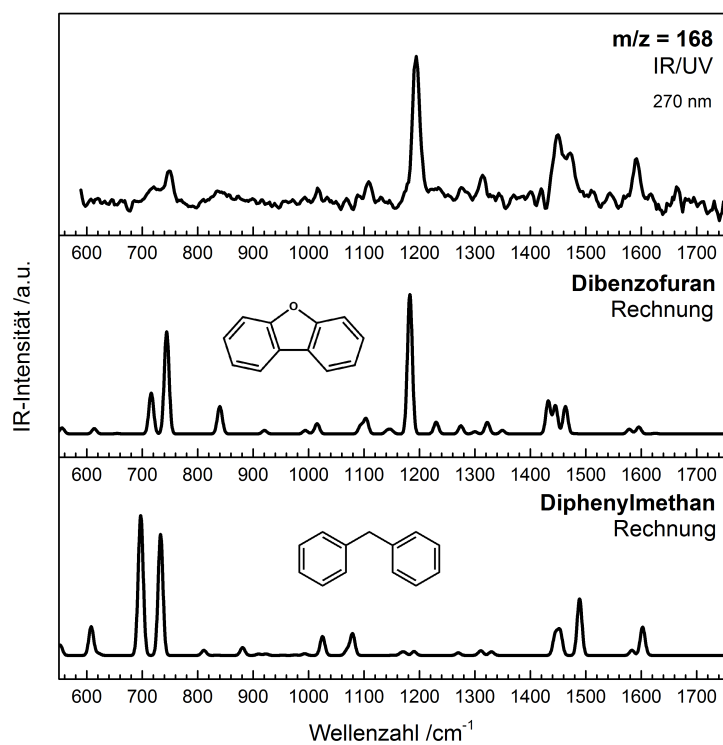
**Abbildung A.15:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 142$  mit berechneten IR-Spektren von 1- und 2-Methylnaphthalin. Das IR/UV-Spektrum weist eine gute Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von 1-Methylnaphthalin auf. Banden im IR/UV-Spektrum bei Wellenzahlen kleiner  $750 \text{ cm}^{-1}$  deuten auf den Beitrag eines weiteren Isomers hin. 2-Methylnaphthalin ist kein passender Kandidat, da IR-Banden bei  $800$ ,  $840$  und  $880 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen) im IR/UV-Spektrum nicht auftreten.



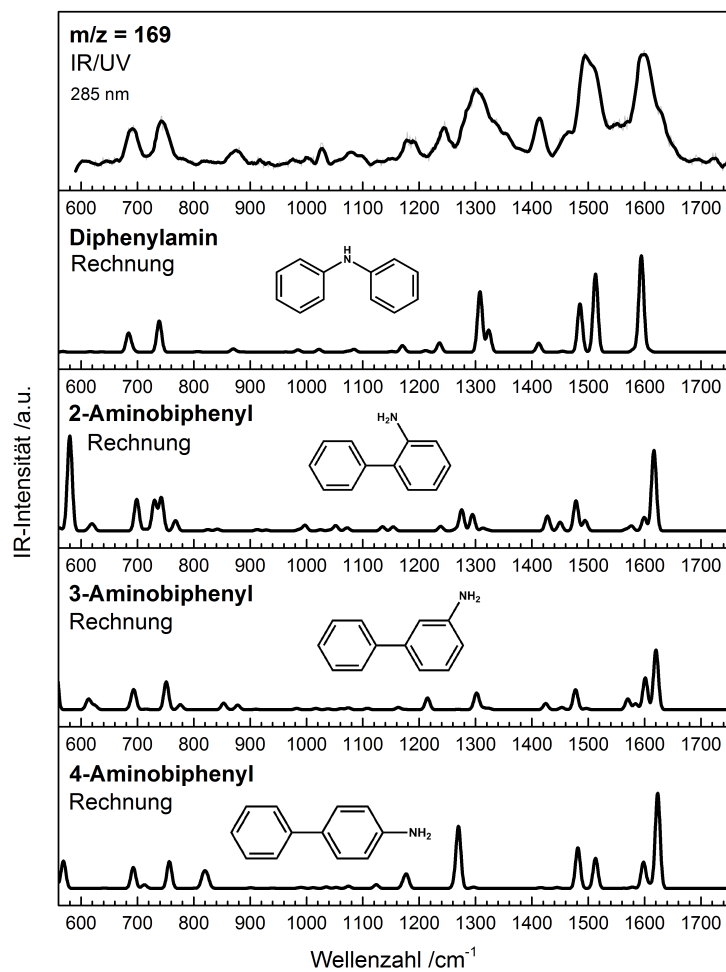
**Abbildung A.16:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 143$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Die besten Übereinstimmung tritt für das IR-Spektrum von 1-Phenylpyrrol auf.



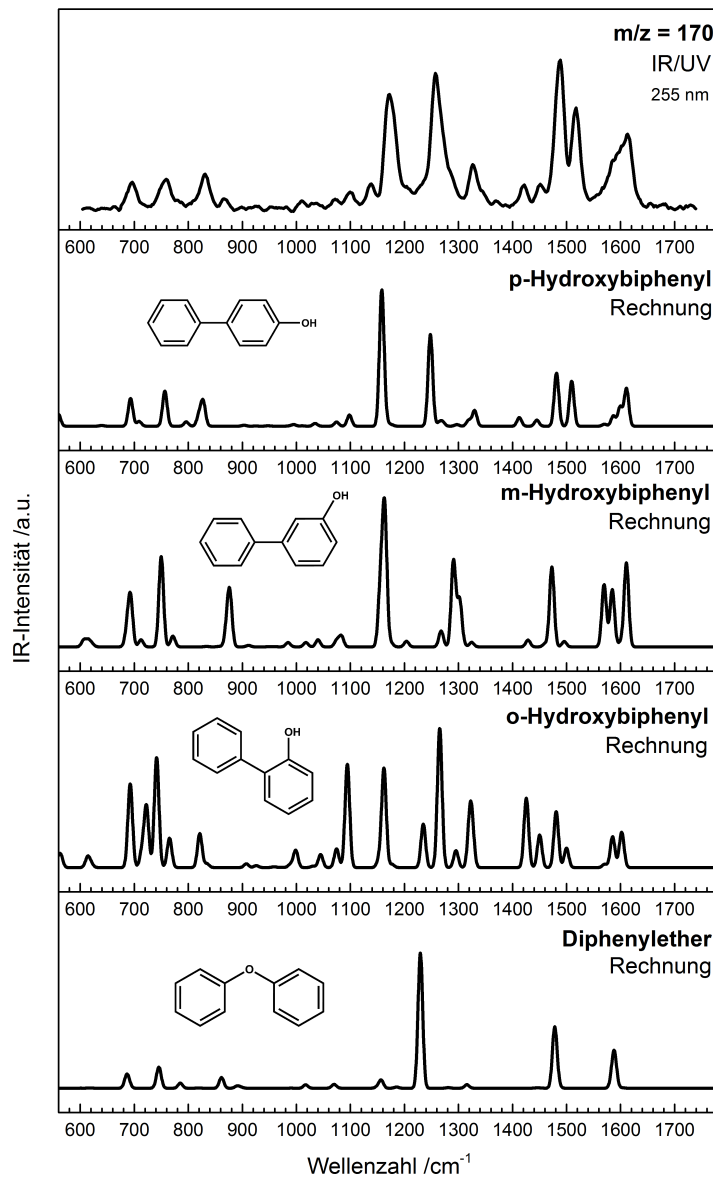
**Abbildung A.17:** Vergleich der IR/UV-Spektren von  $m/z = 144$ , welche bei UV-Anregungswellenlängen von 270 bzw. 285 nm aufgenommen wurden, mit berechneten IR-Spektren von 1- und 2-Naphthol. Die beiden IR/UV-Spektren unterscheiden sich untereinander geringfügig. Das IR/UV-Spektrum, welches bei 285 nm aufgenommen wurde, stimmt gut mit dem IR/UV-Spektrum von 1-Naphthol überein.



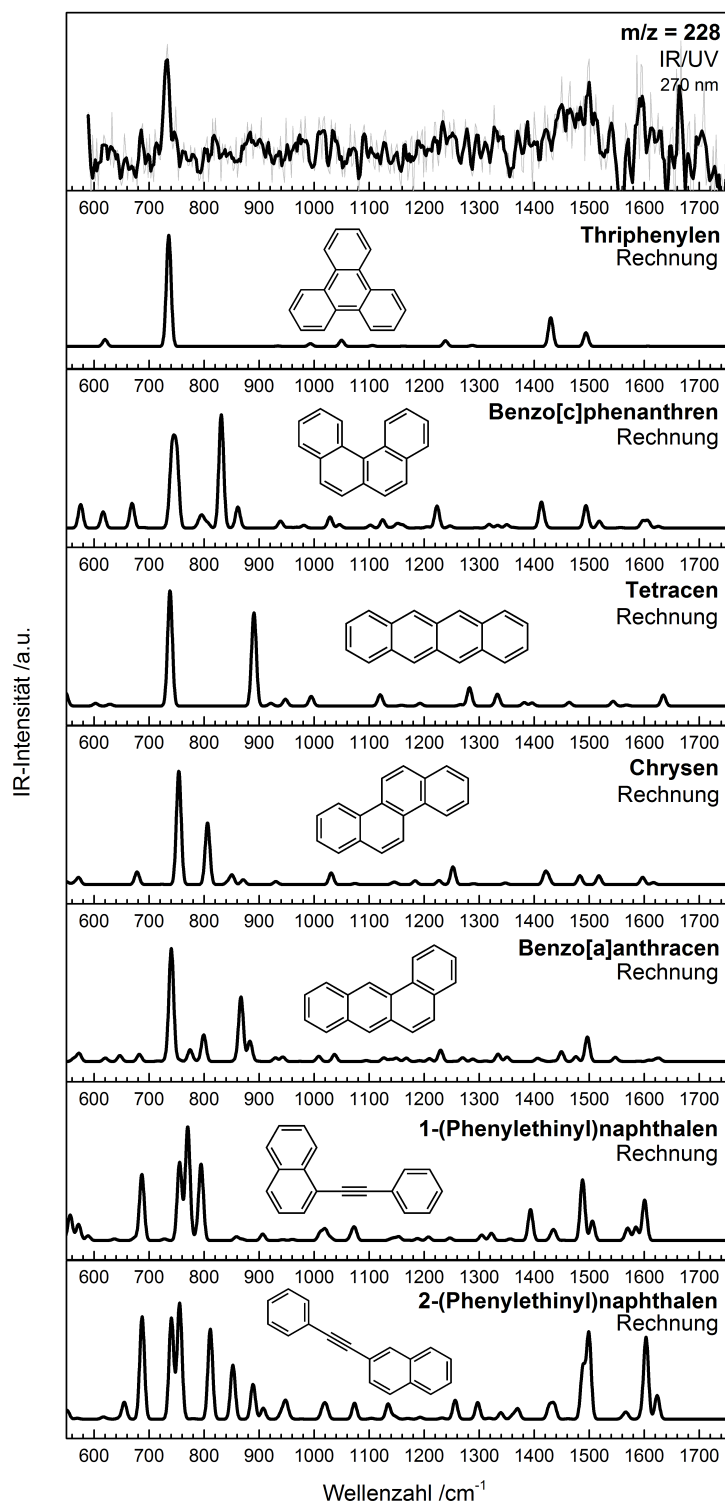
**Abbildung A.18:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 168$  mit berechneten IR-Spektren von Dibenzofuran und Diphenylmethan. Das IR/UV-Spektrum kann über die charakteristische  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ -Schwingung bei  $\approx 1290 \text{ cm}^{-1}$  Dibenzofuran zugeordnet werden.



**Abbildung A.19:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 169$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Träger des IR/UV-Spektrums ist Diphenylamin.



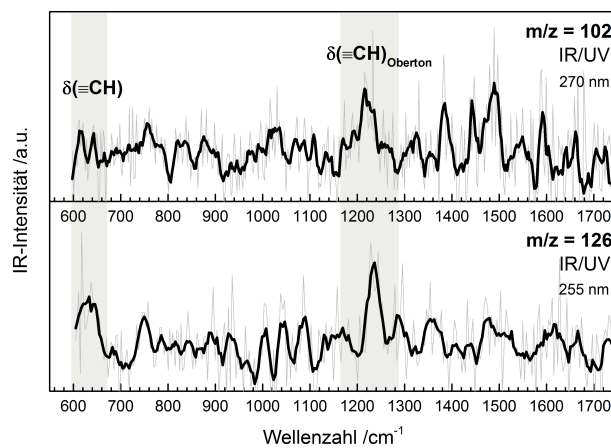
**Abbildung A.20:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 170$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum kann p-Hydroxybiphenyl zugeordnet werden.



**Abbildung A.21:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 228$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum weist im Fingerprintbereich eine einzige intensive Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie kann der  $\gamma(\text{CCH})$ -Schwingung des Triphenylens zugeordnet werden, welches aufgrund seiner hohen Symmetrie in dem Wellenzahlenbereich nur eine intensive IR-Bande aufweist.



## A.3.4.2 Verbindungen mit Ethinylgruppen



**Abbildung A.22:** IR/UV-Spektrum der Massen  $m/z = 102$  und  $m/z = 126$ . Die sehr verrauschten Spektren zeigen typische Banden der  $\delta(\text{CH})$ -Grund- und Oberton-/Kombinationsschwingungen.

### A.3.4.3 UV-Wellenlängenabhängigkeit

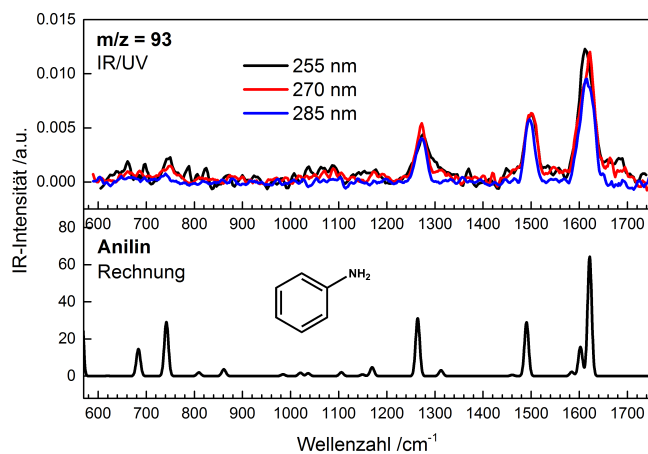


Abbildung A.23: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von m/z = 93.

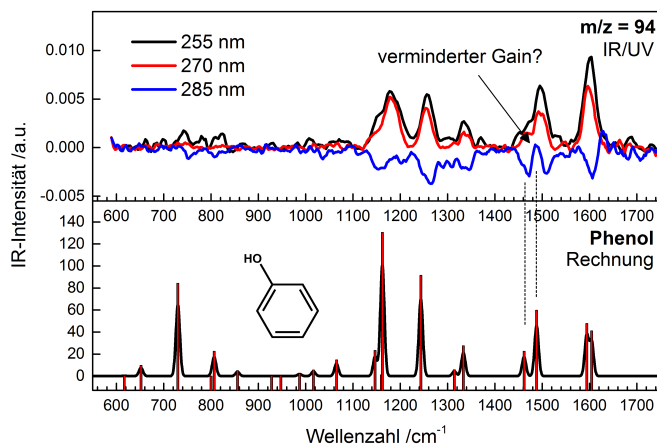


Abbildung A.24: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von m/z = 94. Bei der UV-Anregungswellenlänge 285 nm tritt bei IR-Anregung ein Gain des Ionensignals auf, d.h.  $\log(I_0/I) < 0$ .

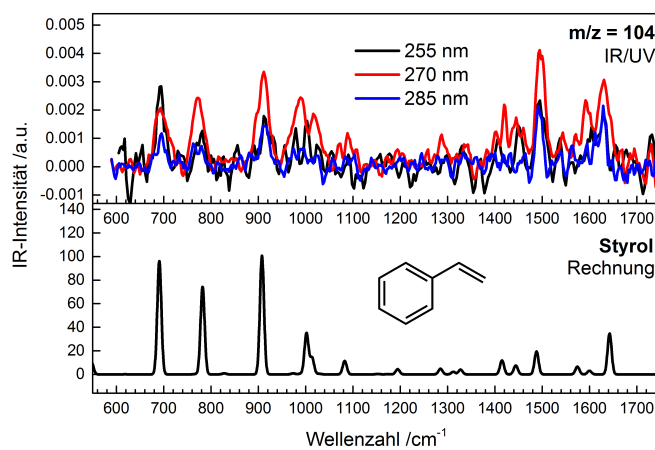


Abbildung A.25: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 104$ .

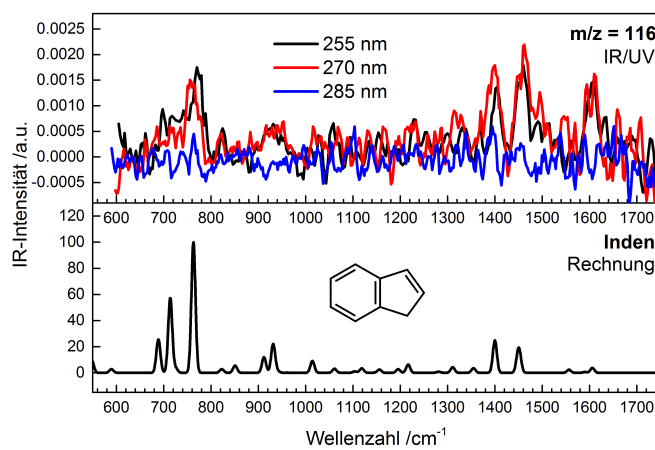
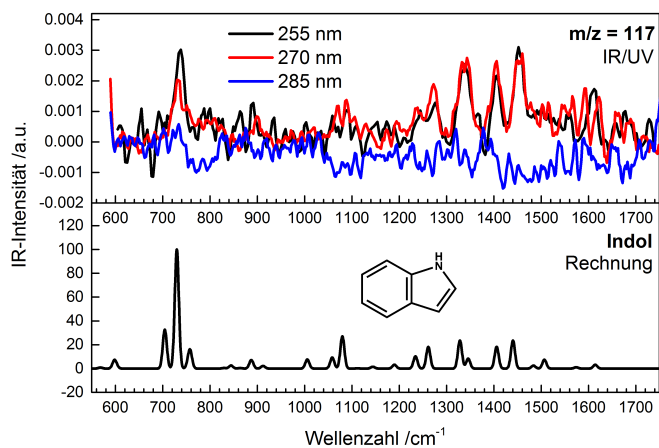
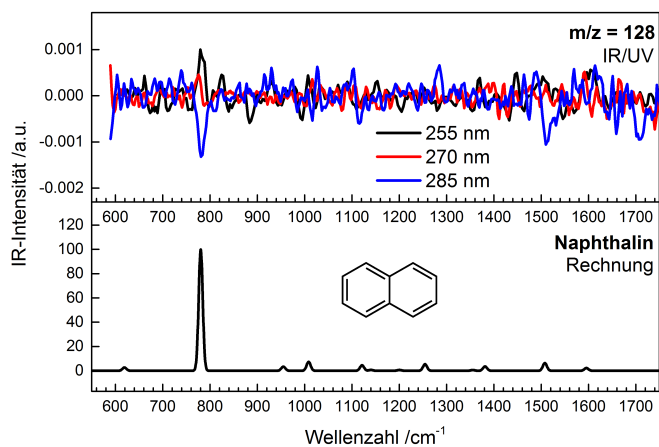


Abbildung A.26: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 116$ .



**Abbildung A.27:** UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 117$ . Bei der UV-Anregungswellenlänge 285 nm tritt bei IR-Anregung ein Gain des Ionensignals auf, d.h.  $\log(I_0/I) < 0$ .



**Abbildung A.28:** UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 128$ . Bei der UV-Anregungswellenlänge 285 nm tritt bei IR-Anregung ein Gain des Ionensignals auf, d.h.  $\log(I_0/I) < 0$ .

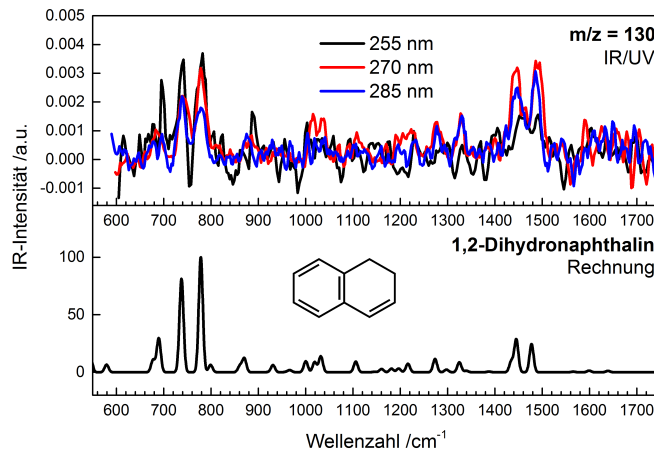


Abbildung A.29: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 130$ .

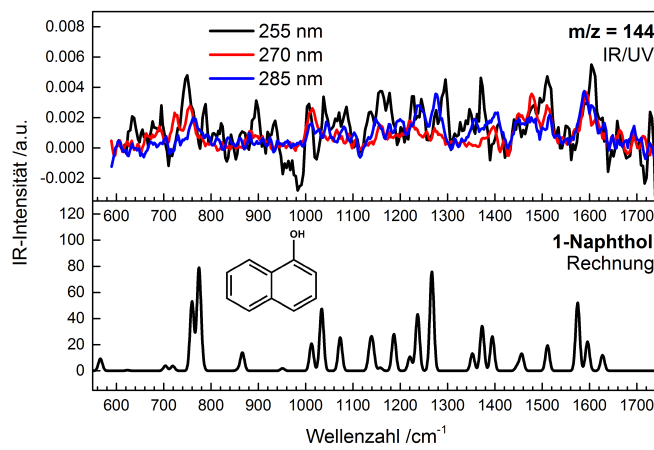
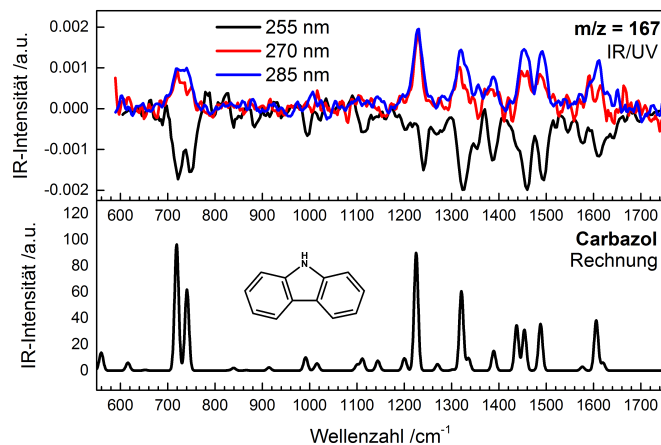
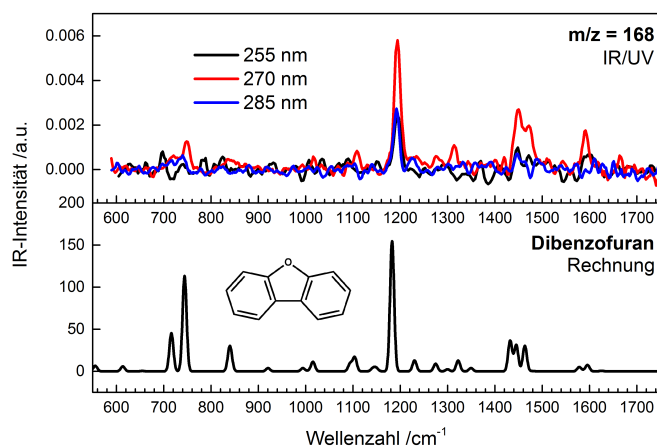


Abbildung A.30: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 144$ .



**Abbildung A.31:** UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 167$ . Bei der UV-Anregungswellenlänge 255 nm tritt bei IR-Anregung ein Gain des Ionensignals auf, d.h.  $\log(I_0/I) < 0$ .



**Abbildung A.32:** UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 168$ .

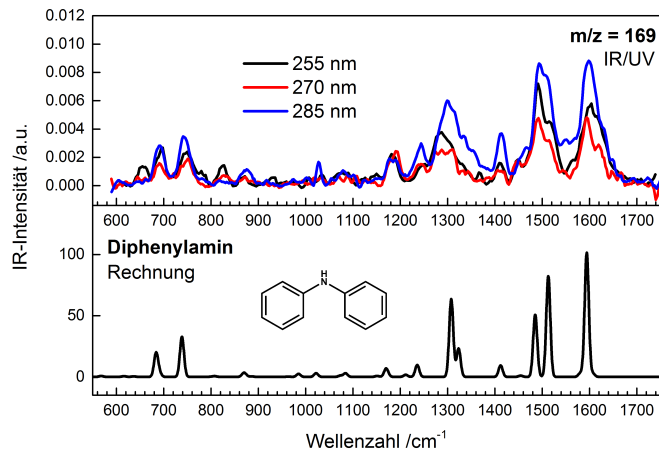


Abbildung A.33: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 169$ .

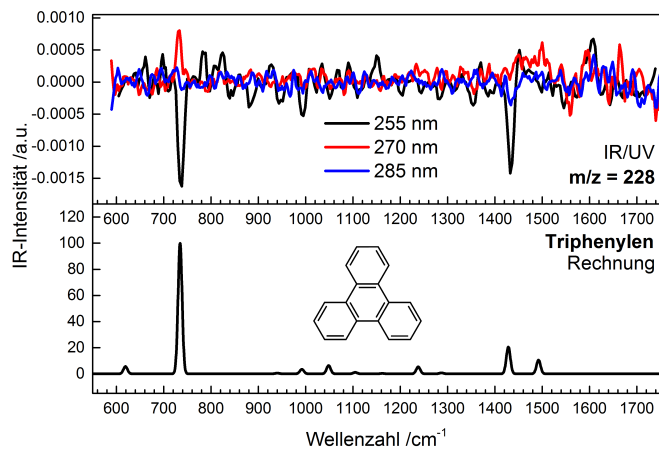


Abbildung A.34: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 228$ . Bei der UV-Anregungswellenlänge 285 nm tritt bei IR-Anregung ein Gain des Ionensignals auf, d.h.  $\log(I_0/I) < 0$ .

