

Photoionisation von Biradikalen mit Synchrotronstrahlung

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Engelbert Reusch
aus Schonderfeld

Würzburg 2020

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Gutachter: Prof. Dr. Anke Krueger

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Prüfer: Prof. Dr. Anke Krueger
3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am _____

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen	5
2.1. Definition von Biradikalen	5
2.2. Gasphasenanwendungen	6
2.2.1. Erzeugung reaktiver Moleküle	7
2.2.2. Auswahl des Vorläufers	9
2.3. Synchrotronstrahlung	10
2.4. Photoionisation	12
2.5. Photoelektronenspektroskopie	13
2.5.1. Konventionelle Photoelektronenspektroskopie	14
2.5.2. Schwellenphotoelektronenspektroskopie	15
2.5.3. TPEPICO-Technik	19
2.6. Dissoziative Photoionisation	20
2.7. Theoretische Methoden	22
2.7.1. Angewendete Rechenmethoden	22
2.7.2. Die Simulationsprogramme FCFit und ezSpectrum	24
2.7.3. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen	25
2.7.4. Das Simulationsprogramm MinimalPEPICO	29
3. Experiment	35
3.1. Synchrotronstrahlung an der SLS	35
3.2. VUV X04DB Beamline und Endstation	36
3.3. Molekularstrahl- und Pyrolysequelle	39
3.4. Grundeinstellungen bei der Datenanalyse	42
4. Ergebnisse	46
4.1. Photoionisation der drei isomeren Picolyl-Radikale	46
4.1.1. Stand der Forschung und Motivation	47

4.1.2.	Pyrolytische Erzeugung der Picolyl-Radikale	48
4.1.3.	ms-TPE Spektrum von 2-Picolyl	50
4.1.4.	TPE Spektrum von 3-Picolyl	51
4.1.5.	ms-TPE Spektrum von 4-Picolyl	52
4.1.6.	Zusammenfassung: Picolyl-Radikale	54
4.1.7.	Thermische Zersetzungsprodukte der Picolyl-Radikale	56
4.1.7.1.	ms-TPE Spektrum der Masse 91	57
4.1.7.2.	ms-TPE Spektrum der Masse 90	59
4.1.7.3.	ms-TPE Spektrum der Masse 65	62
4.1.7.4.	ms-TPE Spektrum der Masse 66	63
4.1.7.5.	ms-TPE Spektrum der Masse 39	64
4.1.7.6.	ms-TPE Spektrum der Masse 64	65
4.1.8.	Zusammenfassung: Thermische Zersetzungsprodukte	66
4.2.	Photoionisation von <i>ortho</i> -Benz-in und seiner Pyrolyseprodukte	69
4.2.1.	Stand der Forschung und Motivation	69
4.2.2.	Pyrolytische Erzeugung des <i>ortho</i> -Benz-ins C_6H_4	71
4.2.3.	Photoionisation und DPI des Vorläufers	72
4.2.4.	Photoionisation des <i>ortho</i> -Benz-ins C_6H_4	77
4.2.5.	Photoionisation der Pyrolyseprodukte von <i>ortho</i> -Benz-in	87
4.2.5.1.	Stand der Forschung und Motivation	88
4.2.5.2.	ms-TPE Spektrum der Masse 50 und 26	90
4.2.5.3.	ms-TPE Spektrum der Masse 78	91
4.2.5.4.	ms-TPE Spektrum der Masse 152	92
4.2.5.5.	Übersicht über die mit IR/UV-Ionen-Dip-Spektroskopie identifizierten Verbindungen	93
4.2.6.	Reaktionspfade und -produkte bei der Selbstreaktion von <i>or-</i> <i>tho</i> -Benz-in	95
4.2.7.	Zusammenfassung: Benzocyclobutendion, <i>ortho</i> -Benz-in C_6H_4 und seine Pyrolyseprodukte	97
4.3.	Photoionisation von Pentadiinyliden und seiner Derivate	101
4.3.1.	Stand der Forschung und Motivation	101
4.3.2.	Pyrolytische Erzeugung des Pentadiinylidens, Methyl- und Di- methylpentadiinylidens	103
4.3.3.	Photoionisation und DPI der Diazovorläufer 1-Diazopenta-2,4-diin, 2-Diazohepta-3,5-diin und 2-Diazohepta-3,5-diin	105
4.3.3.1.	1-Diazopenta-2,4-diin	105
4.3.3.2.	2-Diazohepta-3,5-diin	108

4.3.3.3.	2-Diazohepta-3,5-diin	110
4.3.4.	Photoionisation von Pentadiinyliden, Methylpentadiinyliden und Dimethylpentadiinyliden	111
4.3.4.1.	ms-TPE Spektrum der Masse 62	112
4.3.4.2.	ms-TPE Spektrum der Masse 76 und Masse 90	119
4.3.5.	Zusammenfassung und Vergleich: Pentadiinyliden, Methylpen- tadiinyliden und Dimethylpentadiinyliden	120
4.4.	Photoionisation des Dimethylbismut-Radikals und des Methylbismut- Carbens	122
4.4.1.	Stand der Forschung und Motivation	122
4.4.2.	Pyrolytische Erzeugung des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$ und des Methylbismut-Carbens $:BiMe$	123
4.4.3.	ms-TPE Spektrum des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$	125
4.4.4.	ms-TPE Spektrum des Methylbismut-Carbens $:BiMe$	127
4.4.5.	ms-TPE Spektrum des atomaren Bismuts Bi und des Bismut- Dimers Bi_2	130
4.4.6.	Zusammenfassung: Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$, Methylbismut- Carben $:BiMe$ und weitere Bismut-Spezies	131
5.	Synthese	133
5.1.	Allgemeine Anmerkungen	133
5.1.1.	Arbeitstechnik	133
5.1.2.	Lösemittel	133
5.1.3.	Startmaterialien	134
5.1.4.	Kernresonanzspektroskopie	134
5.2.	Synthese des <i>ortho</i> -Benz-in Vorläufers	134
5.2.1.	Darstellung von 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid	135
5.2.2.	Darstellung von 1,1-Dichlorobenzocyclobuten	135
5.2.3.	Darstellung von Benzocyclobutenon	136
5.2.4.	Darstellung von 2,2-Dibromobenzocyclobutenon	137
5.2.5.	Darstellung von Benzocyclobutendion	138
5.3.	Synthese des Pentadiinyliden-Vorläufers	138
5.3.1.	Darstellung von Penta-2,4-diinol	140
5.3.2.	Darstellung von Penta-2,4-diinal	141
5.3.3.	Darstellung von Penta-2,4-diinaltosylhydrazon	142
5.3.4.	Darstellung von 1-Diazopenta-2,4-diin	143
5.4.	Synthese des Methylpentadiinyliden-Vorläufers	144
5.4.1.	Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-ol	145

5.4.2.	Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-on	146
5.4.3.	Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon	147
5.4.4.	Darstellung von 2-Diazohepta-3,5-diin	148
5.5.	Synthese des Dimethylpentadiinyliden-Vorläufers	148
5.5.1.	Darstellung von 4-Brombut-3-in-2-ol	149
5.5.2.	Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-ol	150
5.5.3.	Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-on	151
5.5.4.	Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon	151
5.5.5.	Darstellung von 2-Diazohepta-3,5-diin	152
5.6.	Synthese des Cycloheptatrienyliden-Vorläufers	153
5.6.1.	Darstellung von 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien	153
5.6.2.	Darstellung von Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon	154
5.6.3.	Darstellung von 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien	155
5.7.	Synthese des Cyclopentadienyliden-Vorläufers	156
5.7.1.	Darstellung von <i>para</i> -Toluolsulfonsäureazid	156
5.7.2.	Darstellung von 1-Diazocyclopenta-2,4-dien	157
5.8.	Synthese des Phenylcarben-Vorläufers	158
5.8.1.	Darstellung von Benzaldehydotosylhydrazon	158
5.8.2.	Darstellung von Diazomethylbenzol	159
6.	Zusammenfassung	160
7.	Summary and Conclusion	163
A.	Weitere Projekte	166
A.1.	Photoionisation von Cycloheptatrienyliden und Phenylcarben	166
A.1.1.	Pyrolytische Erzeugung des Cycloheptatrienylidens und des Phenylcarbena	166
A.1.2.	ms-TPE Spektrum des Tropyli-Radikals und des Benzyl-Radikals	168
A.2.	Photoionisation von Cyclopentadienyliden	170
A.2.1.	Pyrolytische Erzeugung des Cyclopentadienylidens	170
A.2.2.	ms-TPE Spektrum des Cyclopentadienyl-Radikals	171
	Literaturverzeichnis	177
	Danksagung	192

Publikationen

Ausschnitte aus dieser Doktorarbeit wurden bereits in den folgenden Journalen veröffentlicht. Für alle in der vorliegenden Arbeit erneut verwendeten Inhalte wurde die Zustimmung des jeweiligen Verlags, der Eigentümer an den Copyright-Rechten ist, eingeholt.

- (1) D. P. Mukhopadhyay, D. Schleier, S. Wirsing, J. Ramler, D. Kaiser, E. Reusch, P. Hemberger, T. Preitschopf, I. Krummenacher, B. Engels, I. Fischer, C. Lichtenberg, **Methylbismuth: An Organometallic Bismuthinidene Biradical**, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 7562-7568.
 - (2) E. Reusch, F. Holzmeier, M. Gerlach, I. Fischer, P. Hemberger, **Decomposition of Picolyl Radicals at High Temperature: A Mass Selective Threshold Photoelectron Spectroscopy Study**, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 16652-16659.
 - (3) E. Reusch, D. Kaiser, D. Schleier, R. Buschmann, A. Krueger, T. Hermann, B. Engels, I. Fischer, P. Hemberger, **Pentadiynylidene and Its Methyl-Substituted Derivates: Threshold Photoelectron Spectroscopy of R₁-C₅-R₂ Triplet Carbon Chains**, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 2008-2017.
 - (4) 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*, 2018, **122**, 9563-9571.
 - (5) 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.*, 2018, **20**, 3988-3996.
 - (6) E. Reusch, F. Holzmeier, P. Constantinidis, P. Hemberger, I. Fischer, **Isomeren-selektive Erzeugung und spektroskopische Charakterisierung der Picolyl-Radikale**, *Angew. Chem.*, 2017, **129**, 8113-8116.
- E. Reusch, F. Holzmeier, P. Constantinidis, P. Hemberger, I. Fischer, **Isomer-Selective Generation and Spectroscopic Characterization of Picolyl Radicals**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 8000-8003.

Weitere Publikationen, die nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind:

(7) D. Schleier, E. Reusch, L. Lummel, P. Hemberger, I. Fischer, **Threshold Photoelectron Spectroscopy of IO and HOI**, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 2413-2416.

(8) D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-Ch. Loison, I. Fischer, R. Mitric, **Diborene: Generation and Photoelectron Spectroscopy of an Inorganic Biradical**, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5921-5925.

(9) D. Schleier, P. Constantinidis, N. Faßheber, I. Fischer, G. Friedrichs, P. Hemberger, E. Reusch, B. Sztáray, K. Voronova, **Kinetics of the α -C₃H₅ + O₂ reaction, investigated by photoionization using synchrotron radiation**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 10721-10731.

(10) X. Ma, M. Wenzel, H.-Ch. Schmitt, M. Flock, E. Reusch, R. Mitrić, I. Fischer, T. Brixner, **Disentangling the photochemistry of benzocyclobutenedione**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 15434-15444.

Abkürzungsverzeichnis

AE	appearance energy, Auftrittenergie
BD	Breakdown
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
c	Lichtgeschwindigkeit
CC	coupled cluster
CW	continuous wave
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPI	Dissoziative Photoionisation
ECM	electron channel multiplier, Elektronenvervielfältiger
EN	Elektronegativität
FC(F)	Franck-Condon (Faktoren)
FEL	free electron laser
FWHM	full width at half maximum, Halbwertsbreite
h	Plancksches Wirkungsquantum
HK	Hauptkammer oder Experimentierkammer
HOMO	highest occupied molecular orbital
IE	Ionisierungsenergie
IR	Infrarote Strahlung
	intramolecular vibrational energy
IVR	redistribution, intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie
(i) ² PEPICO	(double imaging) photoelectron photoion coincidence
k _B	Boltzmann-Konstante
LCAO	linear combination of atomic orbitals
MCP	microchannel plate
MFC	mass flow controller, Massenflussregler

m/z	mass to charge, Verhältnis von Masse zu Ladung
NMR	nuclear magnetic resonance
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons
PFI-ZEKE	pulsed field ionization - zero electron kinetic energy
PIE	photoionization efficiency, Ionenstrom
PIMS	photoionization mass spectrometry, Photoionisationsmassenspektrometrie
RAC	rigid activated complex
RRKM	Rice Ramsperger Kassel Marcus
SiC	Siliciumcarbid
SLS	Swiss Light Source
SOMO	single occupied molecular orbital
SR	synchrotron radiation, Synchrotronstrahlung
(S)SACM	(simplified) statistical adiabatic channel model
TOF	time of flight, Flugzeit
(T)PES	(threshold) photoelectron spectroscopy, Schwellenphotoelektronenspektroskopie
ÜZ	Übergangszustand
VB	valence bond
VK	Vorkammer oder Quellkammer
VMI	velocity map imaging
VUV	Vakuumultraviolett
ZPE	zero point energy, Nullpunktsenergie

1. Einleitung und Motivation

Ist Verbrennungsforschung in Zeiten von Abgasskandal, Schadstoffemission und Energiewende noch relevant? Diese Frage wurde im Januar 2019 auf der Fachtagung “Photon Tools for Physical Chemistry“ von Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus angestoßen. Bei genauerer Betrachtung ist diese Frage sehr komplex und vielschichtig, weil sie nicht nur Wissenschaftler in der Verbrennungsforschung betrifft, sondern globale Auswirkungen hat.^[1] Denn die Antwort auf diese Frage und die damit verbundenen Entscheidungen werden maßgeblich dazu beitragen, wie wir als Menschheit in Zukunft leben wollen.

Historisch betrachtet waren Verbrennungsprozesse, nicht nur in der entfernten Vergangenheit mit der Entdeckung des Feuers durch den Homo Erectus,^[2] sondern auch in der nahen Vergangenheit mit der Entwicklung des Verbrennungsmotors, stets ein Garant für Wohlstand und Fortschritt.^[3] Auch aus dem Weltenergiebericht der Internationalen Energieagentur im Jahre 2019 geht hervor, dass weltweit und vor allem in den Schwellenländern wie Indien oder China der “fortschreitende Wohlstand“ mit gesteigertem Energiebedarf einhergeht. Es ist also auch nicht verwunderlich, dass aktuell nach wie vor ca. 85 % des Weltenergiebedarfs durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdgas und Erdöl gedeckt wird.^[4] Sie alle stammen von organischer Biomasse (z. B. terrestrische Pflanzen oder Plankton), die hermetisch unter schweren Schlamm- und Gesteinsschichten versiegelt und unter Hitze und Druck über Jahrmillionen in fossile Brennstoffe umgewandelt wurde. Da diese Energieträger im Gegensatz zu erneuerbaren Energien endlich sind, stellt sich die Frage, wie die Zukunft der Verbrennungsforschung aussieht.

Nicht nur beim Einsatz von Biotreibstoffen wie Bioethanol und Biodiesel oder von Wasserstoff im Verkehrssektor als Brückentechnologie hin zur E-Mobilität treten weiterhin Verbrennungsreaktionen auf.^[5] Auch der Wärme- und Energiesektor setzt mit Biogas und nachwachsender Biomasse (z.B Holz oder Abfallprodukte aus der Landwirtschaft) weiterhin auf Verbrennungsprozesse. Gerade hier wird eine effiziente und nachhaltige Forschung weiterhin von entscheidender Bedeutung sein.

Das Ergebnis von Verbrennungsprozessen wird maßgeblich von den chemischen Zwischenprodukten beeinflusst. Um diese und die gebildeten Verbrennungsprodukte ver-

stehen zu können, ist die Untersuchung der auftretenden Zwischenstufen bzw. Intermediate und deren Reaktionskinetik obligatorisch. Intermediate sind in diesem Kontext als molekulare Einheiten mit einer deutlich längeren Lebensdauer als eine molekulare Schwingung zu verstehen, die direkt oder indirekt zu den Produkten einer chemischen Reaktion weiterreagieren.^[6] Sie kommen dabei häufig in Form von (Bi)radikalen und Carbenen vor, die zu Beginn des nächsten Kapitels genauer definiert werden.

Da derartig instabile und kurzlebige Intermediate während einer Reaktion nur schwer verfolgt und identifiziert werden können und somit deren Verbrennung oft auch nur unzureichend reguliert und optimiert werden kann, verwendet man spezielle experimentelle Techniken für die Erforschung. Eine dieser Techniken, z.B. für die direkte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Flammen, ist die Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS).^[7,8] Sie nutzt und kombiniert die Technik der Massenspektrometrie und die der Photoionisation. Moleküle werden dabei mit elektromagnetischer Strahlung im vakuumultravioletten Spektralbereich ionisiert, d. h. es wird ein Elektron aus einem besetzten Orbital entfernt und ein Kation erzeugt. Das Kation wird dann über sein Verhältnis aus Masse zu Ladung im Massenspektrometer untersucht. Die Photonenenergie, bei der gerade ein Ionensignal detektiert wird, ist als Ionisierungsenergie definiert. Sie wird laut Koopmans-Theorem^[9] in erster Näherung als Bindungsenergie des Elektrons im höchst besetzten Molekülorbital (HOMO) an das jeweilige Molekül beschrieben und hat somit für jedes Molekül einen charakteristischen Wert. Experimentell ist sie zugänglich, indem die Photonenenergie mit einer durchstimmbaren Lichtquelle abgefahren wird und der Anstieg des Ionensignals beobachtet wird. Der Anstieg des Ionensignals für ein bestimmtes Masse zu Ladungsverhältnis ermöglicht dann oft eine eindeutige Zuordnung eines Massenpeaks zu einem bestimmten Molekül. Als durchstimmbare Lichtquelle kommt beispielsweise Synchrotronstrahlung, wie sie an der *Swiss Light Source* (Villigen/ Schweiz), der *Advanced Light Source* (Berkeley/ USA) und am *National Synchrotron Radiation Laboratory* (Hefei/ China) verwendet wird, zum Einsatz. Ist der Ionisationsquerschnitt bzw. die Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der Photonenenergie bekannt, kann so über die Ionenausbeute direkt die Konzentration der in der Flamme auftretenden Moleküle abgeleitet und die stöchiometrische Zusammensetzung bestimmt werden.

Neben der gerade genannten Technik wird oft auch die Threshold Photoelectron Photoion Coincidence (TPEPICO) Methode zur Charakterisierung von (Bi)radikalen verwendet. Sie kombiniert die Photoelektronenspektroskopie mit der Massenspektrometrie und hat gegenüber der PIMS-Spektroskopie den Vorteil, dass insbe-

sondere bei größeren Intermediaten, bei denen die Anzahl der Konstitutionsisomere stark ansteigt, Moleküle mit gleicher Summenformel voneinander unterschieden werden können. So kann über die gekoppelte Analyse der Massen und der kinetischen Energie der zugehörigen Elektronen ein massenselektives Schwellenphotoelektronenspektrum erzeugt werden, das wie ein Fingerabdruck für jedes Isomer spezifisch ist. Diese Technik wird in dieser Arbeit bevorzugt verwendet und wird in Abschnitt 2.5.3. genauer beschrieben. Sie bietet die Möglichkeit, thermodynamische Parameter wie die Ionisierungsenergie (IE) ohne Beeinträchtigung von Nebenprodukten zu ermitteln. Anhand dieser können wichtige thermodynamische Daten abgeleitet werden. Da sich reaktive Intermediate schlecht in ein Bombenkalorimeter überführen lassen, sind diese Größen auf konventionelle Weise nicht zu messen.

Folgende (Bi)radikale und Carbene wurden für die vorliegende Dissertation untersucht:

- Die drei resonanzstabilisierten Picolyl-Radikale der Zusammensetzung C_6H_6N , nämlich 1-, 2- und 3-Picolyl, wurden aus den zugehörigen Aminomethylpyridin-Vorläufern dargestellt und deren Photoionisation sowie die ihrer Pyrolyseprodukte untersucht. Im Fokus dieses Kapitels steht die Frage, ob man diese drei Isomere anhand ihrer Ionisierungsenergie unterscheiden kann und ob dadurch eine Differenzierung in Flammen möglich wird. Bei den Pyrolyseprodukten steht dagegen die Art und Weise der Fragmentierung, also der Fragmentierungsmechanismus, und ein Vergleich mit dem Fragmentierungsmechanismus des isosteren Benzyls im Vordergrund.
- Die Ionisation des biradikalischen *ortho*-Benz-ins wurde erneut untersucht, da Banden in früheren Photoelektronenspektren nicht eindeutig oder falsch zugewiesen wurden. In den gleichen Messexperimenten konnten weitere Pyrolyseprodukte beobachtet und anhand ihrer Ionisierungsenergie bzw. Schwingungsstruktur dem Buta-1,3-dien, dem Benzol und dem Biphenylen zugeordnet werden.
- Der Einfluss auf die Ionisierungsenergie bei der Substitution von einem oder zwei Wasserstoffatomen durch Methylgruppen am Pentadiinyliden wurde analysiert. Die Substitution resultiert in einer Rotverschiebung der IE. Neben dem Triplett Carben Pentadiinyliden konnte ein zweites Isomer, das 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropan, im Spektrum beobachtet und anhand der Ionisierungsenergie identifiziert werden.

- Als letztes Projekt wurde das Methylbismut und das Dimethylbismut pyrolytisch aus Trimethylbismut hergestellt und die Ionisierungsenergie der beiden Spezies bestimmt. Derartig reaktive Bismut-Verbindungen könnten Anwendung als Katalysatoren oder in der Komplexchemie finden.

Darüber hinaus lässt sich mit der TPEPICO-Technik auch die dissoziative Photoionisation (DPI) von Molekülen untersuchen. Dabei zerfällt ein neutrales Molekül in ein Fragmention, ein neutrales Teilchen und ein Elektron. Am Beispiel des Vorläufers von Pentadiinyliden ($\text{H-C}_5\text{-H}$) und Methylpentadiinyliden ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{-H}$) sowie des Vorläufers von *ortho*-Benz-in wurde die dissoziative Photoionisation analysiert.

Aufgebaut ist diese Dissertation beginnend mit der Einleitung und Motivation (Kapitel 1), gefolgt von einem Grundlagenteil (Kapitel 2). Dieser befasst sich u. a. mit der Gasphasenspektroskopie von Molekülen im Allgemeinen, aber auch mit der Ionisation und dissoziativen Photoionisation. Besonders werden hier die Vorteile der TPEPICO-Technik herausgearbeitet. Im Anschluss werden experimentelle Aspekte zur Synchrotronstrahlung und zum Aufbau des Synchrotrons angesprochen (Kapitel 3) und die Ergebnisse dieser Arbeit ausführlich diskutiert (Kapitel 4). Nach dem Syntheseteil (Kapitel 5) und der Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse der experimentellen Arbeit in deutscher (Kapitel 6) und englischer Sprache (Kapitel 7) sind noch Zusatzinformationen zu weiteren Projekten angehängt (Kapitel A).

2. Grundlagen

2.1. Definition von Biradikalen

In der Verbrennungsforschung ist es notwendig, die auftretenden Intermediate zu studieren. Als Intermediate kommen neben den bereits ausgiebig erforschten Monoradikalen auch Biradikale vor. Molekulare Biradikale werden im Idealbild als Moleküle mit zwei Spinzentren verstanden, die Elektronen in entarteten, lokalisierten und nicht wechselwirkenden Orbitalen aufweisen. Neben Triplett-Zuständen sind auch offenschalige Singulett-Grundzustände bekannt. Ferner weisen Biradikale immer eine geringe Energiedifferenz zwischen Triplett und Singulett auf. Sie können in folgende Molekülklassen untergliedert werden: „Echte“ Biradikale (auch Diradikale), Triplett Carbene, Biradikaloide und Moleküle mit ladungstrennten Zuständen. Was sich zunächst sehr abstrakt anhört, wird durch den sogenannten y -Parameter greifbar, der den biradikalischen Charakter einer Verbindung definiert. Er ist von Kamada *et al.* experimentell nach folgender Gleichung definiert:^[10]

$$y = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1} - \Delta E_{S_1 T_1}}{\Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}} \right)^2} \quad (2.1)$$

Es müssen die Energien E von vier elektronischen Zuständen berücksichtigt werden. S_0 ist dabei der Singulett Grundzustand, S_1 der erste angeregte Singulett Zustand, T_1 der erste angeregte Triplett Zustand und S_2 der zweite angeregte Singulett Zustand. Ergibt sich für y ein Wert von 1, liegt ein echtes Biradikal vor. Dies ist immer dann der Fall, wenn S_1 und S_2 nahezu entartet und E_{S_1} deutlich größer als E_{T_1} ist. Ergibt sich dagegen ein Wert von 0, handelt es sich um ein geschlossenschaliges Molekül, wobei angenommen wird, dass S_1 und T_1 nahezu entartet sind. Gilt $0 \ll y < 1$ spricht man von einem Biradikaloid. Die Energien bzw. Energiedifferenzen in Gl. 2.1 sind experimentell über Phosphoreszenz, 1- und 2-Photonenabsorption, resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) sowie ESR-Spektroskopie zugänglich. Sie belegen zwar eindeutig den Biradikalcharakter einer Verbindung, haben aber mit Ausnahme der REMPI-Spektroskopie den Nachteil, dass sie die Biradikale nicht massenselektiv unterscheiden können.^[10] Zudem ist keine isomerspezifische Diffe-

renzierung möglich.

2.2. Gasphasenanwendungen

Aus der Arrhenius- oder Eyring-Gleichung lässt sich ableiten, dass hohe Temperaturen chemische Reaktionen beschleunigen. Um allerdings hochreaktive Intermediate, wie sie in dieser Arbeit charakterisiert werden, studieren zu können, müssen niedrige Temperaturen und hohe Verdünnung vorherrschen. Dies erreicht man, indem die reaktiven Spezies unter inerten Bedingungen isoliert werden, wodurch unerwünschte bi- und unimolekulare Reaktionen unterdrückt werden.^[11] Solche Bedingungen lassen sich auf verschiedene Arten erzeugen: Zum einen kann man Heliumnanotropfchen mit reaktiven Spezies dotieren. Dadurch sind sie in einer wenige Kelvin kalten Heliumumgebung eingeschlossen und lassen sich so spektroskopisch, z.B. mit IR- oder UV-Strahlung studieren.^[12] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Intermediate unter hoher Verdünnung in eine auf ca. 20 Kelvin abgekühlte Edelgasmatrix zu fixieren. Bei dieser Vorgehensweise liegen ebenfalls tiefe Temperaturen und eine Inertgasumgebung vor, die die reaktive Spezies abkühlt und wie ein Käfig umhüllt. Die unbeweglichen Moleküle lassen sich nun IR-, UV-, Raman- und ESR-spektroskopisch charakterisieren. Bei den beiden genannten Verfahren besteht jedoch kaum die Möglichkeit, massen- oder isomerenspezifische Charakterisierungsmethoden anzuwenden. Bei IR-Matrixexperimenten beispielsweise gibt es mitunter sehr viele Signale, die nur schwer zuzuordnen sind. Unter Umständen werden nicht allein die reaktiven Spezies, sondern Dimere oder Cluster spektroskopiert.^[13]

Aus diesem Grund wurden die reaktiven Moleküle bei den hier beschriebenen Versuchen in der Gasphase in einem mit Inertgas verdünnten Molekularstrahl charakterisiert. Im Gegensatz zu Matrixisolationsexperimenten oder Experimenten mit Nanodroplets, bei denen die Temperatur bei wenigen Kelvin (Matrix) oder sogar wenigen Millikelvin (Droplets) liegt, werden im Molekularstrahl in Abhängigkeit von der Betriebsweise deutlich höhere Temperaturen in der Gasphase erreicht. Während ein gepulster Molekularstrahl eine Überschallexpansion und eine stärkere Abkühlung hervorruft, erzeugt die in dieser Arbeit verwendete kontinuierliche Betriebsweise eine effusive Expansion, die die Moleküle kaum abkühlt. Aus kürzlich durchgeführten Pyrolyseexperimenten in Kombination mit einem kontinuierlichen Molekularstrahl konnte beispielsweise für das CF_3 -Radikal bei einer Pyrolyseleistung von 50 W eine Vibrationstemperatur von 350 ± 70 K^[14] oder für das CH_3 -Radikal bei einer Pyrolyseleistung von 40 W eine Temperatur von 550 K ermittelt werden.^[15] 50 W entsprechen dabei einer geschätzten Pyrolysetemperatur von 1200 °C und 40 W einer

von 900 °C. Zur Schwingungsabkühlung kann es unter anderem durch Kollisionen von Probemolekülen mit Trägergasmolekülen kommen, wobei hier die Gesamtenergie des Probemoleküls sowie der energetische Abstand der Schwingungen berücksichtigt werden müssen.^[16] Denn je niedriger die Schwingungsfrequenz der Probemoleküle desto schneller wird Schwingungsenergie auf das Trägergas übertragen. Weiterhin hat die Art des Trägergases einen entscheidenden Einfluss auf die Abkühlung. Argon ist im Vergleich zu Helium größer und schwerer, was eine besser Impulsübertragung auf andere große Moleküle und somit eine effektivere Abkühlung ermöglicht.^[17]

Um die Schwingungstemperatur T_{vib} abschätzen zu können, müssen die heißen Banden, welche die Übergänge zwischen einem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand und dem Schwingungsgrundzustand des Kations darstellen, ausgewertet werden. Die Intensität einer heißen Bande verhält sich nämlich analog zu Gl. 2.2 proportional zur Boltzmann-Verteilung der Vibrationszustände:

$$I = |\langle \Psi' | \Psi'' \rangle|^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{E''}{k \cdot T_{vib}} \right\} \quad (2.2)$$

Ψ' und Ψ'' stehen jeweils für die Schwingungswellenfunktion im neutralen elektr. Grundzustand und im kationischen elektr. Grundzustand. E'' ist die Energiedifferenz zwischen Schwingungsgrundzustand und dem schwingungsangeregten Zustand zu Beginn. Somit lässt sich die Schwingungstemperatur T_{vib} als einzige unbekannte Größe berechnen.

Eine weitere Möglichkeit, die Schwingungsenergie und somit die Temperatur abzuschätzen, verläuft über das Breakdown-Diagramm (BD).^[18,19] Hierauf wird im Abschnitt 2.6. ausführlicher eingegangen.

2.2.1. Erzeugung reaktiver Moleküle

Weil reaktive Spezies unter Normalbedingungen kinetisch instabil sind, müssen sie *in situ* aus Vorläufermolekülen erzeugt werden. Dafür stehen verschieden Möglichkeiten zur Verfügung:

- Es ist möglich, den Vorläufer mittels Photolyse zu spalten:^[20–25] Das gewünschte reaktive Intermediat entsteht, indem mit Licht einer bestimmten Wellenlänge, die i. d. R. durch einen Laser erzeugt wird, eine definierte Bindung im Vorläufermolekül gebrochen wird. Die Konversion zur reaktiven Spezies ist bei dieser Methode zwar geringer als bei anderen, hat aber oft eine höhere Selektivität. Besonders Peroxy-Radikale lassen sich auf diesem Weg effektiv herstellen.^[26] Erst kürzlich wurde diese Generierungsmethode an der SLS implementiert und erfolgreich angewendet.^[27]

- Eine weitere Möglichkeit stellt die elektrische Entladung dar:^[28–30] Sie hat den Vorteil, eine große Anzahl an verschiedenen, reaktiven Spezies zu erzeugen, wodurch auch thermodynamisch instabile und schwer zugängliche Intermediate gebildet werden. Von Nachteil ist aber die geringe Selektivität, was viele Nebenprodukte zur Folge hat.^[31]
- Reaktive Moleküle können aber auch ganz klassisch durch chemische Reaktionen entstehen:^[32,33] Dabei abstrahiert in einem chemischen Reaktor beispielsweise ein Halogenatom mit hoher Elektronegativität (EN) wie Fluor oder Chlor ein H-Atom aus einem Vorläufer. BH_2 aber auch HBBH wurden in unserem Arbeitskreis auf diese Weise gebildet.^[34,35] Des Weiteren wurden erste Erfolge mit Xenondifluorid XeF_2 erzielt. Dieses wurde zu Xenon und zwei Fluoratomen photolytisiert, die wiederum mit dem Vorläufermolekül zur Reaktion gebracht wurden.
- Die letzte Möglichkeit besteht darin, Radikale mittels Thermolyse, also Temperatur, zu generieren. Dabei kommt die sogenannte Pyrolyse zum Einsatz. Sie ist das in dieser Arbeit bevorzugte Verfahren für die Erzeugung reaktiver Spezies, weshalb im Folgenden genauer darauf eingegangen wird.

Die Methode der Pyrolyse

Da der Aufbau der Pyrolysequelle in der Literatur^[36] sowie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben wird, wird hier primär die Erzeugung der reaktiven Spezies behandelt. Wie auch bei den anderen drei Generierungsmethoden ist die Pyrolyse an einen zuvor erzeugten Molekularstrahl gekoppelt. Dieser besteht aus der Vorläufersubstanz und einem Trägergas. Dieser Molekularstrahl passiert die Pyrolyse und es kommt im Vorläufer zur thermischen Spaltung der schwächsten Bindung.^[37] Die Konversion von Vorläufer zu reaktiver Spezies ist dabei sehr effektiv und auch ausreichend selektiv.^[38] Beide Parameter können in gewissem Umfang über die Pyrolyseleistung bzw. die Pyrolysetemperatur gesteuert werden. Die heißeste Zone der Pyrolyse muss möglichst kurz gehalten werden, um zu verhindern, dass die gebildeten reaktiven Zwischenstufen thermische Überschussenergie aufnehmen können, was wiederum bimolekulare Reaktionen begünstigt.^[37] Neben der Länge der Heizzone spielen auch die Art des Trägergases und dessen Fließgeschwindigkeit für die Verweildauer der reaktiven Spezies in der Heizzone eine Rolle. Eine Erhöhung der Pyrolyseleistung bei konstantem Durchfluss beispielsweise führt zu einem Abfallen des Drucks in der Heizzone und zu einer längeren Verweildauer, weil der Druck direkt proportional zur Geschwindigkeit im Pyrolyseröhrchen ist.^[37] Zu den bimolekularen Reaktionen zählen Rekombinationsreaktionen von zwei reaktiven Molekülen. Sie verlaufen sehr

schnell, da offenschalige Spezies kaum Reaktionsbarrieren besitzen und verhalten sich wie Reaktionen zweiter Ordnung, weil die Rekombinationsrate proportional zum Quadrat der Konzentration an reaktivem Intermediat ist.^[39] Aber nicht nur bimolekulare Reaktionen, sondern auch Wandreaktionen treten durch eine längere Verweildauer in der Heizzone häufiger auf und reduzieren somit die Ausbeute an reaktiven Molekülen.^[37]

Um optimale Bedingungen für die Bildung und Stabilität reaktiver Intermediate zu schaffen, muss deren Konzentration richtig eingestellt werden. Sie muss zum einen so gewählt werden, dass Rekombinationen unterdrückt, und zum anderen ausreichend viele reaktive Spezies gebildet werden. Die Pyrolysetemperatur und der Druck müssen im Pyrolysereaktor entsprechend variiert werden. Die Verweildauer beträgt dabei i. d. R. wenige μs . Mit diesen beiden Parametern können je nach Zielsetzung ungewünschte Rekombinationsreaktionen vermieden oder die Dimeren-Bildung auch bewusst gesteuert werden.^[39]

2.2.2. Auswahl des Vorläufers

Wie erwähnt, stellt die Pyrolyse als thermolytisches Verfahren eine effektive Möglichkeit zur Erzeugung reaktiver Spezies dar. Die Pyrolyse und das ausgewählte Vorläufermolekül müssen deshalb genau aufeinander abgestimmt werden. Die Pyrolyse kann dazu neben der Gasart und dem Hintergrunddruck in der Länge und dem Durchmesser des Pyrolyseröhrchens sowie in der Pyrolyseleistung variiert werden. Das Molekül wiederum, das als Vorläufer zum Einsatz kommt, muss nach den folgenden Kriterien ausgewählt bzw. modifiziert werden:

- Obwohl das Setup an der SLS massenselektiv arbeitet, sollte der Vorläufer unter milden Pyrolysebedingungen möglichst vollständig zur reaktiven Spezies konvertieren. Pyrolytische Nebenprodukte verringern die Signalausbeute an gewünschter reaktiver Zwischenstufe.
- Die Ionisierungsenergie (IE) des reaktiven Intermediats und die Auftrittsenergie (AE) des Vorläufers sollten sich stark, d. h. im Optimalfall um 3 - 4 eV, unterscheiden. Für den Fall, dass beide Werte zu ähnlich sind und der Vorläufer nicht komplett konvertiert, kann es passieren, dass sich das Signal der reaktiven Spezies und ein Fragmentensignal aus der dissoziativen Photoionisation (DPI) des Vorläufers bei gleicher Masse m/z überlagern. Vor allem bei Bromid-, Chlorid- und Diazogruppen tritt dieser Effekt häufig auf. Die Fachbegriffe AE und DPI (siehe Abschnitt 2.6.) sowie IE (siehe Abschnitt 2.4.) werden im Laufe dieses Kapitels noch erläutert.

Alle Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen, ist oft unmöglich, weshalb sich die Wahl des Vorläufers in der Praxis zusätzlich noch an anderen Kriterien orientiert. Er sollte einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen, um ihn in die Gasphase überführen zu können. Außerdem sollte der Vorläufer leicht synthetisierbar und handhabbar sein. Als Vorläufer kommen Verbindungsklassen wie Halogen-, Carbonyl-, Amin- oder Diazoverbindungen in Frage. Bei anorganischen Komplexverbindungen können aber auch ganze Liganden konsekutiv je nach Pyrolyseleistung abgespalten werden. Als Abgangsgruppen spalten sich im Allgemeinen stabile, geschlossenschalige Moleküle ab. Als Anhaltspunkt, welche Bindung als erste unter Pyrolysebedingungen bricht, dient die Bindungsdissoziationsenergie (BDE). Sie sollte für die Bindung zwischen einer der gerade erwähnten Abgangsgruppen und dem restlichen Molekül geringer sein als zwischen den übrigen Bindungen im Molekül.

2.3. Synchrotronstrahlung

Um Photoionisationsexperimente an Valenzschalen betreiben zu können, also um eine Interaktion von Valenzelektronen mit monochromatischer Strahlung zu erreichen, wird vakuumultraviolette Strahlung (VUV-Strahlung) benötigt. Diese liegt im Bereich von 200 nm (6.2 eV) bis 104 nm (11.9 eV), wobei die energetische Obergrenze je nach Literatur variieren kann. In diesem Spektralbereich würden atmosphärische Gase aus der Luft absorbieren und die Messungen stören, weshalb im Vakuum gearbeitet wird. Die energetische Untergrenze wird durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch molekularen Sauerstoff markiert. Die hier gewählte Obergrenze spiegelt die Grenzwellenlänge von Lithiumfluorid wieder, d.h. ein Einkristall aus Lithiumfluorid transmittiert nur bis zu dieser Wellenlänge ausreichend Strahlung. Ursprünglich wurde dieser Energiebereich über Gasentladungslampen oder optische Elemente in Lasern eingestrahlt, wobei bei Lasersystemen nichtlineare Prozesse wie das Mischen von vier Wellenlängen bzw. Summen- oder Differenzfrequenzbildung ausgenutzt wurden.^[40] Allerdings ist es mit einem einzigen Lasersystem noch nicht möglich, den kompletten spektralen VUV-Bereich abzudecken. Im Gegensatz dazu liefert eine Synchrotronstrahlenquelle einen Spektralbereich, der von Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung und somit sogar weit über den VUV-Bereich hinaus reicht.^[41] Folglich bietet es sich an, an Stelle von Laserstrahlung, Synchrotronstrahlung (SR) für Valenz- und Innerschalenexperimente zu verwenden.

Erzeugung und Eigenschaften von Synchrotronstrahlung

Da der Aufbau der Synchrotronstrahlenquelle an der SLS genauestens in Kapitel 3 beschrieben wird, stehen hier deren Erzeugung und Eigenschaften im Vordergrund. Auf Grundlage der Maxwell-Gleichung^[42] haben Ivanenko 1944^[43] und Saxon 1946^[44] erstmals unabhängig voneinander vorhergesagt, dass Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit bei transversaler Beschleunigung elektromagnetische Strahlung mit einer hohen Intensität und spektralen Breite emittieren. Diese wurde dann erstmals 1947 von Elder *et. al.* am Synchrotron von General Electric in Schenectady, New York experimentell nachgewiesen und fortan als Synchrotronstrahlung (SR) bezeichnet.^[45] Diese Strahlung wurde anfangs als unerwünschtes Nebenprodukt gesehen, das bei Physikexperimenten mit hoher Energie anfällt, und fand erst in den 1960iger Jahren mit dem Bau von Speicherringen experimentelle Anwendung.^[46] Wie der Name schon vermuten lässt, konnten Elektronen nun erstmals bei relativistischer Geschwindigkeit gespeichert und die tangential abgestrahlte SR zielgerichtet eingesetzt werden, was durch ein abgeschlossenes kreisförmiges System und magnetische Bauelemente gewährleistet wird. Die Leistung der Synchrotronstrahlung P_{SR} ist dabei wie folgt definiert:

$$P_{SR} = \frac{c \cdot q^2 \cdot E^4}{6\pi r^2 \cdot \epsilon_0 \cdot (m \cdot c^2)^4} \quad (2.3)$$

Neben der Lichtgeschwindigkeit c , der Ladung des Teilchens q , der Energie E und des Radius r , um den das geladene Teilchen kreist, steht ϵ_0 für die Permittivität im Vakuum. Obwohl generell jede Art von geladenen Teilchen für die Emission von Synchrotronstrahlung in Frage kommt, werden fast ausschließlich Elektronen als Strahlenquellen verwendet. Grund dafür ist, dass die Masse des geladenen Teilchens invers mit der vierten Potenz in Gleichung 2.3 eingeht und schwere Ladungsträger die Leistung der SR um mehrere Größenordnungen verringern.^[41]

Da bei jeder Emission von elektromagnetischer Strahlung die geladenen Teilchen kinetische Energie verlieren, muss diese wieder zugeführt werden, was in Radiofrequenz-Beschleunigungsstrecken passiert. Außerdem muss der Speicherring unter Ultrahochvakuum ($<10^{-10}$ mbar) betrieben werden. Jede Kollision der Elektronen mit sonstigen Molekülen führt zu einem ungewünschten Geschwindigkeits- und Energieverlust. Ablenkmagneten mit permanent magnetischer Wirkung, die die Elektronen auf die Kreisbahn des Speicherrings zwingen, sind somit auch gleichzeitig für die Erzeugung der Synchrotronstrahlung verantwortlich. Diese Form der elektromagnetischen Strahlung deckt ein breites Spektrum von IR- bis Röntgenstrahlung ab und ist in der Ebene, in der sich die Elektronen bewegen, horizontal und außerhalb der Kreisebene

elliptisch polarisiert. Die hohe Durchstimbarkeit der SR ermöglicht im Gegensatz zu Lasersystemen eine quasikontinuierliche Betriebsweise.

Des Weiteren hat Synchrotronstrahlung auch eine quasi kontinuierliche Zeitstruktur von mehreren hundert MHz. Die Elektronen kreisen in sogenannten Bunches im Speicherring, das bedeutet, sie bestehen aus Elektronenpaketen mit bis zu 10^{10} geladenen Teilchen, die wenige Zentimeter breit sind und Lichtpuls mit einer zeitlichen Länge von 10-100 ps abstrahlen. Die Zeitstruktur des Photonpulses variiert dabei je nach Anzahl der kreisenden Bunches im Speicherring und dessen Umfang. So können hohe Repetitionsraten von einigen 100 MHz erreicht werden,^[47] die die Signalausbeute bei der Elektronendetektion verbessern.

Ein erhöhter Photonfluss wird im linear verlaufenden Bereich des Speicherrings durch Undulatoren erreicht. Diese erzeugen wellenartige Bewegungen mit geringerer Amplitude. Durch Interferenzeffekte der Strahlungsspitzen kann so bei jeder Bewegungsänderung innerhalb des Undulators ein intensives und schmales Band sowie die zugehörige höher harmonische Strahlung beobachtet werden.^[41] Durch die Oszillation der Elektronen in den Undulatoren wird kollimierte Strahlung emittiert, die wiederum ein quasi-kontinuierliches Spektrum mit höherer Flussdichte erzeugt.

Generell ist es das Ziel, im sogenannten top-up Modus zu arbeiten, bei dem sich die maximale Anzahl an Elektronenpaketen im Speicherring befindet, wodurch eine hohe Brillanz B erreicht wird. Diese ist nach Gl. 2.4 als Photonfluss $\frac{\Delta N}{t}$ bzw. als Anzahl an Photonen ΔN pro Zeiteinheit t sowie pro Fläche A und pro Raumwinkel $\Delta\Omega$ innerhalb eines Wellenlängenbereichs $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ definiert:^[41]

$$B_{SR} = \frac{\Delta N}{t \cdot A \cdot \Delta\Omega \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda}} \quad (2.4)$$

Die Fläche A und der Raumwinkel $\Delta\Omega$ gibt dabei an, wie der Photonfluss im Raum und in welchem Winkelbereich verteilt ist. $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ist als Produkt aus der Größe der linearen Synchrotronstrahlung und der Strahlungsdivergenz in der gleichen Ebene zu sehen.

2.4. Photoionisation

Photoionisation liegt vor, wenn ein Molekül mit elektromagnetischer Strahlung ionisiert wird. Der Energiebetrag muss hier ausreichend sein, um aus einem neutralen Molekül AB ein Elektron e^- zu entfernen und ein Kation AB^+ zu erzeugen.



Die Photonenenergie muss dabei größer als die Bindungsenergie des Elektrons sein. Diese Bindungsenergie ist als Ionisierungsenergie (IE) definiert. Für organische Moleküle und Komplexe liegt sie meist um 10 eV, weshalb die beschriebene VUV-Strahlung sich für Photoionisationsexperimente nutzen lässt.

Moleküle mit ungepaarten Elektronen im Neutralen zeigen in der Regel niedrigere IEs als geschlossenschalige Moleküle. Dies liegt an der inhärenten Instabilität dieser Moleküle. Ursprünglich wurde reine PIMS-Spektroskopie eingesetzt, um die Ionisierungsenergie zu bestimmen. Während die Photonenenergie in einem bestimmten Bereich gescannt wird, werden in einem Massenspektrometer gleichzeitig die Ionen detektiert. Bei der Auftragung beider Größen gegeneinander, wird die Ionisationsschwelle, also der Onset des Ionensignals, als IE definiert. Über der Schwelle nimmt das Ionensignal stetig zu, weil es direkt proportional zur Ionisationswahrscheinlichkeit bzw. zum Ionisationsquerschnitt ist. Analysiert man an Stelle der Ionen die Elektronen mittels (Schwellen)photoelektronenspektroskopie, kann die IE wesentlich genauer bestimmt werden.^[48]

2.5. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Mit diesem befasste sich erstmals Heinrich Hertz im Jahr 1887.^[49] Jedoch gelang es erst mit Hilfe von Einsteins Lichtquantenhypothese, den Photoeffekt richtig zu deuten.^[50]

Werden Atome oder Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung ionisiert, so wird die Überschussenergie auf das Ion und das Elektron verteilt. Während dem Ion sowohl kinetische Energie als auch innere Energie in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie zugeführt wird, kann auf das Elektron nur kinetische Energie übertragen werden. Da die Ionenmasse aber um ein Vielfaches größer als die Elektronenmasse ist, nimmt das Photoion aufgrund der Impulserhaltung vernachlässigbar wenig der Überschussenergie auf. Wird die kinetische Energieverteilung der Elektronen mittels Photoelektronenspektroskopie für eine konstante Photonenenergie $h\nu$ gemessen, lassen sich auch Informationen über die innere Energie des Ions gewinnen. Wie bereits erwähnt, hängt die Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus einem Atom oder Molekül zu entfernen, von der Bindungsenergie des Elektrons im jeweiligen Orbital ab. Elektronen lassen sich folglich am einfachsten aus Valenzorbitalen ionisieren, da sie die am schwächsten gebundenen Elektronen besitzen.

Grundsätzlich gibt es verschiedene Abwandlungen der PES. Eine Variante ist die negative Photoelektronenspektroskopie, das sogenannte Photodetachment. Wie der

Name vermuten lässt, werden hier Anionen ionisiert, um die Elektronenaffinität und die Struktur des neutralen Moleküls zu untersuchen. Die Anionen werden gewöhnlich in elektrischen Entladungsquellen erzeugt und normalerweise durch Strahlung im VIS-Bereich ionisiert. Vorteilhaft bei dieser Technik ist, dass die aus dem Anion entstandenen Elektronen im Photodetachment-Spektrum nicht durch Störsignale von neutralen oder kationischen Nebenprodukten aus der Entladung beeinflusst werden. Eine zweite Variante ist die Penning-Ionisation, eine chemische Ionisationsmöglichkeit, bei der metastabil angeregte Atome inelastisch mit den Zielmolekülen zusammenstoßen und so eine Ionisation hervorrufen.

2.5.1. Konventionelle Photoelektronenspektroskopie

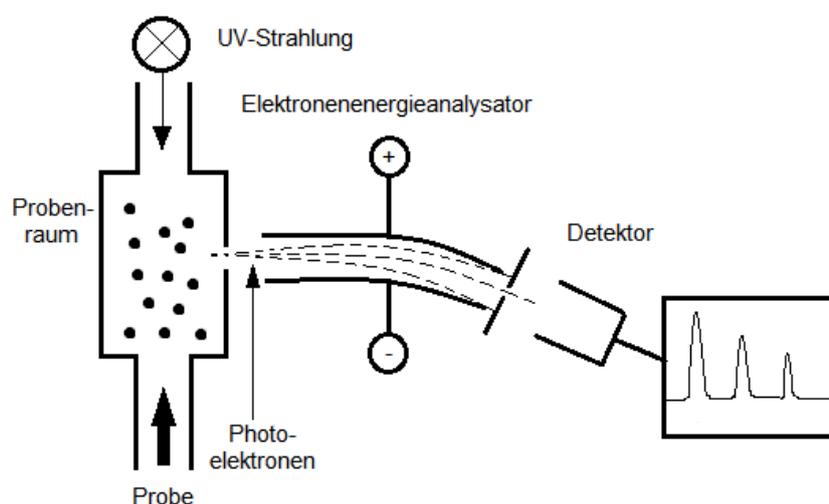


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau eines konventionellen Photoelektronenspektrometers mit Elektronenenergieanalysator.

Monochromatische Lichtquellen mit ausreichend intensiver Strahlung für photospektroskopische Anwendungen im VUV-Bereich standen erstmals mit der Entwicklung der Gasentladungslampen in den 60iger Jahren zur Verfügung.^[51-53] Zum Einsatz kommen dabei He- und Ne-Gasentladungslampen. Sie arbeiten nach folgendem Prinzip: Helium- oder Neonatome werden durch Entladungsquellen im Hochspannungsbereich angeregt. Bei der Relaxation in den Grundzustand wird dann elektromagnetische Strahlung im VUV-Bereich emittiert. Über die Charakterisierung der kinetischen Energie der Elektronen wird die Ionisierungsenergie des jeweiligen Moleküls und die Schwingungs- oder Rotationsstruktur des zugehörigen Kations bestimmt. Als

Energieanalysator für die Elektronen wird z. B. ein elektrisches Feld in einem hemisphärischen Ablenkanalysator verwendet. An der inneren von zwei hemisphärischen Elektroden im Spektrometer liegt ein positives Potential an, an der äußeren ein negatives mit der selben Stärke. Die ankommenden Elektronen werden nun entsprechend ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung verschieden abgelenkt. Den Eingangs- und Ausgangsspalt können also nur Elektronen mit bestimmter E_{kin} passieren (siehe Abb. 2.1.). Erst dann gelangen sie auf den Detektor, der den Elektronenstrom misst. Dieser wird in Abhängigkeit zur an den Hemisphären anliegenden Spannung gemessen und nimmt so ein Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen auf. Der Energieunterschied zwischen der gemessenen kinetischen Energie der detektierten Elektronen und der eingestrahnten Photonenenergie entspricht der Ionisierungsenergie. Wie aus Abb. 2.1. ersichtlich, wird die Auflösung und die Sensitivität maßgeblich durch die Breite des Ein- und Ausgangspalts beeinflusst. Konventionelle Photoelektronenspektrometer haben i. d. R. eine Auflösung zwischen 10 und 30 meV.^[54] Mit Ausnahme von kleinen Molekülen wie Wasser^[55] können damit keine Rotationen im Kation analysiert werden.^[56]

2.5.2. Schwellenphotoelektronenspektroskopie

Da mit der konventionellen PES kaum Schwingungs- und fast keine Rotationsauflösung erreicht wurde, wurde nach neuen Konzepten und Verbesserungsmöglichkeiten gesucht. Die von Baer *et al.* 1969 entwickelte Schwellenphotoelektronenspektroskopie oder threshold PES, kurz TPES, ist eine davon.^[57] Hier wird nun die Photonenenergie über einen definierten Frequenzbereich gescannt, weshalb auch eine durchstimmbare, monochromatische Lichtquelle unerlässlich ist. Der Elektronenanalysator muss nun so eingestellt werden, dass nur e^- mit einer einzelnen kinetischen Energie detektiert werden. Im Gegensatz zur klassischen Photoelektronenspektroskopie können einzelne Schwingungsfrequenzen im Kation mit wesentlich höherer Genauigkeit aufgelöst werden. Zudem ermöglicht das Durchstimmen der Photonenenergie resonante Übergänge in Autoionisationszustände, die kationische Zustände mit schlechten Franck-Condon (FC) Faktoren verstärken können. Während letztere Experimente bei konstanten Elektronenenergien ungleich null durchgeführt wurden,^[58] werden i. d. R. in der Schwellenphotoelektronenspektroskopie Photoelektronen mit nahezu keiner kinetischen Energie, die Schwellenphotoelektronen, analysiert.

Zur Detektion von Schwellenphotoelektronen benötigt es einen modifizierten Aufbau. Dazu haben Villarejo *et al.* 1967 für das erste gemessene TPE Spektrum die Elektronen vorbeschleunigt und diese dann über einen elektrostatischen Analysator von den Elektronen mit kinetischer Energie getrennt.^[59] Diese Variante konnte die

Auflösung im Vergleich zur herkömmlichen PES jedoch nicht maßgeblich verbessern, weshalb die sogenannte Raumwinkeldiskriminierung^[60] entwickelt wurde, eine Methode, bei der die energetischen Elektronen nach ihrem Austrittswinkel getrennt werden (siehe Abb. 2.2., links). Mit diesem Aufbau konnte zunächst eine Auflösung von 30 meV erreicht werden.^[61] Eine weitere Modifikation war der Einbau eines elektrostatischen Kondensators, der die Elektronen parallel zu den Kondensatorplatten beschleunigt.^[62] Dieser Aufbau führt dazu, dass Elektronen mit Energie in transversaler Bewegungsrichtung die Platten nicht überwinden können, wohingegen solche mit geringer kinetischer Energie die Platten passieren und durch den Elektronenvervielfältiger (ECM) detektiert werden. Bei diesem Setup können die Ionen, die in entgegengesetzte Richtung zu den Elektronen beschleunigt und über den Photoionenstrom gemessen werden, zur Kalibrierung des Monochromators über die Autoionisationsresonanzen verwendet werden. Zusätzlich können auch Koinzidenzexperimente durchgeführt werden (siehe Abschnitt 2.5.3.). Dabei werden die Elektronen und Ionen dem selben Ionisationsereignis zugeordnet. Allerdings werden dann für die Ionen höhere Extraktionsfelder benötigt, was wiederum die Energieauflösung der Elektronen verschlechtert.

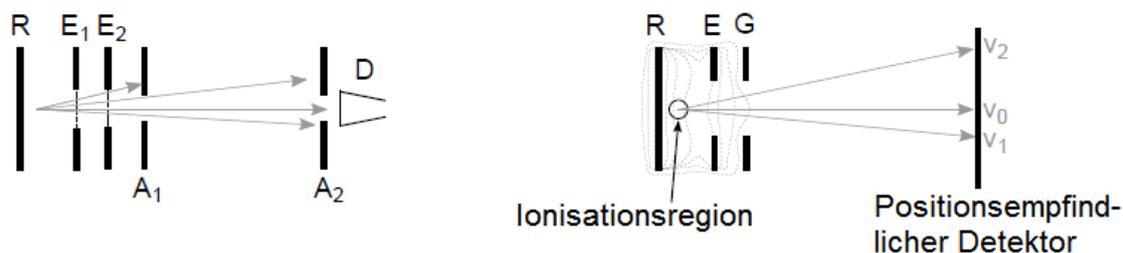


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines Raumwinkelanalysators (links; R: Repeller, E₁ und E₂: Gitterelektroden des Extractors, A₁ und A₂: Öffnungen, D: Detektor) und Aufbau des Extraktionsfeldes unter VMI Bedingungen (rechts; R: Repeller, E: Extractor, G: Elektrode für die Masse).