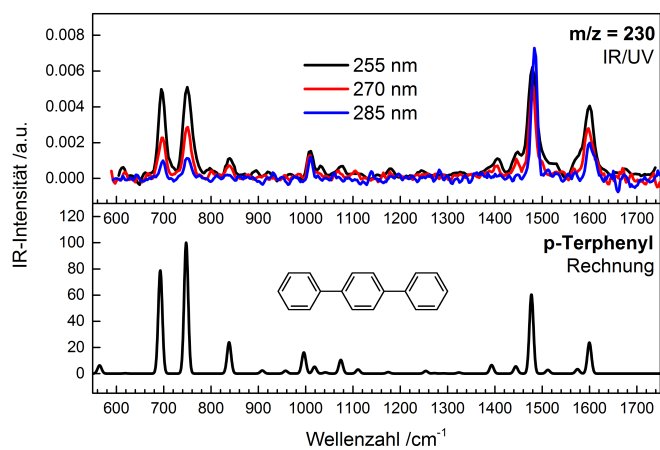


Abbildung A.35: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 230$ .

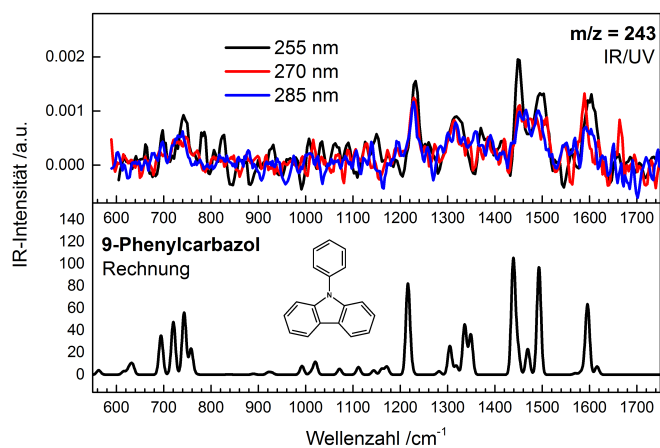


Abbildung A.36: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 243$ .



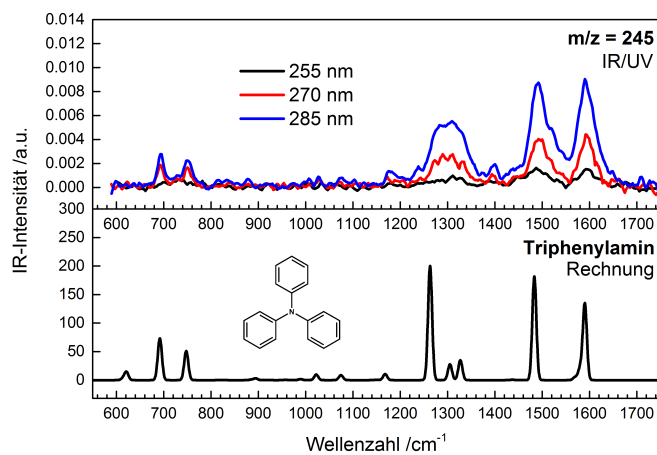
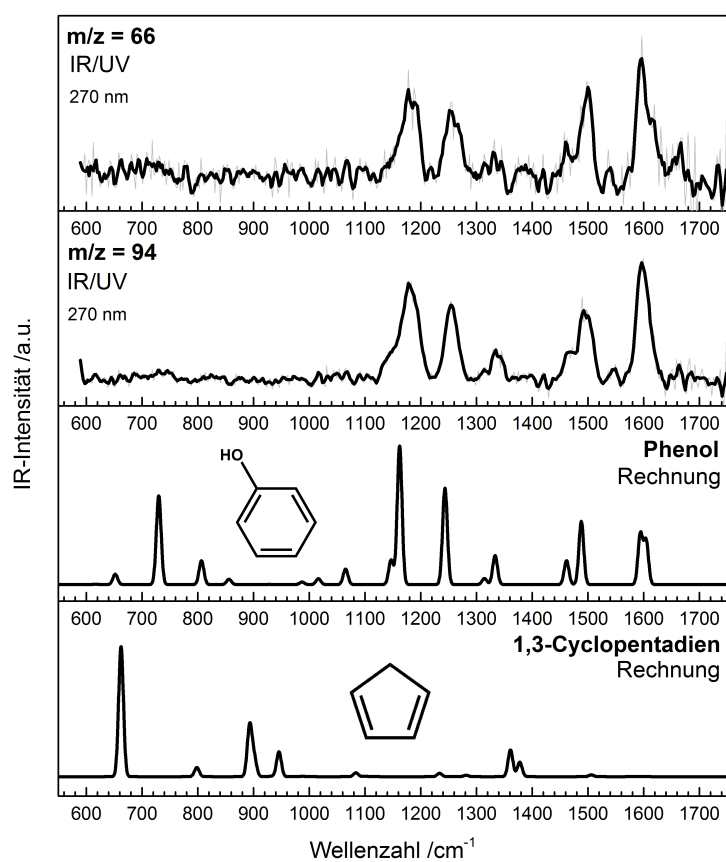
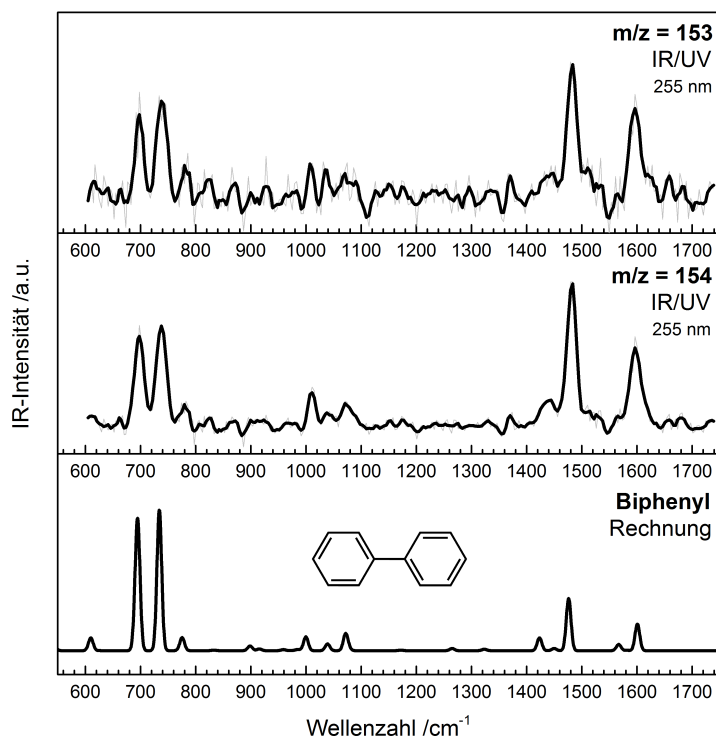


Abbildung A.37: UV-Wellenlängenabhängigkeit des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 245$ .

### A.3.4.4 Dissoziative Photoionisation



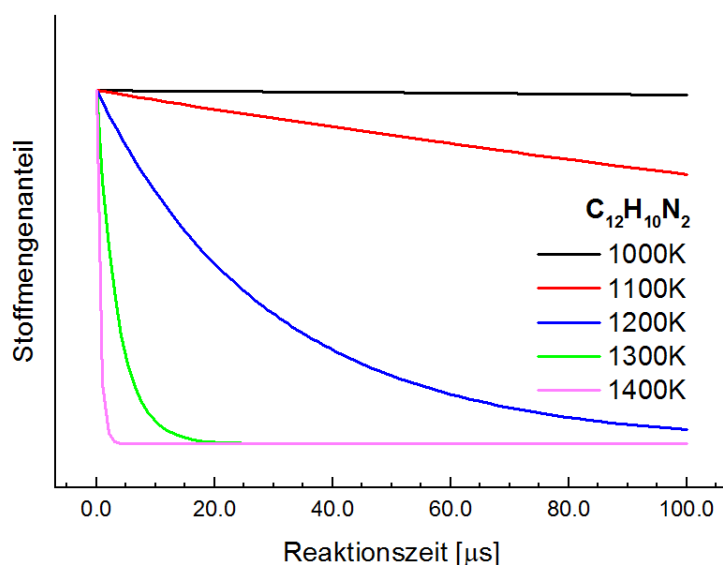
**Abbildung A.38:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 66$  stimmt bei der UV-Anregungswellenlänge 270 nm mit dem IR/UV-Spektrum von Phenol ( $m/z = 94$ ) überein. Es wird demnach von einem DPI-Produkt des Phenols hervorgerufen.



**Abbildung A.39:** IR/UV-Spekten von  $m/z = 154$  (Biphényl) und seines DPI-Produkts mit der Masse  $m/z = 153$  (Biphényl-H) bei der UV-Anregungswellenlänge 255 nm.

### A.3.5 Abschätzung der Pyrolysetemperatur

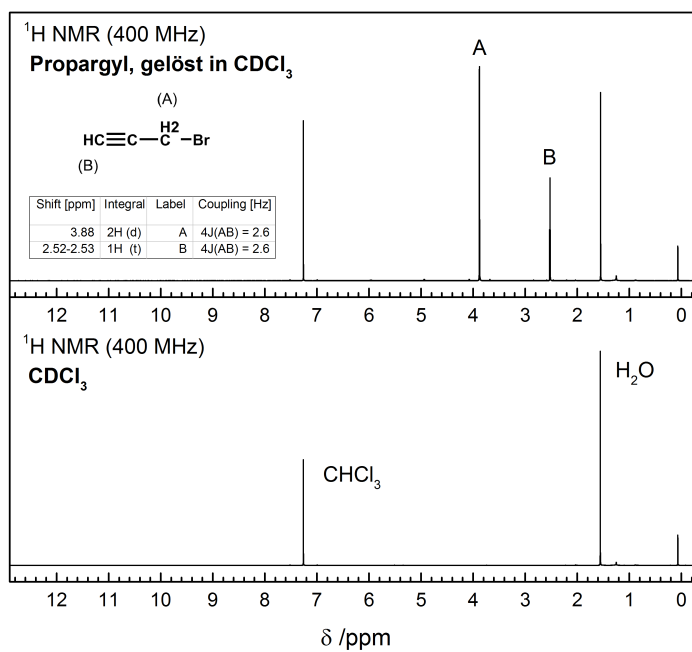
Bei der Untersuchung der Phenyl-Selbstreaktion war die Temperaturmessung mit einem Messfühler an der Außenwand des SiC-Reaktors nicht implementiert. Die Temperatur im Reaktor ließ sich über ein chemisches Thermometer abschätzen. Für die bekannte Zersetzungsreaktion von Azobenzol (Vorläufer) wurden temperaturabhängige Konzentrations-/Zeitprofile mit dem Programmpaket *CHEMKIN-II*<sup>[482]</sup> und der *SENKIN*-Routine<sup>[483]</sup> simuliert (Abb. A.40). Es wurde die für die Reaktion  $N_2Ph_2 \rightarrow 2 Ph + N_2$  von *Barton et al.* ermittelte Ratenkonstante 1. Ordnung  $k = 10^{16,6 \pm 0,5} \exp(-278.000 \pm 7000 / (8.314 T)) s^{-1}$  verwendet.<sup>[129]</sup> Eine vollständige Umsetzung des Vorläufers während seiner kurzen Kontaktzeit mit der beheizten Zone im Reaktor (typischerweise 10 - 60  $\mu s$ ) tritt erst bei Temperaturen von über 1200 K ein. Da die experimentellen Bedingungen so gewählt wurden, dass sich Azobenzol in der Pyrolyse gerade vollständig zersetzt, sind nach dieser sehr groben Abschätzung Temperaturen um 1300 K wahrscheinlich.



**Abbildung A.40:** Simulation der Kinetik der thermischen Zersetzung von Azobenzol bei unterschiedlichen Temperaturen.

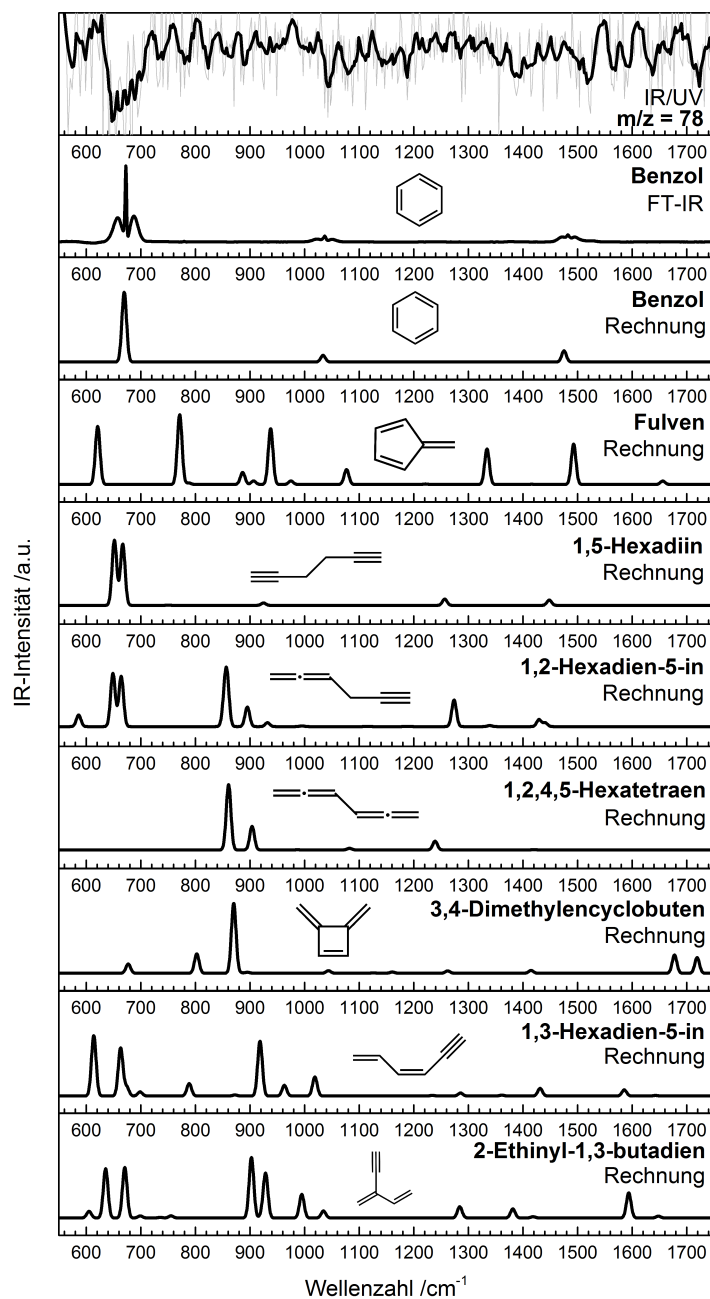
## A.4 Anhang für Propargyl-Selbstreaktion

### A.4.1 Analytik des Vorläufers

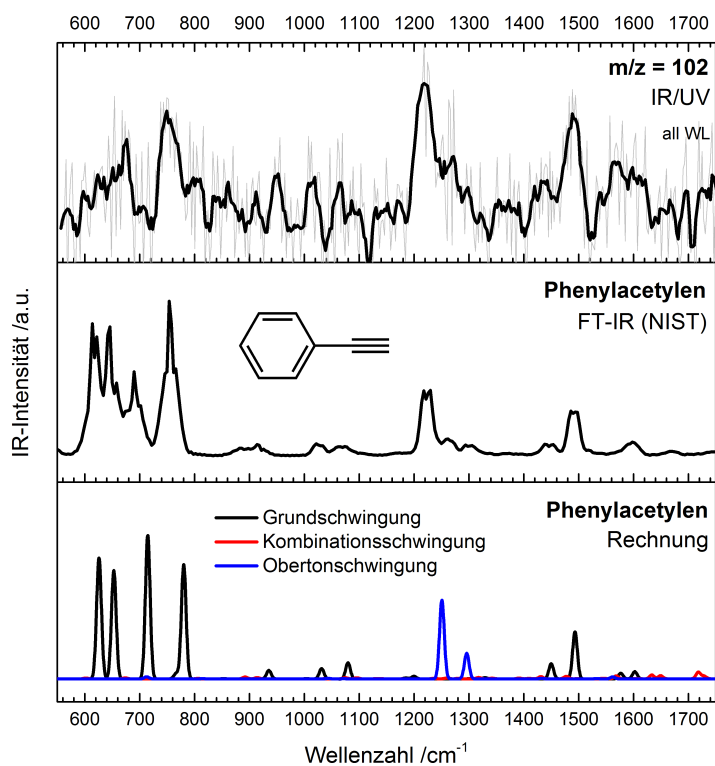


**Abbildung A.41:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Propargylbromid-Probe (> 97%, stabilisiert mit MgO). Die Probe weist keine Verunreinigung durch Toluol auf, welches Propargylbromid oft als Stabilisator beigemischt wird. Auch sind keine Signale durch mögliche Reaktionsprodukte des Propargylradikals detektierbar.

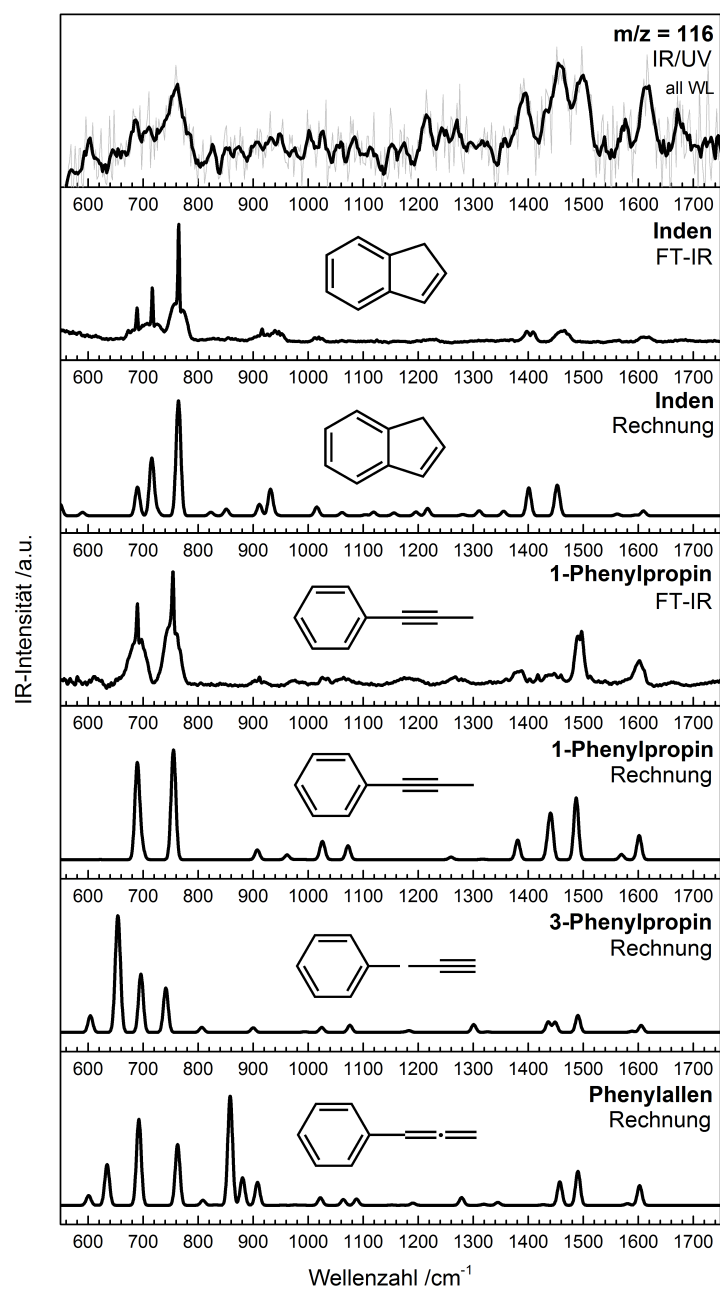
### A.4.2 IR/UV-Spektren



**Abbildung A.42:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 78$  mit IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das Gain-Spektrum (Banden zeigen nach unten) weist nur eine nennenswerte Bande bei  $670\text{ cm}^{-1}$  auf und kann daher Benzol zugeordnet werden. Nicht alle Isomere sind unter den angewandten experimentellen Bedingungen ionisierbar.

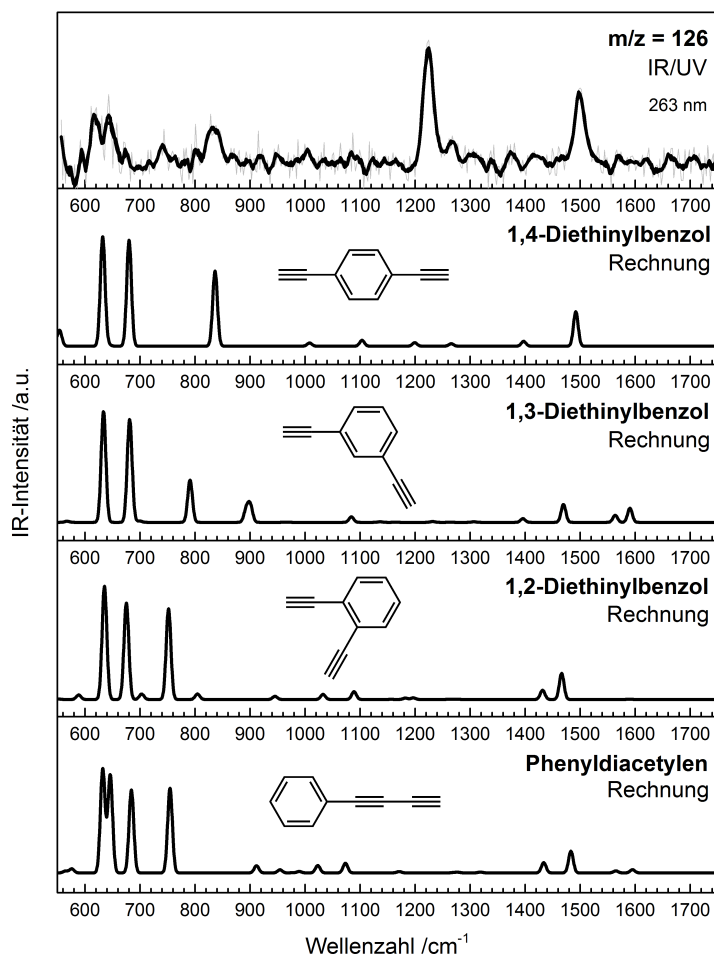


**Abbildung A.43:** IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 102$ . Es wird von Phenylacetylen hervorgerufen.

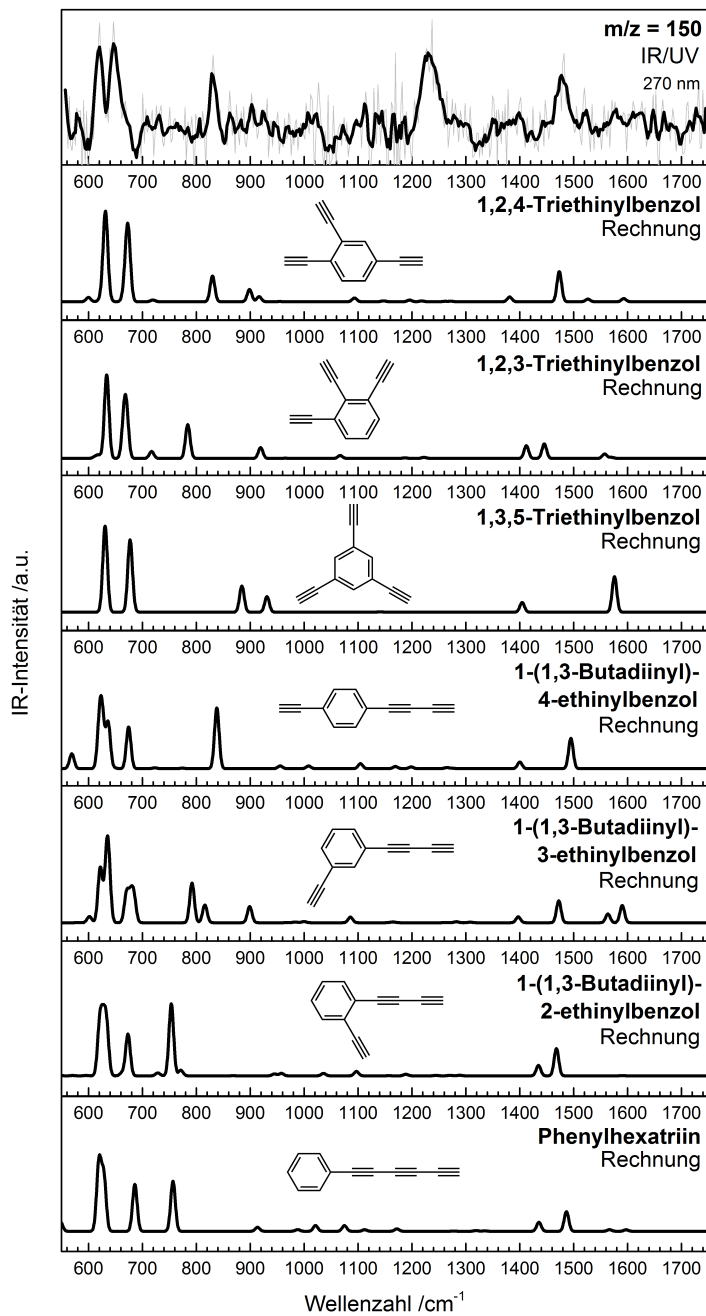


**Abbildung A.44:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 116$  mit IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum zeigt Beiträge von Inden und 1-Phenylpropin.