Bei all diesen Methoden können fehlerhafte Beiträge von heißen Elektronen bzw. „hot electrons“ nicht unterbunden werden. Der Geschwindigkeitsvektor dieser heißen Elektronen zeigt zufälligerweise genau in Richtung des Detektors und wird somit nicht abgelenkt. Diese heißen Elektronen werden dann zusätzlich zu den eigentlichen Schwellenphotoelektronen detektiert und erhöhen, da sie keine echten Ionisationssignale liefern, lediglich das Hintergrundsignal. Eine Möglichkeit, beide Arten von Elektronen zu unterscheiden, verläuft über die Flugzeit.^[63] Während heiße Elektro-

nen mit transversalen Bewegungskomponenten ungleich null, wie bereits erwähnt, über den Raumwinkel diskriminiert werden (siehe Abb. 2.2., links), treffen solche mit nur einem transversalen Bewegungsvektor entweder früher oder später als die Schwellenphotoelektronen auf den Detektor auf. Obwohl diese Technik alle heißen Elektronen über 20 meV herausfiltert, werden auch 40 % der gewünschten Schwellenphotoelektronen eliminiert. Prinzipiell erhöhen kleine Extraktionsfelder die Auflösung. So lassen sich beispielsweise mit einem Extraktionsfeld, das wesentlich kleiner als 1 V/cm ist, energetische Elektronen anhand ihrer Flugzeit von Schwellenphotoelektronen unterscheiden. Hierfür eignet sich besonders eine gepulste und durchstimmbare Photonenquelle mit geringer Repetitionsrate. Das zugehörige Messverfahren wird als sogenannte PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie bezeichnet. Bei dieser Technik konnte eine um ca. zwei Größenordnungen bessere Auflösung von ca. 0.1 meV erreicht werden. Die Akronyme ZEKE und PFI stehen für „zero electron kinetic energy“ und „pulsed field ionisation“. Durch die Wechselwirkung von Laserpuls und Molekül wird ein hochangeregter Rydbergzustand populiert und anschließend durch ein elektrisches Extraktionsfeld feldionisiert. Die Bandbreite und Durchstimbarkeit des Lasers sind bei dieser Technik die limitierenden Faktoren,^[64,65] weshalb es auch die Möglichkeit gibt, Synchrotronstrahlenquellen der dritten Generation mit der ZEKE-Photoelektronenspektroskopie zu kombinieren.^[66,67] Sie werden dann meist im sogenannten Single-Bunch-Modus betrieben, können aber auch im Multi-Bunch-Modus arbeiten.^[68]

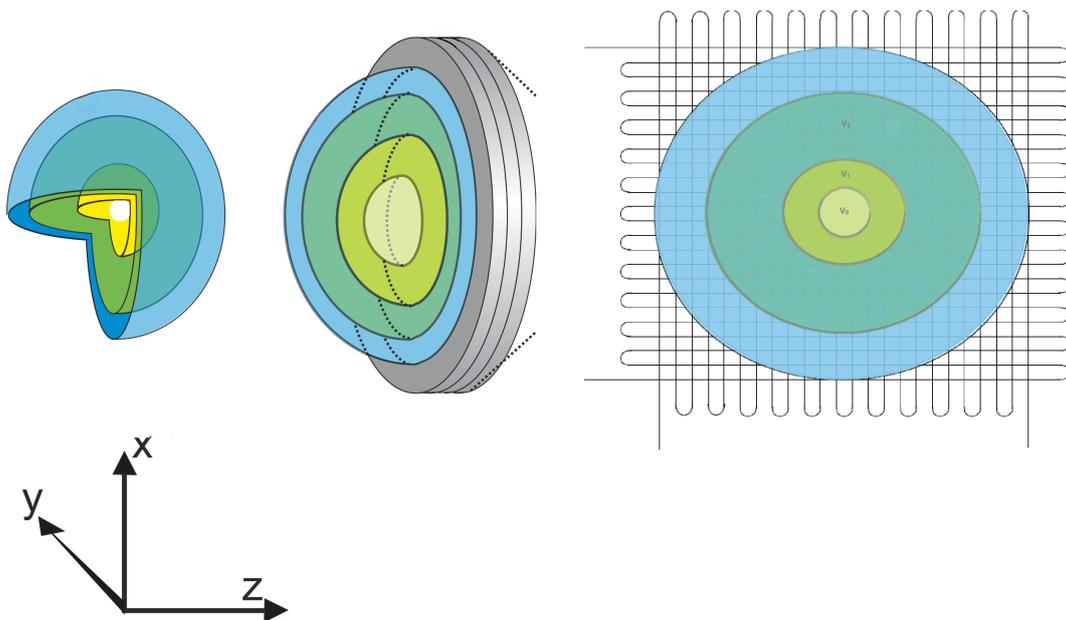


Abbildung 2.3.: Newtonsphäre (links) und positionsempfindlicher Delay Line Detektor mit Newtonsphäre als zweidimensionales Bild (rechts).

Eine effizientere Möglichkeit, die „heißen Elektronen“ zu separieren, wurde durch Eppink und Parker mittels velocity map imaging (VMI) erreicht (siehe Abb. 2.2., rechts).^[69] Dazu wird, wie auch an der VUV-Beamline der SLS, die kinetische Energie der Elektronen als zweidimensionales Image dargestellt, weshalb in diesem Zusammenhang das TPEPICO-Verfahren auch als imaging-PEPICO (iPEPICO) bezeichnet wird. Werden die Ionen analog zu den Elektronen detektiert, wird das Verfahren zum double imaging-PEPICO (i²PEPICO). Geladene Teilchen mit derselben Bewegungsrichtung verteilen sich bei der Ionisation ausgehend von einem punktförmigen Ionisationsursprung gleichförmig in alle Raumrichtungen auf eine sogenannte Newtonsphäre (siehe Abb. 2.3., links). An Stelle von Gitterelektroden werden beim VMI-Setup im Extraktionsfeld breite Blenden als elektrostatische Linsen benutzt. Weil nun die Teilchen mit nur transversaler Bewegungsrichtung nicht mehr von den Gitterelektroden gestreut oder abgelenkt werden, lässt sich so mit einem positionsempfindlichen Detektor die komplette Newtonsphäre als zweidimensionales Bild darstellen (siehe Abb. 2.3., rechts). Die Überlagerung zwischen Synchrotronstrahlung und Molekularstrahl, also die Ionisationsregion, ist in der Realität aber nicht punktförmig, sondern nimmt ein bestimmtes Volumen ein. Deshalb haben geladene Teilchen mit demselben Bewegungsvektor nicht exakt den gleichen Ursprung. Um trotzdem ein definiertes Image zu erhalten, muss sichergestellt werden, dass alle Teilchen mit demselben Bewegungsvektor am selben Punkt auf dem Detektor auftreffen. Dies wird über die breiten Linsen erreicht, die zu einem sehr inhomogenen, elektrostatischen Feld zwischen Repeller- und Extractorelektrode führen, wodurch eine Fokussierung der Elektronen ausgenutzt werden kann. So wird über eine negative Hochspannung am Repeller erreicht, dass die Elektronenwolke eindimensional entlang der Extraktionsachse zusammengeführt wird. Diese Vorgehensweise wird als „pancaking“ bezeichnet. Die Form der Äquipotentialfläche zwischen den Elektronen kann beeinflusst werden, indem das Verhältnis zwischen Repeller- und Extractorspannung V_E/V_R variiert wird. So können Elektronen mit einer „pancake“-artigen Verteilung, die denselben Bewegungsvektor haben, verschiedenen effektiven Potentialen ausgesetzt werden und auf denselben Punkt am Detektor fokussiert werden. Folglich werden energetische Elektronen, die einen Geschwindigkeitsvektor senkrecht zum Extraktionsfeld haben, durch diesen bevorzugt als konzentrische Ringe am Detektorrand auftreffen, während Schwellenelektronen ohne die senkrechte Komponente im Geschwindigkeitsvektor und Elektronen mit einem Geschwindigkeitsvektor exakt parallel zum Abzugsfeld bevorzugt in der Detektormitte registriert werden. Die Radien der konzentrischen Ringe sind dabei proportional zur Geschwindigkeit der kinetischen Elektronen senkrecht zum Extraktionsfeld. Diese Fokussiermethode

hat sich für Elektronen mit geringer Energie gegenüber solchen mit hoher Energie als wesentlich effizienter erwiesen. Wenn man Faktoren, wie den Pixeldurchmesser u. ä. vernachlässigt, wird die Auflösung bei der Schwellenphotoelektronenspektroskopie in erster Näherung nur noch durch die Monochromatörauflösung limitiert.^[70] Außerdem können im Vergleich zur Diskriminierung der Elektronen über die Winkelverteilung bei der VMI-Technik höhere Extraktionsfelder von 20-150 V/cm angelegt werden. Eine effiziente Ionenextraktion und hohe Photoelektronenauflösung stehen nicht mehr im Widerspruch und können nun gleichzeitig erreicht werden. Durch die Verwendung von positionssensitiven Delay Line Anoden als Detektoren können mit der VMI-Technik Auflösungen von unter einem meV und kinetische Energien von 0 bis 400 eV erreicht werden.^[18,71]

2.5.3. TPEPICO-Technik

TPEPICO steht für Threshold Photoelectron Photoion Coincidence-Technik. Das Ziel ist eine massenselektive Schwellenphotoelektronendetektion. Die Voraussetzung ist, dass beim Ionisationsprozess genau ein Ion und das zugehörige Elektron gebildet werden. Bei jeder Photoionisation entsteht also neben dem Photoelektron in Koinzidenz ein Molekülkation. Beide Teilchen werden in einem kleinen elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen zu den Detektoren beschleunigt. Erstmals wurden Koinzidenzexperimente von Brehm und Puttkamer durchgeführt.^[72] Mit einer Lichtquelle, die eine feste Wellenlänge erzeugt, wurden Ionen in Koinzidenz mit energetischen Elektronen untersucht. Die Elektronen wurden mittels Gegenspannung selektiert und das Elektronensignal wegen der längeren Flugzeit der Kationen verzögert.

Allerdings kann auch eine falsche Zuordnung zwischen Elektron und Ion erfolgen. Diese sogenannten falschen Koinzidenzen treten beispielsweise auf, wenn ein Kation mit einer bestimmten Flugzeit durch zu viel Translationsenergie plötzlich bei einer anderen Flugzeit detektiert wird, als für dieses im aktiven Zeitfenster des Massenspektrometers erwartet wird. Die Anzahl an falschen Koinzidenzen ist dabei direkt proportional zur absoluten Ionisationsrate und zum Zeitfenster des Koinzidenzsignals.^[73] Da eine Unterscheidung zwischen falschen und richtigen Koinzidenzen sehr schwierig ist, wird versucht, die absolute Ionisationsrate möglichst gering und dabei die Effizienz möglichst hoch zu halten, d. h. es wird versucht, die absolute Anzahl an Ionisationen pro Zeitfenster möglichst nahe am Wert 1 zu halten aber dann alle reduzierten Ionisationsereignisse und somit alle Elektronen-Ionenpaare korrekt zugeordnet zu detektieren. Während dies für leistungsstarke Energiequellen mit niedriger Repetitionsrate wie VUV ns-Laser nicht möglich ist - ihre Betriebsweise bei 10

Hz erzeugt zu viele Elektronen-Ionenpaare pro Zeit und macht eine Zuordnung der Elektronen zu ihren zugehörigen Ionen sehr schwer, woraus eine erhöhte Anzahl an falschen Koinzidenzen entsteht - eignet sich Synchrotronstrahlung hervorragend für TPEPICO-Experimente. Ihre hohe Repetitionsrate macht sie als Lichtquelle interessant.

Durch die Verzögerungszeit zwischen Elektronen- und Ionendetektion, die anfangs ungenutzt blieb, waren die ersten PEPICO-Experimente ineffizient. Aus diesem Grund wurde ein sogenanntes Multiple Start/ Multiple Stop Datenerfassungsprinzip entwickelt, das besonders für Synchrotronexperimente mit hohen Ionisationsraten die Effizienz erhöht.^[74] Eine Uhr setzt für jedes Event, das auf der Elektronen- und Ionenseite detektiert wird, einen Start- und einen Stoppzeitpunkt fest. Die Elektronen werden nun mittels statistischer Prozesse den jeweiligen Ionen zugeordnet. Weil alle Start- und Stoppereignisse berücksichtigt und zugeordnet werden können, bleibt das Hintergrundsignal durch falsche Koinzidenzen während der gesamten Flugzeit konstant niedrig und kann subtrahiert werden.^[71] Die Effizienz der gesammelten, richtig zugeordneten und detektierten Schwellenphotoelektronen kann so auf annähernd 100 % gesteigert und die falschen Koinzidenzsignale im PEPICO-Setup minimiert werden. Die PEPICO-Technik, die massen- und isomere selektive Messungen ermöglicht, erlaubt gekoppelt mit TPE-Spektroskopie (TPEPICO) eine hohe Energieauflösung der Elektronen und eine hohe Auflösung der internen Energie der Ionen.

2.6. Dissoziative Photoionisation

Wird bei einem Photoionisationsprozess mehr Energie als die Ionisierungsenergie in ein System eingebracht oder auf ein Molekül übertragen, wird das Molekül ionisiert und die Überschussenergie auf das Elektron und das Ion verteilt. Dies geschieht beim Elektron in Form von kinetischer Energie $E_{kin}(e^-)$ und beim Kation hauptsächlich in Form von innerer Energie $E_{int}(Ion)$ (siehe Gl. 2.6). Es wird beim Kation zwar auch kinetische Energie $E_{kin}(Ion)$ übertragen, dieser Effekt ist aber aufgrund der großen Masse im Kation vergleichsweise gering.

$$h\nu = IE + E_{int}(Ion) + E_{kin}(e^-) \quad (2.6)$$

Ist die Überschussenergie, die in Form von innerer Energie auf das Ion übertragen wird, so groß, dass dessen Dissoziationsschwelle überwunden wird, kommt es zur dissoziativen (Photo)ionisation (DPI) des Moleküls in ein Tochterion und ein neutrales Fragment. Die Energie, ab welcher der Dissoziationsprozess einsetzt, wird

als Auftrittenergie (AE) bezeichnet. Wenn für die Dissoziation keine Rückbarriere vorhanden ist, lassen sich aus der AE direkte Rückschlüsse auf die Bindungseigenschaften im Kation ziehen. Die AE korreliert dann direkt mit der entsprechenden Bindungsdissoziationsenergie (BDE).

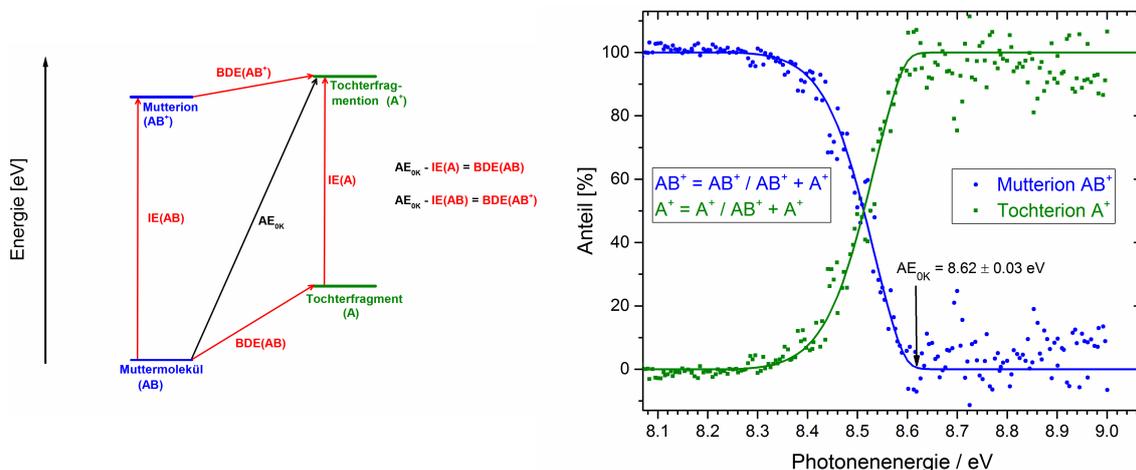


Abbildung 2.4.: Über den thermochemischen Zyklus kann aus der Auftrittenergie (AE_{OK}) die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) ermittelt werden (links). Das zugehörige Breakdown-Diagramm für eine einzelne schnelle Dissoziation ist rechts zu sehen. Aus diesem wurde zuvor die Auftrittenergie AE_{OK} bestimmt. Als Beispiel ist hier das Breakdown-Diagramm und die modellierte Auftrittenergie für die DPI von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** gezeigt, auf die in Abschnitt 4.3.3.1. ausführlicher eingegangen wird.

Über die Auftrittenergie kann die Standardbildungsenthalpie der stabilen und instabilen Spezies bestimmt werden. Aus der DPI der Reaktion $AB + h\nu \rightarrow A^+ + B$ ergibt sich für die AE des Fragments A^+ demnach folgender thermochemischer Zyklus:

$$AE = \Delta_f H^0[A^+] + \Delta_f H^0[B] + \Delta_f H^0[AB] \quad (2.7)$$

Sind zwei Standardbildungsenergien $\Delta_f H^0$ und die AE bekannt, lässt sich also die dritte berechnen.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, lassen sich über die PEPICO-Technik Ionen und Elektronen aus demselben Ionisationsevent einander zuordnen und darüber hinaus die Ionisierungsenergie von Molekülen und die kinetische Energie der Elektronen mit Photoelektronenspektroskopie ermitteln. Analog zu Gl. 2.6 lässt sich über die Subtraktion beider Größen auch die innere Energie des Kations ermitteln.

2.7. Theoretische Methoden

Um die experimentellen Daten auswerten, interpretieren und verifizieren zu können, wurden einige Softwareprogramme verwendet, die im folgenden Abschnitt erklärt werden. Diese arbeiten auf Basis der in den vorangegangenen Abschnitten genannten Grundprinzipien und dem im folgenden Abschnitt beschriebenen statistischen Modell zur Vorhersage von Reaktionsdynamiken. Mit Hilfe der Theorie können u.a. Ionisierungsenergien und Auftrittsenergien berechnet sowie Photoelektronenspektren und Breakdown-Diagramme simuliert werden.

2.7.1. Angewendete Rechenmethoden

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 durchgeführt.^[75] Dieses optimiert Molekülgeometrien, Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung, Rotationskonstanten und die absoluten Energien der untersuchten Moleküle. Als Methode mit sehr hoher Genauigkeit bezüglich thermochemischer Daten etablierte sich CBS-QB3,^[76,77] ein Rechenverfahren, das sich aus verschiedenen Einzeloperationen zusammensetzt. Zuerst wird dabei mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) gearbeitet und die Geometrie eines Moleküls mit der DFT-Methode B3LYP/6-311G(2d,dp) optimiert. Der Basissatz, der auch als CBSB7 bezeichnet wird, beinhaltet p-Polarisationsfunktionen für H-Atome, um bessere Übergangszustände beim Wasserstofftransfer vorhersagen zu können.^[76] Anschließend werden die Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung mit derselben Methode und demselben Basissatz bestimmt. Die Nullpunktsenergie wird unter Berücksichtigung eines Skalierungsfaktors von 0.99 mit CBS-QB3 berechnet. Darauf aufbauend wird die absolute Energie durch Einzelpunktrechnungen verbessert. Es kommen dabei folgende Methoden der Møller–Plesset Störungstheorie (MP) zum Einsatz: MP2/CBSB3 (= 6-311+G(3d2f,2df,2p)) und MP4(SDQ)/CBSB4 (= 6-31+G(d(f),p)). Als letztes wird die Genauigkeit der absoluten Energien mit der Coupled Cluster (CC) Methode CCSD(T)/6-31+G(d') optimiert. Eine Extrapolation über das Limit des Basissatzes wird auf MP2-Niveau erreicht.

In Summe setzt sich eine CBS-QB3-Rechnung also im ersten Schritt aus einer Geometrie- und Frequenzoptimierung auf DFT-Niveau und im zweiten Schritt aus der Bestimmung der zugehörigen absoluten Energie $E_{CBS-QB3}$ zusammen. $E_{CBS-QB3}$ ist dabei wie folgt definiert:

$$E_{CBS-QB3} = \Delta E_{MP2} + \Delta E_{MP4} + \Delta E_{CCSD(T)} + \Delta E_{ZPE} + \Delta E_{CBS} + \Delta E_{emp} + \Delta E_{int} \quad (2.8)$$

ΔE_{MP2} , ΔE_{MP4} und $\Delta E_{CCSD(T)}$ stehen in der Gleichung für die Energiedifferenz der jeweiligen Methode und der nächst niedrigeren. ΔE_{ZPE} ist die korrigierte Nullpunktsenergie, ΔE_{CBS} rechnet Kürzungsfehler über die MP2-Energie mit ein. ΔE_{emp} ist ein empirischer Korrekturterm und ΔE_{int} beinhaltet Beiträge aus der Spinkontamination. Die Ionisierungsenergie ergibt sich aus der Differenz zwischen der berechneten absoluten CBS-QB3-Energie für das neutrale und das kationische Molekül. Der experimentelle und theoretische Wert für die IE stimmen i. d. R. gut überein. Wenn sich größere Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung ergaben, wurden in der theoretischen Chemie besonders für Biradikale unterstützend Coupled Cluster Methoden angefordert oder bei Systemen mit Schweratomen zusätzlich relativistische Effekte mitberücksichtigt.

Bei dissoziativen Photoionisationsprozessen mit Kanälen ohne Rückbarriere können Auftrittsennergien AE_{0K} von kationischen Tochterfragmenten auf ähnliche Weise hergeleitet werden:

$$AE(AB; A^+) = E_{CBS-QB3}(A^+) + \Delta E_{CBS-QB3}(B) - E_{CBS-QB3}(AB) \quad (2.9)$$

Falls ein Scan entlang der Reaktionskoordinate allerdings eine Barriere aufweist, muss der resultierende Übergangszustand zunächst auf CBS-QB3-Niveau optimiert werden. Die Auftrittsennergie ergibt sich dann aus der Energiedifferenz zwischen Übergangszustand und dem neutralen Muttermolekül.

Für Geometrie- und Frequenzoptimierungen von elektronisch angeregten kationischen Zuständen sowie für Rechnungen zur Energiebestimmung von Übergangszuständen wurde auf zeitabhängige Dichtefunktionale (TD)DFT zurückgegriffen.

Wo nicht anders erwähnt, wurden alle eigenen Rechnungen auf dem Linux-Cluster des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (LRZ) in München durchgeführt. Die Rechnungen der Theoretischen Chemie wurden, wenn nicht anders angegeben, auf deren hauseigenen Cluster ausgeführt.

2.7.2. Die Simulationsprogramme FCFit und ezSpectrum

Um Ionisierungsenergien und Schwingungsübergänge in den experimentellen Photoelektronenspektren besser zuordnen zu können sowie generell für den Vergleich mit der Theorie, wurden Franck-Condon (FC) Übergänge auf Grundlage der berechneten und optimierten Geometrien sowie Frequenzen in harmonischer Näherung für das neutrale und kationische Molekül simuliert. Die berechneten Wellenzahlen wurden anschließend noch mit einem Faktor von 0.967 skaliert.^[78] Die Simulationen wurden dabei mit zwei Software-Tools, dem Programm FCFit v2.80^[79] aus der Gruppe von M. Schmitt (Heinrich-Heine Universität Düsseldorf) und dem Programm ezSpectrum v3.0^[80] aus der Gruppe von A. Krylov (University of Southern California), ausgeführt. Letzteres wurde gewählt, wenn es sich um lineare Moleküle oder aufgenommene Photoelektronenspektren mit heißen Banden handelte. Sowohl die Molekülgeometrie als auch die Temperaturangabe konnten hier über die Eingabe eines einfachen Programmierbefehls hinzugefügt und berücksichtigt werden. Ersteres wurde meist bei Vorläufermolekülen oder Verbindungen verwendet, die bedingt durch Besonderheiten im Molekül, wie Methylrotoren, größere Fehlergrenzen benötigen.

Beide Programme berechnen Franck-Condon Faktoren (FCF), die von der Intensität eines bestimmten elektronischen Übergangs abhängig sind. Dieser Übergang wiederum folgt dem Betragsquadrat der Übergangsdipolmomente M_{ev} . Dabei ist das Matrixelement des Übergangs wie folgt definiert:

$$M_{ev} = \int \psi_{ev}^{\prime+} \mu \psi_{ev}'' d\tau_{ev} = \int \int \psi_e^{\prime+} \psi_v^{\prime+} \mu \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr \quad (2.10)$$

Unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung kann sowohl die Wellenfunktion des neutralen Grundzustandes ψ_{ev}'' als auch des kationischen Zustandes $\psi_{ev}^{\prime+}$ in einen Elektronen- ψ_e und einen Kernanteil ψ_v separiert werden. Somit ist das Übergangsdipolmoment abhängig vom elektrischen Dipoloperator μ und kann getrennt über den Kernabstand r und die Elektronenkoordinaten τ_r integriert werden.

$$M_{ev} = \int \psi_v^{\prime+} M_e \psi_v'' dr \quad (2.11)$$

Wobei das Übergangsdipolmoment definiert ist als:

$$M_e = \int \psi_e^{\prime+} \mu \psi_e'' d\tau_e \quad (2.12)$$

Weil der Kernabstand während des Übergangs als konstant angenommen wird (Condon-Näherung), wird M_e als Konstante angesehen und vor das Integral geschrieben:

$$M_{ev} = M_e \int \psi_v^{\prime+} \psi_v'' dr \quad (2.13)$$

Das Integral in Gl. 2.13 wird als Überlappintegral bezeichnet und ist ein Maß für den Überlapp der Schwingungswellenfunktionen der beteiligten Zustände. Das Quadrat hiervon ist der FCF.

Sind die Normalkoordinaten des elektronischen Anfangs- und Endzustands stark unterschiedlich, sind beide nicht mehr parallel und die Kernkoordinaten der zugehörigen Wellenfunktion ebenfalls nicht. Die Normalkoordinaten beider Zustände müssen über die lineare orthogonale Transformation verknüpft werden:

$$\psi'_v = S\psi'_v + \vec{d} \quad (2.14)$$

Gl. 2.14 zeigt die sogenannte Duschinsky Rotation. S , die Duschinsky Matrix, rotiert dabei das Koordinatensystem eines Zustandes in den des anderen und \vec{d} ist der Vektor zur Verschiebung.

Durch den rekursiven Zusammenhang, der von Doktorov *et al.* hergestellt wurde, ist es dabei über eine harmonische Näherung möglich, Geometrien des neutralen oder kationischen Zustandes an die relativen Linienintensitäten aus dem Experiment anzupassen. Dazu werden die FC Faktoren für die Übergänge vom neutralen in den kationischen Zustand berechnet. Die Struktur des Kations oder des Grundzustandes kann dabei an die experimentellen Daten angepasst werden. Diese Vorgehensweise wird als FC Fit bezeichnet, wodurch man Informationen über die genaue Struktur des Kations oder Grundzustands aus dem Experiment gewinnen kann. Eine andere Variante ist die FC Simulation, in der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene Strukturen zur Berechnung der Intensitäten einzelner Schwingungsübergänge herangezogen werden. Wie bereits erwähnt, sind die nötigen Input Parameter die optimierte Geometrie und die Kraftkonstantenmatrix, die sich aus der gewichteten Hessematrix ergibt. Diese lässt sich wiederum aus den optimierten Frequenzen ableiten, die neben der optimierten Geometrie direkt aus den quantenchemischen Rechnungen resultieren. Aus den Franck-Condon Faktoren und der FC Simulation ergeben sich die FC Übergänge als Strichspektrum. Um das Strichspektrum mit dem experimentellen TPE Spektrum zu überlagern, wird der 0-0 Übergang des Strichspektrums auf die adiabatische Ionisierungsenergie des Experiments gesetzt. Anschließend wird das Strichspektrum mit einer Gaussfunktion gefaltet und deren Halbwertsbreite an die experimentellen Peaks und Banden angepasst.

2.7.3. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen

In der RRKM-Theorie wird statistisch die Energieverteilung in einem Molekül untersucht, woraus sich Reaktionsraten von unimolekularen Reaktionen ableiten lassen.

Die Theorie ist nach ihren Entwicklern **R**ice, **R**amsperger, **K**assel und **M**arcus benannt. Im Jahr 1927 etablierte sich zunächst die RRK-Theorie, die parallel von Rice und Ramsperger^[81] sowie von Kassel angestoßen wurde. Sie geht davon aus, dass ein Molekül aus s harmonischen Oszillatoren besteht. Wird dieses nun angeregt, kann sich die Energie E frei auf alle Oszillatoren verteilen (siehe Abb. 2.5.).

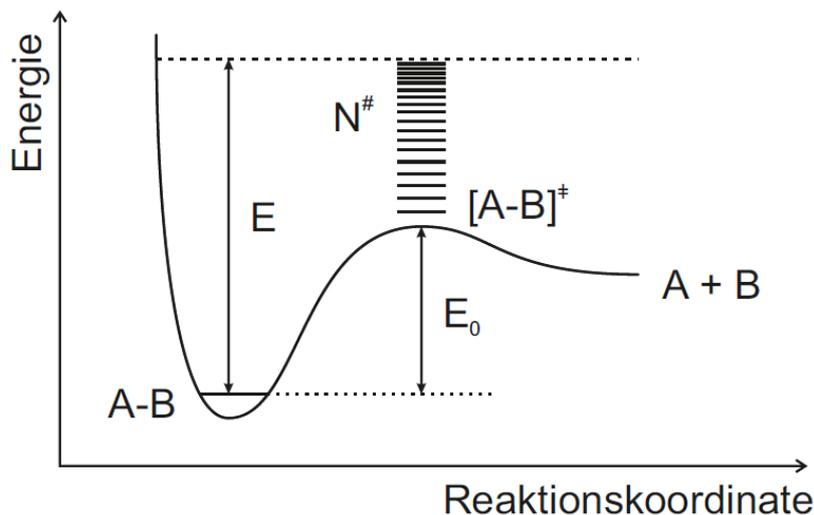


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der RRKM-Theorie anhand der Reaktionskoordinate bei der Dissoziation eines Moleküls A-B mit der Anregungsenergie E , der Aktivierungsenergie E_0 und der Zustandssumme des ÜZ N^\ddagger .

Es gibt außerdem einen sogenannten kritischen bzw. dissoziativen Oszillator im Molekül, der ab einem bestimmten Energiebetrag E_0 (Aktivierungsenergie) abgeschnitten wird. Nimmt der kritische Oszillator eine Energie ε über E_0 an, dissoziiert das Molekül.^[73] Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Energieverteilung auf alle s Oszillatoren statistisch stattfindet und somit die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Konfigurationen gleich groß ist. Folglich ist die Dissoziationsrate proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass der kritische Oszillator mit der Gesamtenergie $E = nh\nu$ im Molekül mehr oder zumindest genauso viel Energie $E_0 = mh\nu$ besitzt. Die Wahrscheinlichkeit ist dabei analog zur klassischen Stochastik als Quotient aus der Anzahl an günstigen Konfigurationen bzw. solcher, die zur Dissoziation führen, durch die Gesamtzahl aller Konfigurationen definiert.^[73] Letztere ergibt sich aus den Kombinationsmöglichkeiten von n Quanten mit s Oszillatoren.

$$\frac{(n + s - 1)!}{n!(s - 1)!} \quad (2.15)$$

Die Anzahl an Möglichkeiten, dass sich mindestens m Quanten im kritischen Os-

zillator befinden, ist gleich der Anzahl an Möglichkeiten, dass die restlichen $(n-m)$ Quanten über alle Oszillatoren verteilt werden.^[73]

$$\frac{(n-m+s-1)!}{(n-m)!(s-1)!} \quad (2.16)$$

Die Wahrscheinlichkeit entspricht dann dem Quotienten aus 2.15 und 2.16:

$$\text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{(n-m+s-1)n!}{(n-m)!(n+s-1)!} \quad (2.17)$$

Für große n und m Werte gilt die Stirling Annäherung für große Fakultäten, wobei e die Eulersche Zahl ist.

$$h! \approx \frac{h^h}{e^h} \quad (2.18)$$

Ist die Anzahl an Oszillatoren s deutlich kleiner als die Anzahl an Quanten n , dann gilt $(n-m) \gg s$ und Gl. 2.17 kann folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\frac{(n-m+s-1)^{(n-m+s-1)}n^n}{(n-m)^{(n-m)}(n+s-1)^{(n+s-1)}} \quad (2.19)$$

$$\frac{(n-m)^{(n-m+s-1)}n^n}{(n-m)^{(n-m)}(n)^{(n+s-1)}} = \frac{(n-m)^{(s-1)}n^n}{(n)^{(n+s-1)}} \quad (2.20)$$

$$\frac{(n-m)^{(s-1)}}{(n)^{(s-1)}} = \left(\frac{n-m}{n}\right)^{s-1} \quad (2.21)$$

Multipliziert man im letzten Schritt Gl. 2.21 mit der Vibrationsfrequenz ν und erweitert den Bruch mit $h\nu$, gelangt man zur Ratenkonstanten $k(E)$.

$$k(E) = \nu \left(\frac{n-m}{n}\right)^{s-1} = \nu \left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{s-1} \quad (2.22)$$

Aus Gl. 2.22 geht hervor, dass mit steigender Anzahl an Oszillatoren die Ratenkonstante ab- und mit steigender Energie im Molekül die Rate zunimmt. Mit der RRK-Theorie lassen sich sehr gut qualitative Aussagen treffen. Quantitativ weichen die Werte allerdings oft um mehr als eine Größenordnung ab,^[73] zum einen, weil die Annahme $(n-m) \gg s$ auf viele chemische Systeme nicht zutreffend ist, zum anderen, weil die Nullpunktsenergie unberücksichtigt bleibt.

Um diese Problematik zu beseitigen, wurde die RRK-Theorie von Marcus zur RRKM-Theorie erweitert.^[82,83] Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die (Anregungs-)Energie wird mittels IVR schnell im Molekül verteilt. Sie

kann zwischen den einzelnen Moden hin und zurück übertragen werden. Alle Schwingungszustände werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt.

- Die Aktivierung k_a ist der ratenbestimmende Schritt. Wie schnell ausreichend Energie in die Reaktionskoordinate (kritische Mode) übertragen werden kann, bestimmt also die Geschwindigkeit.
- Sobald diese Energie in der kritischen Mode größer als die Energie für die Reaktionsbarriere ist, reagiert das Molekül schnell.

Die Annahmen der RRKM-Theorie ähneln denen der RRK-Theorie. Allerdings werden nicht eine gemittelte Vibrationsfrequenz, sondern die Vibrationsfrequenzen aller Schwingungen berücksichtigt. Außerdem fließen die Nullpunktsenergie und die externen Freiheitsgrade mit ein. Die RRKM-Ratenkonstante $k(E)$ wird somit definiert als:

$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad (2.23)$$

Die Ratenkonstante hängt dabei von der Anzahl an Kanälen mit dem inneren Energieintervall von E_0 bis E , der sogenannten Zustandsdichte $\rho(E)$, sowie der Gesamtzahl an offenen Kanälen im Übergangszustand mit der Energie $E - E_0$, der sogenannten Zustandssumme $N^\ddagger(E - E_0)$, ab. σ ist in Gl. 2.23 der Entartungsfaktor für die zugehörigen gleichwertigen Reaktionskanäle. Je größer der Entartungsfaktor und je mehr Energie in das Molekül gebracht wird, was eine Vergrößerung der Zustandssumme bedeutet, desto schneller reagiert es. Wird dagegen die Zustandsdichte des Edukts größer, wird die Ratenkonstante kleiner.^[82,83]

Viele Dissoziationsprozesse verlaufen allerdings über einen schwach gebundenen ÜZ ohne Rückbarriere. Derartige Dissoziationen werden dann nicht mit der RRKM-Theorie, sondern mit dem sogenannten statistischen Model der adiabatischen Reaktionskanäle (statistical adiabatic channel model, SACM) erklärt.^[84] Barrierfreie Reaktionen können beispielsweise einfache Bindungsbrüche, Ion-Molekül-Reaktionen oder komplexbildende bimolekulare Reaktionen sein. Bei letzteren reagiert der Reaktand über langreichweitige Wechselwirkungen, ohne das Aktivierungsenergie benötigt wird. Um die problematische Lokalisierung des Übergangszustandes ohne ausgeprägte Barriere zu umgehen, entwickelte Quack die SACM-Theorie.^[84] Für große Moleküle mit einer Vielzahl an vibronisch zugänglichen Kanälen, verwendet man i. d. R. SSACM, eine vereinfachte („simplified“) Form von SACM.^[85] Der größte Unterschied zwischen RRKM- und SSACM-Theorie ist, dass bei letzterer der Erhalt des Drehimpulses J berücksichtigt wird. Die Ratenkonstante $k(E)$ wird dann folgendermaßen ausgedrückt:

$$k(E) = \frac{W^\ddagger(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (2.24)$$

$W^\ddagger(E, J)$ steht für die Anzahl an offenen Reaktionskanälen. Von einem offenen Reaktionskanal ist die Rede, wenn seine maximale Energie unterhalb der Gesamtenergie liegt. Dabei ist E , die Position dieses Energiemaximums entlang der Reaktionskoordinate, beliebig und kann sich z.B. mit zunehmender Rotation verschieben.^[84,85]

2.7.4. Das Simulationsprogramm MinimalPEPICO

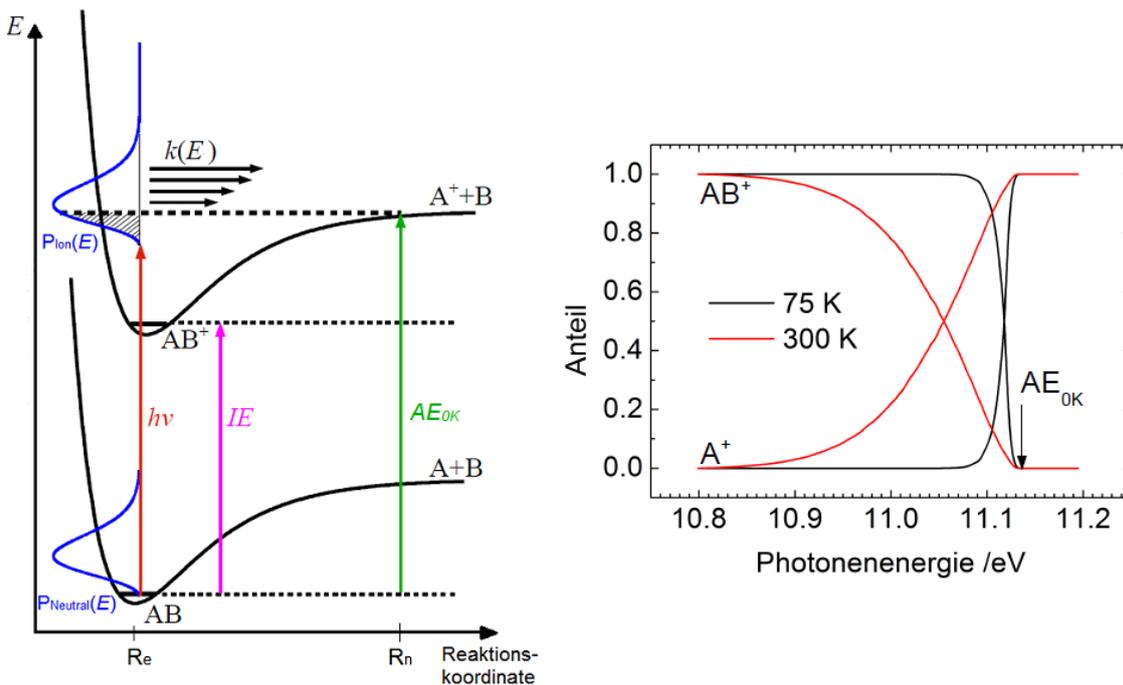


Abbildung 2.6.: Links sind die Potentialflächen des neutralen Moleküls (AB) und des Ions (AB^+) bei einer direkten dissoziativen Photoionisation entlang der Reaktionskoordinate (A-B-Bindung) dargestellt. Das Auftreten des Fragmentions hängt von der Photonenenergie $h\nu$, von der inneren Energieverteilung $P(E)$, also der Temperatur, sowie von der Ratekonstanten der Dissoziation $k(E)$ ab. Rechts ist das Breakdown-Diagramm bei zwei unterschiedlichen inneren Energien von AB zu sehen.

Zur Bestimmung der Zustandsdichte und der Zustandssumme, die wiederum benötigt werden, um das Breakdown-Diagramm (BD-Diagramm) und die TOF-Verteilung mittels der zuvor beschriebenen statistischen Ratentheorie zu modellieren, müssen

die zugehörigen Frequenzen und Rotationskonstanten berechnet werden. Dies geschieht mit dem Programm MinimalPEPICO V194i.^[86] Mit dem Programm lassen sich langsame, schnelle, parallele und sequenzielle Dissoziationen sowie Kombinationen aus diesen vier Fragmentierungspfaden modellieren. Das Vorgehen bei der Datenmodellierung soll im folgenden Abschnitt genau beschrieben werden.

Zunächst wird das BD-Diagramm erstellt (siehe Abb. 2.6., rechts). Es zeigt die Auftragung der relativen Häufigkeit eines TPE Signals, das in Koinzidenz mit einem bestimmten Masse zu Ladungsverhältnis bestimmt wurde, auf der Ordinatenachse. Auf der Abszisse sind die zugehörigen Photonenenergien aufgetragen. Während bei der DPI das Signal des Mutterfragments (AB^+) mit zunehmender Photonenenergie abnimmt, nimmt das Signal des Tochterfragmentes (A^+) im gleichen Maße zu. Die Photonenenergie, bei der die Dissoziationsbarriere im Ion überschritten wird, wird als Auftrittenergie AE bezeichnet und ist eine empirische Größe. Für Dissoziationen mit schnellen Ratenkonstanten ist sie identisch mit der Energie, bei welcher das Mutterionensignal vollständig verschwunden ist. Das BD-Diagramm für das Mutterion sieht bei 0 K im idealisierten Fall (d. h. alle dissoziierenden Ionen befinden sich im rovibronischen Grundzustand) dann wie eine Stufenfunktion aus. Sie verläuft unterhalb der Dissoziationsschwelle bzw. der AE bei 1 und oberhalb bei 0, während sich das Tochterfragment genau umgekehrt verhält. Sind die Muttermoleküle dagegen nicht bei 0 K, d. h. sie befinden sich in höheren rovibronischen Zuständen, beginnt die Fragmentierung bereits bei geringeren Photonenenergien als der AE . Es tritt eine thermische Verschiebung zu niedrigeren Photonenenergien im BD für den Onset des Tochterions ein (vgl. Abb. 2.6., rechts bei 75 K und 300 K).

Thermische Energieverteilung des Molekülions

Die Dissoziation eines Molekülions ist ein Prozess, der von dessen inneren Energie abhängt und über die innere Energieverteilung $P(E)$ analysiert wird. Um $P(E)$ zu berechnen, muss die Zustandsdichte $\rho(E)$ entsprechend der Boltzmann-Verteilung für das neutrale Muttermolekül bestimmt werden. Sie erhält man aus dem MinimalPEPICO Programm über die experimentellen oder berechneten Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten. Die Energieverteilung des neutralen Teilchens $P(E)$ kann dann für eine bestimmte Temperatur T über die Boltzmann-Verteilung analog zu folgender Gleichung bestimmt werden:

$$P(E) = \frac{\rho(E) \cdot \exp(-E/k_B T)}{\int_0^\infty \rho(E) \cdot \exp(-E/k_B T)} \quad (2.25)$$

Unter der Annahme, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit gleichmäßig mit der Energieverteilung des neutralen Moleküls verläuft, wird die innere Energieverteilung

des neutralen Moleküls auf das Ion übertragen (siehe Abb. 2.6., links).^[86] Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für die innere Energie des Ions E_{int}^{M+} Folgendes:

$$E_{int}^{M+} = E_{int}^M + h\nu - IE_{ad} \quad (2.26)$$

Die innere Energieverteilung des Mutterions lässt sich analog zu Gl. 2.26 durch die Faltung der inneren Energieverteilung des neutralen Moleküls mit der Auflösung der Photonenenergie und der Elektronenenergie bestimmen.

Fitten des Breakdown-Diagramms

Die Breakdown-Kurven im BD-Diagramm lassen sich mit der inneren Energieverteilung des Mutterions $P(E)$ und der Dissoziationsrate $k(E)$ modellieren. Bei schnellen Dissoziationen (Ratenkonstanten $k(E)$ größer als 10^7 s^{-1}) dissoziieren alle Ionen, die mehr Energie als das Dissoziationslimit haben. Unter dieser Annahme ergibt sich bei der Auftragung der Häufigkeit des Mutter- BD_P und des Tochterions $BD_D(E)$ im BD gegen die Photonenenergie $h\nu$ folgender Zusammenhang:

$$BD_P(h\nu) = \int_0^{AE-h\nu} P(E, h\nu) dE \quad \text{und} \quad BD_D(h\nu) = \int_{AE-h\nu}^{\infty} P(E, h\nu) dE \quad (2.27)$$

Dabei entspricht $P(E, h\nu)$ der normalisierten inneren Energieverteilung des Mutterions als Funktion der inneren Energie bei einer bestimmten Photonenenergie (Gl. 2.27, links). Die Häufigkeit des Tochterions BD_D ergibt sich aus der Fläche der Energieverteilung, die über der Dissoziationsschwelle liegt (Gl. 2.27, rechts).

Der Zusammenhang aus innerer Energieverteilung und Form der Kurve im BD wird in Abb. 2.6. ersichtlich. Daraus und aus Gl. 2.26 kann abgeleitet werden, dass die innere Energie des Ions nicht nur von der Differenz aus Photonenenergie und Ionisierungsenergie, sondern auch von der inneren thermischen Energie abhängt, die über die thermische Energieverteilung bestimmt wurde. Eine thermische Verschiebung führt dazu, dass Fragmente bei niedrigeren Energien als der Energie an der Dissoziationsschwelle bei 0 K bzw. der Auftrittsenergie bei 0 K entstehen, weil nur noch ein Teil der Muttermoleküle intakt ist und somit bei der Muttermasse detektiert werden kann. Integriert man $P(E, h\nu)$ von 0 bis $AE - h\nu$, erhält man den entsprechenden Prozentsatz an Molekülen, deren thermische Energieverteilung unter der Dissoziationsschwelle liegt. In Abb. 2.6. entspricht dies der schraffierten Fläche. Der Prozentsatz an Molekülen, der bereits über der Dissoziationsschwelle ist, kann dementsprechend durch die Integration von $P(E, h\nu)$ von $AE - h\nu$ bis ∞ berechnet werden. Mit steigender Photonenenergie verschiebt sich die innere Energieverteilung

zu höheren Energien, was zu einer Zunahme des Fragmentationensignals BD_D führt. Wenn $h\nu$ gleich AE wird, fragmentiert jedes Mutterion und die Häufigkeit des Mutterions geht gegen Null. Das bedeutet, der Dissoziationsgradient wird temperaturabhängig, weil die Proben temperatur die Breite der inneren Energieverteilung und die Breite der Breakdown-Kurve bestimmt. Bei einem schnellen Dissoziationsprozess entspricht die Auftretensenergie trotzdem der Energie, bei der das Muttersignal komplett verschwunden ist. Folglich werden sie nicht von der Temperatur beeinflusst.

Fragmentiert das erste Tochterionensignal in einer weiteren sequenziellen Dissoziation, muss die Energieverteilung des dissoziierenden Ions, also des ersten Tochterions, analog zu Gl. 2.27 erfolgen. Die Überschussenergie im zweiten fragmentierenden Ion (= erstes Tochterion) verteilt sich erneut auf das Ion und das neutrale Fragment. Die innere Energieverteilung für das zweite fragmentierende Ion wird dabei beachtlich breiter und reicht nun von 0 bis $E - E_0$. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des ersten Tochterions F^+ , das mit der inneren Energie E_i bei der absoluten Überschussenergie $E - E_0$ gebildet wurde, kann wie folgt berechnet werden:^[87]

$$P(E_i, E - E_0) = \frac{\rho_{F^+}(E_i) \int_0^{E-E_0-E_i} \rho_N(x) \rho_{tr}(E - E_0 - E_i - x) dx}{\int_0^{E-E_0} \rho_{F^+}(y) (\int_0^{E-E_0-y} \rho_N(x) \rho_{tr}(E - E_0 - y - x) dx) dy} \quad (2.28)$$

In Gl. 2.28 sind ρ_N die Zustandsdichte des neutralen Fragments und ρ_{tr} die Translationszustandsdichte.

Verläuft die Dissoziation langsam, d. h. $k(E) \lesssim 10^7 \text{ s}^{-1}$, ist die Zeit für die Dissoziation länger als die Flugzeit des Mutterions. In diesem Fall fragmentieren einige Ionen nicht vollständig auf der Zeitachse des Experiments, wodurch sie weiterhin als Mutterionen detektiert werden. Die Ratenkonstante der Dissoziationsreaktion $k(E)$ wird dann von der inneren Energie der dissoziierenden Ionen abhängig und muss in Form einer kinetischen Verschiebung berücksichtigt werden. Auch das BD-Diagramm für langsame DPI-Prozesse ist dann kinetisch zu höheren Photonenenergien verschoben. Die dissoziierenden Ionen wiederum sind metastabil und fragmentieren in der Beschleunigungsregion des TOF-Massenspektrometers. Die Zeit τ_{max} , die die maximale Flugzeit für das fragmentierende Ion darstellt, um als Fragmentation detektiert werden zu können, beträgt für metastabile Dissoziationen $10^3 \text{ s}^{-1} < k(E) < 10^6 \text{ s}^{-1}$. Langsame Ionen müssen analog zu Gl. 2.29 separat mit in der Berechnung der BD-Kurve berücksichtigt werden.^[86]

$$BD_P(h\nu) = \int_0^{AE-h\nu} P(E, h\nu) dE + \int_{AE-h\nu}^{\infty} P(E, h\nu) \cdot \exp(-k(E)\tau_{max}) dE \quad (2.29)$$

Für das Tochterion erfolgt die Berechnung analog:

$$BD_D(h\nu) = \int_{AE-h\nu}^{\infty} P(E, h\nu) \cdot (1 - \exp(-k(E)\tau_{max}))dE \quad (2.30)$$

Bei parallel verlaufenden Fragmentierungskanälen spielt die Dissoziationsrate ebenfalls eine entscheidende Rolle, weil über sie das Verzweigungsverhältnis definiert wird. Das sogenannte Verzweigungsverhältnis für zwei parallele Fragmentierungsmöglichkeiten wird dabei analog zu Gl. 2.31 berechnet:^[88]

$$\frac{BD_{D1}(h\nu)}{BD_{D2}(h\nu)} = \frac{k_{D1}(E)}{k_{D2}(E)} = \frac{N_1^\ddagger(E - E_0(D1))}{N_2^\ddagger(E - E_0(D2))} \quad (2.31)$$

N_1^\ddagger und N_2^\ddagger sind als Zustandssummen des Übergangszustandes definiert. Über dem thermodynamischen Dissoziationslimit $E_0(D1)$ und $E_0(D2)$ kommt es zur Dissoziation.

Berechnung der TOF-Verteilung

Aus der Peakform des Tochterions in der TOF-Verteilung können Informationen über die Dissoziationsrate gewonnen werden. Denn ein Tochterionensignal bei einer leicht höheren Flugzeit als zu erwarten, tritt immer dann auf, wenn die Dissoziation des Ions stattfindet, während es die Beschleunigungsregion des Massenspektrometers passiert. Die Peakform des Tochterionensignals verbreitert sich dadurch. Sie fällt in Abhängigkeit zur Dissoziationsrate zu höheren Flugzeiten hin exponentiell ab. Deshalb lassen sich aus der Simulation der TOF-Verteilung Informationen über die Ratenkonstante als Funktion der Photonenenergie gewinnen. Dies ermöglicht es wiederum, das BD-Diagramm analog zu Gl. 2.29 zu modellieren. Die Peakform des Tochterions kann mit folgender Formel bestimmt werden:^[86]

$$Fr_i(h\nu) = \int_{AE-h\nu}^{\infty} P(E) \cdot \exp(-k(E)\tau(TOF_i)) - \exp(-k(E)\tau(TOF_{i+1}))dE \quad (2.32)$$

Die TOF-Verteilung wird dabei in i TOF-Segmente unterteilt. $Fr_i(h\nu)$ ist als normalisierte Höhe des Fragmentionenpeaks in den Kanälen i und $\tau(TOF_i)$ als Dissoziationszeit in diesen Kanälen definiert.

Durch Fitten von $k(E)$ in Gl. 2.32 kann die AE eines Fragmentions bestimmt werden. Dies geschieht durch das Abgleichen mit der experimentellen TOF-Verteilung bei verschiedenen Photonenenergien. Dabei unterscheiden sich RRKM und SSACM in der Art und Weise, wie die Zustandssumme des Übergangszustands gebildet wird, die zur Dissoziation führt. Folglich wird auch $k(E)$ bei beiden Methoden unterschiedlich

gefittet. Verwendet das Simulationsprogramm MinimalPEPICO die RRKM-Theorie, nähert es entweder die Übergangsmoden, d.h. die fünf niedrigsten Frequenzen bei nicht linearen Fragmenten, die vier niedrigsten bei linearen Fragmenten und die zwei niedrigsten bei atomaren Fragmenten, mit einem einheitlichen Skalierfaktor an oder es verwendet die entsprechende Anzahl an berechneten Übergangsmoden v , um $k(E)$ fitten zu können und darüber eine gute Übereinstimmung zwischen modellierter und experimenteller TOF-Verteilung zu erhalten.

Arbeitet MinimalPEPICO dagegen mit der SSACM-Theorie, wird näherungsweise über den sogenannten energieabhängigen Rigidity-Faktor die Rigidität bzw. die „Dichte“ des Übergangszustandes bestimmt.^[85] Dabei handelt es sich um einen vom Simulationsprogramm genutzten empirischen Korrekturfaktor zur SACM-Theorie. Er wird verwendet, wenn die Rechenoperationen zeitlich zu aufwendig werden. Das Ziel dieses Faktors ist es, den Teil der energetischen Potenzialfläche, der für den Übergang der Moden in Rotationen der verschiedenen Fragmente verantwortlich ist, zu verbessern. Die Dissoziationsrate in SSACM hängt dabei entscheidend von dieser Potenzialfläche ab.

Gleichzeitig zur TOF-Verteilung wird das berechnete BD-Diagramm durch das Verändern der Auftrittenergie $AE = E_0 + IE$ in Gl. 2.29 an die experimentellen Daten angepasst. Sobald eine gute Übereinstimmung zwischen experimenteller TOF-Verteilung und BD-Kurve erreicht ist, wird die AE nicht weiter variiert und als fester Wert für das weitere Vorgehen übernommen. Für barrierefreie Dissoziationsprozesse ergibt sich dann die BDE im Kation aus der Differenz zwischen AE und IE. Außerdem kann über das modellierte BD-Diagramm die Temperatur der Moleküle in der Gasphase sehr zuverlässig vorhergesagt werden, da der Verlauf des BD-Diagramms nach Gl. 2.25 und Gl. 2.29 direkt mit der Temperatur korreliert.

3. Experiment

Die Voruntersuchungen zum *ortho*-Benz-in und zu den Picolyl-Radikalen wurden an der Laser- und Vakuumapparatur in Würzburg durchgeführt. Ziel war es, die Pyrolysebedingungen zu optimieren und erste Massenspektren aufzunehmen. Der genaue Aufbau der Apparatur in Würzburg kann in der Literatur nachgelesen werden.^[89] Da der Schwerpunkt der experimentellen Arbeit jedoch an der SLS stattfand, soll in den folgenden Abschnitten hauptsächlich der Aufbau der Synchrotronstrahlenquelle und der VUV X04DB Beamline beschrieben werden. Dort wurden auch alle in Kapitel 4 beschriebenen Moleküle photoionisiert.