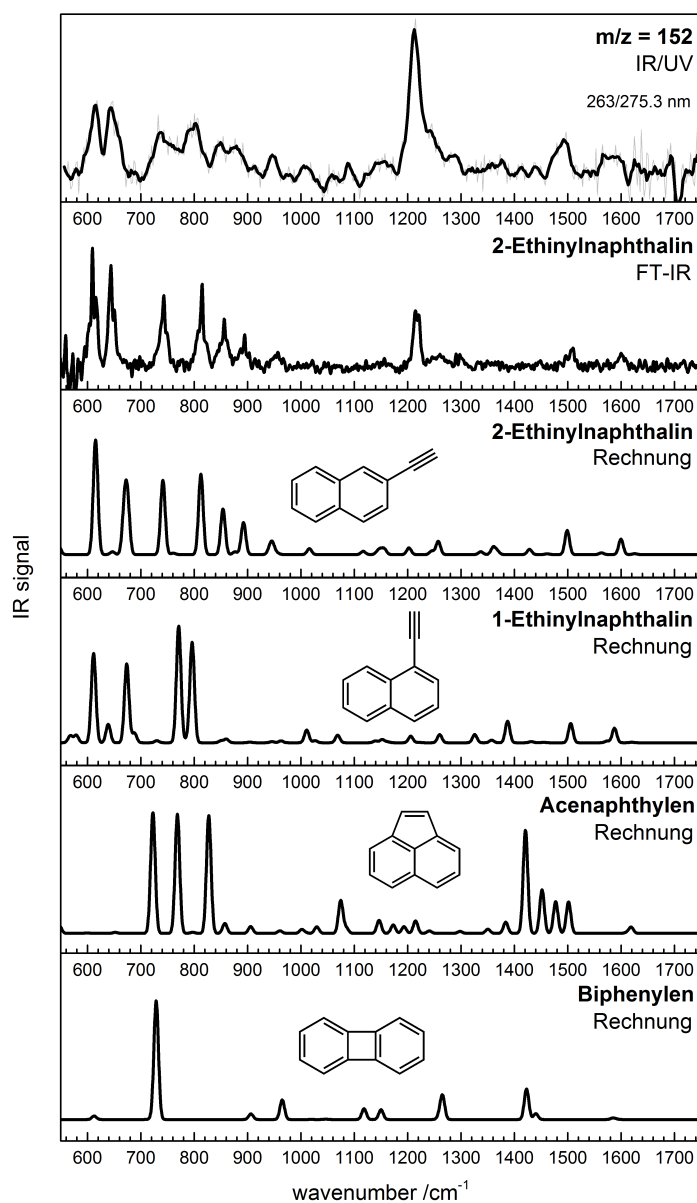




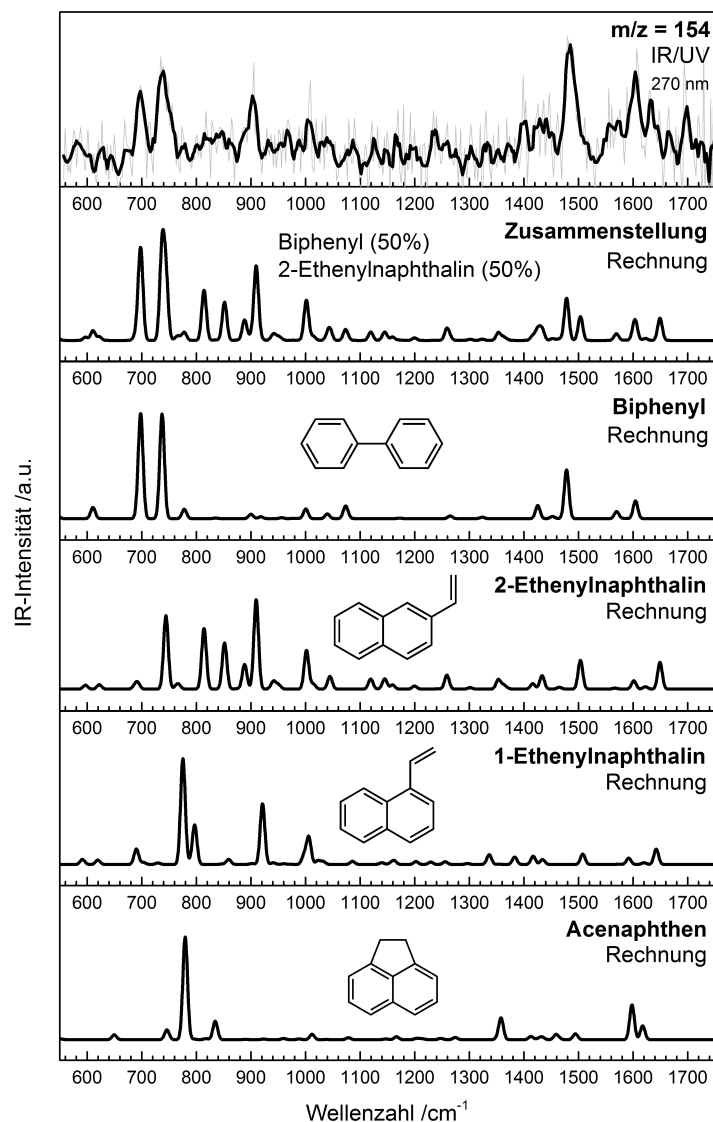
**Abbildung A.45:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 126$  mit IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Der Träger des IR/UV-Spektrums kann eindeutig als 1,4-Diethynylbenzol identifiziert werden. Die kleine Bande bei  $750 \text{ cm}^{-1}$  im IR/UV-Spektrum weist auf einen geringen Beitrag einer weiteren Verbindung hin, möglicherweise 1,2-Diethynylbenzol oder Phenyl-diacetylen.



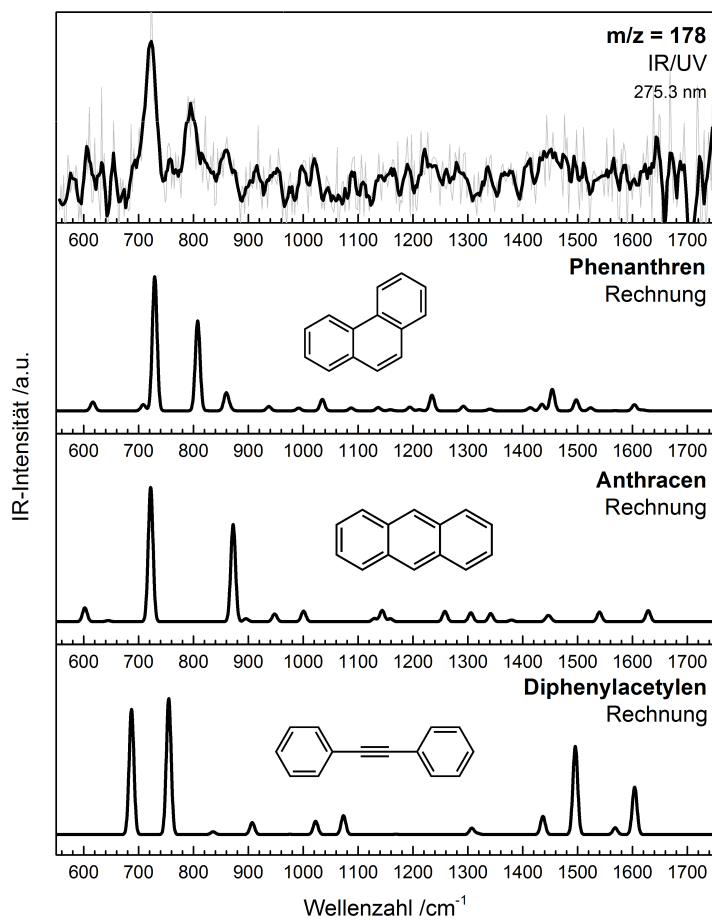
**Abbildung A.46:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 150$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum wird durch 1,2,4-Triethynylbenzol oder 1-(1,3-Butadiinyl)-4-ethynylbenzol hervorgerufen.



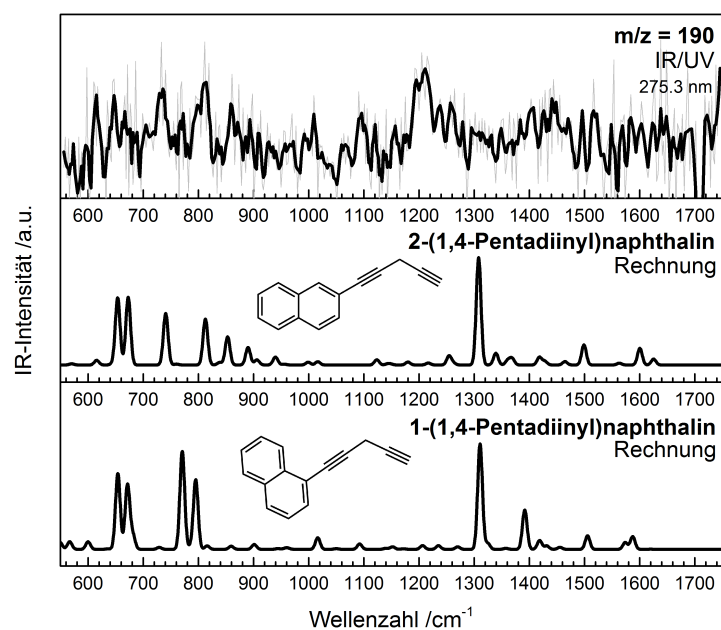
**Abbildung A.47:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 152$  mit einem Gasphasen-FT-IR-Spektrum von 2-Ethynynaphthalin sowie berechneten IR-Spektren (harmonische Näherung) der wichtigsten Kandidaten mit der Masse 152 amu. Die beste Übereinstimmung zeigt 2-Ethynynaphthalin, für welches der Oberton bei  $1220 \text{ cm}^{-1}$  in der harmonischen Rechnung nicht auftritt.



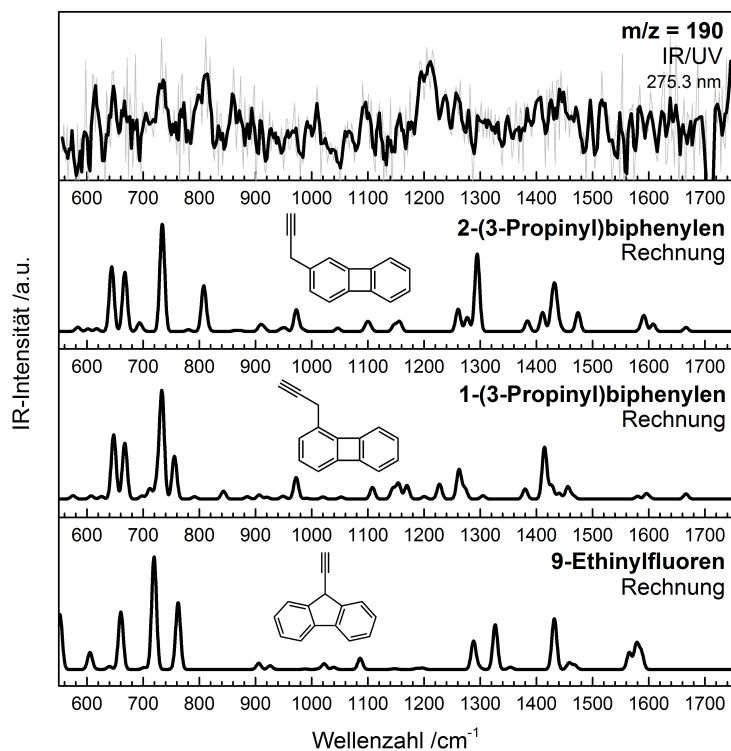
**Abbildung A.48:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 154$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum stimmt gut mit dem IR-Spektrum von Biphenyl überein, weist jedoch insbesondere bei  $800\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  weitere Banden auf, die von einer anderen Verbindung stammen müssen. Eine plausible Verbindung hierfür ist 2-Ethenylnaphthalin ( $m/z = 152$  wurde als 2-Ethinylnaphthalin identifiziert), wie eine Mittelung der IR/Spektren von Biphenyl und 2-Ethenylnaphthalin zeigt.



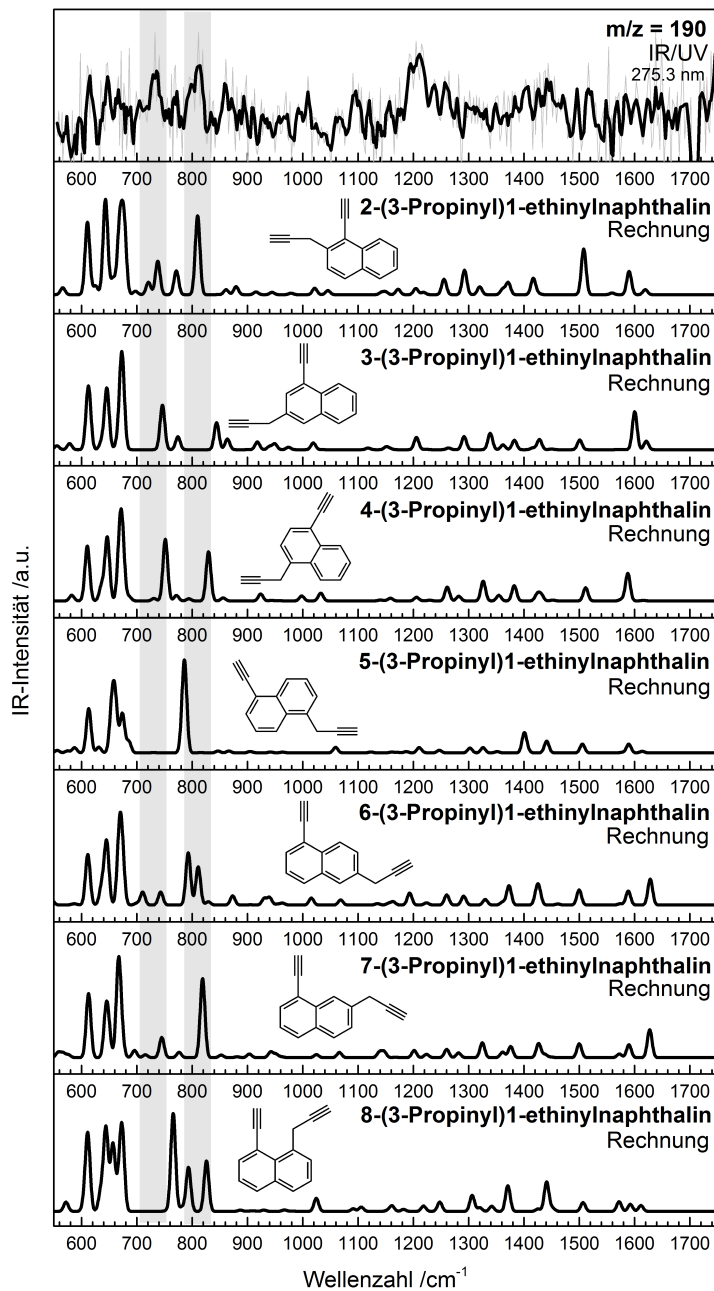
**Abbildung A.49:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 178$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Das IR/UV-Spektrum konnte Phenanthren zugeordnet werden.



**Abbildung A.50:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 190$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil I/IV). Kein Kandidat weist eine befriedigende Übereinstimmung auf.

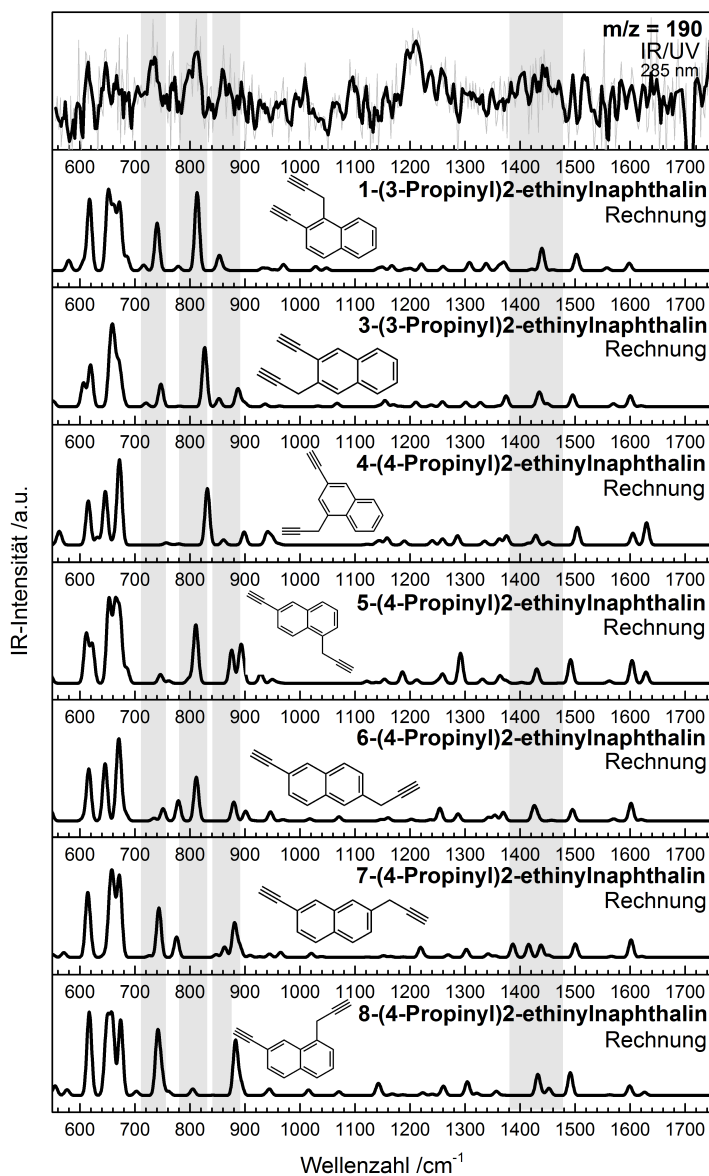


**Abbildung A.51:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 190$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil II/IV). Kein Kandidat weist eine befriedigende Übereinstimmung auf.

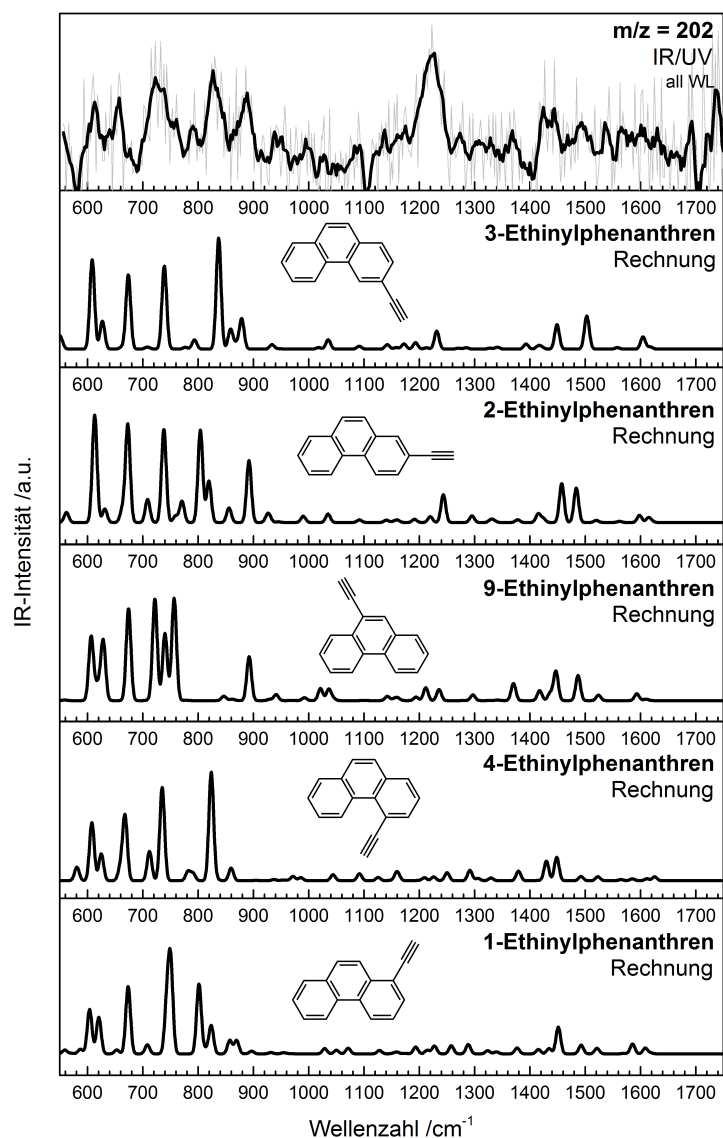


**Abbildung A.52:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 190$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil III/IV). Der Beitrag eines Naphthalinderivats, wie 2-(3-Propynyl)-1-ethynyl-naphthalin ist denkbar, kann aber nicht eindeutig nachgewiesen werden.

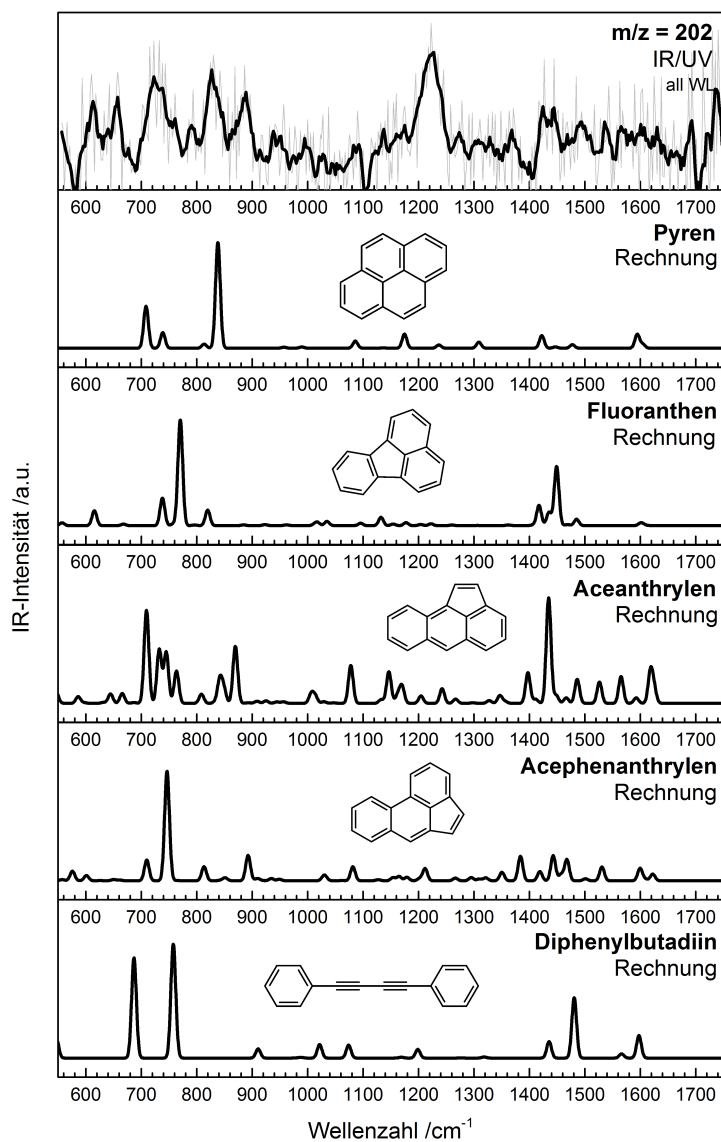




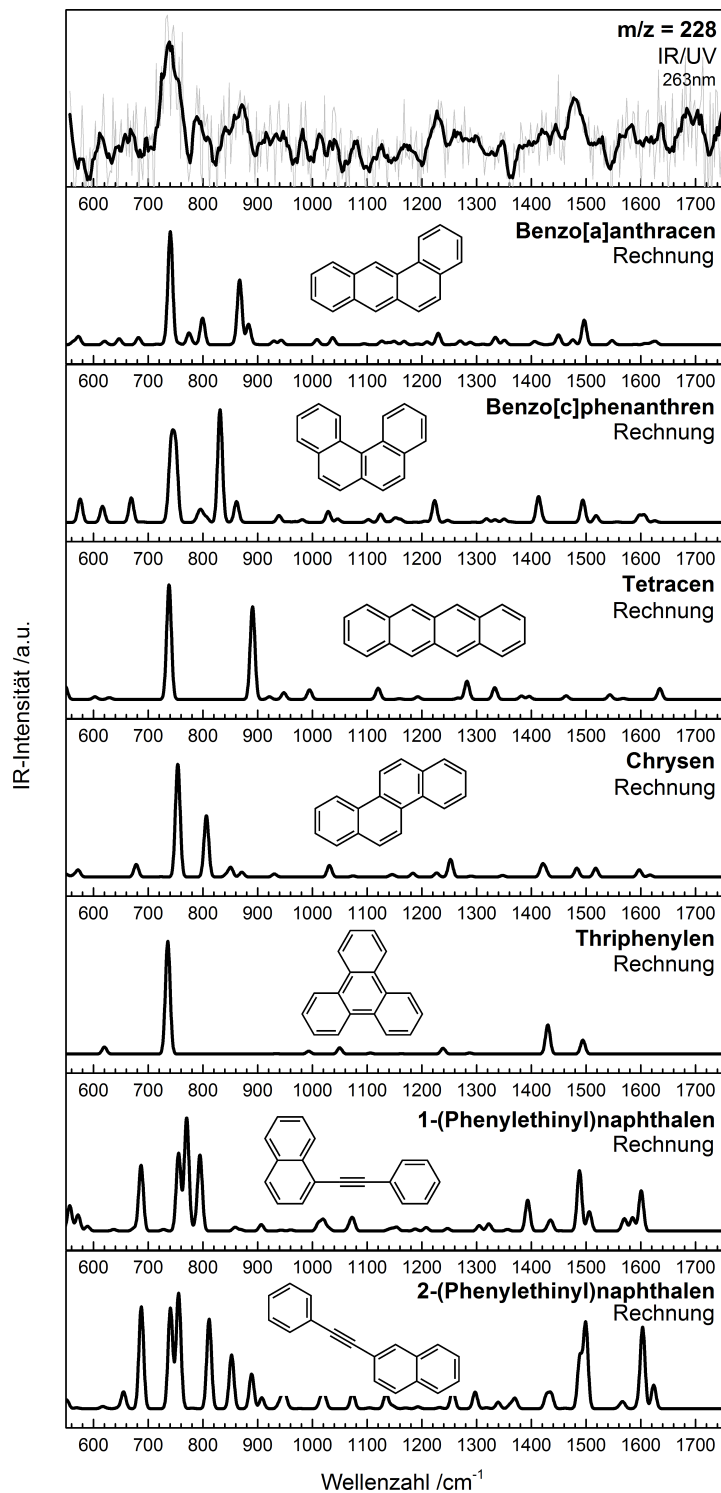
**Abbildung A.53:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 190$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten (Teil IV/IV). Der Beitrag eines Naphthalinderivats, wie 1-(3-Propinyl)-2-ethynyl-naphthalin ist denkbar, kann aber nicht eindeutig nachgewiesen werden.