3.1. Synchrotronstrahlung an der SLS

Bei der Strahlenquelle an der SLS handelt es sich um einen Elektronensynchrotron. Die freien Elektronen werden in der Elektronenquelle erzeugt und anschließend im Linearbeschleuniger auf eine kinetische Energie von 100 MeV akzeleriert. Im kreisförmigen Vorbeschleuniger werden sie dann auf nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegt.^[90] Danach werden die Elektronen in den Speicherring transferiert, in dem sie bei einer Energie von 2.4 GeV und einem Ringstrom von 400 mA kreisen.^[90] Die genannten Einheiten werden zum Elektronenspeicherring zusammengefasst. Um den Energieverlust, der bei jedem Umlauf von 288 m Umfang tangential abgestrahlt und von den einzelnen Beamlines experimentell genutzt wird, wieder zuzuführen, werden sogenannte Radiofrequenz-Beschleunigungsstrecken zwischen den *bending magnets* bzw. den Ablenkmagneten benutzt.^[91] Die VUV-Beamline wird dabei von einem Ablenkmagneten mit einem Radius von 5.73 m und einem Magnetfeld von 1.4 T gespeist.^[71] Weitere Einzelheiten zur Synchrotronstrahlenquelle können in der Literatur nachgelesen werden.^[92]

3.2. VUV X04DB Beamline und Endstation

Genaue Details zum Layout der Beamline und der Endstation können ebenfalls in Literaturquellen nachgeschlagen werden, deshalb soll der Aufbau hier nur in gekürzter Form beschrieben werden:^[71,92–94]

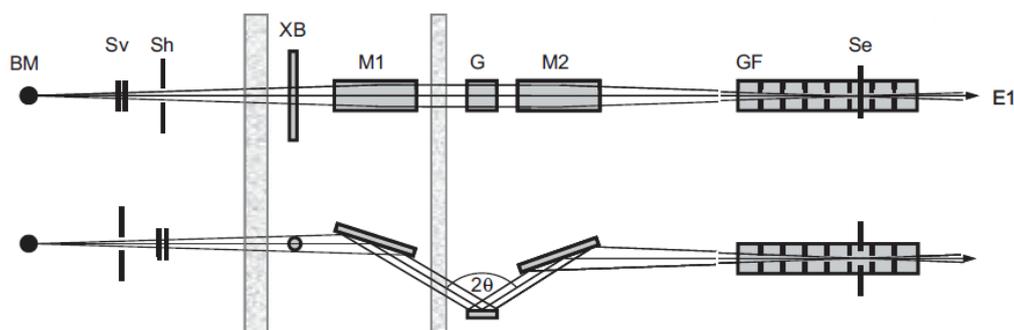


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der Beamline mit dem Ablenkmagneten (BM), den vertikalen und horizontalen Slits (Sv, Sh), dem Röntgenstrahlblocker (XB), dem Kupferspiegel (M1), dem Monochromator/Gitter (G), dem Fokussierspiegel (M2), dem Gasfilter (GF) mit den Exit-Slits (Se) und der Endstation (E1). (in Anlehnung an^[92])

Nach dem Ablenkmagneten (BM) wird der Photonenstrahl über einen Kupferspiegel (M1) auf eines von drei verstellbaren Siliziumgittern (G) kollimiert (siehe Abb. 3.1.). Der Kupferspiegel ist mit Platin beschichtet, um Strahlung oberhalb von 60 eV zu absorbieren. Bei den drei Siliziumgittern handelt es sich um Monochromatoren. Sie werden verwendet, um definierte Photonenenergien zu selektieren, denn für hoch aufgelöste Photoionisationsexperimente im VUV-Bereich ist die Bandbreite der SR zu groß. Im Gegensatz zu anderen spektralen Bereichen wird der VUV-Bereich aber von nahezu jedem bekannten Material absorbiert, was den Einsatz bestimmter Bauelemente als Monochromatoren unmöglich macht. Darum wird mit Gittern gearbeitet, die für verschiedene Energiebereiche unterschiedliche Liniendichten verwenden. Die Liniendichte an der SLS reicht von 150 (10-20 eV) über 600 (5-15 eV) bis zu 1200 (15-30 eV) Linien pro mm. Die Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$ eines Gitters ist durch die Anzahl an Linien, die der einfallenden Strahlung ausgesetzt sind, limitiert. Während die klassischen Reflexionsgitter den Nachteil haben, dass ein Großteil der einfallenden Strahlung einfach an der Gitteroberfläche reflektiert und nicht aufgespalten wird, umgehen geblazte Gitter dieses Problem durch ihre Bauweise (siehe Abb. 3.2.).

Trotz des weiterhin äquidistanten Linienabstands d erlaubt die sägezahnartige Struktur, dass der Beugewinkel nicht mehr vom Spaltenabstand a des Gitters beeinflusst wird.^[95]

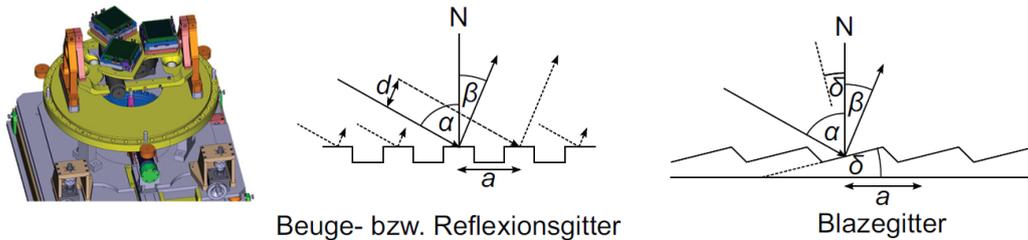


Abbildung 3.2.: Links ist das Layout des Wechseltisches für die drei Monochromatoren dargestellt (entnommen aus^[93]). In der Mitte ist der schematische Aufbau des Beuge- bzw. Reflexionsgitters und rechts der des Blazegitters mit dem äquidistanten Linienabstand d , dem Spaltenabstand a , dem Einfallswinkel α und dem Austrittswinkel β gezeigt. Reflexionen müssen im rechten Bild nun relativ zur Senkrechten auf der schiefen Ebene, die um den Strahlenwinkel δ gekippt ist, betrachtet werden. Der Eintrittswinkel ist im Gegensatz zum gängigen Reflexionsgitter nicht mehr α sondern $\alpha - \delta$ (in Anlehnung an^[95]).

Für die durchgeführten Experimente wurde, wenn nicht anders angegeben, das sogenannte High-Flux Gitter von *Richardson* mit 150 Linien pro mm verwendet. Bei diesem handelt es sich um ein geblaztes Gitter mit einem Strahlenwinkel δ von 1.29° . Daneben wurde das Gitter durch eine Goldbeschichtung optimiert. Die Energieauflösung beträgt bei 8 eV und $5 \cdot 10^{11}$ Photonen pro Sekunde $E/\Delta E = 10^3$. Dies entspricht einer Steigerung des Photonennflusses bei ansonsten gleichen Bedingungen um das sechs- bis achtfache.^[93]

Im Anschluss wird die monochromatische Strahlung über einen Fokussierspiegel (M2) in einen Gasfilter (GF) geleitet, der mit einer Mischung aus Ne/Ar/Kr ($8 \text{ eV} < E < 14 \text{ eV}$) oder reinem Ne ($10.5 \text{ eV} < E < 21 \text{ eV}$) arbeitet, um höher harmonische Strahlung herauszufiltern. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, ein MgF_2 -Fenster vor den Gasfilter in den Strahlengang zu bringen (siehe Abb. 3.1.). Dieses ist aber nur für Strahlung unter 11.0 eV durchlässig. Weil die Transmission des Fensters aber bereits ab 10.0 eV stark nachlässt, wird meist schon in diesem Bereich mit dem Gasfilter gearbeitet.

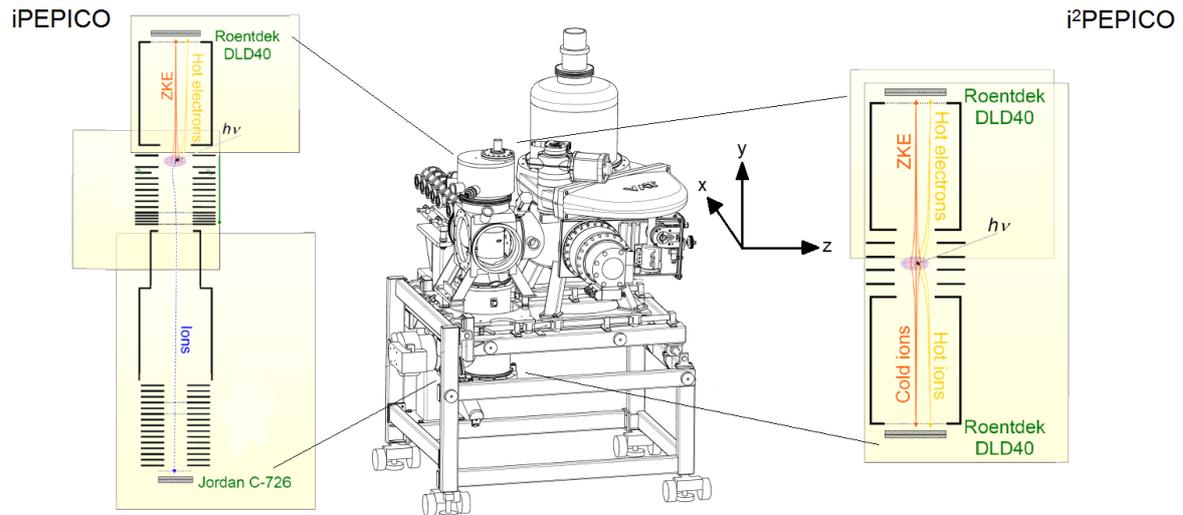


Abbildung 3.3.: Layout der Endstation (Mitte) mit einem Querschnitt durch die Ionisations- und Detektionsregion. Links ist das iPEPICO- und rechts das i²PEPICO-Setup dargestellt (in Anlehnung an^[93]).

Die Strahlung verlässt nach dem Passieren des Gasfilters die Ausgangsschlitze (Se) und gelangt direkt in die Hauptkammer der Vakuumanlage. Die Vakuumanlage besteht neben der Hauptkammer (HK), auch Experimentierkammer genannt, aus der Vorkammer (VK) oder Quellkammer. Während in der VK ein Arbeitsdruck von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ mbar herrscht, arbeitet die HK bei einem Druck von $\leq 4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Beide Kammern sind über eine schmale Öffnung miteinander verbunden. Bei einer nicht geskimnten Betriebsweise hat die Öffnung einen Durchmesser von 50 mm. Wird dagegen ein Skimmer, ein nickelhaltiger Hohlkegel, verwendet, wird der Durchmesser je nach Skimmer auf 2 mm bis zu 0.1 mm verengt. Das Vakuum in den beiden Kammern wird durch je eine Kryopumpe (VK: 5000 l pro s Leybold COOLVAC 5000 CK, HK: 1500 l pro s COOLVAC 1500 CL) und eine Turbopumpe (VK: 1600 l pro s Pfeiffer TPH 1201 UP, HK: 500 l pro s Pfeiffer TMH 521 YP) erreicht (siehe Abb. 3.3., Mitte). In die Vorkammer wird die Molekularstrahl- oder Pyrolysequelle, die in Abschnitt 3.3. genauer beschrieben wird, eingebaut. Sie kann je nach Anforderung an das Experiment modifiziert werden, erzeugt aber generell durch die Expansion ins Vakuum der Vorkammer den Molekularstrahl. Der kälteste Teil des Molekularstrahls passiert den Skimmer und gelangt in die Experimentierkammer, während der restliche Strahl durch die Form des Skimmers abgeschnitten wird. In der Experimentierkammer, genauer in der Ionisationsregion, wird der Molekularstrahl im rechten Winkel mit der Synchrotronstrahlung überlagert und es kommt zur Photoionisation. Während ersterer entlang der z-Achse verläuft,

bewegt sich letzterer entlang der x-Achse. Da bei der Photoionisation Ionen und Elektronen gleichermaßen entstehen, die durch ein elektrisches Feld von bis zu $250 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ in entgegengesetzte Richtungen entlang der y-Achse extrahiert werden, sind am Ende der y-Achse auch die Detektionseinheiten platziert. Für die Elektronen wird ein Spektrometer mit einem Roentdek DLD40 Detektor verwendet, der aus widerstandsangepassten MCPs und einer positionssensitiven Delay Line Anode besteht. Auf der Ionenseite kommt ein Wiley-McLaren TOF-Massenspektrometer mit einem Jordan C-726 Detektor zum Einsatz. Dieser Aufbau wird als iPEPICO setup bezeichnet und wurde für die Erforschung der Picolyl-Radikale und deren Pyrolyseprodukte verwendet (siehe Abb. 3.3., links). Für die weiteren Experimente wurde er zum i^2 PEPICO modifiziert. Dazu wurde auf der Ionenseite ein zweiter bildgebender Roentdek DLD40 Delay Line Detector eingebaut. Dieser ermöglicht neben der Massendetektion über die Flugzeit eine Beobachtung der räumlichen Verteilung der Ionen (siehe Abb. 3.3., rechts).

Neben der Zufuhr von Probemolekülen über den Molekularstrahl bzw. über die Pyrolysequelle besteht noch die Möglichkeit, die Probemoleküle über einen effusiven Zugang direkt in die HK und die Ionisationsregion einzuleiten. Dabei wird der Gasfluss über ein Nadelventil geregelt. Diese Technik kann allerdings nur bei luft-, licht- und temperaturstabilen Verbindungen angewendet werden.

3.3. Molekularstrahl- und Pyrolysequelle

Im folgenden Abschnitt soll das experimentelle Vorgehen bei der Erzeugung eines kontinuierlichen Molekularstrahls (CW) und somit der Aufbau der Molekularstrahlquelle beschrieben werden. Für die Erzeugung reaktiver Spezies wird die Molekularstrahlquelle noch um die Pyrolyseeinheit erweitert und wird fortan als Pyrolysequelle bezeichnet. Auch diese Modifikation soll erläutert werden, da die in der Arbeit durchgeführten Experimente beinahe ausschließlich damit erfolgten.

Durch eine Druckgasflasche wird zunächst das Trägergas bereitgestellt. Dabei handelt es sich meist um Argon, aber auch Helium oder andere Inertgase sind denkbar. Der Trägergasstrom wird über einen Druckminderer auf 2-3 bar reguliert. Dies ermöglicht je nach Dampfdruck der Probe eine Verdünnung zwischen 0.2 % und 1 %. Die Probe wird grundsätzlich auf zwei verschiedenen Arten in das System gebracht. Für flüssige Vorläufer bzw. Probemoleküle mit hohem Dampfdruck ($> 3 \text{ mbar}$) wird ein Proben- oder Vorratsgefäß, wie beispielsweise in der Doktorarbeit von Ch. Schon beschrieben,^[96] verwendet. Es wird außerhalb der Pyrolysequelle befestigt, was den Vorteil hat, dass die Apparatur nicht belüftet werden muss, wenn die Probe auf-

gebraucht ist. Auf der Eingangsseite ist das Vorlagengefäß direkt mit dem Druckminderer der Druckgasflasche verbunden, auf der Ausgangsseite führt es zu einem Massenflussregler (MFC). Der eingestellte Fluss wird typischerweise je nach Signalstärke auf 5 bis 50 sccm geregelt, ist aber durch den maximal erlaubten Druck in der Vor- und Hauptkammer limitiert. Vom MFC fließt der Trägergasstrom durch ein Absperrventil zum Eingang der Pyrolysequelle. Der Trägergasstrom ist beim Anbringen der Probe außerhalb der Pyrolysequelle bereits mit Vorläufersubstanz angereichert, ansonsten handelt es sich lediglich um das verwendete Edelgas. Das Absperrventil ist direkt an ein ca. 50 cm langes Metallrohr mit einem Durchmesser von 5.33 mm angebracht und wird auf etwa halber Länge durch einen DN 200 ISO-K Vakuumflansch geführt. Er ist direkt an die VK montiert und dichtet diese für das nötige Vakuum ab. Der Flansch dient nicht nur als Durchführung für das Metallrohr bzw. den Trägergasstrom, auch eine Wasserzu- und -ableitung sowie die elektrischen Leitungen werden darüber in die Vakuumapparatur geführt. Zusätzlich kann der Trägergasstrom durch eine Justiereinrichtung, die außerhalb am Flansch und am Metallrohr befestigt ist, in x-, y- und z-Richtung gelenkt werden. Das Metallrohr mündet in einer Düse vom Typ Lenox LASER SS-1/4-TUBE. Sie ist 5.08 cm lang und hat einen Durchmesser von einem 1/4 Zoll. Die Öffnung der Düse ist dagegen je nach Variante nur 50 bis 150 μm groß und ermöglicht so eine Expansion ins Vakuum der Vorkammer, wodurch der eigentliche Molekularstrahl entsteht. Die Düse ist von einem Kupferblock, an dem die erwähnte Wasserzu- und -ableitung angeschlossen ist, ummantelt und kann dadurch temperiert werden. Denn die zweite Möglichkeit, die Probe zu platzieren, besteht darin, die Düse mit Vorläufersubstanz zu füllen. Feststoffe werden direkt in die Düse gefüllt, Flüssigkeiten werden in Glaswolle aufgenommen und dann in die Düse eingesetzt. Diese Vorgehensweise wird verwendet, wenn die Vorläufermoleküle einen schlechten Dampfdruck haben oder dazu neigen, wieder zu kondensieren oder zu resublimieren. Das Erwärmen der Düse über den Kupferblock dient in diesem Fall zum Transfer oder zum Verbleib der Probemoleküle in der Gasphase. Der darüber liegende Trägergasstrom durchmischt sich mit diesen, verdünnt sie und befördert sie ins Vakuum. Der Kupferblock kann aber auch zum Kühlen verwendet werden, z.B. wenn die Vorläufermoleküle bereits thermisch sehr instabil sind und zur Umlagerung tendieren. Mit Hilfe der Wasserdurchführungen, also der Zu- und Ableitung am Flansch, ist der Kupferblock mit einer Temperaturregeleinheit, dem sogenannten Huber Minichiller, verbunden. Er arbeitet im Bereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei Temperaturen unter $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zirkuliert an Stelle von Wasser eine kryogenen Substanz im Kreislauf. Am Kupferblock ist die Pyrolyseeinheit fixiert. Es handelt sich dabei um einen Pyrolysereaktor, der von

P. Chen und Mitarbeiter entwickelt wurde.^[36] Die Hauptkomponente des Reaktors ist ein elektrisch beheizbares Siliciumcarbidröhrchen (SiC) vom Typ HEXOLOY® SG, Saint-Gobain Ceramics. Siliciumcarbid ist aufgrund seiner Hitzebeständigkeit, seiner Halbleitereigenschaften, seiner hohen thermischen Leitfähigkeit und seines zum Temperaturkoeffizienten inversen Widerstands ideal für thermolytische Anwendungen geeignet.^[37] Aus der zuletzt genannten Eigenschaft resultiert ein geringer Temperaturgradient entlang des Röhrchens während der Pyrolyse, was eine Rekombination der gebildeten Radikale in Bereichen mit niedriger Temperatur minimiert. Die hohe thermische Leitfähigkeit führt dagegen zu einem geringen Temperaturunterschied zwischen Röhrcheninnen- und -außenwand.^[37] Das Pyrolyseröhrchen ist ca. 30 mm lang und hat einen Innendurchmesser von 1 mm.^[36] In einem Abstand von ca. 15 mm sind zwei Heizwiderstände am SiC-Röhrchen befestigt, die die eigentliche Pyrolysezone markieren. Um die Pyrolysebedingungen bzw. die Temperatur innerhalb der Pyrolysezone zu bestimmen, wird ein sogenanntes Typ C Thermoelement verwendet, das an der Außenseite des Röhrchens befestigt ist. Es kann Temperaturen zwischen 25 und 1050 °C messen, was einem Widerstand von 20-100 Ω innerhalb der Pyrolysezone des SiC-Röhrchens entspricht. Der Molekularstrahl muss nach der Düse auf dem Weg ins Vakuum das Pyrolyseröhrchen passieren, wodurch er verlangsamt wird. Dementsprechend handelt es sich in unserem Setup auch nicht um einen Überschallmolekularstrahl, in dem die Moleküle auf wenige Kelvin abgekühlt werden. Die Temperatur im effusiven Molekularstrahl entspricht vielmehr der Pyrolysetemperatur. Zur Veranschaulichung ist eine Skizze der Pyrolysequelle in Abb. 3.4. gezeigt.

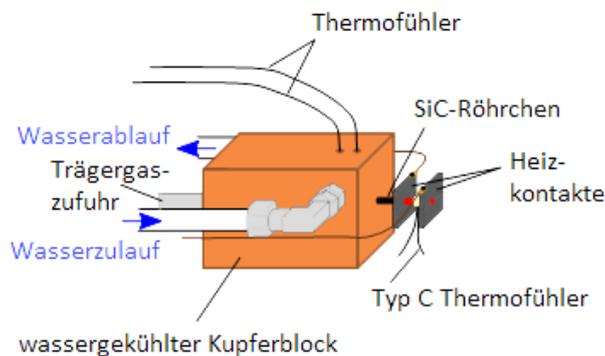


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau der Pyrolysequelle zur Erzeugung reaktiver Intermediate im Molekularstrahl. (in Anlehnung an^[97])

3.4. Grundeinstellungen bei der Datenanalyse

Unter anderem zu Beginn jeder Messzeit werden Kalibrierexperimente durchgeführt, um die Versuche zu optimieren.

Kalibrierung des Monochromators

Da die im Monochromator verwendeten Gitter temperaturempfindlich sind, muss das jeweils eingebaute Gitter bei jeder Messzeit mehrfach kalibriert werden. Temperaturänderungen bringen beispielsweise Gitterwechsel sowie Wartungen der Beamline und des Speicherrings mit sich. Die Kalibrierung des Monochromators erfolgt über die Resonanzen des Argons. Zum einen wird Argon verwendet, weil es sowieso als Trägergas zum Einsatz kommt, zum anderen, weil seine Ionisierungsenergien sehr genau bekannt sind. Die ersten beiden elektronischen Zustände $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ des Argon-Kations treten bei 15.760 eV und 15.938 eV auf.^[98] Dazwischen liegen zahlreiche Autoionisationsresonanzen, die zum Zustand $^2P_{1/2}$ konvergieren.

Die Autoionisation ist ein indirekter (Photo)ionisationsprozess. Autoionisationen sind angeregte, exakt bekannte, und bedingt durch den hohen Ionisationsquerschnitt, sehr intensive Übergänge. Das macht die Kalibrierung mit Argon sehr effektiv. Sie können in Form von elektronischen, Schwingungs- und Rotationsautoionisationsprozessen auftreten und liegen energetisch nahe beieinander.

In Abb. 3.5. ist das resultierende Photoelektronenspektrum von Argon dargestellt. Es zeigt die Übergänge in die autoionisierenden $11s'$, $12s'$ und $13s'$ Rydbergzustände, die mit der Photonenenergie der zweiten Harmonischen gemessen wurden. Der Photonenenergiebereich der Fundamentalen wird zusätzlich gescannt. Auch er zeigt als $2h\nu$ Übergänge die autoionisierenden $11s'$, $12s'$ und $13s'$ Rydbergzustände.

Bei autoionisierenden Rydbergzuständen wird ein Elektron mittels Photonen mit höherer Energie als der ersten IE in ein hochliegendes Rydberg-Orbital angeregt. Rydberg-Orbitale sind wasserstoffartig und diffus, d.h. sie sind im Vergleich zu den Molekülorbitalen groß und das Elektron ist weit vom Atom entfernt. Es wechselwirkt kaum noch mit den Rumpfelektronen. Bei der Anregung wird ein Atom mit N Elektronen in einen diskreten sowie quasi gebunden neutralen Zustand populiert. Folglich resultiert daraus ein elektronisch angeregter Kernzustand mit $N - 1$ Elektronen sowie ein Elektron in einem gerade unter der IE liegendem Orbital. Relaxiert jetzt der Kernzustand mit $N - 1$ Elektronen in einen niedrigeren elektronischen, vibronischen oder Rotationszustand, wird die frei werdende Energie auf das Rydbergelektron übertragen, welches anschließend über die IE emittiert werden kann. Zusätzlich wird ein Kation im Grundzustand gebildet. Analog kann auch bei

höher angeregten Zuständen, d. h. mit einem Kation in einem angeregten Zustand, eine Autoionisation stattfinden.^[48]

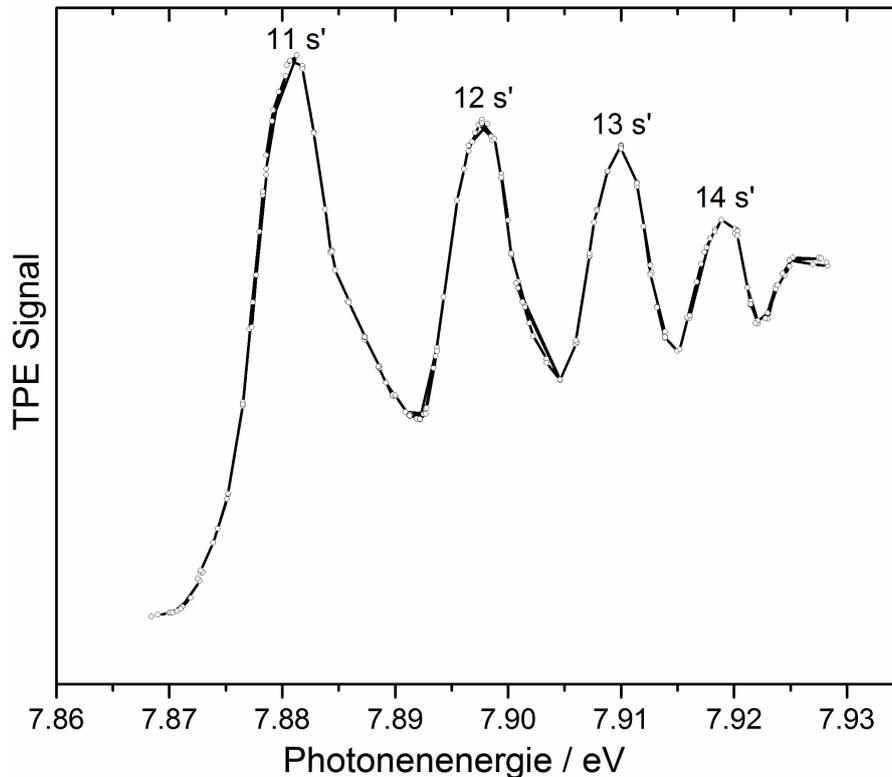


Abbildung 3.5.: TPE Spektrum von Argon mit den zugehörigen Autoionisationsresonanzen 11s', 12s', 13s' und 14s'. im Photonenenergiebereich von 7.86 eV bis 7.93 eV. Analog dazu wird das TPE Spektrum von Argon mit den zugehörigen Autoionisationsresonanzen 11s', 12s', 13s' und 14s'. im Photonenenergiebereich von 15.72 eV bis 15.86 eV aufgenommen.

Die Energiewerte der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen (erhalten aus den Peaks in Abb. 3.5.) werden jeweils in Gleichung 3.1 eingesetzt, um den Scanwinkel bzw. den Austrittswinkel ϕ zu bestimmen, denn bei d , α , und $\Delta\phi$ handelt es sich um konstante Werte.

$$E \propto \frac{1}{d \cdot \cos\alpha \cdot \sin(\phi + \Delta\phi)} \quad (3.1)$$

d steht für die Anzahl an Linien pro mm in Abhängigkeit vom gewählten Gittertyp, α für den Eintrittswinkel und $\Delta\phi$ für den Offset des Scanwinkels, der über die Bewegung des Monochromatormotors ermittelt wird. Die Literaturwerte für die 11s', 12s' und 13s' Übergänge liegen für die erste Harmonische bei 15.7639 eV, 15.7973 eV und 15.8219 eV, für die zweite Harmonische exakt bei der Hälfte.^[99] Die einzelnen Ener-

giedifferenzen zwischen dem Literatur- und experimentell bestimmten Wert werden ermittelt, daraus wird die durchschnittliche Abweichung berechnet und diese wird dann iterativ minimiert, indem d , α , und $\Delta\phi$ in der i²PEPICO Software angepasst werden.

Massenkalibrierung

Zur Aufnahme von TOF-Massenspektren und massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren muss vor der eigentlichen Messung eine Massenkalibrierung stattfinden. Diese wird an der VUV-Beamline der SLS über eine Zweipunktkalibrierung realisiert. Die Kalibrierung basiert dabei auf folgendem Prinzip: Teilchen gleicher Ladung aber verschiedener Masse m unterscheiden sich, wenn sie im gleichen elektrischen Feld beschleunigt werden und dieselbe Distanz zum Detektor zurücklegen, lediglich in ihrer Flugzeit (TOF) t . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 3.2 dargestellt und setzt zwei verschiedene Massen m_1 und m_2 mit zwei verschiedenen Flugzeiten t_1 und t_2 zueinander in Beziehung:

$$\frac{m_1}{t_2^2} = \frac{m_2}{t_1^2} \quad (3.2)$$

Die TOF t eines Teilchens verhält sich daher analog zu Gleichung 3.3 quadratisch zu dessen Masse m , wobei zusätzlich ein Offset, also eine Referenzflugzeit t_0 , mit einbezogen werden muss:

$$t = a \cdot \sqrt{m} + t_0 \quad (3.3)$$

Die Konstante a umfasst dabei experimentelle Parameter, wie die angelegte Spannung, die Geometrie des Extraktionsfeldes und die Flugstrecke. Die Referenzflugzeit t_0 beinhaltet empirische Konstanten einschließlich zeitabhängiger Offsets, wie beispielsweise Verzögerungen durch Kabelstrecken.

Ausgehend von Gleichung 3.2 und 3.3 folgt für t_0 und a :

$$t_0 = \frac{t_1 - t_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}} \quad a = \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} \quad (3.4)$$

Diese Herangehensweise macht es möglich, eine Masse zwischen m_1 und m_2 exakt zu bestimmen. Für eine Masse, die außerhalb des Kalibrierbereichs von m_1 und m_2 liegt, verringert sich die Genauigkeit.