**Abbildung A.54:** Das IR/UV-Spektrum der Masse  $m/z = 202$  weist das charakteristische Ethynyl-Banden-Muster bei  $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  und  $1220\text{ cm}^{-1}$  auf, welches durch die  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Schwingung hervorgerufen wird. Da Phenanthren als Träger der Masse  $m/z = 178$  identifiziert wurde (Abb. A.49), wird das IR/UV-Spektrum von  $m/z = 202$  mit berechneten IR-Spektren von Ethynylphenanthrenisomeren verglichen (Teil I/II). Die beste Übereinstimmung zeigt 3-Ethynylphenanthren aufgrund der  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  Region, jedoch kann das IR/UV-Spektrum keiner Spezies eindeutig zugeordnet werden.



**Abbildung A.55:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 202$  mit berechneten IR-Spektren von Kandidaten ohne Ethinylseitenketten (Teil II/II). Keines der berechneten IR-Spektren weist eine befriedigende Übereinstimmung mit dem IR/UV-Spektrum auf.

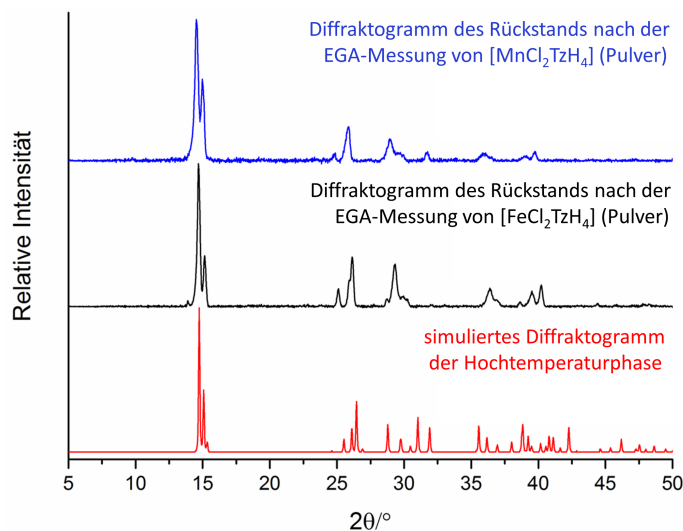


**Abbildung A.56:** Vergleich des IR/UV-Spektrums von  $m/z = 228$  mit berechneten IR-Spektren der wichtigsten Kandidaten. Die beste Übereinstimmung weist Benzo[a]anthracen auf.

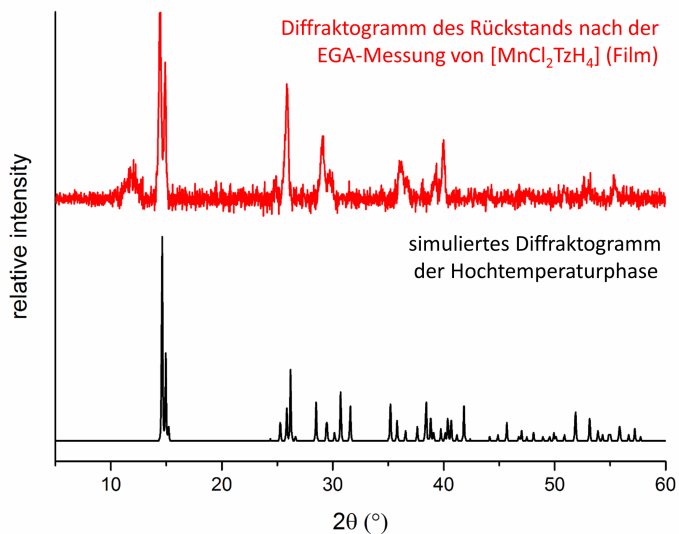
## Anhang B

# B Anhang der EGA-Experimente

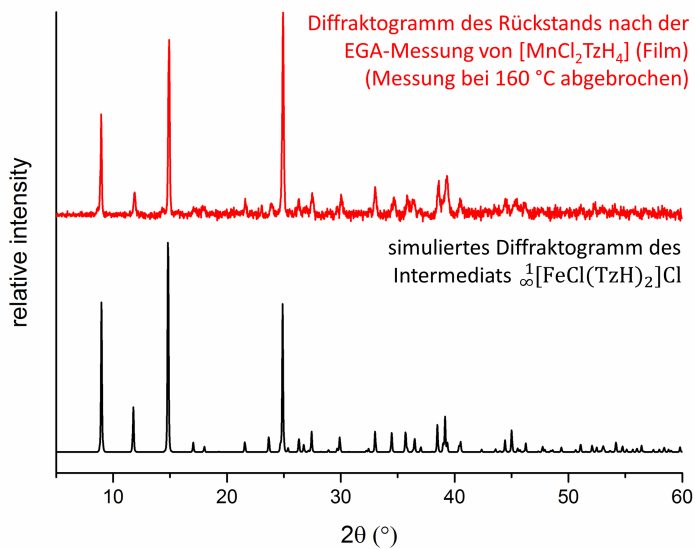
Um zu überprüfen, ob die in der EGA ablaufenden thermischen Reaktionen mit den chemischen Umsetzungen der DTA/TG bzw. temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie übereinstimmen, wurden stichprobenweise Rückstände (= Reaktionsprodukte) aus den EGA-Messungen pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Messungen und Simulationen wurden von *F. Brede* im AK Müller-Buschbaum durchgeführt. Als Referenz für die Identifikation der Verbindungen wurden Diffraktogramme von Intermediat und Hochtemperaturphase verwendet, welche mit Hilfe von Einkristallstrukturdaten simuliert wurden (Abb. B.1, B.2, B.3).



**Abbildung B.1:** Pulverdiffraktogramme der Rückstände aus den EGA-Messungen von [MnCl<sub>2</sub>TzH<sub>4</sub>] (Pulver) (oben) und [FeCl<sub>2</sub>TzH<sub>4</sub>] (Pulver) (mittig) nach Erreichen der Endtemperatur von 280 °C. Wichtige Peaks des simulierten Diffraktogramms der Hochtemperaturphase (unten) treten in den Diffraktogrammen der Rückstände auf, sodass eine zumindest partielle Umsetzung der Komplexe zur Hochtemperaturphase bestätigt werden kann.



**Abbildung B.2:** Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus einer EGA-Messung von [MnCl<sub>2</sub>TzH<sub>4</sub>] (Film) im Temperaturbereich 60-280 °C (oben) und simuliertes Pulverdiffraktogramm der Hochtemperaturphase  $\frac{1}{\infty}$ [MnCl<sub>2</sub>(TzH)] (unten). Der Rückstand weist die wichtigsten Reflexe der Hochtemperaturphase auf.



**Abbildung B.3:** Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus einer EGA-Messung von [MnCl<sub>2</sub>TzH<sub>4</sub>] (Film) nach Erreichen der Endtemperatur von 160 °C (oben) und simuliertes Pulverdiffraktogramm des Intermediats  $\frac{1}{\infty}$ [FeCl(TzH)<sub>2</sub>]Cl (unten). Alle intensiven Reflexe des experimentellen Spektrums stimmen in Lage und Intensität gut mit dem simulierten Spektrum überein, sodass der Rückstand als Intermediat  $\frac{1}{\infty}$ [FeCl(TzH)<sub>2</sub>]Cl identifiziert werden konnte.

# C Anhang C

---

## Anhang der Raman-Experimente

### C.1 Tabellen

**Tabelle C.1:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen von Diboracumulen 5.

5

exp. /cm <sup>-1</sup>	theo /cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1671	1673	$\nu(^{10}\text{B}^{10}\text{B})$
1643	1644	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$
1614	1614	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$
1589	1602	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1581	1590	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1471	1508	$\delta(\text{HCH})$
1458	1492	$\delta(\text{HCH})$
1446	1479	$\delta(\text{HCH})$
1252	1244	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}) (+ \nu_{\text{s}}(\text{BB}) + \nu_{\text{s}}(\text{CC}))$
520	526	$\delta(\text{BBC})$

**Tabelle C.2:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen der Verbindungen **3** und **4**.

<b>3</b>			<b>4</b>		
exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1644	1648	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$	1673	1676	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$
1616	1617	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$	1642	1643	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$
1587	1600	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$	1590	1601	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1485	1522	$\delta(\text{HCH})_{\text{NHC}}$ (scissoring)	1485	1515	$\delta(\text{HCH})_{\text{NHC}}$ (scissoring)
1474	1508	$\delta(\text{HCH})_{\text{NHC}}$ (scissoring)	1477	1503	$\delta(\text{HCH})_{\text{NHC}}$ (scissoring)
1459	1492	$\delta(\text{HCH})_{\text{Rest}}$	1453	1484	$\delta(\text{HCH})_{\text{Rest}}$
1445	1476	$\delta(\text{HCH})_{\text{Rest}}$	1441	1475	$\delta(\text{HCH})_{\text{Rest}}$
1384	1389	$\delta(\text{HCH})_{\text{NHC}}$ (wagging)	1313	1312	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ExoN}}) + \delta(\text{HCH})$
1342	1356	$\delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$	1280	1286	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{CarbenN}}) + \nu(\text{BB}) + \delta(\text{HCH})$
1289	1276	$\nu(\text{CN})_{\text{s}} + \nu(\text{BB}) + \delta(\text{CCH})$	1237	1233	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aryl} \leftrightarrow \text{Rest}} + \delta(\text{HCH})$
1237	1231	$\delta(\text{HCH}) / \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aryl} \leftrightarrow \text{Rest}} + \nu(\text{CN})$	1168	1176	$\delta(\text{CCH})$
1024	1027	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{NHC}}$	1023	1020	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{NHC}}$

**Tabelle C.3:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen der Verbindungen **6** und **7**.

<b>6</b>		<b>7</b>		Zuordnung
exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	
1655	1707	1617	1665	$\nu(^{10}\text{B}^{10}\text{B})$
1625	1675	1589	1632	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$
1594	1639	1554	1598	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$
1552	1552	-	-	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})_{\text{NHC}}$
1435-1480	1435-1500	1435-1490	1435-1500	$\delta(\text{HCH}) / \nu(\text{C}_{\text{ExoN}}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}} + \delta(\text{CCH})$
1370	1358	1368	1358	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ExoN}})$ ("NHC breathing")
1325	1321	1304	1293	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{CarbN}}) (+ \nu(\text{BB}) + \nu_{\text{s}}(\text{BC}))$
993	-	993	-	Ringdeformation (Aryl) <sup>1</sup>
970	964	967	959	Ringdeformation (Aryl)

<sup>1</sup> Gegenion ( $[\text{BArCl}_4]^-$ )



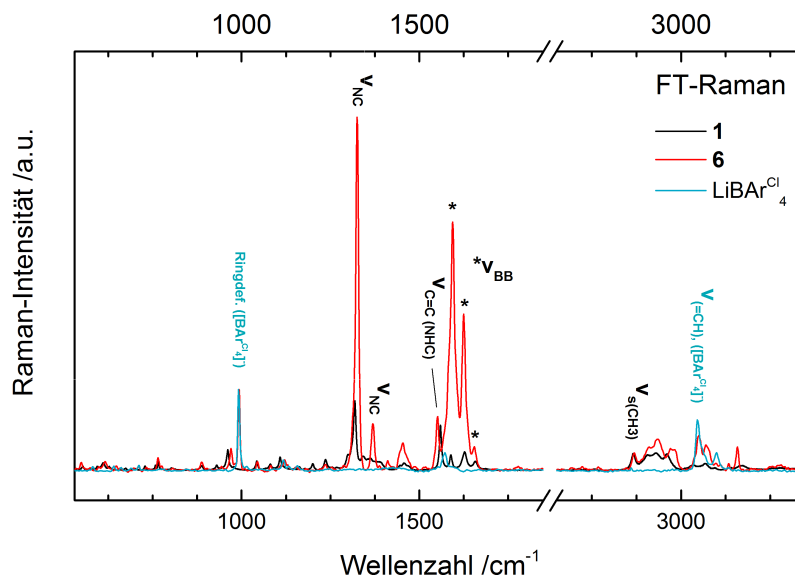
**Tabelle C.4:** Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen der Verbindungen **8** und **9**.

<b>8</b>		<b>9</b>		Zuordnung
exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	exp. /cm <sup>-1</sup>	theo. /cm <sup>-1</sup>	
1590	1600	1590	1600	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}$
1566	1577	1575	1582	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}}^1$
1555	1554	1559	1554	$\nu(^{10}\text{B}^{10}\text{B})$
1531	1529	1532	1530	$\nu(^{10}\text{B}^{11}\text{B})$
1510	1502	1511	1502	$\nu(^{11}\text{B}^{11}\text{B})$
1466	1477	1468	1476	$\delta(\text{HCH})$
1444	1455	1444	1453	$\nu(\text{C}_{\text{ExoN}}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl}} + \delta(\text{CCH})$
1393	1365	1394	1366	$\delta(\text{CCH})_{\text{Tert}} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{CarbN}}) + \nu_{\text{as}}(\text{BC})$
1360	1350	1360	1351	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{CarbN}}) + \nu_{\text{as}}(\text{BC}) + \delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$
1277-1330	1290-1330	1280-1335	1290-1330	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}) + \nu_{\text{s}}(\text{BC}) + \delta(\text{NCN}) + \delta(\text{CCH})_{\text{Tert}}$
995	986	1043	1022	Ringdeformation (Aryl) <sup>1</sup>
		992	995	Ringdeformation (Benzol) <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gegenion (TeAr<sup>-</sup>)<sup>2</sup> Lösungsmittelmolekül (Benzol)

## C.2 Vergleich der Raman-Spektren von Verbindung 1 und 6

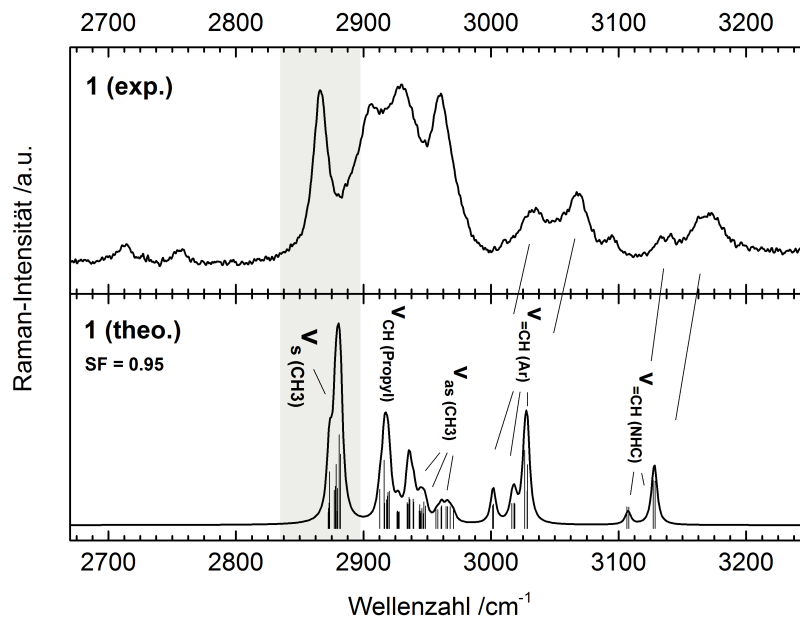
Um zu illustrieren wie sich die Bandenintensitäten in den Raman-Spektren von **1** und dem Komplex **6** unterscheiden, werden die Raman-Spektren beider Verbindungen in einem einzigen Plot dargestellt, welcher den gesamten Streubereich abdeckt (Abb. C.1). Die Raman-Spektren wurden mit Hilfe



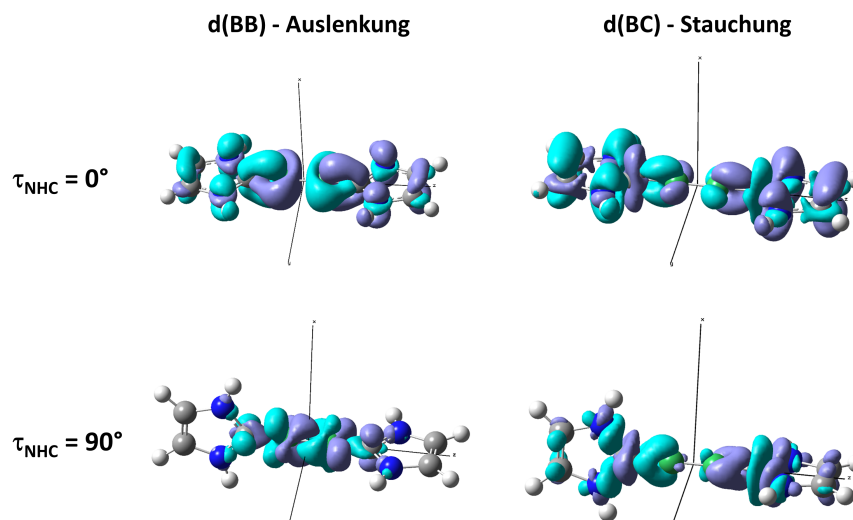
**Abbildung C.1:** Experimentelle Raman-Spektren von Diborin **1**, dem Komplex **6** und dem Salz  $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ .

der Intensität der „ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ “-Bande der Isopropylreste normiert (Kap. 19). Es wird angenommen, dass sich die Intensität der CH-Streckschwingung (Seitenkette) nur geringfügig von Molekül zu Molekül unterscheidet. Mit der gewählten Normierung weisen die beiden ionischen Komplexe für die meisten Banden untereinander sehr ähnliche Intensitäten auf. Von dem  $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ -Gegenion stammen eine intensive Bande bei  $992\text{ cm}^{-1}$  (Ringdeformation der Arylreste) sowie zwei Banden bei  $3050/3075\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH})$  im Aromaten). Letztere überdecken die  $\nu(\text{=CH})_{\text{Ar}}$ -Banden der IDip-Reste. Die Intensität vieler kleiner Banden, sowie der Banden der Ringdeformationsschwingung der Aryle des IDip-Ligands ( $960\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\nu(\text{C=C})_{\text{NHC}}$ -Schwingung ( $1552\text{ cm}^{-1}$ ) sind in  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  und den ionischen Komplexen vergleichbar. Ein stark erhöhte Intensität im Vergleich zu **1** weisen nach dieser Normierung die Banden  $\nu(\text{CH})_{\text{NHC}}$  ( $3160\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{BB})$  ( $1594\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CH})$  ( $1453\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CN})$  ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CN})$  ( $1310\text{ cm}^{-1}$ ) der ionischen Verbindungen auf. Zwar kann ein direkter Einfluss des Ions auf die Intensität einiger Banden nicht ausgeschlossen werden und ist vermutlich auch die Ursache für die veränderte Intensität bestimmter CH-Streck- und Biegeschwingungen. Da die meisten Moden hier jedoch entlang der CBBC-Achse schwingen und direkt mit dem  $\pi$ -System zusammenhängen, wird eher eine strukturelle Ursache aufgrund der planaren Ausrichtung der NHC-Liganden vermutet. Ein Erklärungsversuch wird in Kap. 19 gegeben.

## C.3 Sonstige Abbildungen



**Abbildung C.2:** Experimentelles (oben) und theoretisches (unten) Raman-Spektrum der CH-Streckschwingungsregion von Diborin 1.



**Abbildung C.3:** Elektronendichtedifferenzschaubilder (Isovalue =  $4E^{-6}$ ) für den Raman-Prozess während der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung, d.h. Dehnung der BB-Bindung und Stauchung der BC-Bindung, für die Modellverbindung  $\text{B}_2\text{NHC}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$ ) mit einem Torsionswinkel  $\tau = 0^\circ$  und  $90^\circ$ . Die Elektronendichtedifferenz, welche man durch Abzug der Elektronendichte ohne E-Feld von der Elektronendichte unter  $E_z$ -Feld für die Gleichgewichtsgeometrie erhielt, wurde von der analogen Elektronendichtedifferenz der gestreckten/gestauchten Molekülgeometrie abgezogen. Bei co-planarer Konfiguration der NHC-Liganden ist der Ladungsübergang ( $\approx$  Maß für Polarisierbarkeitsänderung<sup>[427]</sup>) vermutlich aufgrund des durchgehend konjugierten  $\pi$ -Systems während der  $\nu(\text{BB})$ -Schwingung effektiver. Für die Berechnung der Elektronendichtedifferenz wurde das Programm Multiwfn v3.4<sup>[484]</sup> eingesetzt, für die Darstellung das Programm GaussView<sup>[447]</sup>.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Unterscheidung von Konstitutionsisomeren mit Hilfe von Infrarotspektroskopie. Schematische Darstellung der IR-Anregung einer Molekülschwingung in Triphenylen.	2
2.1	Übersicht schwingungsspektroskopischer Methoden der vorliegenden Arbeit.	5
3.1	PAK- und Rußbildung in Verbrennungsprozessen.	12
3.2	Entstehung von Phenyl/Benzol in Verbrennungsprozessen.	13
3.3	HACA-Mechanismus nach der Bittner-Howard-Route.	14
4.1	Struktur des Phenylradikals.	17
4.2	Wichtige Reaktionskanäle der Phenyl-Selbstreaktion.	19
4.3	Thermische Zersetzung des Azobenzols.	20
4.4	Temperaturabhängige Massenspektren der Azobenzolpyrolyse.	21
4.5	Molekularpulsprofile bei 40 W Pyrolyseleistung.	22
4.6	SPI- und [1+1]-REMPI-Massenspektren der Azobenzolpyrolyse in Ar bei ca. 1300 K und einem Staudruck von 1.4 bar.	23
4.7	Übersicht der Reaktionsprodukte der Azobenzolpyrolyse.	24
4.8	Übersicht der Reaktionen des Phenylradikals.	25
4.9	[1+1]-REMPI-Spektrum der Masse $m/z = 78$ .	26
4.10	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 154$ .	26
4.11	Bildung von Biphenyl bei der Reaktion von Benzol und Phenyl.	27
4.12	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 230$ .	28
4.13	Entstehungs- und Folgereaktionen der Terphenyle.	29
4.14	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 228$ .	30
4.15	IR/UV-Spektren der Massen $m/z = 152$ und $m/z = 154$ .	31
4.16	Entstehung von Biphenylen bei der Dimerisierung von <i>o</i> -Didehydrobenzol.	32
4.17	PES ( $C_{12}H_9$ ) der Reaktion von <i>o</i> -Didehydrobenzol mit Phenyl.	33
4.18	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 128$ .	34
4.19	PES ( $C_{12}H_{10}$ ) der Reaktion von zwei Phenylradikalen zu Naphthalin.	35
4.20	Stickstoffhaltige Reaktionsprodukte.	36
4.21	Übersicht stickstoffhaltiger Reaktionsprodukte.	37

4.22	[1+1]-REMPI-Spektrum der Masse $m/z = 93$ . . . . .	38
4.23	IR/UV-Spektren sauerstoffhaltiger Nebenprodukte. . . . .	39
4.24	IR/UV-Spektren weiterer Reaktionsprodukte. . . . .	40
4.25	Reaktionswege zu den Nebenprodukten. . . . .	41
4.26	Mechanismen der Phenylzersetzung. . . . .	42
4.27	Entstehung des Cyclopentadienylradikals durch Zersetzung von $C_6H_5X$ -Spezies (X: O, NH). . . . .	43
4.28	Reaktionspfade zu gemeinsamen Reaktionsprodukten von <i>o</i> -Didehydrobenzol- und Phenylchemie. . . . .	45
5.1	Resonanzstrukturen des Propargylradikals. . . . .	49
5.2	Mechanismen der Bildung von Benzol nach Rekombination von zwei Propargylradikalen. . . . .	51
5.3	Entstehung von Propargyl in der Pyrolyse von Propargylbromid. . . . .	52
5.4	Temperaturabhängige SPI-Massenspektren der Propargylbromidpyrolyse. . . . .	53
5.5	SPI- und R2PI-Massenspektren der Propargylbromidpyrolyse bei 1000 °C. . . . .	54
5.6	Übersicht der mit IR/UV-ID Spektroskopie identifizierten Reaktionsprodukte. . . . .	56
5.7	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 78$ . . . . .	57
5.8	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 116$ . . . . .	57
5.9	Bildung von Inden durch Reaktion von Phenyl und <i>o</i> -Didehydrobenzol mit Propargyl. . . . .	59
5.10	Reaktion von Phenyl mit Propin zu 1-Phenylpropin. . . . .	59
5.11	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 154$ . . . . .	60
5.12	IR/UV-Spektren von Reaktionsprodukten mit Ethinylgruppen. . . . .	61
5.13	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 126$ . . . . .	63
5.14	IR/UV-Spektrum der Masse $m/z = 152$ . . . . .	63
5.15	IR/UV-Spektren der Massen $m/z = 128, 178, 228$ . . . . .	64
5.16	Entstehung von Phenanthren durch Acetylenaddition und anschließendem Ringschluss. . . . .	65
5.17	Reaktionsprodukte des C-Additionsmechanismus. . . . .	66
5.18	Strukturen relevanter $C_9H_7$ -Isomere. . . . .	67
5.19	Mögliche Reaktionen von 1-PPR mit Propargyl. . . . .	68
5.20	Reaktionsmechanismen für die Bildung von 2E13BD und 2-Ethinyl-naphthalin . . . . .	68
5.21	Reaktion von Propargyl mit CH-Spezies zu Phenylacetylen. . . . .	69
5.22	Isomerisierung und Zersetzung von $C_6H_4$ -Spezies. . . . .	71
5.23	Pyrolyse von Propargylbromid nach Stoßrohrexperimenten von Kern et al. . . . .	73
6.1	Absorptionsspektren von Naphthalin, 1-Ethinyl-naphthalin, 2-Ethinyl-naphthalin und Acenaphthylen. . . . .	78

---

6.2	IR/UV-Spektren des <i>p</i> -Hydroxybiphenyls und des Biphenyls bei verschiedenen UV-Wellenlängen. . . . .	80
6.3	Möglicher Mechanismus der IR/UV-Ion-Gain-Spektren von Naphthalin und Biphenyl. . . . .	81
7.1	Photoionisation. . . . .	84
7.2	IR/UV-ID-Methode. . . . .	86
7.3	IR-Mehrphotonendissoziation. . . . .	87
7.4	Schematischer Aufbau eines IR-FEL. . . . .	88
7.5	Microbunching. . . . .	88
7.6	Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers FELIX. . . . .	89
7.7	Struktur der IR-Laserstrahlung von FELIX. . . . .	90
7.8	Molekularstrahltechnik. . . . .	91
7.9	Aufbau der Pyrolyseeinheit und Temperatur- und Druckprofile im Mikroreaktor. . . . .	92
7.10	Energiediagramm einer exothermen Reaktion. . . . .	94
8.1	Molekularstrahlquelle für Pyrolyseexperimente. . . . .	98
8.2	Erzeugung von VUV-Strahlung mit einer Xe-Gaszelle. . . . .	99
8.3	Schematische Darstellung des IR/UV-ID-Experiments. . . . .	100
9.1	Koordinationsmodi von 1,2,4-Triazol an die Übergangsmetalle Fe und Mn. . . . .	108
10.1	Darstellung der Komplexe $[MCl_2(TzH)_4]$ ( $M = Mn, Fe$ ). . . . .	111
10.2	Thermische Reaktionen der $MCl_2(TzH)_4$ -Precursor-Komplexe. . . . .	113
10.3	Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme und DTA/TG-Diagramme des Komplexes $[FeCl_2TzH)_4]$ . . . . .	114
10.4	Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme und DTA/TG-Diagramme des Komplexes $[MnCl_2TzH)_4]$ . . . . .	114
10.5	Struktur, Ligandensphäre und Packung im Festkörper für die Precursor-Komplexe und ihre thermischen Produkte. . . . .	116
11.1	Gasphasenspektrum von 1,2,4 (TzH), aufgenommen mit einer Hochtemperaturgaszelle. . . . .	120
11.2	Störbanden in den temperaturabhängigen IR-Spektren der EGA. . . . .	121
11.3	Temperaturabhängige Gasphasen-FT-IR-Spektren der thermischen Umsetzung von $[MnCl_2(TzH)_4]$ . . . . .	122
11.4	EGA-Diagramme des Komplexes $[MnCl_2(TzH)_4]$ als Pulver und als Film bei unterschiedlichen Drücken. . . . .	124
11.5	Temperaturabhängige Gasphasen-FT-IR-Spektren der thermischen Umsetzung von $[FeCl_2(TzH)_4]$ . . . . .	125

12.1	Schmalbandige EGA-Kurven der Komplexe $[MCl(TzH)]$ ( $M = Mn, Fe$ ). Die erste Stufe lässt sich durch eine <i>Prout-Tompkins-Konversionsfunktion</i> (Gl. 12.1) fitten. . . . .	130
14.1	Schematischer Aufbau eines kommerziellen Gerätes für simultane DTA/TG/EGA-FTIR.	136
14.2	DTG-Kurve ( $d\alpha/dT$ gegen $T$ , statt $dm/dT$ ) mit den für die <i>Shape</i> -Methode relevanten Kurvenparametern. . . . .	138
14.3	Modell der Diffusion einer verdampfenden Substanz durch eine ruhende Gasschicht in einem offenen bzw. verschlossenen Tiegel mit Öffnung. . . . .	141
14.4	Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile für die Strömung eines Fluids über einer festen Oberfläche. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. <sup>[341]</sup> erstellt. . . .	143
15.1	Explosionszeichnung der modularen Gaszelle. . . . .	146
15.2	Schematischer Aufbau des EGA-Experiments. . . . .	147
15.3	Thermische Zersetzung von $NaHCO_3$ . . . . .	149
15.4	EGA der thermischen Zersetzung von $NaHCO_3$ . . . . .	150
15.5	EGA der Phasenübergänge von Piperazin (links) und 1,2,4-Triazol (rechts). . . . .	150
16.1	Synthese des ersten Diborins. . . . .	153
16.2	Molekülorbital-Schema von B im Grundzustand und angeregten Zustand. . . . .	154
16.3	Moleküle mit Bor-Bor-Mehrfachbindung (1-5), welche in der vorliegenden Arbeit schwingungsspektroskopisch untersucht wurden. . . . .	155
16.4	Reaktionen des Diborins <b>1</b> mit Alkalisalzen zu den Verbindungen <b>6</b> und <b>7</b> sowie mit Tellurfragmenten zu den Verbindungen <b>8</b> und <b>9</b> , welche in der vorliegenden Arbeit schwingungsspektroskopisch untersucht wurden. . . . .	156
17.1	Struktur und Symmetrie der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme. . . . .	159
17.2	Wichtige Streckschwingungen der zentralen $X^1X^2CBBCX^1X^2$ -Einheit in Dibormehrfachbindungssystemen. . . . .	160
18.1	Übersicht der experimentellen Raman-Spektren der Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme.	164
18.2	Struktur der Diborine 1 und 2. . . . .	165
18.3	Experimentelles (oben) und theoretisches (mittig) Raman-Spektrum von Diborin 1.	166
18.4	Experimentelles und theoretisches IR-Spektrum von Diborin 1. . . . .	166
18.5	Experimentelles und theoretisches Raman-Spektrum von Diborin 2. . . . .	168
18.6	Kristallstruktur von Diboren 10. . . . .	169
18.7	Experimentelles und theoretisches Raman-Spektrum von 10. . . . .	170
18.8	Kraftkonstanten vs. Bindungsordnungen. . . . .	175
18.9	Kristallstruktur von Diboracumulen 5. . . . .	177
18.10	Raman-Spektrum und IR-Spektrum von Diboracumulen 5. . . . .	177



---

18.11 Kristallstrukturen der Verbindungen 3 und 4. . . . .	179
18.12 Experimentelles und theoretisches Raman-Spektrum von Verbindung 3 und 4. . . . .	179
18.13 Struktur der Verbindungen 6 und 7. . . . .	180
18.14 Experimentelles und theoretisches Raman-Spektrum der Verbindungen 6 und 7. . . . .	182
18.15 Struktur der dreigliedrigen Diboratellurireniumionen 8 und 9. . . . .	183
18.16 Experimentelle und theoretische Raman-Spektren der Verbindungen 8 und 9. . . . .	184
18.17 Molekülorbitale von Verbindung 8. Hin- und Rückbindungsmechanismus nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell. . . . .	185
19.1 Zusammenhang zwischen theoretischen Kraftkonstanten und experimentellen Bindungslängen. . . . .	190
19.2 Raman-Spektren der Verbindungen 6, 1 und 3, welche jeweils IDip-Reste an den NHC-Liganden aufweisen. . . . .	192
19.3 Abhängigkeit der Raman-Aktivität vom Torsionswinkel der NHC-Ringe. . . . .	193
21.1 Term-Schemata für elastische ( <i>Rayleigh</i> ) und inelastische Streuprozesse ( <i>Stokes, Anti-Stokes</i> ). . . . .	202



# Tabellenverzeichnis

12.1	Übersicht der Ergebnisse der thermischen Analyse von $[\text{MCl}_2\text{TzH}_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). . . . .	128
18.1	Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen der Diborane <b>1</b> und <b>2</b> . . . . .	167
18.2	Übersicht wichtiger Raman-aktiver Schwingungen von Diboren <b>10</b> . . . . .	170
18.3	Kraftkonstanten ( $f$ ) und Bindungsordnungen (BO) für $\text{B}_2(\text{NHC})_2$ -Modellsysteme. . . . .	172
18.4	Relaxierte Kraftkonstanten und Bindungsordnungen für das Referenzsystem, weitere Kandidaten, <i>Grunenbergs</i> (GB) Prototypen sowie <i>Braunschweigs</i> (B) Verbindungen. . . . .	174
19.1	Übersicht der Ergebnisse der Schwingungsanalyse aller Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme. . . . .	189



# Literaturverzeichnis

- [1] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1995).
- [2] Y. Ozaki, Near-Infrared Spectroscopy-Its Versatility in Analytical Chemistry, *Anal. Sci.*, **28**(6), (2012), 545–563.
- [3] B. G. Osborne, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, Kapitel Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
- [4] T. De Beer, A. Burggraeve, M. Fonteyne, L. Saerens, J. P. Remon, C. Vervaet, Near infrared and Raman spectroscopy for the in-process monitoring of pharmaceutical production processes, *Int. J. Pharm.*, **417**(1), (2011), 32–47.
- [5] T. A. Sasaki, C. L. Wilkins, Gas chromatography with Fourier transform infrared and mass spectral detection, *J. Chromatogr. A*, **842**(1), (1999), 341–349.
- [6] R. Risoluti, M. A. Fabiano, G. Gullifa, S. Vecchio Cipriotti, S. Materazzi, FTIR-evolved gas analysis in recent thermoanalytical investigations, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **52**(1), (2017), 39–72.
- [7] P. Linstrom, W. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov> (retrieved July 20, 2016)).
- [8] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods*, Band 1 (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [9] M. Snels, V. Horká-Zelenková, H. Hollenstein, M. Quack, *High-Resolution FTIR and Diode Laser Spectroscopy of Supersonic Jets*, Handbook of High-resolution Spectroscopy (John Wiley & Sons, Ltd, 2011).
- [10] K. H. Fischer, J. Herterich, I. Fischer, S. Jaeqx, A. M. Rijs, Phenylpropargyl Radicals and Their Dimerization Products: An IR/UV Double Resonance Study, *J. Phys. Chem. A*, **116**(33), (2012), 8515–8522.
- [11] T. Häber, U. Schmitt, A. M. Suhm, FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**(24), (1999), 5573–5582.
- [12] A. M. Rijs, J. Oomens, Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules, *Topics in Current Chemistry*, Band 364 (Springer, 2015).

- [13] C. Alcaraz, I. Fischer, D. Schröder, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, book section Radical Chemistry in the Gas Phase (John Wiley & Sons, Ltd, 2012).
- [14] Y. Yao, A. J. Hoffman, C. F. Gmachl, Mid-infrared quantum cascade lasers, *Nat. Photonics*, **6**, (2012), 432–439.
- [15] P. Roy, M. Rouzières, Z. Qi, O. Chubar, The AILES Infrared Beamline on the third generation Synchrotron Radiation Facility SOLEIL, *Infrared Phys. Technol.*, **49**(1), (2006), 139–146.
- [16] M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, D. Balcon, P. Br'échignac, P. Roy, M. Vervloet, High resolution far-infrared Fourier transform spectroscopy of radicals at the AILES beamline of SOLEIL synchrotron facility, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**(11), (2011), 113106.
- [17] M. Vainio, L. Halonen, Mid-infrared optical parametric oscillators and frequency combs for molecular spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(6), (2016), 4266–4294.
- [18] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, The Free-Electron-Laser user facility FELIX, *Infrared Phys. Technol.*, **36**(1), (1995), 297–308.
- [19] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley & Sons, Inc, 2006).
- [20] J. Roithová, Characterization of reaction intermediates by ion spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, **41**(2), (2012), 547–559.
- [21] R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems, *Photosynth. Res.*, **101**(2), (2009), 105–118.
- [22] M. Zimmer, F. Rupp, P. Singer, F. Walz, F. Breher, W. Klopper, R. Diller, M. Gerhards, Time-resolved IR spectroscopy of a trinuclear palladium complex in solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(21), (2015), 14138–14144.
- [23] G. Yang, Y. Xu, Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy of Chiral Molecules, in *Electronic and Magnetic Properties of Chiral Molecules and Supramolecular Architectures*, (Herausgegeben von R. Naaman, D. N. Beratan, D. Waldeck), *Topics in Current Chemistry*, Band 298 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [24] A. I. McIntosh, B. Yang, S. M. Goldup, M. Watkinson, R. S. Donnan, Terahertz spectroscopy: a powerful new tool for the chemical sciences?, *Chem. Soc. Rev.*, **41**(6), (2012), 2072–2082.
- [25] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2005).
- [26] J. M. Fernández, G. Tejada, A. Ramos, B. J. Howard, S. Montero, Gas-Phase Raman Spectrum of NO Dimer, *J. Mol. Spectrosc.*, **194**(2), (1999), 278–280.

- [27] G. Tejada, J. M. Fernández, S. Montero, D. Blume, J. P. Toennies, Raman Spectroscopy of Small Para-H<sub>2</sub> Clusters Formed in Cryogenic Free Jets, *Phys. Rev. Lett.*, **92**(22), (2004), 223401.
- [28] P. Zielke, M. A. Suhm, Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**(24), (2006), 2826–2830.
- [29] L. A. Nafie, Recent advances in linear and non-linear Raman spectroscopy. Part X, *J. Raman Spectrosc.*, **47**(12), (2016), 1548–1565.
- [30] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.*, **409**(2), (2005), 47–99.
- [31] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.*, **473**(5), (2009), 51–87.
- [32] S. Schlücker, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**(19), (2014), 4756–4795.
- [33] L. Opilik, T. Schmid, R. Zenobi, Modern Raman Imaging: Vibrational Spectroscopy on the Micrometer and Nanometer Scales, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **6**(1), (2013), 379–398.
- [34] N. J. Overall, Confocal Raman microscopy: common errors and artefacts, *Analyst*, **135**(10), (2010), 2512–2522.
- [35] R. Gautam, S. Vanga, F. Ariese, S. Umapathy, Review of multidimensional data processing approaches for Raman and infrared spectroscopy, *EPJ Tech. Instrum.*, **2**(1), (2015), 8.
- [36] H. Abramczyk, B. Brozek-Pluska, Raman Imaging in Biochemical and Biomedical Applications. Diagnosis and Treatment of Breast Cancer, *Chem. Rev.*, **113**(8), (2013), 5766–5781.
- [37] K. Kong, C. Kendall, N. Stone, I. Notingher, Raman spectroscopy for medical diagnostics - From in-vitro biofluid assays to in-vivo cancer detection, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **89**, (2015), 121–134.
- [38] F. El-Diasty, Coherent anti-Stokes Raman scattering: Spectroscopy and microscopy, *Vib. Spectrosc.*, **55**(1), (2011), 1–37.
- [39] M. L. Lewis, I. R. Lewis, P. R. Griffiths, Raman spectrometry of explosives with a no-moving-parts fiber coupled spectrometer: A comparison of excitation wavelength, *Vib. Spectrosc.*, **38**(1), (2005), 17–28.
- [40] H. M. Gager, L. Lewis, M. J. Ware, Metal-metal stretching frequencies in Raman spectra, *Chem. Commun. (London)*, (17), (1966), 616–617.
- [41] V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, M. Borkowska-Panek, I. Carnimeo, P. Panek, Toward anharmonic computations of vibrational spectra for large molecular systems, *Int. J. Quantum Chem.*, **112**(9), (2012), 2185–2200.

- [42] H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egypt. J. Petr.*, **25**(1), (2016), 107–123.
- [43] British Petroleum, BP Statistical Review of World Energy June 2017, <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (02.01.2018).
- [44] International Energy Agency, Energy, Climate Change & Environment, 2016 Insights 2016, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/ECCE2016.pdf> (01.02.2018).
- [45] N. S. Bentsen, C. Felby, Biomass for energy in the European Union - a review of bioenergy resource assessments, *Biotechnol. Biofuels*, **5**(1), (2012), 25.
- [46] K. Kohse-Höinghaus, Clean combustion: Chemistry and diagnostics for a systems approach in transportation and energy conversion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **65**, (2018), 1–5.
- [47] Umweltbundesamt, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?, *Hintergrundpapier*, Umweltbundesamt 2016, <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe> (2018.10.05).
- [48] F. Xu, K.-C. Lin, G. M. Faeth, Soot Formation in Laminar Premixed Methane/Oxygen Flames at Atmospheric Pressure, *Combust. Flame*, **115**(1), (1998), 195–209.
- [49] L. Seidel, K. Moshhammer, X. Wang, T. Zeuch, K. Kohse-Höinghaus, F. Mauss, Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed n-heptane flame, *Combust. Flame*, **162**(5), (2015), 2045–2058.
- [50] B. Yang, P. Oßwald, Y. Li, J. Wang, L. Wei, Z. Tian, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure, *Combust. Flame*, **148**(4), (2007), 198–209.
- [51] R. P. Lindstedt, G. Skevis, Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames, *Combust. Flame*, **99**(3), (1994), 551–561.
- [52] Y. T. Lee, Molecular Beam Studies of Elementary Chemical Processes, *Science*, **236**(4803), (1987), 793–798.
- [53] X. Yang, J. Lin, Y. T. Lee, D. A. Blank, A. G. Suits, A. M. Wodtke, Universal crossed molecular beams apparatus with synchrotron photoionization mass spectrometric product detection, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(9), (1997), 3317–3326.
- [54] B. Sztáray, K. Voronova, K. G. Torma, K. J. Covert, A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber, D. L. Osborn, CRF-PEPICO: Double velocity map imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy for reaction kinetics studies, *J. Chem. Phys.*, **147**(1), (2017), 013944.



- [55] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, In Situ Direct Sampling Mass Spectrometric Study on Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toluene Pyrolysis, *J. Phys. Chem. A*, **111**(34), (2007), 8308–8324.
- [56] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(8), (1992), 4003–4005.
- [57] P. Oßwald, M. Köhler, An atmospheric pressure high-temperature laminar flow reactor for investigation of combustion and related gas phase reaction systems, *Rev. Sci. Instrum.*, **86**(10), (2015), 105109.
- [58] X. Zhang, A. V. Friderichsen, S. Nandi, G. B. Ellison, D. E. David, J. T. McKinnon, T. G. Lindeman, D. C. Dayton, M. R. Nimlos, Intense, hyperthermal source of organic radicals for matrix-isolation spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(6), (2003), 3077–3086.
- [59] Q. Guan, K. N. Urness, T. K. Ormond, D. E. David, G. B. Ellison, J. W. Daily, The properties of a micro-reactor for the study of the unimolecular decomposition of large molecules, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **33**(4), (2014), 447–487.
- [60] K. N. Urness, Q. Guan, A. Golan, J. W. Daily, M. R. Nimlos, J. F. Stanton, M. Ahmed, G. B. Ellison, Pyrolysis of furan in a microreactor, *J. Chem. Phys.*, **139**(12), (2013), 124305.
- [61] A. K. Vasiliou, J. H. Kim, T. K. Ormond, K. M. Piech, K. N. Urness, A. M. Scheer, D. J. Robichaud, C. Mukarakate, M. R. Nimlos, J. W. Daily, Q. Guan, H.-H. Carstensen, G. B. Ellison, Biomass Pyrolysis: Thermal Decomposition Mechanisms of Furfural and Benzaldehyde, *J. Chem. Phys.*, **139**(10), (2013), 104310.
- [62] A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit, *Appl. Opt.*, **44**(31), (2005), 6660–6672.
- [63] P. Liu, Z. He, G.-L. Hou, B. Guan, H. Lin, Z. Huang, The Diagnostics of Laser-Induced Fluorescence (LIF) Spectra of PAHs in Flame with TD-DFT: Special Focus on Five-Membered Ring, *J. Phys. Chem. A*, **119**(52), (2015), 13009–13017.
- [64] P. T. Lynch, T. P. Troy, M. Ahmed, R. S. Tranter, Probing Combustion Chemistry in a Miniature Shock Tube with Synchrotron VUV Photo Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **87**(4), (2015), 2345–2352.
- [65] L. Hanley, R. Zimmermann, Light and Molecular Ions: The Emergence of Vacuum UV Single-Photon Ionization in MS, *Anal. Chem.*, **81**(11), (2009), 4174–4182.
- [66] T. A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, P. R. Westmoreland, L. Poisson, D. S. Peterka, M. Ahmed, Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**(9), (2005), 094102.

- [67] B. Shukla, M. Koshi, A Highly Efficient Growth Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(10), (2010), 2427–2437.
- [68] F. Qi, R. Yang, B. Yang, C. Huang, L. Wei, J. Wang, L. Sheng, Y. Zhang, Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization, *Rev. Sci. Instrum.*, **77**(8), (2006), 084101.
- [69] D. L. Osborn, P. Zou, H. Johnsen, C. C. Hayden, C. A. Taatjes, V. D. Knyazev, S. W. North, D. S. Peterka, M. Ahmed, S. R. Leone, The multiplexed chemical kinetic photoionization mass spectrometer: A new approach to isomer-resolved chemical kinetics, *Rev. Sci. Instrum.*, **79**(10), (2008), 104103.
- [70] T. Zhang, L. Zhang, X. Hong, K. Zhang, F. Qi, C. K. Law, T. Ye, P. Zhao, Y. Chen, An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry, *Combust. Flame*, **156**(11), (2009), 2071–2083.
- [71] Y. Li, F. Qi, Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **43**(1), (2010), 68–78.
- [72] N. M. Kidwell, V. Vaquero-Vara, T. K. Ormond, G. T. Buckingham, D. Zhang, D. N. Mehta-Hurt, L. McCaslin, M. R. Nimlos, J. W. Daily, B. C. Dian, J. F. Stanton, G. B. Ellison, T. S. Zwier, Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave Spectroscopy Coupled with a Flash Pyrolysis Microreactor: Structural Determination of the Reactive Intermediate Cyclopentadienone, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**(13), (2014), 2201–2207.
- [73] L. Khachatryan, J. Adoukpe, R. Asatryan, B. Dellinger, Radicals from the Gas-Phase Pyrolysis of Catechol: 1. *o*-Semiquinone and *ipso*-Catechol Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **114**(6), (2010), 2306–2312.
- [74] O. P. Haefliger, R. Zenobi, Laser Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Wide Wavelength Range Laser Multiphoton Ionization Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **70**(13), (1998), 2660–2665.
- [75] T. Streibel, R. Zimmermann, Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometry (REMPI-MS): Applications for Process Analysis, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **7**(1), (2014), 361–381.
- [76] A. Comandini, T. Malewicki, K. Brezinsky, Online and offline experimental techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons recovery and measurement, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**(3), (2012), 034101.
- [77] H. Richter, T. G. Benish, O. A. Mazyar, W. H. Green, J. B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame, *Proc. Combust. Inst.*, **28**(2), (2000), 2609–2618.

- [78] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symp. (Int.) Combust.*, **23**(1), (1991), 1559–1566.
- [79] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(11), (2002), 2028–2037.
- [80] J. A. Miller, C. F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combust. Flame*, **91**(1), (1992), 21–39.
- [81] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, T. P. Troy, M. Ahmed, Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition Revealed, *Angew. Chem.*, **126**(30), (2014), 7874–7878.
- [82] V. V. Kislov, A. I. Sadovnikov, A. M. Mebel, Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons beyond the Second Aromatic Ring, *J. Phys. Chem. A*, **117**(23), (2013), 4794–4816.
- [83] D. K. Hahn, S. J. Klippenstein, J. A. Miller, A theoretical analysis of the reaction between propargyl and molecular oxygen, *Faraday Discuss.*, **119**, (2002), 79–100.
- [84] K. Fischer, *Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2013.
- [85] O. Martinez Jr., K. N. Crabtree, C. A. Gottlieb, J. F. Stanton, M. C. McCarthy, An Accurate Molecular Structure of Phenyl, the Simplest Aryl Radical, *Angew. Chem.*, **127**(6), (2015), 1828–1831.
- [86] J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, G. B. Ellison, Infrared Absorption Spectroscopy of the Phenyl Radical, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(31), (1996), 7400–7401.
- [87] A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, G. B. Ellison, The Infrared Spectrum of the Matrix-Isolated Phenyl Radical, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(9), (2001), 1977–1988.
- [88] G. T. Buckingham, C.-H. Chang, D. J. Nesbitt, High-Resolution Rovibrational Spectroscopy of Jet-Cooled Phenyl Radical: The  $\nu_{19}$  Out-of-Phase Symmetric CH Stretch, *J. Phys. Chem. A*, **117**(39), (2013), 10047–10057.
- [89] C.-H. Chang, D. J. Nesbitt, High resolution spectroscopy of jet cooled phenyl radical: The  $\nu_1$  and  $\nu_2$   $a_1$  symmetry C-H stretching modes, *J. Chem. Phys.*, **145**(4), (2016), 044304.
- [90] E. N. Sharp, M. A. Roberts, D. J. Nesbitt, Rotationally resolved infrared spectroscopy of a jet-cooled phenyl radical in the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**(44), (2008), 6592–6596.
- [91] V. Butcher, M. L. Costa, J. M. Dyke, A. R. Ellis, A. Morris, A study of the phenyl radical by vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Chem. Phys.*, **115**(2), (1987), 261–267.
- [92] Y. Apeloig, D. Arad, Stabilization of the phenyl cation by hyperconjugation, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(18), (1985), 5285–5286.