Separation der Schwellen- und der “heißen Elektronen“

Obwohl die VMI-Technik an der SLS angewendet wird, werden weiterhin energetische Elektronen mit einem Geschwindigkeitsvektor exakt parallel zum Abzugsfeld zusammen mit den Schwellenelektronen detektiert. Unter der Annahme einer isotropen Verteilung aller Elektronen, was für große Moleküle auf Grund ihrer hohen Zustandsdichte zutrifft, können Beiträge von energetischen Elektronen aber einfach durch folgendes Verfahren entfernt werden:

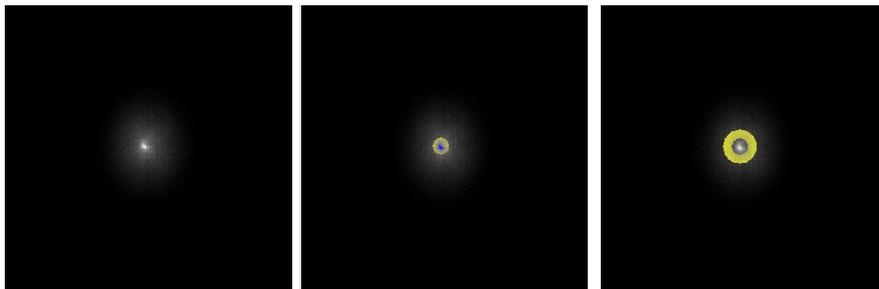


Abbildung 3.6.: Photoelektronenimage ohne „ring“ und „circle“ (links), mit „circle“ (Mitte) und mit „ring“ (rechts).

Es werden zwei Bereiche, der sogenannte “ring“ und “circle“, im aufgenommenen Photoelektronenimage selbst ausgewählt. Die energetischen Elektronen (> 38 meV) befinden sich im Ring (ring). Im Zentrum (circle) sind neben den “hot electrons“ die Schwellenelektronen zu finden. Um nur die Signalintensität der reinen Schwellenelektronen zu erhalten, wird das Signal des Rings vom Signal des Zentrums abgezogen. Die Größe von circle und ring kann je nach Signalintensität und gewünschter Auflösung variiert werden. Nachdem der circle festgelegt wurde, wird die ring-Größe so angepasst, dass unter Berücksichtigung eines empirischen Faktors die ring- und circle-Fläche gleich gewichtet ist (siehe Abb. 3.6.). Wird davon ausgegangen, dass “heiße Elektronen“ mit der gleichen Häufigkeit im circle und ring auftreten, können Hintergrundsignale von “heißen Elektronen“ im Zentrum durch die Subtraktion minimiert werden.^[71]

4. Ergebnisse

Das Kapitel "Ergebnisse" ist in vier Themengebiete untergliedert. Es werden zuerst stickstoffhaltige Intermediate, hier die Picolyl-Radikale, und ihre weiteren Pyrolyseprodukte behandelt. Die drei weiteren Themenfelder stellen dann eine Erweiterung von einfachen Monoradikalen zu Biradikalen dar. Dazu gehören Biradikaloide, wie das *ortho*-Benz-in, das zusammen mit seinen Pyrolyseprodukten spektroskopiert wurde, aber auch Triplett Carbene. Unter letztere Substanzklasse fallen das Penta-diinyliden und seine methylsubstituierten Derivate im dritten und das Bismutyliden im vierten Abschnitt. Die reaktiven Spezies sowie die Pyrolyseprodukte sind im folgenden Kapitel mit römischen Ziffern versehen. Den Vorläufermolekülen wurden dagegen arabische Ziffern zugewiesen.

4.1. Photoionisation der drei isomeren Picolyl-Radikale

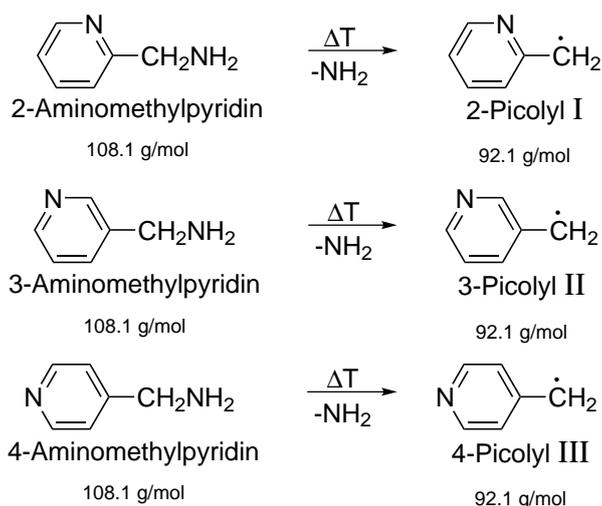


Abbildung 4.1.: Pyrolyse der drei Aminomethylpyridin-Vorläufer zu ihren entsprechenden Picolyl-Radikalen **I**, **II** und **III**.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zwei der drei Isomere des Picolyl-Radikals, nämlich das 2-Picolyl **I** und das 4-Picolyl **III**, untersucht. Das dritte Isomer 3-Picolyl **II** wurde bereits während meiner Masterarbeit zusammen mit F. Holzmeier analysiert und in dessen Dissertation dokumentiert.^[97] Es wird hier aber nochmals kurz aufgegriffen, um die in Abschnitt 4.1.8. diskutierte Entstehung der thermischen Zersetzungsprodukte ausgehend von den drei Isomeren **I**, **II** und **III** besser nachvollziehen zu können.

4.1.1. Stand der Forschung und Motivation

Die Picolyle C_6H_6N zählen zur Substanzklasse der stickstoffhaltigen Intermediate. Durch den Stickstoff innerhalb des Rings sind drei Isomere möglich, die energetisch ähnlich stabil sind.^[100,101] Sie sind isoster zum Benzyl-Radikal, welches eine wichtige Rolle als reaktive Zwischenstufe bei vornehmlich konventionellen Verbrennungsprozessen spielt.^[102] Sowohl die drei Picolyle als auch das Benzyl sind resonanzstabilisierte Verbindungen mit radikalischem Charakter.^[103] Alle drei Isomere treten ähnlich dem Benzyl bei konventionellen Verbrennungsprozessen auf,^[104] sind aber besonders als reaktive Intermediate bei der thermischen Umsetzung von Biokraftstoffen beteiligt.^[105] In letzterem Prozess stellt die Wasserstoffabspaltung von substituierten Pyrrolen oder Pyridinen und die Bildung der isomeren Picolyle oft den ersten Schritt dar und führt, wie in Abschnitt 4.1.7. ersichtlich wird, zu einer Zersetzungskaskade mit vielfältigen Pyrolyseprodukten. Die Verzweigungspunkte der Reaktionskanäle sind dabei oft durch eine Konkurrenzsituation zwischen H-Verlust und C-C-Bindungsbruch geprägt. Auch hier sind Parallelen zum Benzyl-Radikal zu beobachten, bei dem die Dissoziation zum Cyclopentadienyl-Radikal und zu Ethin im Wettbewerb zum H-Verlust und der Bildung des Fulvenallens steht.^[102]

In konventionellen Verbrennungsprozessen kommen substituierte Pyrrole oder Pyridine dagegen häufig als Nebenprodukte, z. B. als Verunreinigungen in Kohle, vor. Letztere und somit auch die Picolyl-Zwischenprodukte tragen in Verbrennungen erheblich zur HCN- und NO_x -Bildung bei.^[106,107]

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass N-heterocyclische Intermediate ausgehend vom Pyridyl entscheidende Beiträge in der Atmosphärenchemie leisten, wo sie bei der kinetischen Modellierung der Atmosphäre des größten Saturnmonds Titan eine Rolle spielen.^[108] Auch in der Astrobiologie^[109] und Astrochemie^[110] sind derartige Zwischenstufen von Belang. Sie sind an der Agglomeration von PANHs, also der Zusammenlagerung von N-haltigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, im Weltall beteiligt. Im interstellaren Raum könnten sich aus PANHs, die vermutlich auch in Flammen auftreten, wiederum Vorstufen für DNA-Basen, Ursprung höheren Lebens,

entwickeln.^[109,110]

Wie bereits für Azaborinin^[111] und Cyanovinylacetylen^[112] gezeigt, liegt die experimentelle Herausforderung bei der Untersuchung N-haltiger reaktiver Spezies in deren isomerelektiven Erzeugung. Nichtsdestotrotz gibt es bereits Studien zu den einzelnen Picolylen. Durch Massenspektroskopie gekoppelt mit Elektronenstoß-Ionisation (MS-EI) konnten Palmer *et al.* 1963 erste Ionisierungsenergien für das 2- **I**, 3- **II** und 4-Picolyl **III** bestimmen.^[113] Für **II** wurde dieser Wert dann mit Photoionisation-Massenspektrometrie nach unten korrigiert.^[114] Außerdem wurden in Schockwellen-Experimenten erste Ergebnisse zur thermischen Zersetzung, zur zugehörigen Produktverteilung und zur Kinetik der Pyrolyse von 2-Picolyl **I** gewonnen.^[106,115,116]

4.1.2. Pyrolytische Erzeugung der Picolyl-Radikale

Die Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** lassen sich, wie in Abb. 4.1. dargestellt, selektiv aus ihren jeweiligen Aminomethylpyridinen herstellen. Die entsprechenden flüssigen Vorläufer wurden mit einer Reinheit von 98-99 % von *Sigma-Aldrich* käuflich erworben, mit Glaswolle aufgenommen und diese direkt hinter der Düse platziert. Mäßiges Erwärmen des Probebehälters auf 30-50 °C überführte die Vorstufe in die Gasphase, in der sie mit dem Trägergas Argon verdünnt und durch eine 100 μm Düsenöffnung in die elektrisch beheizte Pyrolysequelle expandiert wurde. Bei 600 °C beginnen die Aminomethylpyridine dann zu fragmentieren.

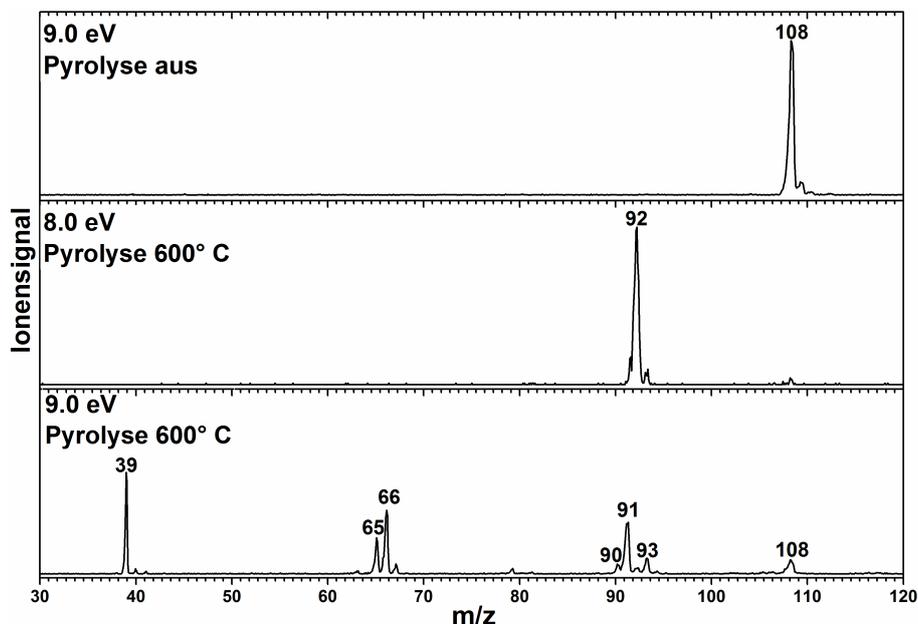


Abbildung 4.2.: Massenspektrum exemplarisch für das 2-Aminomethylpyridin bei Raumtemperatur (oben) und bei 600 °C Pyrolysetemperatur für 2.4 bar (Mitte) und 0.7 bar Argon-Hintergrunddruck (unten).

Abb. 4.2. zeigt exemplarisch für das 2-Aminomethylpyridin die entsprechenden Massenspektren ohne (oben) und mit Pyrolyse (Mitte und unten). Für 3-Aminomethylpyridin sowie für 4-Aminomethylpyridin wurden vergleichbare Massenspektren aufgenommen. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (oberes Spektrum) ist bei einer Photonenenergie von 9.0 eV lediglich die Masse 108 des Vorläufers zu erkennen. Zusätzlich ist ein kleiner Peak bei $m/z = 109$ zu sehen. Dieser kann aufgrund der relativen Intensitäten zwischen den Peaks bei 108 und 109 dem ^{13}C -Isotopomer des Vorläufers zugeordnet werden. Setzt man die Pyrolysequelle auf 600 °C, wie im mittleren Spektrum für 2.4 bar und im unteren für 0.7 bar Hintergrunddruck dargestellt, fragmentiert der Vorläufer und eine Vielzahl an neuen Massen entsteht. Bei 2.4 bar Hintergrunddruck im Probengefäß, was eine höhere Verdünnung des Aminomethylpyridins zur Folge hat, wird primär die Masse 92, die dem 2-Picolyl **I** zugeordnet werden kann, gebildet. Da das Massensignal der Vorstufe zwar geringer aber immer noch zu sehen ist, ist deren Konversion noch nicht vollständig erfolgt. Neben der Masse 92 tritt die 91 in Erscheinung. Sie entsteht formal aus einem H-Verlust des Picolyl-Radikals **I**. Im Gegensatz dazu führt ein niedrigerer Hintergrunddruck von 0.7 bar (unten) zu einer geringeren Verdünnung des Vorläufers im Molekularstrahl und die höhere Verweilzeit im heißen Pyrolysereaktor begünstigt Fragmentierungs- sowie bimolekulare Reaktionen. Dies wird wiederum an den zunehmenden Signalen kleinerer Fragmente im unteren Spektrum offensichtlich. Folglich ist hier eine vollständige Vorläuferkonversion und eine starke Abnahme des Picolyl-Signals bei $m/z = 92$ zu Gunsten der Massen 90 (H_2 -Verlust), 91 (H-Verlust) und 93 (H-Addition) zu beobachten. Daneben treten Massen bei 64, 65 und 66 auf, die ausgehend von **I** einem H_2CN -, HCN - und CN -Verlust zugeordnet werden können. Zusätzlich tritt die Masse 39 auf. Um die Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** zu untersuchen, wurden basierend auf den Massenspektren die Bedingungen der mittleren Abb. 4.2. gewählt. Im Gegensatz dazu wurden für die Studien an den thermischen Zersetzungsprodukten die Parameter des unteren Spektrums eingestellt.

4.1.3. ms-TPE Spektrum von 2-Picolyl

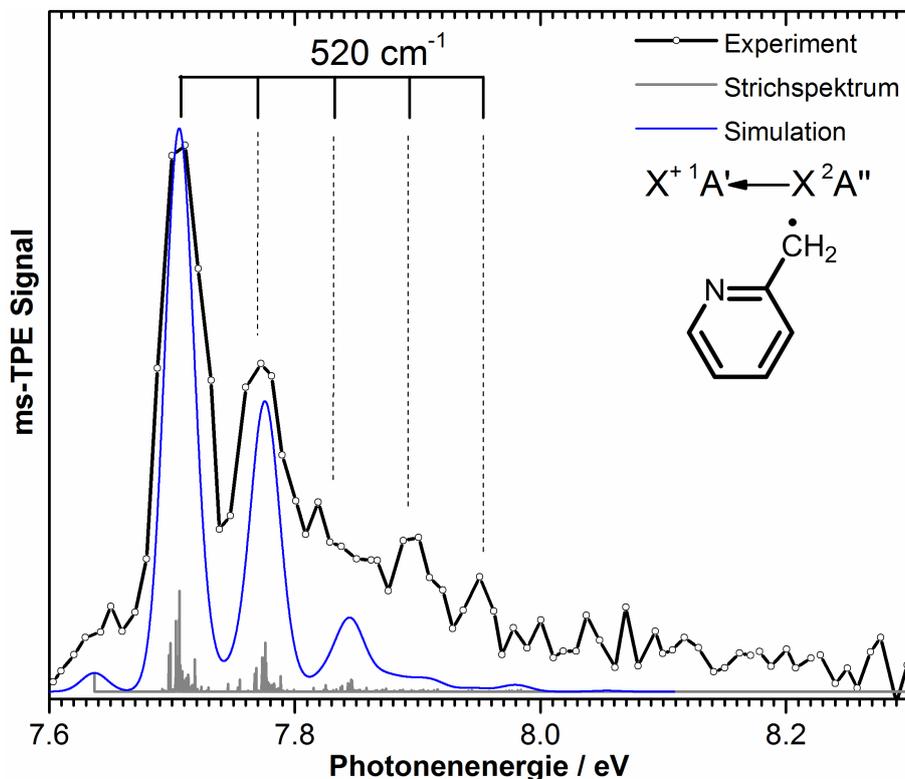


Abbildung 4.3.: ms-TPE Spektrum der Masse 92 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für 2-Picolyl **I** (graues Strichspektrum) bei 600 °C. Aus dem Spektrum konnte eine Ionisierungsenergie von 7.70 ± 0.02 eV für 2-Picolyl **I** abgeleitet werden.

Aus 2-Aminomethylpyridin wurde pyrolytisch die Masse 92 erzeugt. Das zugehörige massenselektive Schwellenphotoelektronenspektrum ist in Abb. 4.3. gezeigt. Es wurde bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 600 °C im Bereich von 7.60 bis 8.20 eV mit einer Schrittweite von 10 meV aufgenommen. Die Mittelungszeit betrug 120 Sekunden pro Datenpunkt.

Die erste intensive Bande wurde bei 7.70 ± 0.02 eV beobachtet. Sie wurde der Ionisierungsenergie zugeordnet und stimmt mit dem berechneten Wert von 7.73 eV für 2-Picolyl **I** (CBS-QB3) überein. Daneben weist **I** vier weitere Peaks in einem Abstand von ca. 0.64 eV auf, von denen der erste sowie der dritte und vierte klar erkennbar sind. Der zweite ist stark verbreitert und kaum als solcher definierbar. Alle Peaks gehören jedoch zu einer ausgeprägten Schwingungsprogression (520 cm^{-1}), die mit Hilfe der Franck-Condon Simulation einer einzigen Mode zugeordnet wurde. Es handelt sich um die totalsymmetrische Deformationsschwingung des aromatischen Rings $\tilde{\nu}_{29}^+$. Das experimentelle Spektrum (schwarz) stimmt mit der Simulation (blau)

überein. Die heiße Bande bei 7.65 eV sowie die wichtigsten Sequenzbanden (graue Balken) wurden miteinbezogen. Während der Ionisation ist eine Geometrieänderung zu beobachten. Dies zeigt sich zum einen in der Winkelverzerrung in der Molekülebene des aromatischen Rings und zum anderen in der um 0.028 Å verkürzten Bindungslänge der C-C-Bindung in Nachbarschaft zur *exo*-CH₂-Gruppe.

4.1.4. TPE Spektrum von 3-Picolyl

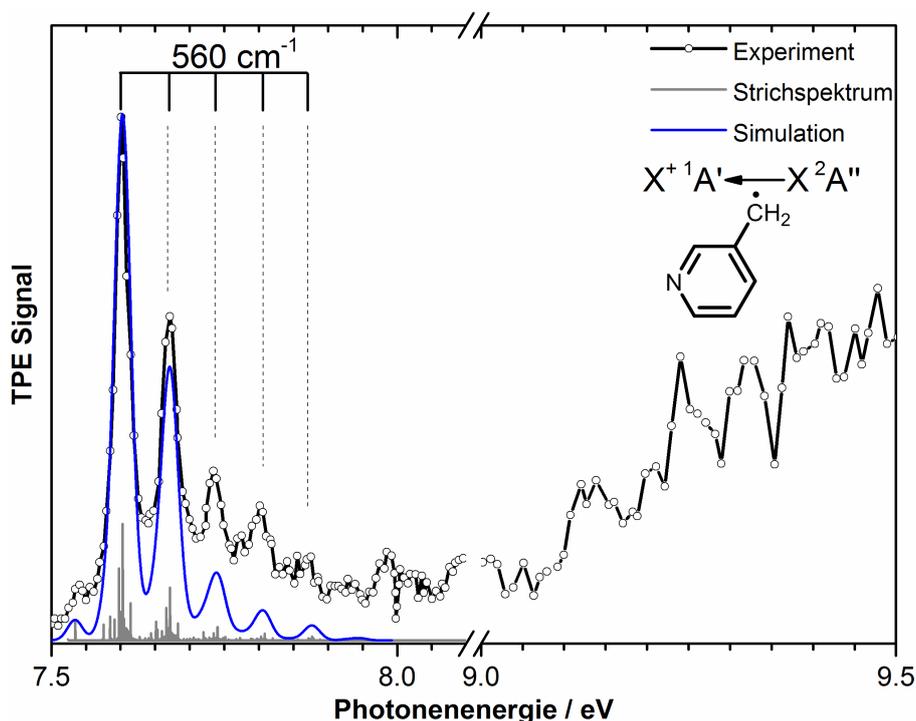


Abbildung 4.4.: TPE Spektrum der Masse 92 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für 3-Picolyl **II** (graues Strichspektrum) bei 600 °C. Aus dem Spektrum wurde eine Ionisierungsenergie von 7.59 ± 0.01 eV für 3-Picolyl **II** gewonnen.

Für die pyrolytische Erzeugung der Masse 92, die mit Hilfe der Franck-Condon Simulation (blau) und der berechneten Ionisierungsenergie eindeutig dem 3-Picolyl **II** zugeordnet wurde, wurde als Vorstufe 3-Aminomethylpyridin verwendet. Das Spektrum musste im Gegensatz zum vorherigen Spektrum von 2-Picolyl **I** und nachfolgenden Spektrum von 4-Picolyl **III** nicht massenselektiert aufgenommen werden, da das zugehörige Massenspektrum bei den gewählten Bedingungen keine weiteren Pyrolyseprodukte als die des gewünschten Radikals **II** aufweist.^[97] Das experimentelle Schwellenphotoelektronenspektrum (schwarz) ist in Abb. 4.4. bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C und im Bereich von 7.50 eV bis 9.50 eV gezeigt. Da von 8.10 eV

bis 9.00 eV kein Signal zu sehen ist, wurde dieser Bereich unterbrochen. Es wurde von 7.50 eV bis 8.10 eV eine Schrittweite von 5 meV und eine Mittelungszeit von 220 Sekunden pro Datenpunkt und von 9.00 eV bis 9.50 eV eine Schrittweite von 10 meV und eine Mittelungszeit von 180 Sekunden pro Datenpunkt gewählt.

Erneut wurde der erste Peak bei 7.59 ± 0.01 eV in Übereinstimmung mit den Rechnungen auf CBS-QB3-Niveau (7.65 eV) der Ionisierungsenergie von 3-Picolyl **II** zugeordnet. Die vier weiteren Peaks liegen jeweils 0.67 eV vom ersten bzw. voneinander entfernt. Sie sind außerdem wesentlich schärfer ausgeprägt als bei Radikal **I**. Somit kann auch für **II** eine eindeutige Schwingungsstruktur mit $\tilde{\nu}_{29}^+ = 560$ cm⁻¹ festgestellt werden. Diese wurde erneut der Deformationsschwingung des aromatischen Rings entlang der *exo*-CH₂-Gruppe zugeordnet. Die Franck-Condon Simulation, in Blau dargestellt, gibt unter Berücksichtigung der heißen Bande bei 7.35 eV und der Sequenzbanden die Schwingungsprogression detailgenau wieder. Geometrieänderungen während der Ionisation sind in den Winkelverzerrungen entlang der Molekülebene des aromatischen Rings sowie in der um 0.035 Å verkürzten Bindungslänge der C-C-Bindung in Nachbarschaft zur *exo*-CH₂-Gruppe zu finden. Im Gegensatz zum 2-Picolyl wurde für 3-Picolyl eine zusätzliche unstrukturierte breite Bande beginnend bei ca. 9.00 eV detektiert. Sie steigt bis 9.50 eV kontinuierlich an. Höhere Photonenenergien wurden nicht gemessen, da der kationische Grundzustand Priorität hatte. Dennoch war es möglich, für diesen Bereich einen Übergang in einen tiefliegenden elektronisch angeregten Zustand im Kation, analog zum 4-Picolyl **III** (vgl. Abb. 4.5.), zuzuordnen.^[97,117]

4.1.5. ms-TPE Spektrum von 4-Picolyl

Die pyrolytisch erzeugte Masse 92 wurde gleichermaßen wie zuvor aus dem entsprechenden Aminomethylpyridin-Vorläufer gewonnen. Verwendet wurde das 4-Aminomethylpyridin. Das experimentelle Spektrum (schwarz) ist massenselektiv für die Masse 92 in Abb. 4.5. von 7.90 eV bis 10.00 eV bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C dargestellt. Da im Bereich von 8.50 eV bis 8.90 eV kein Signal zu sehen ist, wurde dieser Bereich unterbrochen. Bei einer Schrittweite von 10 meV wurde 60 Sekunden pro Datenpunkt gemittelt.

Der erste intensive Peak ist im Experiment bei 8.01 ± 0.01 eV zu finden. Die berechnete adiabatische Ionisierungsenergie für 4-Picolyl **III** liegt bei 8.06 eV. Eine Zuordnung des ersten Peaks zur Ionisierungsenergie von **III** und auch des experimentellen Spektrums mit $m/z = 92$ zu 4-Picolyl ist somit eindeutig möglich.

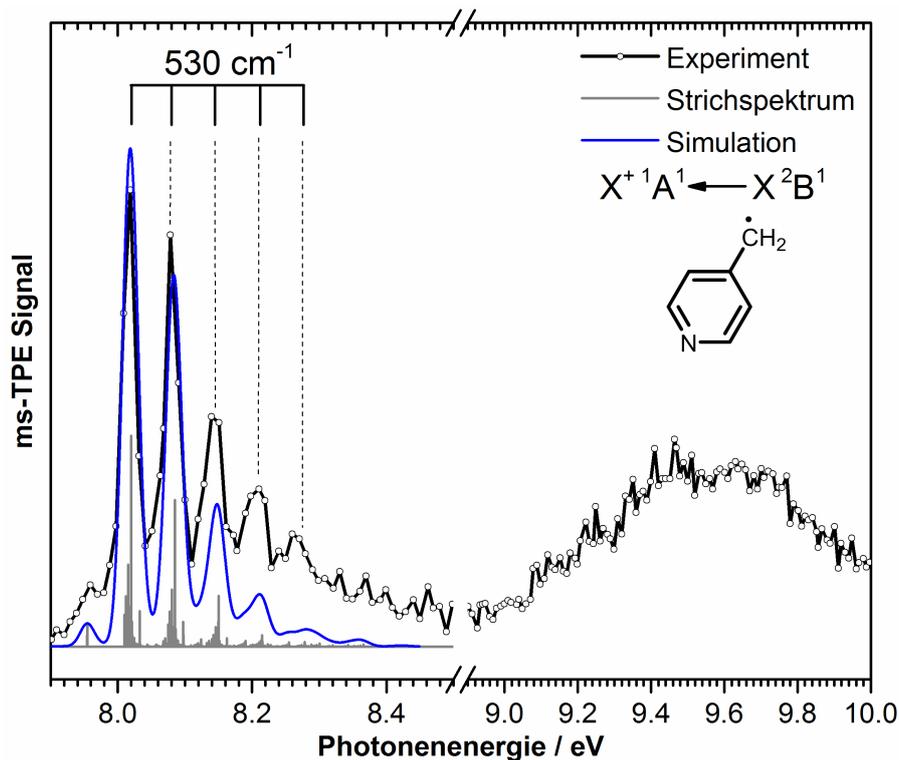


Abbildung 4.5.: ms-TPE Spektrum der Masse 92 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für 4-Picolyl **III** (graues Strichspektrum) bei 600 °C. Aus dem Spektrum konnte eine Ionisierungsenergie von 8.01 ± 0.01 eV für 4-Picolyl **III** gewonnen werden.