- [93] J. G. Radziszewski, Electronic absorption spectrum of phenyl radical, *Chem. Phys. Lett.*, **301**(5), (1999), 565–570.
- [94] I. V. Tokmakov, J. Park, M. C. Lin, Experimental and Computational Studies of the Phenyl Radical Reaction with Propyne, *ChemPhysChem*, **6**(10), (2005), 2075–2085.
- [95] D. S. N. Parker, F. Zhang, R. I. Kaiser, V. V. Kislov, A. M. Mebel, Indene Formation under Single-Collision Conditions from the Reaction of Phenyl Radicals with Allene and Methylacetylene-A Crossed Molecular Beam and Ab Initio Study, *Chem. Eur. J.*, **6**(11), (2011), 3035–3047.
- [96] F. Zhang, R. I. Kaiser, A. Golan, M. Ahmed, N. Hansen, A VUV Photoionization Study of the Combustion-Relevant Reaction of the Phenyl Radical ( $C_6H_5$ ) with Propylene ( $C_3H_6$ ) in a High Temperature Chemical Reactor, *J. Phys. Chem. A*, **116**(14), (2012), 3541–3546.
- [97] A. Golan, M. Ahmed, A. M. Mebel, R. I. Kaiser, A VUV photoionization study of the multichannel reaction of phenyl radicals with 1,3-butadiene under combustion relevant conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(1), (2013), 341–347.
- [98] R. I. Kaiser, O. Asvany, Y. T. Lee, H. F. Bettinger, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, Crossed beam reaction of phenyl radicals with unsaturated hydrocarbon molecules. I. Chemical dynamics of phenylmethylacetylene ( $C_6H_5CCCH_3; X^1A'$ ) formation from reaction of  $C_6H_5(X^2A_1)$  with methylacetylene,  $CH_3CCH(X^1A_1)$ , *J. Chem. Phys.*, **112**(11), (2000), 4994–5001.
- [99] F. Zhang, X. Gu, R. I. Kaiser, Formation of the diphenyl molecule in the crossed beam reaction of phenyl radicals with benzene, *J. Chem. Phys.*, **128**(8), (2008), 084315.
- [100] J. Park, S. Burova, A. S. Rodgers, M. C. Lin, Experimental and Theoretical Studies of the  $C_6H_5 + C_6H_6$  Reaction, *J. Phys. Chem. A*, **103**(45), (1999), 9036–9041.
- [101] J. H. Kiefer, L. J. Mizerka, M. R. Patel, H. C. Wei, A shock tube investigation of major pathways in the high-temperature pyrolysis of benzene, *J. Phys. Chem.*, **89**(10), (1985), 2013–2019.
- [102] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of Phenyl Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **112**(11), (2008), 2362–2369.
- [103] B. Shukla, K. Tsuchiya, M. Koshi, Novel Products from  $C_6H_5 + C_6H_6/C_6H_5$  Reactions, *J. Phys. Chem. A*, **115**(21), (2011), 5284–5293.
- [104] R. S. Tranter, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, B. R. Giri, X. Yang, J. H. Kiefer, Experimental and Theoretical Investigation of the Self-Reaction of Phenyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **114**(32), (2010), 8240–8261.
- [105] S. H. Dürrstein, M. Olzmann, J. Aguilera-Iparraguirre, R. Barthel, W. Klopper, The phenyl+phenyl reaction as pathway to benzyne: An experimental and theoretical study, *Chem. Phys. Lett.*, **513**(1), (2011), 20–26.

- [106] A. Comandini, T. Malewicki, K. Brezinsky, Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Formation from Phenyl Radical Pyrolysis and Reaction of Phenyl and Acetylene, *J. Phys. Chem. A*, **116**(10), (2012), 2409–2434.
- [107] H. Wang, A. Laskin, N. W. Moriarty, M. Frenklach, On unimolecular decomposition of phenyl radical, *Proc. Combust. Inst.*, **28**(2), (2000), 1545–1555.
- [108] L. K. Madden, L. V. Moskaleva, S. Kristyan, M. C. Lin, Ab Initio MO Study of the Unimolecular Decomposition of the Phenyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **101**(36), (1997), 6790–6797.
- [109] A. Comandini, K. Brezinsky, Theoretical Study of the Formation of Naphthalene from the Radical/ $\pi$ -Bond Addition between Single-Ring Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **115**(22), (2011), 5547–5559.
- [110] D. Srzic, M. Žinić, Z. Meić, G. Czira, J. Tainás, Mechanistic study of the decomposition reactions of azobenzene, *Org. Mass Spectrom.*, **27**(11), (1992), 1305–1310.
- [111] J.-W. Ho, W.-K. Chen, P.-Y. Cheng, Femtosecond pump-probe photoionization-photofragmentation spectroscopy: Photoionization-induced twisting and coherent vibrational motion of azobenzene cation, *J. Chem. Phys.*, **131**(13), (2009), 134308.
- [112] G. Ghigo, A. Maranzana, G. Tonachini, o-Benzyne fragmentation and isomerization pathways: a CASPT2 study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(43), (2014), 23944–23951.
- [113] X. Zhang, A. T. Maccarone, M. R. Nimlos, S. Kato, V. M. Bierbaum, G. B. Ellison, B. Ruscic, A. C. Simmonett, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, Unimolecular thermal fragmentation of *ortho*-benzyne, *J. Chem. Phys.*, **126**(4), (2007), 044312.
- [114] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. P. Maier, Valence Ionization Energies of Hydrocarbons, *Helv. Chim. Acta*, **60**(7), (1977), 2213–2233.
- [115] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, Rotational Analysis of the 2600 angstrom Absorption System of Benzene, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A259**(1104), (1966), 499–532.
- [116] A. M. Ellis, M. Feher, T. G. Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [117] D. Buza, W. Polaczkowa, Interpretation of ultraviolet spectra of isomeric terphenyls and triphenylbenzenes, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **8**(10), (1960), 531–536.
- [118] L. Zhang, J. Cai, T. Zhang, F. Qi, Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure, *Combust. Flame*, **157**(9), (2010), 1686–1697.
- [119] S. Xiong, J. Li, J. Wang, Z. Li, X. Li, Kinetic study of the formation of triphenylene from the condensation of  $C_{12}H_{10}$  +  $C_6H_5$ , *Comput. Theor. Chem.*, **985**, (2012), 1–7.
- [120] D. F. Lindow, L. Friedman, Pyrolysis of Biphenylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**(5), (1967), 1271–1272.

- [121] I. P. Fisher, F. P. Lossing, Ionization Potential of Benzyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**(7), (1963), 1018–1019.
- [122] H. Dong, B.-Z. Chen, M.-B. Huang, R. Lindh, The bergman cyclizations of the enediyne and its N-substituted analogs using multiconfigurational second-order perturbation theory, *J. Comput. Chem.*, **33**(5), (2012), 537–549.
- [123] R. R. Jones, R. G. Bergman, p-Benzyne. Generation as an intermediate in a thermal isomerization reaction and trapping evidence for the 1,4-benzenediyl structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(2), (1972), 660–661.
- [124] H. Yamaguchi, M. Ata, J. F. W. McOmie, J. W. Barton, H. Baumann, Electronic spectra of biphenylene and diazabiphenylenes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79**(4), (1983), 599–609.
- [125] G. Porter, J. I. Steinfeld, Rate of dimerisation of gaseous benzyne, *J. Chem. Soc. A*, (0), (1968), 877–878.
- [126] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, B. Bandyopadhyay, O. Kostko, T. P. Troy, M. Ahmed, Unexpected Chemistry from the Reaction of Naphthyl and Acetylene at Combustion-Like Temperatures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(18), (2015), 5421–5424.
- [127] L. Friedman, D. F. Lindow, Primary and secondary products from reaction of benzyne and benzene at elevated temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(9), (1968), 2329–2333.
- [128] L. Wang, X. Tuo, X. Wang, Theoretical study on the pyrolysis of azobenzene and complex of azobenzene/NO<sub>2</sub>, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **868**(1), (2008), 50–54.
- [129] D. Barton, M. Hodgett, P. Skirving, M. Whelton, K. Winter, C. Vardy, The thermal decomposition of azobenzene, *Can. J. Chem.*, **61**(8), (1983), 1712–1718.
- [130] C. Schon, *Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [131] M. F. Budyka, M. M. Kantor, Thermolysis of azobenzene, *Russ. Chem. Bull.*, **42**(9), (1993), 1495–1497.
- [132] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook, P. R. Westmoreland, Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(21), (2010), 3572–3597.
- [133] N. Mikami, A. Hiraya, I. Fujiwara, M. Ito, The fluorescence excitation spectrum of aniline in a supersonic free jet: Double minimum potential for the inversion vibration in the excited state, *Chem. Phys. Lett*, **74**(3), (1980), 531–535.
- [134] M. A. Smith, J. W. Hager, S. C. Wallace, Two color photoionization spectroscopy of jet cooled aniline: Vibrational frequencies of the aniline  $\tilde{X}^2B_1$  radical cation, *J. Chem. Phys.*, **80**(7), (1984), 3097–3105.

- [135] R. I. Kaiser, D. S. N. Parker, F. Zhang, A. Landera, V. V. Kislov, A. M. Mebel, PAH Formation under Single Collision Conditions: Reaction of Phenyl Radical and 1,3-Butadiene to Form 1,4-Dihydronaphthalene, *J. Phys. Chem. A*, **116**(17), (2012), 4248–4258.
- [136] T. Yang, D. S. N. Parker, B. B. Dangi, R. I. Kaiser, V. V. Kislov, A. M. Mebel, Crossed Beam Reactions of the Phenyl ( $C_6H_5$ ;  $X^2A_1$ ) and Phenyl- $d_5$  Radical ( $C_6D_5$ ;  $X^2A_1$ ) with 1,2-Butadiene ( $H_2CCCHCH_3$ ;  $X^1A'$ ), *J. Phys. Chem. A*, **118**(25), (2014), 4372–4381.
- [137] D. H. Kim, J. A. Mulholland, D. Wang, A. Violi, Pyrolytic Hydrocarbon Growth from Cyclopentadiene, *J. Phys. Chem. A*, **114**(47), (2010), 12411–12416.
- [138] R. G. Butler, I. Glassman, Cyclopentadiene combustion in a plug flow reactor near 1150 K, *Proc. Combust. Inst.*, **32**(1), (2009), 395–402.
- [139] D. Wang, A. Violi, D. H. Kim, J. A. Mullholland, Formation of Naphthalene, Indene, and Benzene from Cyclopentadiene Pyrolysis: A DFT Study, *J. Phys. Chem. A*, **110**(14), (2006), 4719–4725.
- [140] A. M. Mebel, V. V. Kislov, Can the  $C_5H_5 + C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_9 + H/C_{10}H_8 + H_2$  Reaction Produce Naphthalene? An Ab Initio/RRKM Study, *J. Phys. Chem. A*, **113**(36), (2009), 9825–9833.
- [141] V. V. Kislov, A. M. Mebel, Ab Initio G3-type/Statistical Theory Study of the Formation of Indene in Combustion Flames. I. Pathways Involving Benzene and Phenyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **111**(19), (2007), 3922–3931.
- [142] F. Xu, X. Shi, Q. Zhang, W. Wang, Mechanism for the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of naphthalene with cyclopentadienyl and indenyl, *Chemosphere*, **162**, (2016), 345–354.
- [143] O. Herbinet, A. Rodriguez, B. Husson, F. Battin-Leclerc, Z. Wang, Z. Cheng, F. Qi, Study of the Formation of the First Aromatic Rings in the Pyrolysis of Cyclopentene, *J. Phys. Chem. A*, **120**(5), (2016), 668–682.
- [144] H. Richter, O. A. Mazzyar, R. Sumathi, W. H. Green, J. B. Howard, J. W. Bozzelli, Detailed Kinetic Study of the Growth of Small Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1. 1-Naphthyl + Ethyne, *J. Phys. Chem. A*, **105**(9), (2001), 1561–1573.
- [145] C. Cavallotti, S. Mancarella, R. Rota, S. Carrá, Conversion of C5 into C6 Cyclic Species through the Formation of C7 Intermediates, *J. Phys. Chem. A*, **111**(19), (2007), 3959–3969.
- [146] T. Zhang, X. N. Tang, K.-C. Lau, C. Y. Ng, C. Nicolas, D. S. Peterka, M. Ahmed, M. L. Morton, B. Ruscic, R. Yang, L. X. Wei, C. Q. Huang, B. Yang, J. Wang, L. S. Sheng, Y. W. Zhang, F. Qi, Direct identification of propargyl radical in combustion flames by vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry, *J. Chem. Phys.*, **124**(7), (2006), 074302.

- [147] A. Laskin, A. Lifshitz, Thermal decomposition of benzene. Single-pulse shock-tube investigation, *Symp. (Int.) Combust.*, **26**(1), (1996), 669–675.
- [148] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, T. P. Troy, O. Kostko, M. Ahmed, A. M. Mebel, Toward the Oxidation of the Phenyl Radical and Prevention of PAH Formation in Combustion Systems, *J. Phys. Chem. A*, **119**(28), (2015), 7145–7154.
- [149] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, H.-H. Carstensen, G. B. Ellison, Unimolecular thermal decomposition of phenol and d<sub>5</sub>-phenol: Direct observation of cyclopentadiene formation via cyclohexadienone, *J. Chem. Phys.*, **136**(4), (2012), 044309.
- [150] H.-H. Carstensen, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, Thermal Decomposition of Phenol & Phenoxy and their S / NH Analogues, Poster for the Annual Meeting of the Advisory Board (9/06/2012), [http://www.lct.ugent.be/sites/default/files/events/2012\(2018.10.01\)](http://www.lct.ugent.be/sites/default/files/events/2012(2018.10.01)).
- [151] A. E. Long, S. S. Merchant, A. G. Vandeputte, H.-H. Carstensen, A. J. Vervust, G. B. Marin, K. M. Van Geem, W. H. Green, Pressure dependent kinetic analysis of pathways to naphthalene from cyclopentadienyl recombination, *Combust. Flame*, **187**, (2018), 247–256.
- [152] P. H. Kasai, Electron spin resonance studies of vinyl, propargyl, and butatrienyl radicals isolated in argon matrices, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(17), (1972), 5950–5956.
- [153] K. Tanaka, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, Y. Endo, K. Kawaguchi, Pulsed discharge nozzle Fourier transform microwave spectroscopy of the propargyl radical (H<sub>2</sub>CCCH), *J. Chem. Phys.*, **107**(8), (1997), 2728–2733.
- [154] H. Honjou, M. Yoshimine, J. Pacansky, Theoretical studies on the ground state and low-lying doublet excited states of the propargyl radical, *J. Phys. Chem.*, **91**(17), (1987), 4455–4459.
- [155] G. B. Ellison, G. E. Davico, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, Thermochemistry of the Benzyl and Allyl Radicals and Ions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **156**(1), (1996), 109–131.
- [156] E. B. Jochnowitz, X. Zhang, M. R. Nimlos, M. E. Varner, J. F. Stanton, G. B. Ellison, Propargyl Radical: Ab Initio Anharmonic Modes and the Polarized Infrared Absorption Spectra of Matrix-Isolated HCCCH<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, **109**(17), (2005), 3812–3821.
- [157] M. E. Jacox, D. E. Milligan, Matrix isolation study of the vacuum ultraviolet photolysis of allene and methylacetylene. Vibrational and electronic spectra of the species C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, *Chem. Phys.*, **4**(1), (1974), 45–61.
- [158] V. A. Korolev, A. K. Mal'tsev, O. M. Nefedov, Infrared spectroscopic investigation of propargyl radicals stabilized in low-temperature argon matrix, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **38**(5), (1989), 957–964.
- [159] J. M. Oakes, G. B. Ellison, Photoelectron spectroscopy of the allenyl ion CH<sub>2</sub>=C=CH<sup>+</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(10), (1983), 2969–2975.



- [160] C. L. Morter, C. Domingo, S. K. Farhat, E. Cartwright, G. P. Glass, R. F. Curl, Rotationally resolved spectrum of the  $\nu_1$  CH stretch of the propargyl radical ( $\text{H}_2\text{CCCH}$ ), *Chem. Phys. Lett.*, **195**(4), (1992), 316–321.
- [161] M. S. Robinson, M. L. Polak, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, Experimental Studies of Allene, Methylacetylene, and the Propargyl Radical: Bond Dissociation Energies, Gas-Phase Acidities, and Ion-Molecule Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(25), (1995), 6766–6778.
- [162] K. Tanaka, T. Harada, K. Sakaguchi, K. Harada, T. Tanaka, Time-resolved diode laser spectroscopy of the  $\nu_6$  band of propargyl produced by the UV photolysis of allene, *J. Chem. Phys.*, **103**(15), (1995), 6450–6458.
- [163] L. Yuan, J. DeSain, R. F. Curl, Analysis of the K-Subband Structure of the  $\nu_1$  Fundamental of Propargyl Radical  $\text{H}_2\text{CC}\equiv\text{CH}$ , *J. Mol. Spectrosc.*, **187**(1), (1998), 102–108.
- [164] J. Küpper, J. M. Merritt, R. E. Miller, Free radicals in superfluid liquid helium nanodroplets: A pyrolysis source for the production of propargyl radical, *J. Chem. Phys.*, **117**(2), (2002), 647–652.
- [165] J. W. Huang, W. R. M. Graham, Fourier transform infrared study of tricarbon hydride radicals trapped in Ar at 10 K, *J. Chem. Phys.*, **93**(3), (1990), 1583–1596.
- [166] D. W. Minsek, P. Chen, Photoelectron spectrum of the propargyl radical in a supersonic beam, *J. Phys. Chem.*, **94**(22), (1990), 8399–8401.
- [167] F. P. Lossing, Free Radicals by Mass Spectrometry. XLV. Ionization Potentials and Heats of Formation of  $\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ , and  $\text{C}_4\text{H}_7$  Radicals and Ions, *Can. J. Chem.*, **50**(24), (1972), 3973–3981.
- [168] P. Hemberger, M. Lang, B. Noller, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, Photoionization of Propargyl and Bromopropargyl Radicals: A Threshold Photoelectron Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. A*, **115**(11), (2011), 2225–2230.
- [169] T. Schü, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz, I. Fischer, The VUV photochemistry of radicals:  $\text{C}_3\text{H}_3$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(5), (2005), 819–825.
- [170] H. Gao, Y. Xu, L. Yang, C.-S. Lam, H. Wang, J. Zhou, C. Y. Ng, High-resolution threshold photoelectron study of the propargyl radical by the vacuum ultraviolet laser velocity-map imaging method, *J. Chem. Phys.*, **135**(22), (2011), 224304.
- [171] P. Botschwina, R. Oswald, J. Flügge, M. Horn, A Theoretical Investigation of the Propargyl Radical and its Cation, *Z. Phys. Chem.*, **188**(1), (1995), 29–43.
- [172] W. Eisfeld, Ab initio calculation of electronic absorption spectra and ionization potentials of  $\text{C}_3\text{H}_3$  radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(23), (2005), 3924–3932.
- [173] W. Eisfeld, Calculation of the Vibrationally Resolved Electronic Absorption Spectrum of the Propargyl Radical ( $\text{H}_2\text{CCCH}$ ), *J. Phys. Chem. A*, **110**(11), (2006), 3903–3910.

- [174] A. Fahr, P. Hassanzadeh, B. Laszlo, R. E. Huie, Ultraviolet absorption and cross sections of propargyl ( $C_3H_3$ ) radicals in the 230-300 nm region, *Chem. Phys.*, **215**(1), (1997), 59–66.
- [175] A. Fahr, A. Nayak, Kinetics and products of propargyl ( $C_3H_3$ ) radical self-reactions and propargyl-methyl cross-combination reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**(2), (2000), 118–124.
- [176] T. W. Schmidt, The electronic spectroscopy of resonance-stabilised hydrocarbon radicals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **35**(2), (2016), 209–242.
- [177] S. J. Goncher, D. T. Moore, N. E. Sveum, D. M. Neumark, Photofragment Translational Spectroscopy of Propargyl Radicals at 248 nm, *J. Chem. Phys.*, **128**(11), (2008), 114303.
- [178] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, Photodissociation Dynamics of the Propargyl Radical, *J. Chem. Phys.*, **111**(8), (1999), 3441–3448.
- [179] X. Zheng, Y. Song, J. Zhang, Ultraviolet Photodissociation Dynamics of the Propargyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **113**(16), (2009), 4604–4612.
- [180] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, Excited-state decay of hydrocarbon radicals, investigated by femtosecond time-resolved photoionization: Ethyl, propargyl, and benzyl, *J. Chem. Phys.*, **122**(9), (2005), 094302.
- [181] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a  $C_6H_6$  Potential, *J. Phys. Chem. A*, **107**(39), (2003), 7783–7799.
- [182] W. Tang, R. S. Tranter, K. Brezinsky, Isomeric Product Distributions from the Self-Reaction of Propargyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **109**(27), (2005), 6056–6065.
- [183] W. Tang, R. S. Tranter, K. Brezinsky, An Optimized Semidetailed Submechanism of Benzene Formation from Propargyl Recombination, *J. Phys. Chem. A*, **110**(6), (2006), 2165–2175.
- [184] U. Alkemade, K. H. Homann, Formation of  $C_6H_6$  Isomers by Recombination of Propynyl in the System Sodium Vapour/Propynylhalide, *Z. Phys. Chem.*, **161**(1), (1989), 19–34.
- [185] P.-T. Howe, A. Fahr, Pressure and Temperature Effects on Product Channels of the Propargyl ( $HC\equiv CCH_2$ ) Combination Reaction and the Formation of the "First Ring", *J. Phys. Chem. A*, **107**(45), (2003), 9603–9610.
- [186] S. Scherer, T. Just, P. Frank, High-Temperature Investigations on Pyrolytic Reactions of Propargyl Radicals, *Proc. Combust. Inst.*, **28**(2), (2000), 1511–1518.
- [187] E. V. Shafir, I. R. Slagle, V. D. Knyazev, Kinetics and Products of the Self-Reaction of Propargyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **107**(42), (2003), 8893–8903.
- [188] Y. Li, L. Zhang, Z. Tian, T. Yuan, J. Wang, B. Yang, F. Qi, Experimental Study of a Fuel-Rich Premixed Toluene Flame at Low Pressure, *Energy Fuels*, **23**(3), (2009), 1473–1485.

- [189] C. Huang, L. Wei, B. Yang, J. Wang, Y. Li, L. Sheng, Y. Zhang, F. Qi, Lean Premixed Gasoline/Oxygen Flame Studied with Tunable Synchrotron Vacuum UV Photoionization, *Energy Fuels*, **20**(4), (2006), 1505–1513.
- [190] A. Lifshitz, M. Frenklach, A. Burcat, Pyrolysis of allene and propyne behind reflected shocks, *J. Phys. Chem.*, **80**(22), (1976), 2437–2443.
- [191] T. Bentz, B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, F. Striebel, M. Szöri, Reaction of Hydrogen Atoms with Propyne at High Temperatures: An Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*, **111**(19), (2007), 3812–3818.
- [192] C. H. Wu, R. D. Kern, Shock-tube study of allene pyrolysis, *J. Phys. Chem.*, **91**(24), (1987), 6291–6296.
- [193] Y. Hidaka, T. Nakamura, A. Miyauchi, T. Shiraishi, H. Kawano, Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**(8), (1989), 643–666.
- [194] C. E. Canosa-Mas, M. Ellis, H. M. Frey, R. Walsh, The Formation of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (Propynyl) Radicals in the Reaction of CH<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) with Acetylene, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**(9), (1984), 1103–1110.
- [195] M. A. Blitz, M. S. Beasley, M. J. Pilling, S. H. Robertson, Formation of the Propargyl Radical in the Reaction of <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: Experiment and Modelling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**(4), (2000), 805–812.
- [196] H. F. Davis, J. Shu, D. S. Peterka, M. Ahmed, Crossed Beams Study of the Reaction <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + H, *J. Chem. Phys.*, **121**(13), (2004), 6254–6257.
- [197] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, Thermal Decomposition of Furan Generates Propargyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **113**(30), (2009), 8540–8547.
- [198] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, G. B. Ellison, M. R. Nimlos, Radical Chemistry in the Thermal Decomposition of Anisole and Deuterated Anisoles: An Investigation of Aromatic Growth, *J. Phys. Chem. A*, **114**(34), (2010), 9043–9056.
- [199] J. D. Savee, T. M. Selby, O. Welz, C. A. Taatjes, D. L. Osborn, Time- and Isomer-Resolved Measurements of Sequential Addition of Acetylene to the Propargyl Radical, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**(20), (2015), 4153–4158.
- [200] D. Trogolo, A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini, First Ring Formation by Radical Addition of Propargyl to But-1-ene-3-yne in Combustion. Theoretical Study of the C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> Radical System, *J. Phys. Chem. A*, **118**(2), (2014), 427–440.
- [201] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, A. Fahr, A new path to benzene in flames, *Symp. (Int.) Combust.*, **23**(1), (1991), 85–90.

- [202] A. Matsugi, A. Miyoshi, Reactions of o-Benzyne with Propargyl and Benzyl Radicals: Potential Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Combustion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(27), (2012), 9722–9728.
- [203] A. Matsugi, A. Miyoshi, Computational Study on the Recombination Reaction between Benzyl and Propargyl Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **44**(3), (2012), 206–218.
- [204] A. Raj, M. J. Al Rashidi, S. H. Chung, S. M. Sarathy, PAH Growth Initiated by Propargyl Addition: Mechanism Development and Computational Kinetics, *J. Phys. Chem. A*, **118**(16), (2014), 2865–2885.
- [205] R. D. Kern, H. Chen, J. H. Kiefer, P. S. Mudipalli, Thermal Decomposition of Propargyl Bromide and the Subsequent Formation of Benzene, *Combust. Flame*, **100**(1), (1995), 177–184.
- [206] F. Zhang, R. I. Kaiser, V. V. Kislov, A. M. Mebel, A. Golan, M. Ahmed, A VUV Photoionization Study of the Formation of the Indene Molecule and Its Isomers, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**(14), (2011), 1731–1735.
- [207] L. Vereecken, H. F. Bettinger, J. Peeters, Reactions of chemically activated C<sub>9</sub>H<sub>9</sub> species. Part I. The product distribution of the reaction of phenyl radicals with propyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(11), (2002), 2019–2027.
- [208] J. C. Evans, R. A. Nyquist, The Vibrational Spectra and Vibrational Assignments of the Propargyl Halides, *Spectrochim. Acta*, **19**(7), (1963), 1153–1163.
- [209] R. A. Nyquist, W. J. Potts, Infrared Absorptions Characteristic of the Terminal Acetylenic Group (-C≡C-H), *Spectrochim. Acta*, **16**(4), (1960), 419–427.
- [210] G. W. King, S. P. So, Ethynylbenzene; The vibrational spectra of some deuterated isomers, *J. Mol. Spectrosc.*, **36**(3), (1970), 468–487.
- [211] M. H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program Warsaw, 20042010, <http://www.smmg.pl/>.
- [212] M. Biczysko, P. Panek, G. Scalmani, J. Bloino, V. Barone, Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations with the Double-Hybrid B2PLYP Method: Analytic Second Derivatives and Benchmark Studies, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**(7), (2010), 2115–2125.
- [213] G. Friedrichs, E. Goos, J. Gripp, H. Nicken, J.-B. Schönborn, H. Vogel, F. Temps, The Products of the Reactions of o-Benzyne with Ethene, Propene, and Acetylene: A Combined Mass Spectrometric and Quantum Chemical Study, *Z. Phys. Chem.*, **223**(4), (2009), 387407.
- [214] B. Shukla, M. Koshi, Importance of Fundamental sp, sp<sup>2</sup>, and sp<sup>3</sup> Hydrocarbon Radicals in the Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Anal. Chem.*, **84**(11), (2012), 5007–5016.
- [215] A. Comandini, S. Abid, N. Chaumeix, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Growth by Diradical Cycloaddition/Fragmentation, *J. Phys. Chem. A*, **121**(31), (2017), 5921–5931.

- [216] B. Shukla, M. Koshi, A Novel Route for PAH Growth in HACA Based Mechanisms, *Combust. Flame*, **159**(12), (2012), 3589–3596.
- [217] H. Hopf, Thermische Isomerisierungen, III. Acyclische C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomere, *Chem. Ber.*, **104**(5), (1971), 1499–1506.
- [218] L. Vereecken, J. Peeters, Reactions of chemically activated C<sub>9</sub>H<sub>9</sub> species II: The reaction of phenyl radicals with allene and cyclopropene, and of benzyl radicals with acetylene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**(13), (2003), 2807–2817.
- [219] L. V. Moskaleva, L. K. Madden, M. C. Lin, Unimolecular isomerization/decomposition of *ortho*-benzyne: *abinitio* MO/statistical theory study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**(17), (1999), 3967–3972.
- [220] F. Hirsch, E. Reusch, P. Constantinidis, I. Fischer, S. Bakels, A. M. Rijs, P. Hemberger, Self-Reaction of *ortho*-Benzyne at High Temperatures Investigated by Infrared and Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **122**(49), (2018), 9563–9571.
- [221] D. L. Osborn, C. A. Taatjes, F. Goulay, T. M. Selby, P. Zou, A. Fahr, A time-resolved, isomer-resolved study of the propargyl self reaction using a multiplexed photoionization mass spectrometer, SAND2010-1029C (2010), proposed for presentation at the Western States Section Combustion Institute Spring Meeting held March 21-23, 2010 in Boulder, CO., <https://www.osti.gov/servlets/purl/1124332> (18.12.2018).
- [222] D. Kaiser, E. Reusch, P. Hemberger, A. Bodi, E. Welz, B. Engels, I. Fischer, The *ortho*-benzyne cation is not planar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**(6), (2018), 3988–3996.
- [223] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. C. de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, Threshold Photoelectron Spectroscopy of Cyclopropenylidene, Chlorocyclopropenylidene, and Their Deuterated Isotopomers, *J. Phys. Chem. A*, **114**(42), (2010), 11269–11276.
- [224] M. Steinbauer, M. Lang, I. Fischer, B. K. C. de Miranda, C. Romanzin, C. Alcaraz, The photoionisation of propargylene and diazopropyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, (2011), 17956–17959.
- [225] H. Clauberg, D. W. Minsek, P. Chen, Mass and photoelectron spectroscopy of C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.  $\Delta H_f$  of singlet carbenes deviate from additivity by their singlet-triplet gaps, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(1), (1992), 99–107.
- [226] S. J. Klippenstein, J. A. Miller, A. W. Jasper, Kinetics of Propargyl Radical Dissociation, *J. Phys. Chem. A*, **119**(28), (2015), 7780–7791.
- [227] S. Scherer, *Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr*, Dissertation, Institut für Verbrennungstechnik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart, 2001.

- [228] R. S. Tranter, A. L. Kastengren, J. P. Porterfield, J. B. Randazzo, J. P. A. Lockhart, J. H. Baraban, G. B. Ellison, Measuring flow profiles in heated miniature reactors with X-ray fluorescence spectroscopy, *Proc. Combust. Inst.*, **36**(3), (2017), 4603–4610.
- [229] Y. Carpentier, T. Pino, P. Bréchnignac, R2PI Spectroscopy of Aromatic Molecules Produced in an Ethylene-Rich Flame, *J. Phys. Chem. A*, **117**(39), (2013), 10092–10104.
- [230] N. D. Marsh, M. J. Wornat, L. T. Scott, A. Necula, A. L. Lafleur, E. F. Plummer, The Identification of Cyclopenta-Fused and Ethynyl-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Benzene Droplet Combustion Products, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **13**(4), (2000), 379–402.
- [231] N. D. Marsh, C. J. Mikolajczak, M. J. Wornat, The effect of ethynyl substitution and cyclopenta fusion on the ultraviolet absorption spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Spectrochim. Acta A*, **56**(8), (2000), 1499–1511.
- [232] M. Flock, M.-P. Herbert, I. Fischer, The excited-state structure and photophysics of isolated acenaphthylene, *Chem. Phys.*, Im Druck, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.017>.
- [233] L. Oudejans, A. Touati, B. K. Gullett, Real-Time, On-Line Characterization of Diesel Generator Air Toxic Emissions by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **76**(9), (2004), 2517–2524.
- [234] V. Yatsyna, D. J. Bakker, P. Salé, R. Feifel, A. M. Rijs, V. Zhaunerchyk, Infrared Action Spectroscopy of Low-Temperature Neutral Gas-Phase Molecules of Arbitrary Structure, *Phys. Rev. Lett.*, **117**(11), (2016), 118101.
- [235] M. Schmitt, F. Spiering, V. Zhaunerchyk, R. T. Jongma, S. Jaeqx, A. M. Rijs, W. J. van der Zande, Far-infrared spectra of the tryptamine A conformer by IR-UV ion gain spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(47), (2016), 32116–32124.
- [236] E. E. Zvereva, A. R. Shagidullin, S. A. Katsyuba, Ab Initio and DFT Predictions of Infrared Intensities and Raman Activities, *J. Phys. Chem. A*, **115**(1), (2011), 63–69.
- [237] H.-S. Im, E. R. Bernstein, Geometry and torsional motion of biphenyl in the ground and first excited singlet state, *J. Chem. Phys.*, **88**(12), (1988), 7337–7347.
- [238] R. Zimmermann, C. Weickhardt, U. Boesl, E. W. Schlag, Influence of chlorine substituent positions on the molecular structure and the torsional potentials of dichlorinated biphenyls: R2PI spectra of the first singlet transition and AM1 calculations, *J. Mol. Struct.*, **327**(1), (1994), 81–97.
- [239] I. Fischer, Persönliche Mitteilung, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2018.
- [240] K. Vékey, Internal Energy Effects in Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **31**(5), (1996), 445–463.

- [241] B. Sztáray, A. Bodi, T. Baer, Modeling unimolecular reactions in photoelectron photoion coincidence experiments, *J. Mass Spectrom.*, **45**(11), (2010), 1233–1245.
- [242] D. S. Zakheim, P. M. Johnson, Rate equation modelling of molecular multiphoton ionization dynamics, *Chem. Phys.*, **46**(3), (1980), 263–272.
- [243] U. Boesl, Multiphoton excitation and mass-selective ion detection for neutral and ion spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **95**(8), (1991), 2949–2962.
- [244] U. Boesl, A. Bornschlegl, C. Logé, K. Titze, Resonance-enhanced multiphoton ionization with circularly polarized light: chiral carbonyls, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**(22), (2013), 6913–6924.
- [245] A. Li, T. Uchimura, H. Tsukatani, T. Imasaka, Trace Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography - Mass Spectrometry Based on Nanosecond Multiphoton Ionization, *Anal. Sci.*, **26**(8), (2010), 841–846.
- [246] C. Weickhardt, U. Boesl, E. W. Schlag, Laser Mass Spectrometry for Time-Resolved Multicomponent Analysis of Exhaust Gas, *Anal. Chem.*, **66**(7), (1994), 1062–1069.
- [247] H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, R. Sörensen, The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest, *Earth Syst. Sci. Data*, **5**(2), (2013), 365–373.
- [248] L. A. Nakhimovsky, M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, *Handbook of Low Temperature Electronic Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Elsevier, 1989).
- [249] E. C. Stanca-Kaposta, J. P. Simons, *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, Kapitel High-resolution Infrared-Ultraviolet (IR-UV) Double-resonance Spectroscopy of Biological Molecules (John Wiley & Sons, Ltd, 2011).
- [250] A. M. Rijs, M. Kabeláč, A. Abo-Riziq, P. Hobza, M. S. de Vries, Isolated Gramicidin Peptides Probed by IR Spectroscopy, *ChemPhysChem*, **12**(10), (2011), 1816–1821.
- [251] M. Rijs, Anouk, G. Ohanessian, J. Oomens, G. Meijer, G. von Helden, I. Compagnon, Internal Proton Transfer Leading to Stable Zwitterionic Structures in a Neutral Isolated Peptide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(13), (2010), 2332–2335.
- [252] A. M. Rijs, N. Sändig, M. N. Blom, J. Oomens, J. S. Hannam, D. A. Leigh, F. Zerbetto, W. J. Buma, Controlled Hydrogen-Bond Breaking in a Rotaxane by Discrete Solvation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(23), (2010), 3896–3900.
- [253] Y. Hu, J. Guan, E. R. Bernstein, Mass-selected IR-VUV (118 nm) spectroscopic studies of radicals, aliphatic molecules, and their clusters, *Mass Spectrom. Rev.*, **32**(6), (2013), 484–501.
- [254] G. von Helden, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, Resonant Ionization Using IR Light: A New Tool To Study the Spectroscopy and Dynamics of Gas-Phase Molecules and Clusters, *J. Phys. Chem. A*, **107**(11), (2003), 1671–1688.

- [255] B. W. J. McNeil, N. R. Thompson, X-ray free-electron lasers, *Nat. Photonics*, **4**, (2010), 814–821.
- [256] Radboud University, FELIX Laboratory: Overview and specification 2018, <http://www.ru.nl/felix/facility-0/overview/> (2018.10.05).
- [257] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2, Experimentelle Techniken*, 6. Auflage (Springer Spektrum, 2013).
- [258] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets, *Acc. Chem. Res.*, **10**(4), (1977), 139–145.
- [259] T. A. Miller, Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions, *Science*, **223**(4636), (1984), 545–553.
- [260] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, Flash pyrolytic production of rotationally cold free radicals in a supersonic jet. Resonant multiphoton spectrum of the  $3p^2A_2'' \leftarrow X^2A_2''$  origin band of methyl, *J. Phys. Chem.*, **90**(11), (1986), 2319–2321.
- [261] G. T. Buckingham, T. K. Ormond, J. P. Porterfield, P. Hemberger, O. Kostko, M. Ahmed, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, The thermal decomposition of the benzyl radical in a heated micro-reactor. I. Experimental findings, *J. Chem. Phys.*, **142**(4), (2015), 044307.
- [262] K. Prozument, G. Barratt Park, R. G. Shaver, A. K. Vasiliou, J. M. Oldham, D. E. David, J. S. Muentner, J. F. Stanton, A. G. Suits, G. B. Ellison, R. W. Field, Chirped-pulse millimeter-wave spectroscopy for dynamics and kinetics studies of pyrolysis reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(30), (2014), 15739–15751.
- [263] A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, D. G. Truhlar, Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions, *Chem. Rev.*, **106**(11), (2006), 4518–4584.
- [264] M. Robson Wright, *An Introduction to Chemical Kinetics* (John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, 2004).
- [265] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* (Prentice Hall, New Jersey, 1989).
- [266] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, G. B. Ellison, Thermal Decomposition Mechanisms of the Methoxyphenols: Formation of Phenol, Cyclopentadienone, Vinylacetylene, and Acetylene, *J. Phys. Chem. A*, **115**(46), (2011), 13381–13389.
- [267] P. Hemberger, A. J. Trevitt, T. Gerber, E. Ross, G. da Silva, Isomer-Specific Product Detection of Gas-Phase Xylyl Radical Rearrangement and Decomposition Using VUV Synchrotron Photoionization, *J. Phys. Chem. A*, **118**(20), (2014), 3593–3604.



- [268] R. Mahon, T. McIlrath, V. Myerscough, D. Koopman, Third-harmonic generation in argon, krypton, and xenon: Bandwidth limitations in the vicinity of Lyman- $\alpha$ , *IEEE J. Quantum Electron.*, **15**(6), (1979), 444–451.
- [269] D. J. Butcher, Vacuum Ultraviolet Radiation for Single-Photoionization Mass Spectrometry: A Review, *Microchem. J.*, **62**(3), (1999), 354–362.
- [270] G. Bjorklund, Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media, *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**(6), (1975), 287–296.
- [271] L. Michalak, R. Steenvoorden, Investigations of Third-Harmonic Generation in Xenon by Means of a TOF Mass Spectrometer, *Acta Phys. Pol. A*, **79**(5), (1991), 661–670.
- [272] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [273] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2009).
- [274] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, S. B. Jonnalagadda, A review on contemporary Metal-Organic Framework materials, *Inorg. Chim. Acta*, **446**, (2016), 61–74.
- [275] F. A. Brede, *Synthesestrategien und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anorganisch-organischer Hybridmaterialien basierend auf 3d-Übergangsmetallchloriden und N-heterozyklischen Liganden*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2016.
- [276] O. Roubeau, Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers, *Chem. Eur. J.*, **18**(48), (2012), 15230–15244.
- [277] Y. Garcia, P. van Koningsbruggen, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, A Cu<sup>II</sup> Chain Compound Showing a Ferromagnetic Coupling through Triple  $N^1, N^2$ -1,2,4-Triazole Bridges, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**(2), (2003), 356–362.
- [278] F. A. Brede, J. Heine, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, Mechanochemical Synthesis of 3d Transition-Metal-1,2,4-Triazole Complexes as Precursors for Microwave-Assisted and Thermal

- Conversion to Coordination Polymers with a High Influence on the Dielectric Properties, *Chem. Eur. J.*, **22**(8), (2016), 2708–2718.
- [279] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials, *Coord. Chem. Rev.*, **255**(5), (2011), 485–546.
- [280] F. Brede, Persönliche Mitteilung, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2016.
- [281] F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H.-C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, Tuning of the dimensional linkage from the complex to the framework by thermal conversion in the system Fe/Cl/piperazine, *Dalton Trans.*, **43**(41), (2014), 15398–15406.
- [282] T. Friščić, *Metal-Organic Frameworks: Mechanochemical Synthesis Strategies* (American Cancer Society, 2014), S. 1–19.
- [283] D. Bougeard, N. L. Calvé, B. S. Roch, A. Novak, 1,2,4-Triazole: Vibrational spectra, normal coordinate calculations, and hydrogen bonding, *J. Chem. Phys.*, **64**(12), (1976), 5152–5164.
- [284] K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, A. Mishra, The microwave spectrum and structure of 1,2,4-triazole, *J. Mol. Struct.*, **27**(2), (1975), 261–266.
- [285] A. V. Iogansen, Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching  $\nu(\text{XH})$  vibration in infrared spectra, *Spectrochim. Acta, Part A*, **55**(7), (1999), 1585–1612.
- [286] G. V. Kunte, U. Ail, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, S. A. Shivashankar, A. M. Umarji, Estimation of vapour pressure and partial pressure of subliming compounds by low-pressure thermogravimetry, *Bull. Mater. Sci.*, **34**(7), (2011), 1633–1637.
- [287] K. Jones, R. Seyler, Differential Scanning Calorimetry for Boiling Points and Vapor Pressure.
- [288] R. Lucena, S. Cárdenas, M. Gallego, M. Valcárcel, ATR-FTIR membrane-based sensor for the simultaneous determination of surfactant and oil total indices in industrial degreasing baths, *Analyst*, **131**(3), (2006), 415–421.
- [289] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, Three-dimensional networks of lanthanide 1,2,4-triazolates:  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  and  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ , the first 4f networks with complete nitrogen coordination, *Chem. Commun.*, (19), (2006), 2060–2062.
- [290] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, MOFs by solvent free high temperature synthesis exemplified by  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{Tz}^*\text{H})_2]$ , *Solid State Sci.*, **10**(4), (2008), 416–420.
- [291] N. Dannenbauer, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, Formation of Coordination Polymers and Complexes at Room Temperature from Thiazole and Lanthanide-trichlorides, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**(2), (2015), 362–368.

- [292] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, Influence of measuring conditions on the quantification of spectroscopic signals in TA-FTIR-MS systems, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83**(2), (2006), 321–330.
- [293] A. E. Newkirk, Thermogravimetry in self-generated atmospheres, *Thermochim. Acta*, **2**(1), (1971), 1–23.
- [294] F. W. Wilburn, J. H. Sharp, D. M. Tinsley, R. M. McIntosh, The effect of procedural variables on TG, DTG and DTA curves of calcium carbonate, *J. Therm. Anal.*, **37**(9), (1991), 2003–2019.
- [295] I. Ávila, P. M. Crnkovic, F. E. Milioli, K. H. Luo, Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: effect of CO<sub>2</sub> partial pressure, *Environ. Technol.*, **33**(10), (2012), 1175–1182.
- [296] P. D. Garn, J. E. Kessler, Thermogravimetry in Self-Generated Atmospheres, *Anal. Chem.*, **32**(12), (1960), 1563–1565.
- [297] J. M. Criado, Influence of the pressure on the shape of DTA and DTG curves of reversible reactions of thermal decomposition of solids, *Thermochim. Acta*, **19**(1), (1977), 129–131.
- [298] J. M. Criado, C. Real, A. Ortega, M. D. Alcalá, Influence of mass-transfer phenomena on the shape of EGA traces of solid-state reactions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **36**(7-8), (1990), 2531–2537.
- [299] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Limestone Calcination Nearby Equilibrium: Kinetics, CaO Crystal Structure, Sintering and Reactivity, *J. Phys. Chem. C*, **119**(4), (2015), 1623–1641.
- [300] M. E. Brown, The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics, *Thermochim. Acta*, **300**(1), (1997), 93–106.
- [301] D. Dollimore, T. A. Evans, Y. F. Lee, F. W. Wilburn, Calculation of activation energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from *A* and *E* values, *Thermochim. Acta*, **188**(1), (1991), 77–85.
- [302] M. A. Bohn, Problems and faulty uses with the Prout-Tompkins description of autocatalytic reactions and the solutions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **116**(2), (2014), 1061–1072.
- [303] S. Vyazovkin, C. A. Wight, Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochim. Acta*, **340**, (1999), 53–68.
- [304] S. Materazzi, A. Gentili, R. Curini, Applications of evolved gas analysis: Part 2: EGA by mass spectrometry, *Talanta*, **69**(4), (2006), 781–794.
- [305] S. Materazzi, S. Vecchio, Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **46**(4), (2011), 261–340.
- [306] S. Materazzi, R. Risoluti, Evolved gas analysis by mass spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **49**(8), (2014), 635–665.

- [307] S. Materazzi, A. Gentili, R. Curini, Applications of evolved gas analysis: Part 1: EGA by infrared spectroscopy, *Talanta*, **68**(3), (2006), 489–496.
- [308] S. Materazzi, S. Vecchio, Recent applications of evolved gas analysis by infrared spectroscopy (IR-EGA), *Appl. Spectrosc. Rev.*, **48**(8), (2013), 654–689.
- [309] E. Kaisersberger, E. Post, Practical aspects for the coupling of gas analytical methods with thermal-analysis instruments, *Thermochim. Acta*, **295**(1), (1997), 73–93.
- [310] A. Schindler, G. Neumann, A. Rager, E. Füglein, J. Blumm, T. Denner, A novel direct coupling of simultaneous thermal analysis (STA) and Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **113**(3), (2013), 1091–1102.
- [311] J. P. Sanders, P. K. Gallagher, Kinetic analysis of complex decomposition reactions using evolved gas analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **96**(3), (2009), 805–811.
- [312] H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, **29**(11), (1957), 1702–1706.
- [313] A. W. Coats, J. P. Redfern, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, **201**(4914), (1964), 68–69.
- [314] C. Haixiang, L. Naian, Z. Weitao, Critical study on the identification of reaction mechanism by the shape of TG/DTG curves, *Solid State Sci.*, **12**(4), (2010), 455–460.
- [315] J. Opfermann, Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **60**(2), (2000), 641–658.
- [316] J. R. Opfermann, E. Kaisersberger, H. J. Flammersheim, Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations, *Thermochim. Acta*, **391**(1), (2002), 119–127.
- [317] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta*, **520**(1), (2011), 1–19.
- [318] S. Vyazovkin, A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data, *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**(2), (1996), 95–101.
- [319] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**(18), (2006), 1515–1532.
- [320] H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, **6**(1), (1964), 183–195.
- [321] T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(11), (1965), 1881–1886.

- [322] J. H. Flynn, L. A. Wall, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **70A**(6), (1966), 487–523.
- [323] D. Dollimore, T. A. Evans, Y. F. Lee, F. W. Wilburn, Correlation between the shape of a TG/DTG curve and the form of the kinetic mechanism which is applying, *Thermochim. Acta*, **198**(2), (1992), 249–257.
- [324] Y. Foo Lee, D. Dollimore, The identification of the reaction mechanism in rising temperature kinetic studies based on the shape of the DTG curve, *Thermochim. Acta*, **323**(1), (1998), 75–81.
- [325] M. E. Brown, Principles and Practice, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Band 1 (Elsevier Science B.V., 2008).
- [326] A. Khawam, D. R. Flanagan, Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, *J. Phys. Chem. B*, **110**(35), (2006), 17315–17328.
- [327] M. R. Schilling, Effects of sample size and packing in the thermogravimetric analysis of calcium montmorillonite STx-1, *Clays Clay Miner.*, **38**(5), (1990), 556–558.
- [328] P. D. Archer, D. W. Ming, B. Sutter, The effects of instrument parameters and sample properties on thermal decomposition: interpreting thermal analysis data from Mars, *Planet. Sci.*, **2**(1), (2013), 2.
- [329] F. W. Wilburn, J. H. Sharp, The bed-depth effect in the thermal decomposition of carbonates, *J. Therm. Anal.*, **40**(1), (1993), 133–140.
- [330] B. V. L'vov, V. L. Ugolkov, The self-heating effect in the process of  $\text{KMnO}_4$  decomposition in vacuum, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94**(2), (2008), 453–460.
- [331] B. V. L'vov, V. L. Ugolkov, The self-cooling effect in the process of dehydration of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in vacuum, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **74**(3), (2003), 697–708.
- [332] R. Keuleers, J. Janssens, H. O. Desseyen, Instrument dependence and influence of heating rate, mass,  $\Delta H$ , purge gas and flow rate on the difference between the experimental and programmed temperature of the instrument, *Thermochim. Acta*, **333**(1), (1999), 67–71.
- [333] H. E. Kissinger, Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57**(4), (1956), 217–221.
- [334] J. Paulik, F. Paulik, M. Arnold, Dependence of the thermal decomposition of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  on the experimental conditions, *J. Therm. Anal.*, **34**(5), (1988), 1455–1466.
- [335] N. Pieterse, W. W. Focke, Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapour pressures from thermogravimetric data, *Thermochim. Acta*, **406**(1), (2003), 191–198.
- [336] B. Perrenot, P. de Vallière, G. Widmann, New pressure DSC cell and some applications, *J. Therm. Anal.*, **38**(3), (1992), 381–390.

- [337] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, G. L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 5. Auflage (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
- [338] F. Barontini, V. Cozzani, Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta*, **460**(1), (2007), 15–21.
- [339] D. M. Price, M. Hawkins, Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry, *Thermochim. Acta*, **315**(1), (1998), 19–24.
- [340] W. Gückel, G. Synnatschke, R. Rittig, A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection, *Pestic. Sci.*, **4**(1), (1973), 137–147.
- [341] W. W. Focke, A revised equation for estimating the vapour pressure of low-volatility substances from isothermal TG data, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **74**(1), (2003), 97–107.
- [342] J.-V. Herterich, *Pikosekunden-zeitaufgelöste Photoionisation: 2-Methylallyl-Radikal und Pyracen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014.
- [343] J. Herterich, *Schwingungsspektroskopische Untersuchung substituierter [2.2]Paracyclophan-Derivate*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010.
- [344] R. Linder, M. Nispel, T. Häber, K. Kleinermanns, Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids, *Chem. Phys. Lett.*, **409**(4), (2005), 260–264.
- [345] J. Herterich, S. Zei, I. Fischer, Gas-phase-IR and solid-state Raman investigation of paracyclophanes, *Z. Phys. Chem.*, **227**(1), (2013), 23–34.
- [346] P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, Electronic Spectroscopy of 1-(Phenylethynyl)naphthalene, *J. Phys. Chem. A*, **118**(16), (2014), 2915–2921.
- [347] P. Constantinidis, F. Hirsch, I. Fischer, A. Dey, A. M. Rijs, Products of the Propargyl Self-Reaction at High Temperatures Investigated by IR/UV Ion Dip Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **121**(1), (2017), 181–191.
- [348] K. Bobrowski, *Optimierung einer Hochtemperatur-IR-Gaszelle für die Emissionsgasanalyse von anorganischen Koordinationsverbindungen*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2015.
- [349] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, Quantitative calibration of spectroscopic signals in combined TG-FTIR system, *Thermochim. Acta*, **440**(1), (2006), 81–92.
- [350] J. D. Menczel, Temperature calibration of heat flux DSC's on cooling, *J. Therm. Anal.*, **49**(1), (1997), 193–199.
- [351] J. W. Goodrum, E. M. Siesel, Thermogravimetric analysis for boiling points and vapour pressure, *J. Therm. Anal.*, **46**(5), (1996), 1251–1258.