Zusätzlich untermauern die vier weiteren Banden, die 0.66 eV auseinander liegen und in der Franck-Condon Simulation ebenfalls auftauchen, die gemachte Zuordnung. Sie zeigen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur mit $\tilde{\nu}_{29}^+ = 530$ cm⁻¹, die wie bei den beiden anderen Isomeren einer totalsymmetrischen Deformationsmode des aromatischen Rings entlang der *exo*-CH₂-Gruppe entspricht. Ebenso kommt es bei **III** während der Ionisation zur gleichen Art von Geometrieänderung wie bei **I** und **II**, d. h. die Winkel in der Molekülebene des aromatischen Rings ändern sich und die Länge der C-C-Bindung in Nachbarschaft zur *exo*-CH₂-Gruppe reduziert sich. Zusätzlich wurde für 4-Picolyl ein Übergang in einen tiefliegenden elektronisch angeregten Zustand des Kations beobachtet. Dieser wurde im experimentellen Spektrum der breiten unstrukturierten Bande, die bei 9.00 eV langsam ansteigt und bei 9.50 eV ihr Maximum hat, zugewiesen. In guter Übereinstimmung mit dieser Bande wurde für den Übergang in den tiefsten Triplett-Zustand des Kations ein theoretischer Wert von 9.08 eV für IE_{ad} gefunden.

4.1.6. Zusammenfassung: Picolyl-Radikale

Tabelle 4.1.: Vergleich der experimentellen, berechneten und literaturbekannten Ionisierungsenergie (IE) der Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** und deren Mode für die Schwingungsprogression.

Molekül	IE _{exp.} [eV]	IE _{theo.} [eV] ^[a]	IE _{Lit.} [eV] ^[b]	$\tilde{\nu}_{exp}^+$ [cm ⁻¹]
2-Picolyl I	7.70 ± 0.02	7.73	8.17 ± 0.1	520 (ν_{29}^+ , a')
3-Picolyl II	7.59 ± 0.01	7.65	7.92 ± 0.1	560 (ν_{29}^+ , a')
4-Picolyl III	8.01 ± 0.01	8.06	8.40 ± 0.15	530 (ν_{29}^+ , a ₁)

[a] Mit CBS/QB3 berechnete adiabatische IEs, [b] Ref. 114.

Im ersten Schritt war es möglich, die drei Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** isomerenrein aus ihren zugehörigen Aminomethylpyridinen zu generieren. Die Ionisierungsenergie für alle drei Isomere wurde bestimmt und ihr jeweiliger Literaturwert um 300-400 meV zu niedrigeren Energien revidiert (siehe Tab. 4.1.).^[117]

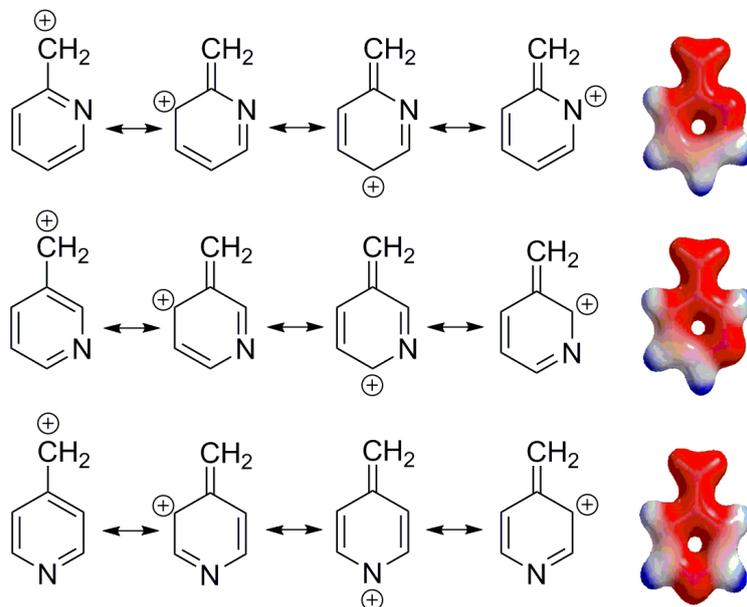


Abbildung 4.6.: Die Resonanzstrukturen der drei Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** mit der positiven Ladung in *ortho*- und *para*-Position zur *exo*-CH₂-Gruppe sowie die Verteilung der Elektronendichte für **I**, **II** und **III**, wobei rot für eine negative bzw. hohe Elektronendichte und blau für eine positive bzw. niedrige Elektronendichte steht.

Anhand der Verteilung der Elektronendichte und der Resonanzstrukturen im Picolyl-Kation kann zudem darauf geschlossen werden, in welcher Reihenfolge die Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** ionisieren, also weshalb das 3-Picolyl **II** die niedrigste IE im Vergleich zum 2-Picolyl **I** und 4-Picolyl **III** besitzt. Die kationischen Resonanzstrukturen zeigen nämlich, dass die positive Ladung neben der *exo*-CH₂-Gruppe in *ortho*- bzw. *para*-Position dazu lokalisiert ist. Darüber hinaus sind Zentren mit negativer bzw. hoher Elektronendichte (rot) immer am N-Atom oder an der *exo*-CH₂-Gruppe zu finden, wohingegen solche mit positiver bzw. niedriger Elektronendichte (blau) immer im Bereich der =C-H-Bindungen zu finden sind (siehe Abb. 4.6.).

Im 3-Picolyl **II** treten die Zentren positiver Elektronendichte (blau) genau an den drei Positionen auf, an welchen auch die positive Ladung der Resonanzstrukturen lokalisiert ist. Folglich ionisiert **II** mit der geringsten Energie. Sowohl im 2- **I** als auch im 4-Picolyl **III** trägt dagegen eine Resonanzstruktur die positive Ladung am N-Atom, also an einem Zentrum mit negativer Elektronendichte. Dies führt dazu, dass beide höher ionisieren als **II**.

Während im 2-Picolyl **I** die beiden anderen Resonanzstrukturen, nämlich die in *para*-Position ein stark positives Potential und die in einer der *ortho*-Positionen ein mäßig positives Potential haben, zeigen im 4-Picolyl **III** die beiden anderen Resonanzstrukturen in *ortho*-Position ein nur mäßig positives Potential. Folglich ist das Kation von **III** im Gegensatz zu dem von **I** stärker destabilisiert und es bildet sich erst bei höherer Energie bzw. ionisiert bei höherer Photonenenergie (siehe Abb. 4.6.).

Zusätzlich wird für 3- und 4-Picolyl ein tiefliegender elektronisch angeregter Zustand beobachtet. **I**, **II** und **III** zeigen alle drei eine ausgeprägte Schwingungsprogression, die ähnlich wie bei Benzyl^[118] und Xylyl,^[119] einer totalsymmetrischen Deformationsmode des aromatischen Rings zuzuordnen ist. Zwei Geometrieparameter ändern sich durch die Ionisation. Zum einen wird die C-C-Bindung in Nachbarschaft zur *exo*-CH₂-Gruppe kürzer, zum anderen verzerren sich die Winkel in der Molekülebene des aromatischen Rings.^[117]

Mit den hier gewonnen Erkenntnissen, zum Beispiel bezüglich der Ionisierungsenergie, können die drei Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** isomerelektiv bei der Verbrennung von Biokraftstoffen nachgewiesen werden. Besonders ihre Reaktionskinetik lässt sich somit besser nachvollziehen. Die daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten können beispielsweise Aufschluss über Zündverzögerungen in Verbrennungsmotoren geben.^[120]

4.1.7. Thermische Zersetzungsprodukte der Picolyl-Radikale

Neben den Picolyl-Radikalen **I**, **II** und **III** wurden weitere Zersetzungsprodukte **IV** bis **XIII**, deren Massen in Abb. 4.2. (unteres Spektrum) zu sehen sind, in der Pyrolyse der Aminomethylpyridine beobachtet.

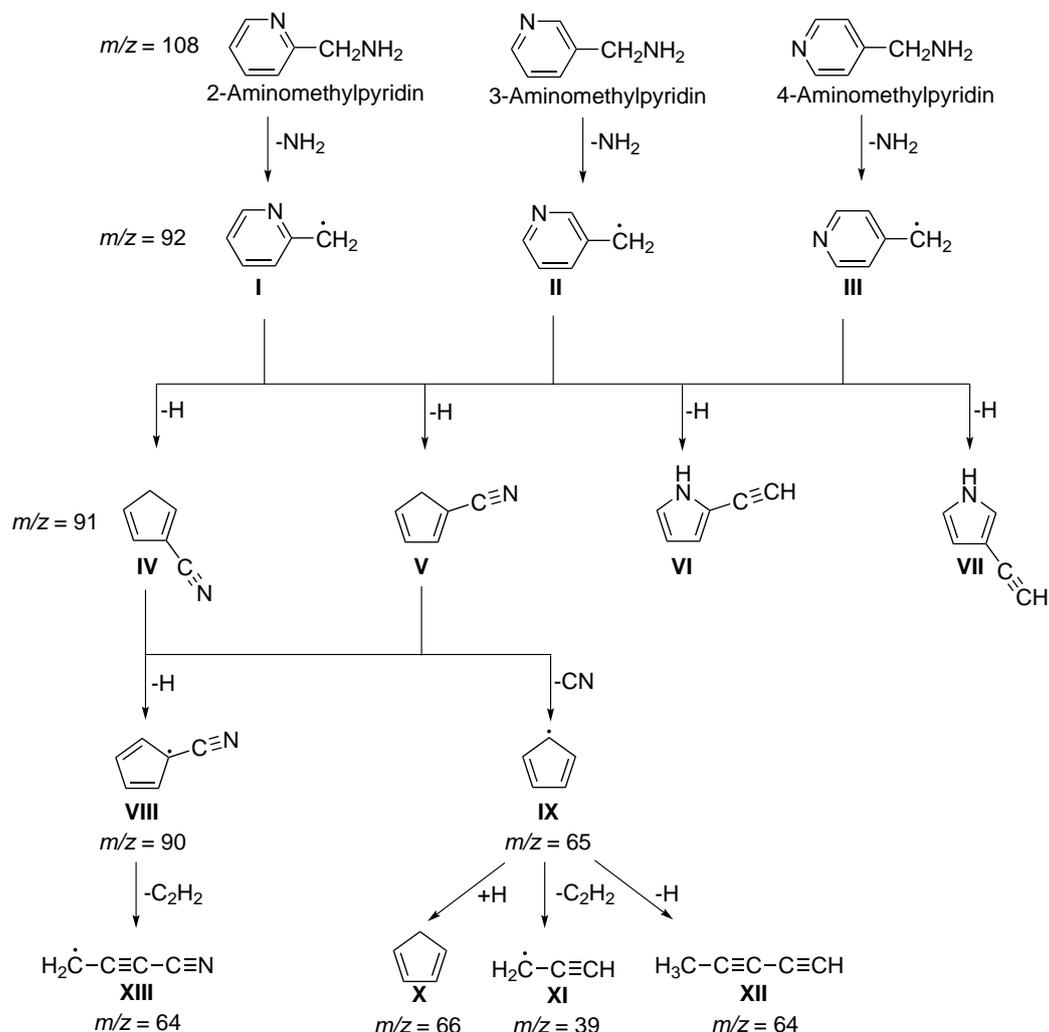


Abbildung 4.7.: Anhand der masseselektiven Schwellenphotoelektronenspektren wurden die Produkte **IV** bis **XIII** in der Pyrolyse der drei Aminomethylpyridine identifiziert und ein möglicher Reaktionspfad für diese aufgezeigt.

Während **I**, **II** und **III** je nach Aminomethylpyridin-Vorläufer isomerenselectiv entstanden, erfolgte die weitere Fragmentierung zu **IV** bis **XIII** unabhängig von der Vorstufe und auch unabhängig vom gebildeten Picolyl-Radikal (siehe Abb. 4.7.). Im folgenden Abschnitt wurden die Massenpeaks ihrem zugehörigen Schwellenphotoelektronenspektrum zugeordnet und an Hand dessen das zugehörige Pyrolyseprodukt identifiziert.

Neben **IV** bis **XIII** wurden das 2-, 3- und 4-Methylpyridin, welche durch die H-Addition an das entsprechende Picolyl-Radikal **I**, **II** und **III** entstanden, der Masse 93 zugeordnet. Bei $m/z = 93$ handelte es sich demnach nicht um das ^{13}C Isotop der Masse 92. Die zugehörigen unstrukturierten ms-TPE Spektren wurden ausgewertet. Sie werden jedoch, da es sich bei den Molekülen um stabile und ausgiebig untersuchte geschlossenschalige Systeme handelt, nicht in dieser Arbeit diskutiert. Weitere Informationen zu den Photoelektronenspektren und den Ionisierungsenergien der drei Methylpyridine, die sich qualitativ nicht von den hier gemessenen unterscheiden, können in der Literatur gefunden werden.^[121–123]

4.1.7.1. ms-TPE Spektrum der Masse 91

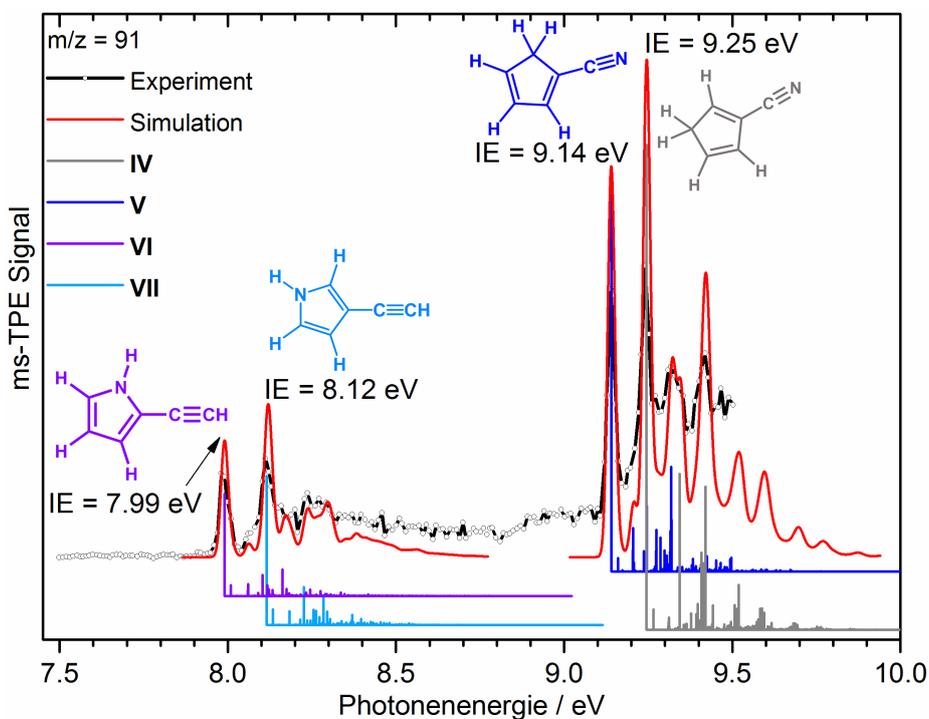


Abbildung 4.8.: ms-TPE Spektrum der Masse 91 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (rot) für die vier Isomere **IV** bis **VII** mit den zugehörigen Ionisierungsenergien: Cyclopenta-1,4-dien-1-carbonitril **IV** (graues Strichspektrum; $IE_{\text{ad}} = 9,25 \pm 0,02 \text{ eV}$), Cyclopenta-1,3-dien-1-carbonitril **V** (dunkelblaues Strichspektrum; $IE_{\text{ad}} = 9,14 \pm 0,02 \text{ eV}$), 2-Ethynyl-1H-pyrrol **VI** (lila Strichspektrum; $IE_{\text{ad}} = 7,99 \pm 0,02 \text{ eV}$) und 3-Ethynyl-1H-pyrrol **VII** (hellblaues Strichspektrum; $IE_{\text{ad}} = 8,12 \pm 0,02 \text{ eV}$). Experimentelles Spektrum und Simulation zeigen eine gute Übereinstimmung.

Die Masse 91 kommt ausgehend vom Picolyl formal durch einen Wasserstoffabspaltung zustande. Das zugehörige massenselektive Schwellenphotoelektronenspektrum

ist in Abb. 4.8. dargestellt. Im Bereich von 7.50 eV bis 9.50 eV wurde alle 5 meV über 120 Sekunden Mittelungszeit ein Messwert aufgenommen. Das Spektrum kann in zwei Bereiche differenziert werden. Sie liegen ca. 1 eV auseinander und werden zwei unterschiedlichen Isomerklassen zugeordnet. Dabei sind die Ethynylpyrrole und die Cyanocyclopentadiene zu unterscheiden. Beide Substanzklassen werden neben dem Wasserstoffverlust durch eine Ringkontraktion gebildet. Eigene Rechnungen (siehe 4.1.8.) bestätigen zudem, dass die detektierten Ethynylpyrrole und Cyanocyclopentadiene die stabilsten Isomere dieser Masse sind.

Im niederenergetischen Bereich von 7.90 eV bis 8.50 eV sind die substituierten Pyrrole **VI** und **VII** zu finden. Sie wurden anhand der berechneten Ionisierungsenergien bei 8.00 eV für **VI** und 8.12 eV für **VII** zugeordnet. Beide decken sich mit den intensivsten Peaks bei 7.99 eV und 8.12 eV und entsprechen den experimentellen IEs. Daneben stimmt auch die Franck-Condon Simulation nicht nur für die intensiven Banden, sondern auch für die kleineren Features bei 8.16, 8.20, 8.24 und 8.29 eV, sehr gut mit dem Experiment überein. Sie wurden mit Hilfe der Rechnungen ihren entsprechenden Moden zugewiesen (siehe Abb. 4.9.). Während die Bande bei 8.16 eV und 8.29 eV einer Ringdeformationsschwingung innerhalb der Ebene von **VI** ($+1415\text{ cm}^{-1}$) und **VII** ($+1441\text{ cm}^{-1}$) entsprechen, wurden die Bande bei 8.20 eV der Streckschwingung zwischen der *exo*-Ethynylgruppe und dem daran gebundenen Kohlenstoffatom des Rings ($+570\text{ cm}^{-1}$) und die Bande bei 8.24 eV der Deformationsschwingung des Rings plus der *exo*-Ethynylgruppe ($+930\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet. Die beiden letzteren sind in **VII** zu beobachten.

Im höheren energetischen Bereich von 9.00 eV bis 9.50 eV sind die beiden Cyanocyclopentadien-Isomere Cyclopenta-1,4-dien-1-carbonitril **IV** sowie Cyclopenta-1,3-dien-1-carbonitril **V** zu beobachten. Die beiden intensivsten Peaks spiegeln ihre experimentellen IEs wieder und liegen für **V** bei 9.14 eV und für **IV** bei 9.25 eV. Die berechneten Werte sind im Vergleich dazu für **V** bei 9.13 eV und für **IV** bei 9.27 eV zu beobachten. Weitere Banden finden sich bei 9.32 eV mit einer Schulter bei 9.34 eV sowie bei 9.42 eV und treten, genauso wie die beiden intensivsten Peaks, auch in der Simulation auf. Für die Bande bei 9.32 eV und 9.42 eV sind je zwei Moden verantwortlich, die symmetrische und die antisymmetrische C=C Streckschwingung innerhalb des Rings. Dabei wurden für die erste Bande, die dem Cyclopenta-1,3-dien-1-carbonitril **V** zugewiesen wurde, Werte von 1459 cm^{-1} und 1504 cm^{-1} berechnet und für die zweite, die dem Cyclopenta-1,4-dien-1-carbonitril **IV** entspricht, Werte von 1463 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} . Die Schulter bei 9.34 eV, berechnet bei 822 cm^{-1} , wurde einer Deformationsmode von **V** zugerechnet.

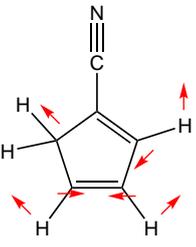
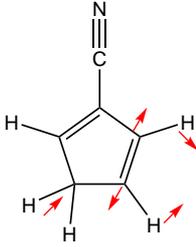
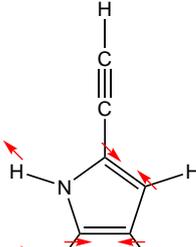
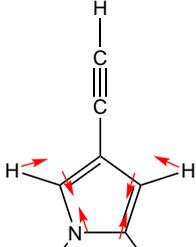
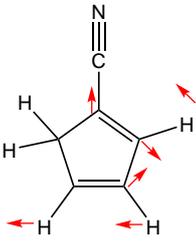
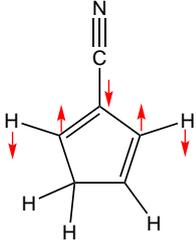
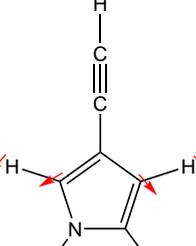
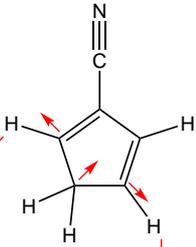
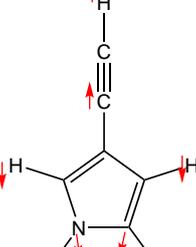
Cyclopenta-1,4-dien -1-carbonitril IV	Cyclopenta-1,3-dien -1-carbonitril V	2-Ethynyl-1 <i>H</i> -pyrrol VI	3-Ethynyl-1 <i>H</i> -pyrrol VII
 $\nu_8^+ = 1463 \text{ cm}^{-1}$	 $\nu_8^+ = 1459 \text{ cm}^{-1}$	 $\nu_8^+ = 1441 \text{ cm}^{-1}$	 $\nu_9^+ = 1415 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_9^+ = 1490 \text{ cm}^{-1}$	 $\nu_9^+ = 1504 \text{ cm}^{-1}$		 $\nu_{16}^+ = 930 \text{ cm}^{-1}$
	 $\nu_{21}^+ = 822 \text{ cm}^{-1}$		 $\nu_{25}^+ = 570 \text{ cm}^{-1}$

Abbildung 4.9.: Darstellung der einzelnen Schwingungsmoden für die vier Isomere **IV** bis **VII**. Die angegebenen Wellenzahlen der Schwingungen wurden mit CBS-QB3 berechnet.

4.1.7.2. ms-TPE Spektrum der Masse 90

Die Masse 90 entsteht entweder durch Wasserstoffabspaltung von $m/z = 91$ oder durch einen zweifach aufeinanderfolgenden H-Verlust von $m/z = 92$. Das zugehörige ms-TPE Spektrum ist in Abb. 4.10. im Bereich von 8.80 eV bis 9.95 eV (links) sowie von 7.50 eV bis 9.50 eV (rechts) dargestellt. Pro Datenpunkt betrug die Mittelungszeit bei einer Schrittweite von 10 meV 120 Sekunden.

Es sind zwei ausgeprägte Peaks zu erkennen, von denen der erste schärfere bei 9.07 eV weniger intensiv ist als der zweite breitere bei 9.21 eV. Rechnungen für das Cyanocyclopentadienyl-Radikal **VIII** auf CBS-QB3-Niveau sagen eine IE von 9.11 eV für den Triplett-Grundzustand im Kation voraus. Dieser Wert passt folglich gut mit der experimentellen IE überein und erlaubt es, die bisherigen Literaturwerte bei 9.44 eV (Elektronenstoß-Ionisation)^[124] und 9.05 eV (Zweiphotonen-Ionisation)^[125] auf 9.07 eV zu revidieren. Auch der zweite Peak stimmt im Rahmen der rechnerischen Genauigkeit für CBS-QB3-Rechnungen mit einer IE von 9.36 eV noch mit dem experimentellen Wert von **VIII** überein. Dabei handelt es sich aber um den S_1 -Zustand, also den ersten angeregten Zustand im Kation.

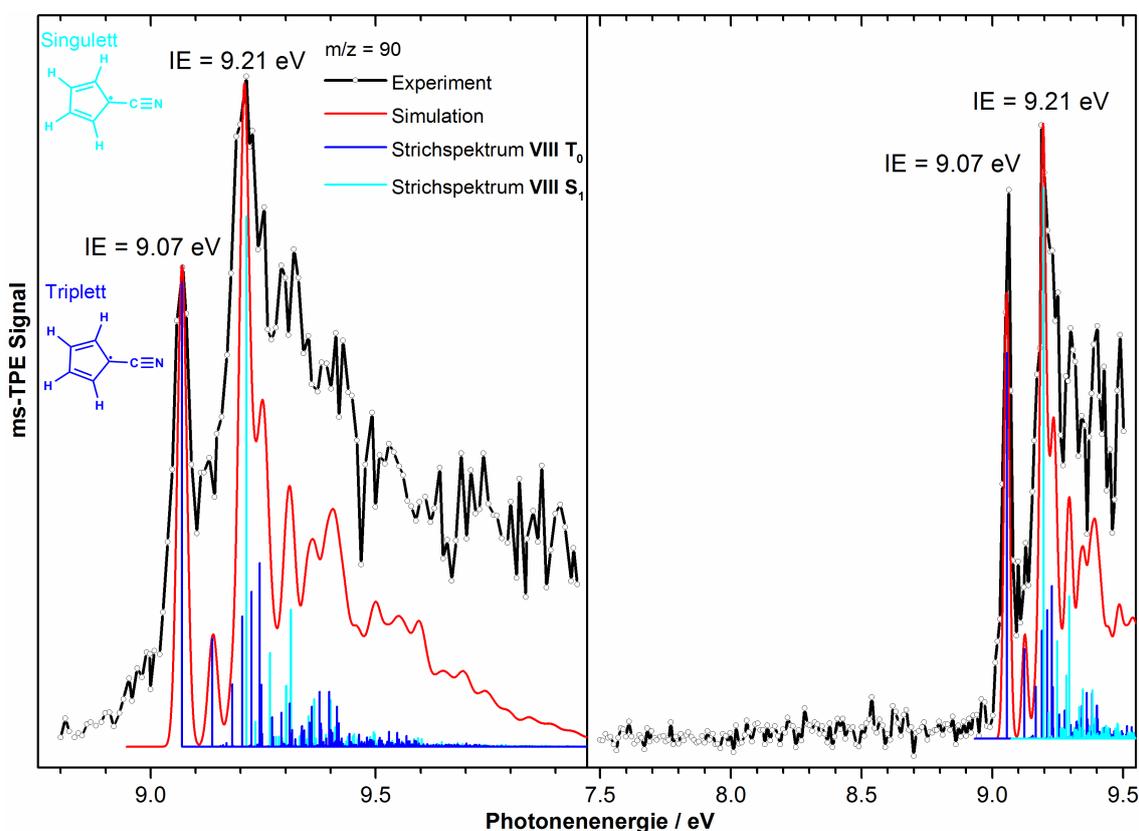


Abbildung 4.10.: ms-TPE Spektrum der Masse 90 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (rot) für das Cyanocyclopentadienyl-Radikal **VIII**. Im linken Spektrum ist der Bereich von 8.80 eV bis 9.95 eV und im rechten der Bereich von 7.50 eV bis 9.50 eV gezeigt. Anhand des experimentellen Spektrums wurde die Ionisierungsenergie für die zwei niedrigsten Zustände im Kation mit 9.07 ± 0.02 eV (T_0) und 9.21 ± 0.02 eV (S_1) bestimmt.

Darüber hinaus passt die in Rot dargestellte Franck-Condon Simulation für **VIII**, bei der sowohl der T_0 - als auch der S_1 -Zustand berücksichtigt wurde, gut zum expe-

rimentellen Spektrum. Nicht nur die beiden gerade beschriebenen Banden, sondern auch die Übergänge bei 9.13 eV, 9.25 eV und 9.30 eV sind im linken Spektrum deutlich in der Simulation zu erkennen. Sie werden jedoch in der Intensität etwas unterschätzt. Für die Bande bei 9.13 eV ist eine in der Ebene liegende Ringdeformationsmode entlang der CN-Achse, berechnet bei $+ 556 \text{ cm}^{-1}$, verantwortlich. Für den Peak bei 9.25 eV kommt nur die symmetrische CC-Streckschwingung ($+ 1436 \text{ cm}^{-1}$) und für den Peak bei 9.30 eV eine Ringtorsionsmode ($+ 822 \text{ cm}^{-1}$) in Frage. Während die ersten beiden im T_0 -Zustand des Kations auftreten, ist letztere dem S_1 -Zustand zuzuschreiben.

Geht man von einem konsekutiven H-Verlust von Masse 92 zu 91 und dann zu 90 aus, können prinzipiell die vier Isomere **IV** bis **VII** der Masse 91 (siehe Abschnitt 4.1.7.1.) ein Wasserstoff abgeben und somit ebenfalls vier Isomere der Masse 90 bilden. Allerdings entsteht aus beiden Cyanocyclopentadien-Isomeren **IV** und **V** durch H-Verlust das Cyanocyclopentadienyl-Radikal **VIII**, weil sowohl die Ladung im Kation als auch das ungepaarte Elektron im neutralen Molekül über den kompletten Ring von **VIII** stabilisiert werden (siehe Abb. 4.11.). Eigene Rechnungen auf DFT-Niveau optimierten ebenfalls unabhängig von den beiden Startgeometrien **VIIIa** und **VIIIb** als Endgeometrie **VIII**.