- [352] J. W. Goodrum, Rapid measurements of boiling point and vapor pressure of short-chain triglycerides by thermogravimetric analysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**(8), (1997), 947–950.
- [353] H. Tanaka, Comparison of thermal properties and kinetics of decompositions of NaHCO<sub>3</sub> and KHCO<sub>3</sub>, *J. Therm. Anal.*, **32**(2), (1987), 521–526.
- [354] H. Tanaka, H. Takemoto, Significance of the kinetics of thermal decomposition of NaHCO<sub>3</sub> evaluated by thermal analysis, *J. Therm. Anal.*, **38**(3), (1992), 429–435.
- [355] G. G. T. Guarini, L. Dei, G. Sarti, The thermal decomposition of NaHCO<sub>3</sub> powders and single crystals, *J. Therm. Anal.*, **44**(1), (1995), 31–44.
- [356] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law, P. Bicknell, A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate, *Thermochim. Acta*, **255**, (1995), 255–272.
- [357] B. Janković, B. Adnađević, The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal decomposition of NaHCO<sub>3</sub> from nonisothermal thermogravimetric data, *Int. J. Chem. Kinet.*, **39**(8), (2007), 462–471.
- [358] R. J. Seyler, Parameters affecting the determination of vapor pressure by differential thermal methods, *Thermochim. Acta*, **17**(2), (1976), 129–136.
- [359] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, Formation and Reactivity of Electron-Precise B-B Single and Multiple Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**(1), (2017), 96–115.
- [360] H. Braunschweig, D. R. D., Single, Double, Triple Bonds and Chains: The Formation of Electron-Precise B-B Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**(13), (2013), 3574–3583.
- [361] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, Ambient-Temperature Isolation of a Compound with a Boron-Boron Triple Bond, *Science*, **336**(6087), (2012), 1420–1422.
- [362] G. Frenking, N. Holzmann, A Boron-Boron Triple Bond, *Science*, **336**(6087), (2012), 1394–1395.
- [363] N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, The boron-boron triple bond in NHC→B≡B←NHC), *Chem. Sci.*, **6**(7), (2015), 4089–4094.
- [364] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, Structures and Stabilities of Group 13 Adducts [(NHC)(EX<sub>3</sub>)] and [(NHC<sub>2</sub>(E<sub>2</sub>X<sub>n</sub>))] (E=B to In; X=H, Cl; n=4, 2, 0; NHC=N-Heterocyclic Carbene) and the Search for Hydrogen Storage Systems: A Theoretical Study, *Chem. Eur. J.*, **17**(48), (2011), 13517–13525.
- [365] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, N-heterocyclic carbenes bearing two, one and no nitrogen atoms at the ylidene carbon: insight from theoretical calculations, *Dalton Trans.*, (35), (2009), 7015–7028.

- [366] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, Heterocyclische Carbene - Synthese und Koordinationschemie, *Angew. Chem.*, **120**(17), (2008), 3166–3216.
- [367] C. Boehme, G. Frenking, Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(8), (1996), 2039–2046.
- [368] D. J. Nelson, S. P. Nolan, Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes, *Chem. Soc. Rev.*, **42**(16), (2013), 6723–6753.
- [369] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, Experimental Assessment of the Strengths of B-B Triple Bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(5), (2015), 1766–1769.
- [370] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, The Synthesis of B<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> and its Reactivity Between the Diboracumulenic and Diborynic Extremes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(46), (2015), 13801–13805.
- [371] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, Diborabutatriene: An Electron-Deficient Cumulene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**(34), (2014), 9082–9085.
- [372] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, Exclusive  $\pi$  Encapsulation of Light Alkali Metal Cations by a Neutral Molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(44), (2015), 13090–13094.
- [373] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, Reductive Insertion of Elemental Chalcogens into Boron-Boron Multiple Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(35), (2015), 10271–10275.
- [374] F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Böhnke, S. Ullrich, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, Spying on the boron-boron triple bond using spin-spin coupling measured from <sup>11</sup>B solid-state NMR spectroscopy, *Chem. Sci.*, **6**(6), (2015), 3378–3382.
- [375] A. J. Lupinetti, V. Jonas, W. Thiel, S. H. Strauss, G. Frenking, Trends in Molecular Geometries and Bond Strengths of the Homoleptic d<sup>10</sup> Metal Carbonyl Cations [M(CO)<sub>n</sub>]<sup>X+</sup> (M<sup>X+</sup>=Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; n=1-6): A Theoretical Study, *Chem. Eur. J.*, **5**(9), (1999), 2573–2583.
- [376] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 6. Auflage (B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008).
- [377] G. Bistoni, S. Rampino, N. Scafuri, G. Ciancaleoni, D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, How  $\pi$  back-donation quantitatively controls the CO stretching response in classical and non-classical metal carbonyl complexes, *Chem. Sci.*, **7**(2), (2016), 1174–1184.



- [378] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, Identification of the Strongest Bonds in Chemistry, *J. Phys. Chem. A*, **117**(36), (2013), 8981–8995.
- [379] K. Brandhorst, J. Grunenberg, How strong is it? The interpretation of force and compliance constants as bond strength descriptors, *Chem. Soc. Rev.*, **37**(8), (2008), 1558–1567.
- [380] J. Grunenberg, Intrinsic Bond Strengths of Multiple C-C, Si-Si, and C-Si Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**(21), (2001), 4027–4029.
- [381] J. Grunenberg, Intrinsic bond strengths of multiple gallium-gallium bonds: A compliance matrix study using multiconfiguration self-consistent field wave functions and hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.*, **115**(14), (2001), 6360–6364.
- [382] R. Taylor, C. F. Macrae, Rules governing the crystal packing of mono- and dialcohols, *Acta Cryst.*, **B57**(6), (2001), 815–827.
- [383] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Cryst.*, **B58**(3 Part 1), (2002), 389–397.
- [384] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*, *J. Appl. Cryst.*, **39**(3), (2006), 453–457.
- [385] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures*, *J. Appl. Cryst.*, **41**(2), (2008), 466–470.
- [386] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst.*, **B72**(2), (2016), 171–179.
- [387] H.-C. Schmitt, *Schwingungsspektroskopie isolierter N-Heterocyclischer Carbene*, Zulassungsarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [388] L. A. Leites, G. I. Magdanurov, S. S. Bukalov, S. P. Nolan, N. M. Scott, R. West, Vibrational and electronic spectra and the electronic structure of an unsaturated Arduengo-type carbene, *Mendeleev Commun.*, **17**(2), (2007), 92–94.
- [389] T. Dellermann, *NHC-stabilisierte Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2017.
- [390] R. Köppe, H. Schnöckel, The boron-boron triple bond? A thermodynamic and force field based interpretation of the N-heterocyclic carbene (NHC) stabilization procedure, *Chem. Sci.*, **6**(2), (2015), 1199–1205.
- [391] B. T. Colegrove, H. F. Schaefer III, *trans*-Dimethyldisilyne ( $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_2$ ): an achievable synthetic target, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(5), (1991), 1557–1561.

- [392] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermine: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(3), (2006), 1023–1031.
- [393] Y. Wang, B. Quilliam, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, A Stable Neutral Diborene Containing a B=B Double Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(41), (2007), 12412–12413.
- [394] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, Base-Stabilized Diborenes: Selective Generation and  $\eta^2$  Side-on Coordination to Silver(I), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(39), (2012), 9931–9934.
- [395] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, A Boron-Boron Double Bond in the Dianions of Tetra(amino)diborates, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**(11), , 1931–1937.
- [396] M. P. Mitoraj, A. Michalak, Multiple Boron-Boron Bonds in Neutral Molecules: An Insight from the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme, *Inorg. Chem.*, **50**(6), (2011), 2168–2174.
- [397] J. Grunenberg, Ill-defined chemical concepts: The problem of quantification, *Int. J. Quantum Chem.*, **117**(9), (2017), e25359.
- [398] E. A. Robinson, M. W. Lister, A linear relationship between bond orders and stretching force constants, *Can. J. Chem.*, **41**(12), (1963), 2988–2995.
- [399] K. Brandhorst, J. Grunenberg, Efficient computation of compliance matrices in redundant internal coordinates from Cartesian Hessians for nonstationary points, *J. Chem. Phys.*, **132**(18), (2010), 184101.
- [400] J. Grunenberg, III-defined concepts in chemistry: rigid force constants vs. compliance constants as bond strength descriptors for the triple bond in diboryne, *Chem. Sci.*, **6**(7), (2015), 4086–4088.
- [401] L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, Molecules with All Triple Bonds: OCBBCO, N<sub>2</sub>BBN<sub>2</sub>, and [OB<sub>4</sub>BBO]<sup>2-</sup>, *J. Phys. Chem. A*, **113**(43), (2009), 11693–11698.
- [402] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, OCBBCO: A Neutral Molecule with Some Boron-Boron Triple Bond Character, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(44), (2002), 12936–12937.
- [403] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, Uncatalyzed Hydrogenation of First-Row Main Group Multiple Bonds, *Chem. Eur. J.*, **22**(48), (2016), 17169–17172.
- [404] K. K. Bania, A. K. Guha, P. K. Bhattacharyya, DFT and TDDFT study on cation- $\pi$  complexes of diboryne (NHC $\rightarrow$  B $\equiv$ B  $\leftarrow$  NHC), *J. Chem. Phys.*, **145**(18), (2016), 184112.

- [405] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, Highly Strained Heterocycles Constructed from Boron-Boron Multiple Bonds and Heavy Chalcogens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(18), (2016), 5606–5609.
- [406] H. Poleschner, K. Seppelt, Selenirenium- und Tellurireniumionen, *Angew. Chem.*, **120**(34), (2008), 6561–6564.
- [407] X. Zhang, I. A. Popov, K. Lundell, H. Wang, C. Mu, W. Wang, H. Schnöckel, A. I. Boldyrev, K. H. Bowen, Realization of an Al $\equiv$ Al Triple Bond in the Gas-Phase Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub><sup>-</sup> Cluster via Double Electronic Transmutation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **0**(ja).
- [408] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, How Short is a -Ga $\equiv$ Ga- Triple Bond? Synthesis and Molecular Structure of Na<sub>2</sub>[Mes\*<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Ga $\equiv$ Ga-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Mes\*<sub>2</sub>] (Mes\* = 2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>): The First Gallyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(23), (1997), 5471–5472.
- [409] J. Grunenberg, N. Goldberg, How Strong Is the Gallium $\equiv$ Gallium Triple Bond? Theoretical Compliance Matrices as a Probe for Intrinsic Bond Strengths, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(25), (2000), 6045–6047.
- [410] A. P. Scott, L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.*, **100**(41), (1996), 16502–16513.
- [411] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, *J. Phys. Chem. A*, **111**(45), (2007), 11683–11700.
- [412] M. P. Andersson, P. Uvdal, New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p), *J. Phys. Chem. A*, **109**(12), (2005), 2937–2941.
- [413] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields, *J. Phys. Chem. A*, **102**(8), (1998), 1412–1424.
- [414] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(24), (1983), 7037–7047.
- [415] G. Rauhut, P. Pulay, Transferable Scaling Factors for Density Functional Derived Vibrational Force Fields, *J. Phys. Chem.*, **99**(39), (1995), 14572.
- [416] J. E. Grunenberg, *Computational Spectroscopy: Methods, Experiments and Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010).

- [417] J. Grunenberg, Comment on "The Nature of the Fourth Bond in the Ground State of C<sub>2</sub>: The Quadruple Bond Conundrum", *Chem. Eur. J.*, **21**(47), (2015), 17126.
- [418] R. M. Badger, A Relation Between Internuclear Distances and Bond Force Constants, *J. Chem. Phys.*, **2**(3), (1934), 128–131.
- [419] M. D’Orazio, B. Schrader, Method for the measurement of absolute Raman scattering cross sections of crystalline powders, *J. Raman Spectrosc.*, **4**(3), (1976), 253–268.
- [420] R. L. McCreery, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, book section Photometric Standards for Raman Spectroscopy (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
- [421] K. M. Gough, J. R. Dwyer, Effect of Structure and Conformation on Raman Trace Scattering Intensities in Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **102**(16), (1998), 2723–2731.
- [422] P. P. Shorygin, Raman Scattering and Conjugation, *Russ. Chem. Rev.*, **40**(4), (1971), 367.
- [423] H. Yamakoshi, K. Dodo, A. Palonpon, J. Ando, K. Fujita, S. Kawata, M. Sodeoka, Alkyne-Tag Raman Imaging for Visualization of Mobile Small Molecules in Live Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(51), (2012), 20681–20689.
- [424] E. D. Schmid, R. D. Topsom, Raman intensity and conjugation. 5. A quantitative relationship between Raman intensity and the length of conjugation and an analysis of the Raman intensities of some substituted benzenes and biphenyls, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**(7), (1981), 1628–1632.
- [425] E. D. Schmid, B. Brosa, Determination of Conjugation and Angle of Twist in Biphenyls by Raman Intensity, *J. Chem. Phys.*, **56**(12), (1972), 6267–6268.
- [426] K. M. Gough, R. Dawes, J. R. Dwyer, T. L. Welshman, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Kapitel 4: QTAIM Analysis of Raman Scattering Intensities: Insights into the Relationship Between Molecular Structure and Electronic Charge Flow (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007), S. 95–120.
- [427] R. Dawes, J. R. Dwyer, W. Qu, K. M. Gough, QTAIM Investigation of the Electronic Structure and Large Raman Scattering Intensity of Bicyclo-[1.1.1]-pentane, *J. Phys. Chem. A*, **115**(45), (2011), 13149–13157.
- [428] T. A. Keith, AIMAll (Version 15.05.18), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).
- [429] E. B. J. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Dover Books on Chemistry, 1980).
- [430] S. Califano, *Vibrational States* (John Wiley & Sons, Ltd., 1976).
- [431] L. A. Woodward, *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy* (Oxford University Press, 1972).

- [432] J. C. Decius, Compliance Matrix and Molecular Vibrations, *J. Chem. Phys.*, **38**(1), (1963), 241–248.
- [433] P. A. Vicharelli, Generalized Approach to Relaxed Force Constants, *Spectrosc. Lett.*, **11**(9), (1978), 701–705.
- [434] W. Zou, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, Relating normal vibrational modes to local vibrational modes with the help of an adiabatic connection scheme, *J. Chem. Phys.*, **137**(8), (2012), 084114.
- [435] Z. Konkoli, D. Cremer, A new way of analyzing vibrational spectra. I. Derivation of adiabatic internal modes, *Int. J. Quantum Chem.*, **67**(1), (1998), 1–9.
- [436] Z. Konkoli, J. A. Larsson, D. Cremer, A new way of analyzing vibrational spectra. II. Comparison of internal mode frequencies, *Int. J. Quantum Chem.*, **67**(1), (1998), 11–27.
- [437] Z. Konkoli, D. Cremer, A new way of analyzing vibrational spectra. III. Characterization of normal vibrational modes in terms of internal vibrational modes, *Int. J. Quantum Chem.*, **67**(1), (1998), 29–40.
- [438] Z. Konkoli, J. A. Larsson, D. Cremer, A new way of analyzing vibrational spectra. IV. Application and testing of adiabatic modes within the concept of the characterization of normal modes, *Int. J. Quantum Chem.*, **67**(1), , 41–55.
- [439] J. Baker, A critical assessment of the use of compliance constants as bond strength descriptors for weak interatomic interactions, *J. Chem. Phys.*, **125**(1), (2006), 014103.
- [440] J. Baker, P. Pulay, The Interpretation of Compliance Constants and Their Suitability for Characterizing Hydrogen Bonds and Other Weak Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(35), (2006), 11324–11325.
- [441] J. Baker, Compliance constants: are they of any real use?, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **4**(2), (2014), 111–115.
- [442] J. Grunenberg, G. Barone, Are compliance constants ill-defined descriptors for weak interactions?, *RSC Adv.*, **3**(14), (2013), 4757–4762.
- [443] Y. Morino, K. Kuchitsu, A Note on the Classification of Normal Vibrations of Molecules, *J. Chem. Phys.*, **20**(11), (1952), 1809–1810.
- [444] M. H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, *Spectrochim. Acta, Part A*, **114**, (2013), 220–230.
- [445] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher, Confocal Raman Microscopy, *Springer Series in Optical Sciences*, Band 158 (Springer-Verlag, Berlin, 2010).
- [446] D. A. Long, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, 2002).

- [447] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView, Version 5.0.8, 2009, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- [448] V. Krishnakumar, G. Keresztury, T. Sundius, R. Ramasamy, Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields: a case study of 2-(methylthio)benzonitrile, with emphasis on band assignment, *J. Mol. Struct.*, **702**(1), (2004), 9–21.
- [449] D. Michalska, R. Wysokiński, The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, **403**(1), (2005), 211 – 217.
- [450] P. L. Polavarapu, Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra, *J. Phys. Chem.*, **94**(21), (1990), 8106–8112.
- [451] N. M. O’boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, **29**(5), (2008), 839–845.
- [452] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, N. Mikami, Electronic spectra of tolan in a supersonic free jet: large-amplitude torsional motion, *J. Phys. Chem. A*, **88**(9), (1984), 1711–1716.
- [453] S. J. Greaves, E. L. Flynn, E. L. Fatcher, E. Wrede, D. P. Lydon, P. J. Low, S. R. Rutter, A. Beeby, Cavity Ring-Down Spectroscopy of the Torsional Motions of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene, *J. Phys. Chem. A*, **110**(6), (2006), 2114–2121.
- [454] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, Are Single Molecular Wires Conducting?, *Science*, **271**(5256), (1996), 1705–1707.
- [455] M. D. Ward, Chemistry and Molecular Electronics: New Molecules as Wires, Switches, and Logic Gates, *J. Chem. Educ.*, **78**(3), (2001), 321.
- [456] M. Lang, *Valence Shell Photoionization of Soot Precursors with Synchrotron Radiation*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2015.
- [457] C. Ferrante, U. Kensy, B. Dick, Does diphenylacetylene (tolan) fluoresce from its second excited singlet state? Semiempirical MO calculations and fluorescence quantum yield measurements, *J. Phys. Chem.*, **97**(51), (1993), 13457–13463.
- [458] M. Z. Zgierski, E. C. Lim, Nature of the ‘dark’ state in diphenylacetylene and related molecules: state switch from the linear  $\pi\pi^*$  state to the bent  $\pi\sigma^*$  state, *Chem. Phys. Lett.*, **387**(4), (2004), 352–355.
- [459] D. Xu, A. L. Cooksy, Ab initio study of the torsional motion in tolane, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **815**(1), (2007), 119–125.
- [460] P. R. Bunker, J. W. C. Johns, A. R. W. Mckellar, C. Dilauro, Dimethylacetylene: Internal Rotation and the Analysis of the Methyl Rocking Infrared Fundamental Band, *J. Mol. Spectrosc.*, **162**(1), (1993), 142–151.

- [461] F. M. Behlen, D. B. McDonald, V. Sethuraman, S. A. Rice, Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules: Some new vibrational assignments, *J. Chem. Phys.*, **75**(12), (1981), 5685–5693.
- [462] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, K. Kimura, Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene: A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study, *J. Chem. Phys.*, **98**(10), (1993), 7763–7772.
- [463] F. M. Behlen, S. A. Rice, Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene, *J. Chem. Phys.*, **75**(12), (1981), 5672–5684.
- [464] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, Structure and Properties of Benzene-Containing Molecular Clusters: Nonempirical ab Initio Calculations and Experiments, *Chem. Rev.*, **94**(7), (1994), 1767–1785.
- [465] T. Vondrák, S. Sato, K. Kimura, Zero kinetic energy photoelectron study of the naphthalene-Ar van der Waals complex, *Chem. Phys. Lett.*, **261**(4), (1996), 481–485.
- [466] M. Zierhut, W. Roth, S. Dümmler, I. Fischer, Electronic spectroscopy of 1-naphthol/solvent clusters 1-NpOH/S, S=H<sub>2</sub>O, Ar and N<sub>2</sub>, *Chem. Phys.*, **305**(1), (2004), 123–133.
- [467] R. Mathies, A. C. Albrecht, Experimental and theoretical studies on the excited state polarizabilities of benzene, naphthalene, and anthracene, *J. Chem. Phys.*, **60**(6), (1974), 2500–2508.
- [468] M. Mandziuk, Z. Bačić, T. Droz, S. Leutwyler, Intermolecular vibrations of the 2,3-dimethylnaphthalene · Ar van der Waals complex: Experiment and quantum three-dimensional calculations, *J. Chem. Phys.*, **100**(1), (1994), 52–62.
- [469] C. A. Taatjes, D. L. Osborn, T. M. Selby, G. Meloni, H. Fan, S. T. Pratt, Absolute Photoionization Cross-Section of the Methyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **112**(39), (2008), 9336–9343.
- [470] J.-C. Loison, Absolute Photoionization Cross Section of the Methyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **114**(23), (2010), 6515–6520.
- [471] J. D. Savee, S. Soorkia, O. Welz, T. M. Selby, C. A. Taatjes, D. L. Osborn, Absolute photoionization cross-section of the propargyl radical, *J. Chem. Phys.*, **136**(13), (2012), 134307.
- [472] B. Yang, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen, S. Skeen, D. L. Osborn, Absolute photoionization cross-sections of some combustion intermediates, *Int. J. Mass spectrom.*, **309**, (2012), 118–128.
- [473] T. Adam, R. Zimmermann, Determination of single photon ionization cross sections for quantitative analysis of complex organic mixtures, *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**(6), (2007), 1941–1951.
- [474] T. A. Cool, J. Wang, K. Nakajima, C. A. Taatjes, A. McIlroy, Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion, *Int. J. Mass spectrom.*, **247**(1), (2005), 18–27.

- [475] N. E. Sveum, S. J. Goncher, D. M. Neumark, Determination of absolute photoionization cross sections of the phenyl radical, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**(5), (2006), 592–598.
- [476] Z. Zhou, M. Xie, Z. Wang, F. Qi, Determination of absolute photoionization cross-sections of aromatics and aromatic derivatives, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**(24), (2009), 3994–4002.
- [477] M. J. S. Dewar, D. E. David, Ultraviolet photoelectron spectrum of the phenoxy radical, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**(24), (1980), 7387–7389.
- [478] H. Xu, S. T. Pratt, Photodissociation of Anisole and Absolute Photoionization Cross-Section of the Phenoxy Radical, *J. Phys. Chem. A*, **117**(46), (2013), 12075–12081.
- [479] J. M. Dyke, H. Ozeki, M. Takahashi, M. C. R. Cockett, K. Kimura, A study of phenylacetylene and styrene, and their argon complexes PA-Ar and ST-Ar with laser threshold photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **97**(12), (1992), 8926–8933.
- [480] Mallocci, G., Mulas, G., Joblin, C., Electronic absorption spectra of PAHs up to vacuum UV - Towards a detailed model of interstellar PAH photophysics, *Astron. Astrophys.*, **426**(1), (2004), 105–117.
- [481] P. J. Breen, J. A. Warren, E. R. Bernstein, J. I. Seeman, A study of nonrigid aromatic molecules by supersonic molecular jet spectroscopy. I. Toluene and the xylenes, *J. Chem. Phys.*, **87**(4), (1987), 1917–1926.
- [482] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, *Technical Report, SAND-89-8009 (ON: DE900009179)*, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA) 1989.
- [483] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. A. Miller, SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis, *Technical Report, SAND-87-8248 (ON: DE88006928)*, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA) 1988.
- [484] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.*, **33**(5), (2012), 580–592.



# Danksagung

Zunächst möchte mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer* für die Überlassung der interessanten Forschungsprojekte bedanken. Durch seine offene und umgängliche Art waren ebenso zahlreiche anregende Diskussionen zu den breit gestreuten Themen möglich wie ein eigendynamisches Bearbeiten der vielfältigen Projekte. Dank seiner guten Vernetzung und seines organisatorischen Talents waren dem Arbeitskreis Kooperationen mit anderen Forschungsgruppen, Messzeiten an internationalen Forschungseinrichtungen sowie finanzielle Mittel für Messzeitaufenthalte und Tagungen garantiert.

Großer Dank gilt auch den Kooperationspartnern vom Institut für Anorganische Chemie *Prof. Dr. Holger Braunschweig* und *Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum*, die mich über die Kooperation an ihrer Forschung teilhaben ließen und mir eine Co-Autorenschaft in Zeitschriftenartikeln renommierter (AC-) Journale bescherten. Ich möchte mich hier besonders für die gute Zusammenarbeit bei den Mitarbeitern *Theresa Dellermann*, *Julian Böhnke* und *Bill Ewing* (AK Braunschweig), sowie *Nicole Dannenbauer*, *Franziska Brede* und *Fabian Schönfeld* (AK Müller-Buschbaum) bedanken.

Desweiteren möchte mich bei *Prof. Dr. Anouk Rijs* und ihren Mitarbeitern *Bin Yan* und *Dr. Argya Dey* vom *FELIX Laboratory* der *Radboud Universität Nijmegen* (Niederlande) für die gemeinsame Durchführung der IR/UV-Doppelresonanzexperimente in ihrem Labor bedanken.

Bei allen Kollegen aus dem AK Fischer möchte ich mich für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken: *Hans-Christian Schmitt*, *Thiemo Gerbich*, *Jörg Herterich*, *Melanie Lang*, *Marco Flock*, *Jens Giegerich*, *Anja Röder*, *Florian Hirsch*, *Kai Pachner*, *Fabian Holzmeier*, *Domenik Schleier*, *Engelbert Reusch*. Besonderer Dank gilt hierbei *Hans-Christian Schmitt*, der mich in die Schwingungsspektroskopie einführte und mich anfänglich bei FT-IR/Raman-Projekten unterstützte sowie bei der ersten FELIX-Messzeit begleitete. Auch möchte ich mich bei *Florian Hirsch* für die gute Zusammenarbeit und die Begleitung bei der zweiten FELIX-Messzeit bedanken. Meinen Bacheloranden *Christopher Langmann*, *Jan Häusler* und *Kristina Bobrowski* ist Dank für deren Unterstützung bei dem EGA-FTIR-Projekt geschuldet. *Jörg Herterich* danke ich für die vielen lustigen Momente, AK-Events und die Einführung in die Kraftraumkultur. Meinem Bürokollegen *Engelbert Reusch* möchte ich für anregende wissenschaftliche Diskussionen, interessanten Gesprächsstoff und die gemeinsamen Messzeiten an der *Swiss Light Source* danken.

## Danksagung

---

Den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt *Wolfgang Liebler, Ralf Kohrmann, Katharina Schreckling, Peter Lang* und *Reiner Eck* danke ich für ihren technischen Beitrag zur erfolgreichen Durchführung meiner Experimente.

Schließlich möchte ich mich bei meiner *Familie* bedanken, deren Unterstützung für das Gelingen der Arbeit essentiell war.