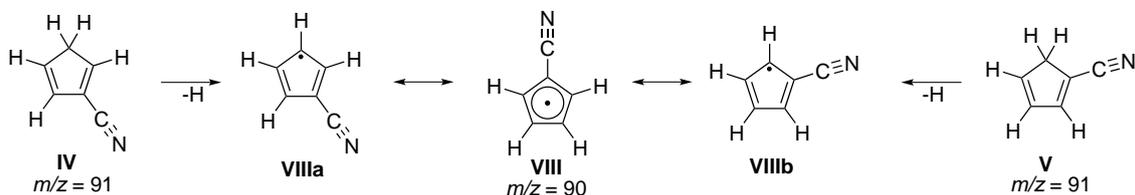


Abbildung 4.11.: Ein Wasserstoffverlust gefolgt von einer Geometrieoptimierung ergibt ausgehend von den beiden Cyanocyclopentadien-Isomeren **IV** und **V** in beiden Fällen das Cyanocyclopentadienyl-Radikal **VIII**.

Für die Radikale der Masse 90, welche aus den Ethynylpyrrolen **VI** und **VII** resultieren würden, wurden dagegen Ionisierungsenergien von 8.64 eV (**VI**) und 8.81 eV (**VII**) berechnet. Das aufgenommene Spektrum (siehe Abb. 4.10. (rechts)) zeigt allerdings in diesem Bereich kein Signal, dementsprechend ist davon auszugehen, dass diese Radikale nicht gebildet werden. Folglich entsteht nur das Cyanocyclopentadienyl-Radikal, was wiederum dessen Stabilität bestätigt. **VIII** ist im Vergleich zu möglichen Radikalen, die aus **VI** und **VII** generiert werden können, um 125.5 kJ/mol (**VI**) bzw. 130.8 kJ/mol (**VII**) stabiler.

4.1.7.3. ms-TPE Spektrum der Masse 65

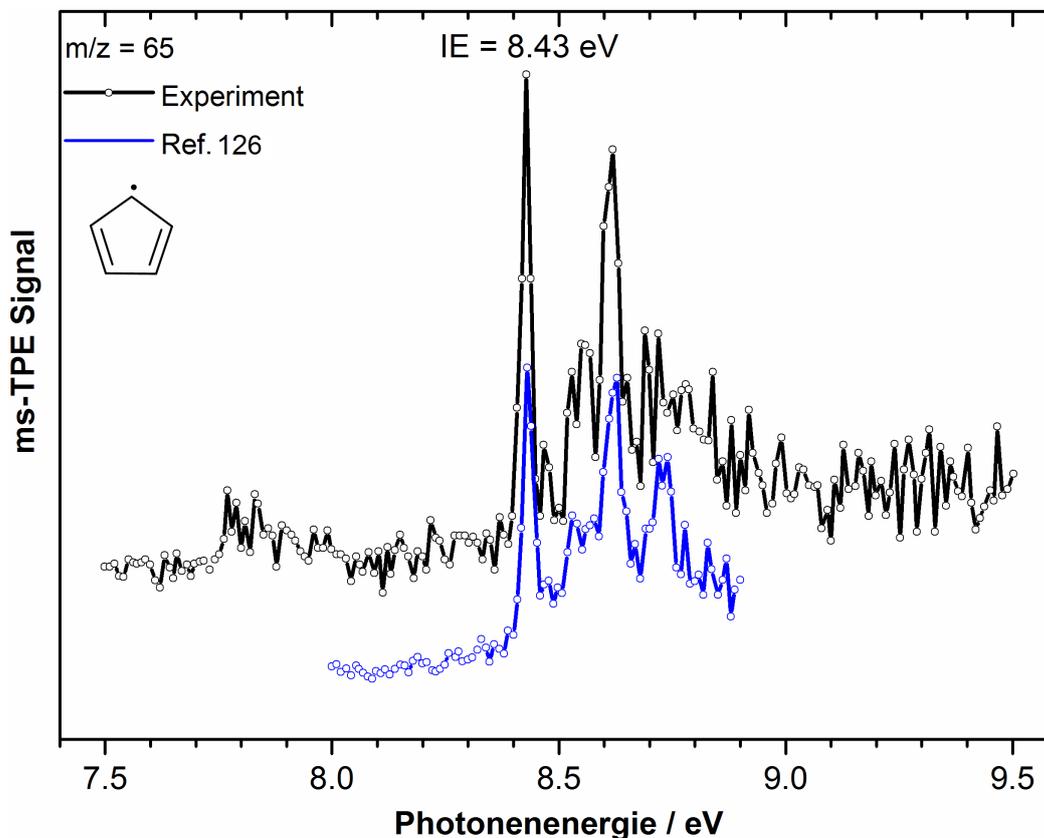


Abbildung 4.12.: Vergleich zwischen dem ms-TPE Spektrum der Masse 65 (schwarz) und einem publizierten Schwellenphotoelektronenspektrum für Cyclopentadienyl **IX** (blau).^[126] Anhand der Übereinstimmung beider Spektren kann von der Bildung des Cyclopentadienyl-Radikals in unserem Experiment ausgegangen werden.

In Abb. 4.12. ist das ms-TPE Spektrum der Masse 65 (schwarz) zu sehen. $m/z = 65$ wird dabei höchstwahrscheinlich durch einen HCN-Verlust aus Picolyl geformt. Der dabei mögliche Reaktionsverlauf wird in Abschnitt 4.1.8. ausführlich diskutiert. Zusätzlich ist in Blau ein aus der Literatur entnommenes Vergleichsspektrum für das Cyclopentadienyl-Radikal **IX** angegeben, welches zur besseren Übersicht in y-Richtung verschoben wurde.^[126] Das experimentelle Spektrum wurde zwischen 7.50 und 9.50 eV mit einer Schrittweite von 10 meV und 120 Sekunden Mittelungszeit pro Datenpunkt aufgenommen.

Die erste Bande bei 8.43 eV entspricht, wie in den Spektren zuvor, der adiabatischen Ionisierungsenergie. Sie wird dem Triplett-Grundzustand im Kation (T_0) zugewiesen und stimmt sehr gut mit der IE_{ad} von 8.47 eV aus eigenen Berechnungen (CBS-QB3) sowie mit dem Literaturwert von Wörner und Merkt überein.

Diese ermittelten aus dem zero kinetic energy (ZEKE) Photoelektronenspektrum für den Übergang $\tilde{X}^2E_1'' \rightarrow \tilde{X}^3A_2'$ einen Wert von $67969.2 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, also 8.427 eV.^[127] Der zweite aussagekräftige Peak ist bei 8.62 eV zu beobachten. Hier findet der Übergang $\tilde{X}^2E_1'' \rightarrow \tilde{a}^1E_2'$ statt.^[127] Eine Franck-Condon Simulation wurde für **IX** nicht durchgeführt, weil die Jahn-Teller Verzerrung im D_{5h} symmetrischen Cyclopentadienyl-Radikal nicht in der Simulation berücksichtigt wird.

4.1.7.4. ms-TPE Spektrum der Masse 66

Das ms-TPE Spektrum der Masse 66 (schwarz) ist in Abb. 4.13. bei einer Mittelungszeit von 120 Sekunden und einem Abstand von 10 meV pro Datenpunkt dargestellt. Es wurde dem Cyclopentadien **X** zugerechnet und entsteht durch eine Wasserstoffaddition an das Cyclopentadienyl-Radikal **IX** ($m/z = 65$). Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0(c\text{-C}_5\text{H}_5 \rightarrow c\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{H})$ beträgt $-80.8 \pm 1 \text{ kJ/mol}$.^[128] Die Franck-Condon Simulation (rot) wurde basierend auf den eigenen CBS-QB3-Rechnungen für das kationische und das neutrale Cyclopentadien **X** durchgeführt. Sie stimmt mit dem Experiment hervorragend im Bereich von 8.50 eV bis 8.95 eV überein.

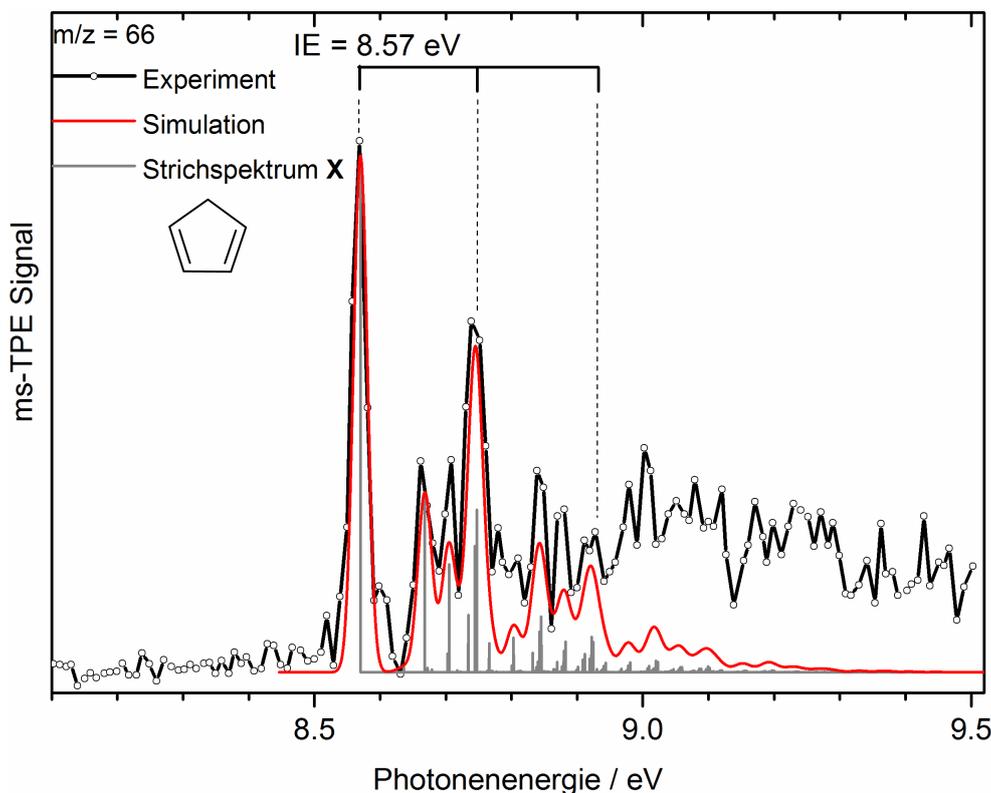


Abbildung 4.13.: Vergleich zwischen dem ms-TPE Spektrum der Masse 66 (schwarz) und der Franck-Condon Simulation für Cyclopentadien **X** (rot). Der erste intensive Peak bei 8.57 eV wurde der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet.

Dominiert wird das Spektrum vom scharfen Übergang bei 8.57 eV. Dieser Wert passt sehr gut zur literaturbekannten adiabatischen Ionisierungsenergie von Cyclopentadien **X**.^[129,130] Die Ionisation in den kationischen Grundzustand erfolgt dabei aus dem $1a_2$ Orbital. Die Vibrationsübergänge sind gut aufgelöst und können mit Hilfe der eigenen Rechnungen sowie eines früheren konventionellen Photoelektronenspektrums verglichen werden.^[131] Die erste Vibrationsmode, eine Ringtorsion ($+817\text{ cm}^{-1}$), tritt bei 8.67 eV auf, die zweite, beschreibbar als Scherschwingung ($+1128\text{ cm}^{-1}$), bei 8.71 eV. Weitere Banden werden bei 8.75 eV und 8.93 eV beobachtet. Sie entsprechen mit $+1456\text{ cm}^{-1}$ der Fundamentalen bzw. mit $+1478\text{ cm}^{-1}$ dem 1. Oberton der symmetrischen C=C-Streckschwingung. Zudem ist eine Schwingungsprogression von $+0.18\text{ eV}$ erkennbar. Die Banden bei 8.85 eV und 8.88 eV stehen für zwei Kombinationsmoden.

Neben dem Cyclopentadien besitzt das Pyrrolyl-Radikal, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$, die Masse 66. Holzmeier *et al.* bestimmten die IE für den S_0 - mit 9.11 eV und für den T_1 -Zustand mit 9.43 eV.^[132] Außerdem beschrieben sie im ms-TPES für Pyrrolyl eine charakteristische Schwingungsprogression mit einem Abstand von ca. 0.10 eV. Ein möglicher Reaktionspfad wäre die Fragmentierung der Etylnylpyrrole **VI** und **VII**. Da das experimentelle Spektrum ab ca. 9.00 eV, also gerade im Bereich der IE des Pyrrolyls, zwar in den Intensitäten von der Simulation abweicht aber keine wirkliche Schwingungsstruktur erkennen lässt, wird, wenn überhaupt, nur in geringer Menge von der Bildung des Pyrrols ausgegangen.

4.1.7.5. ms-TPE Spektrum der Masse 39

Abb. 4.14. zeigt das experimentelle ms-TPE Spektrum von $m/z = 39$ (schwarz), welches dem Propargyl-Radikal **XI** zugeordnet wurde. Es wurde unter den gleichen Parametern wie das Spektrum der Masse 66 aufgenommen. Zum Vergleich ist in Rot erneut das simulierte Spektrum hier für das Propargyl-Radikal **XI** dargestellt. Es basiert auf den Franck-Condon Übergängen, die Botschwina *et al.*, berechnet haben und zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung.^[133] Die vorherige Identifikation des Cyclopentadienyl-Radikals **IX** liefert dabei auch eine Erklärung für die Entstehung des Propargyl-Radikals **XI**. Aus dem Cyclopentadienyl-Radikal **IX** kann über einen Acetylenverlust das Propargyl-Radikal **XI** gebildet werden. Scheer *et al.* berechneten für den C_2H_2 -Verlust eine Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0(\text{c-C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{HCCCH}_2 + \text{HCCH})$ von $310 \pm 13\text{ kJ/mol}$.^[134]

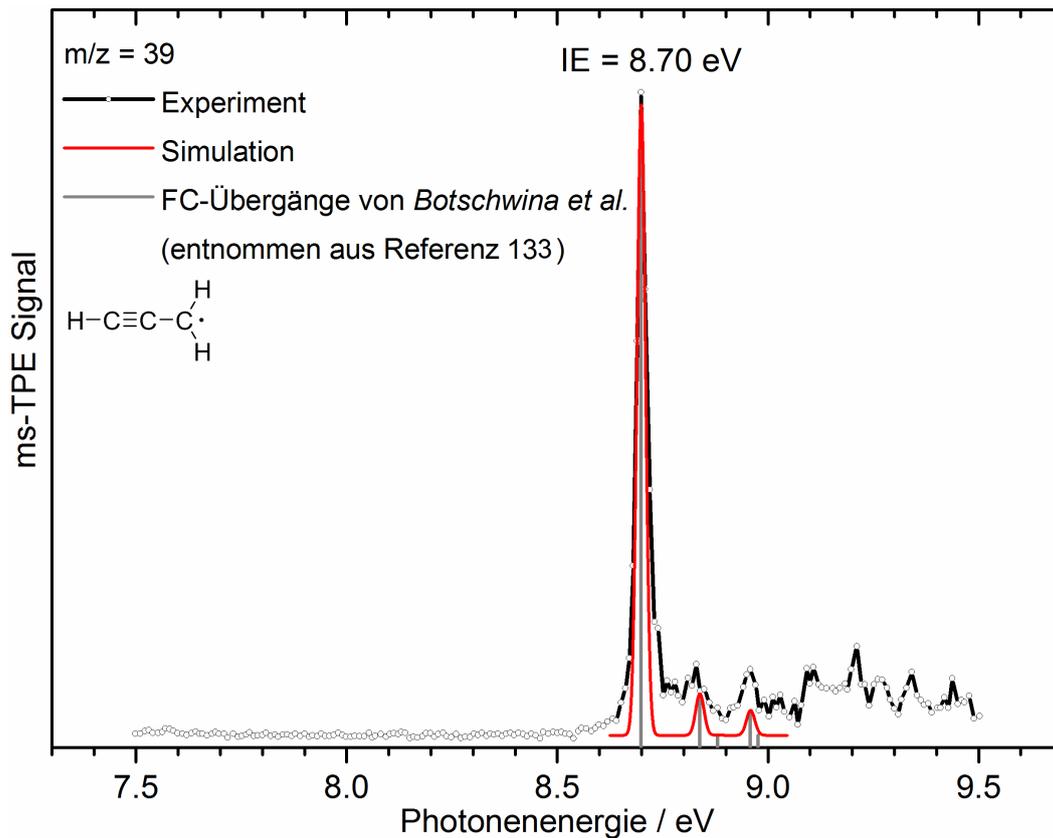


Abbildung 4.14.: ms-TPE Spektrum der Masse 39 (schwarz) und Franck-Condon Simulation für das Propargyl-Radikal **XI** (rot). Die Simulation wurde dabei auf Grundlage der Rechnungen von Botschwina *et al.* für **XI** erstellt.^[133]

Das experimentelle Spektrum ist klar strukturiert. Es ist von drei Banden bei 8.70 eV, 8.83 eV und 8.96 eV geprägt, die auch in der Simulation zu sehen sind. Der erste und zugleich intensivste Peak wurde der adiabatischen Ionisierungsenergie des Propargyl-Radikals **XI** zugeordnet. Er reiht sich perfekt in die bereits bekannten theoretischen^[133,135] sowie experimentell bestimmten Werte^[136,137] für die IE_{ad} ein. Die beiden kleineren Übergänge konnten der pseudosymmetrischen und pseudoantisymmetrischen CC-Streckschwingung zugeordnet werden.

4.1.7.6. ms-TPE Spektrum der Masse 64

In Abb. 4.15. ist das ms-TPES der Masse 64 bei einer Mittelungszeit von 120 Sekunden pro Messpunkt und einer Schrittweite von 10 meV abgebildet. Das Spektrum beinhaltet zwei unterschiedliche Moleküle, das Penta-1,3-diin **XII** (cyan) und das Cyanopropinyl **XIII** (blau). Für die Simulation (rot) wurden beide Moleküle berücksichtigt. Sie zeigt eine akzeptable Übereinstimmung mit dem Experiment.

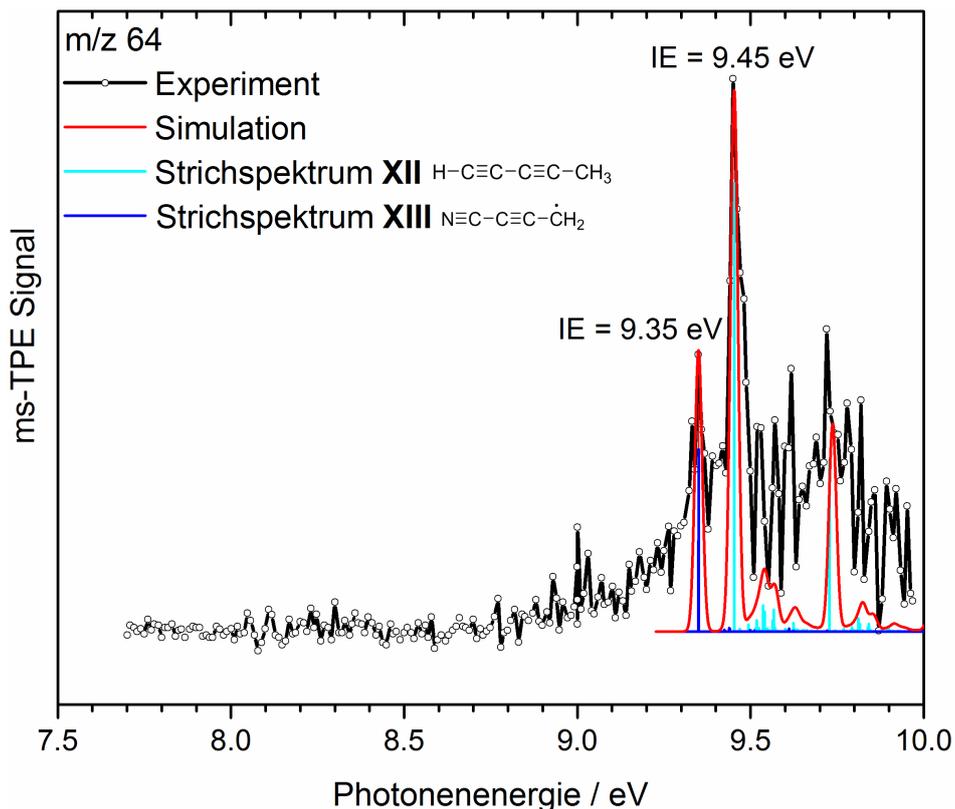


Abbildung 4.15.: Vergleich zwischen dem ms-TPE Spektrum der Masse 64 (schwarz) und der Franck-Condon Simulation (rot) für das Penta-1,3-diin **XII** (cyan) und das Cyanopropinyl-Radikal **XIII** (blau).

Der intensivste Peak tritt bei 9.45 eV auf. Er entspricht der adiabatischen Ionisierungsenergie von **XII**, die sehr gut mit dem Literaturwert von 9.50 ± 0.02 eV übereinstimmt.^[138] Der erste, etwas weniger intensive Peak bei 9.35 eV dagegen wurde der IE_{ad} von **XIII** zugeordnet. Eigene Rechnungen auf CBS-QB3-Niveau sagen einen minimal abweichenden Wert von 9.37 eV voraus. Weitere Features bei 9.62 eV und 9.72 eV gehören zur Biegeschwingung der Methylgruppe ($+1430$ cm^{-1}) bzw. zur symmetrischen Streckschwingung der zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ Dreifachbindungen ($+2291$ cm^{-1}), beide in Penta-1,3-diin **XII**.

4.1.8. Zusammenfassung: Thermische Zersetzungsprodukte

Ausgehend von den drei Aminomethylpyridinen konnten im Pyrolysereaktor über die drei Picolyl-Radikale **I**, **II** und **III** die thermischen Zersetzungsprodukte **IV** bis **XIII** generiert werden. Unabhängig vom gewählten Vorläufer und den Picolyl-Radikalen traten immer dieselben Produkte auf. Des Weiteren konnten sie anhand ihrer massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren identifiziert und ihre Ionisierungsenergie bestimmt werden. In Tab. 4.2 ist nochmals eine Übersicht über die

Ionisierungsenergien gegeben. Sie wurden sowohl mit den eigenen berechneten IEs als auch den Literaturwerten, falls vorhanden, verglichen. Bis auf wenige Ausnahmen, zeigt sich eine hohe Übereinstimmung.

Tabelle 4.2.: Vergleich der experimentellen, berechneten und literaturbekannten Ionisierungsenergien der thermischen Zersetzungsprodukte von Aminomethylpyridin **IV** bis **XIII**. Der Fehlerbalken für die experimentellen Werte beträgt dabei ± 0.02 eV.

Molekül	IE _{exp.} [eV]	IE _{theo.} [eV] ^[a]	IE _{Lit.} [eV]
IV	9.25	9.27	-
V	9.14	9.13	9.70 ^[139]
VI	7.99	8.00	-
VII	8.12	8.12	-
VIII (T ₀)	9.07	9.11	9.05 \pm 0.02 ^[125]
VIII (S ₁)	9.21	9.36	-
IX	8.43	8.47	8.4271 ^[127]
X	8.57	8.60	8.53 ^[129]
XI	8.70	8.74	8.7005 ^[137]
XII	9.45	9.47	9.50 \pm 0.02 ^[138]
XIII	9.35	9.37	-

[a] Mit CBS-QB3 berechnete adiabatische IEs.

Um die Bildung der Pyrolyseprodukte **IV** bis **XIII** besser nachvollziehen zu können, wird im folgenden Absatz anhand des 2-Picolyl-Radikals **I** der Mechanismus der Fragmentierung für den ersten H-Verlust sowie für den HCN-Verlust zum Cyclopentadienyl-Radikal **IX** betrachtet. Als erster Ansatz wird ein postulierter Mechanismus von Doughty und Mackie herangezogen.^[106] Visualisiert wird die hier vorgeschlagene Fragmentierung als Schema, welches in Abb. 4.16. zu sehen ist. Dabei verläuft die Dissoziation im ersten Schritt immer unabhängig vom betrachteten Picolyl-Radikal **I**, **II** oder **III** über das Azepinyl-Radikal **IM3** ab, wodurch die nachfolgenden bzw. konsekutiven Schritte identisch sind.

Das erste Intermediat, das in der Fragmentierung von **I** entsteht, ist der Bizyklus **IM1**. Bedingt durch die Ringspannung liegt er energetisch + 215 kJ/ mol über dem Startpunkt. Eine Elektrozyklisierung über das Siebenring-Intermediat **IM2**, gefolgt von einem 1,3-H-Shift, ermöglicht letztlich die Bildung des erwähnten resonanzstabilisierten Azepinyl-Radikals **IM3**, welches nur noch + 72 kJ/ mol instabiler als **I** ist. Der Reaktionsverlauf von **I** zum **IM3** ähnelt dabei der Umlagerung von Benzyl zum Cycloheptatrienyl-Radikal.^[140] Das Azepinyl-Radikal ist in der Lage, zu drei bizyklischen Ringsystemen zu kondensieren. Dabei kann sowohl der Vier- (**IM4**) als auch der Fünfring (**IM5a und b**) das Stickstoffatom beinhalten. Ab diesem Verzweigungspunkt verlaufen alle drei Reaktionspfade über energetisch ähnliche Barrieren, wobei **IM5a** 12 kJ/ mol und **IM5b** 20 kJ/ mol höher als **IM4** liegen. Während die Route über **IM4** bei den beiden Cyanocyclopentadien-Isomeren **IV** und **V** endet, führt der Pfad über **IM5a/b** zu den Ethinylpyrrolen **VI** bzw. **VII**. Bei beiden Reaktionswegen öffnet sich der gespanntere Vierring, um entweder ein substituiertes Pyrrol in 1- (**IM7a**) oder 2- (**IM7b**) Position zur Vinylfunktion oder ein CN substituiertes Cyclopentadien (**IM6**) zu bilden. Nach einer 1,2-H-Verschiebung entstehen in einem exothermen Schritt die Intermediate **IM8**, **IM9a** und **IM9b**.

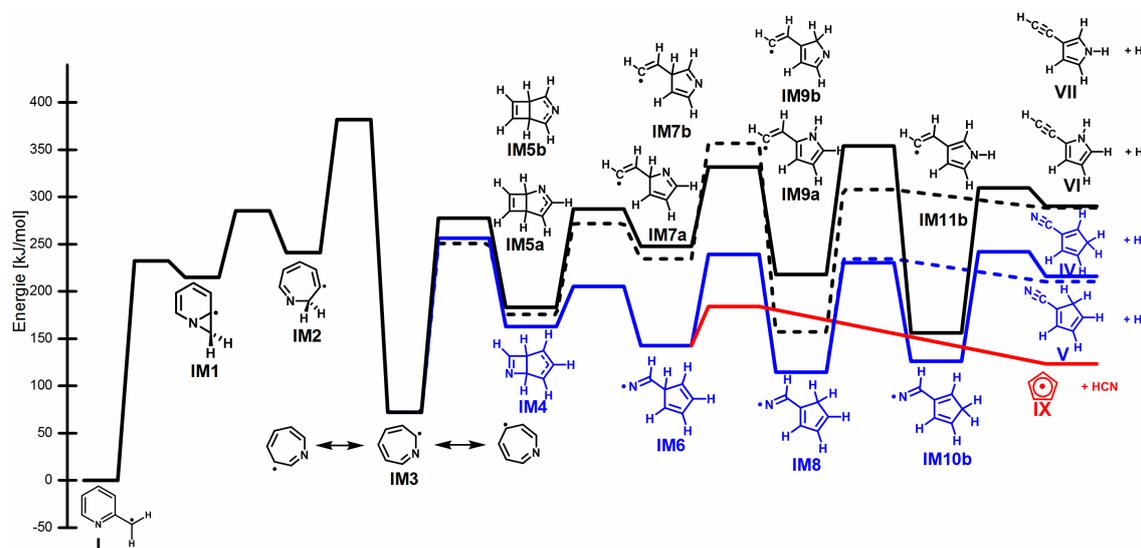


Abbildung 4.16.: Erster Schritt des Fragmentierungsmechanismus von 2-Picolyl **I**. Es wurde auf CBS-QB3-Niveau gerechnet und die absolute Energie von **I** auf 0 kJ/ mol gesetzt.

Neben **IM8** kann **IM6**, wie in Rot dargestellt, aber auch noch über eine niedrige Barriere zu HCN und dem resonanzstabilisierten Cyclopentadienyl-Radikal **IX** dissoziieren. Während wir **IX** eindeutig über das ms-TPES nachweisen konnten, konnte HCN wegen seiner hohen Ionisierungsenergie von 13.60 eV bei der für die

ses Experiment verwendeten Photonenenergie im Bereich von 7.50 eV bis 10.50 eV nicht beobachtet werden. Alternativ könnte **IX** durch einen CN-Verlust aus **IV** und **V** entstehen. Dieser Reaktionskanal ist jedoch durch die weitaus höhere Barriere wesentlich schwerer zugänglich.

Aus **IM8** und **IM9a** können im letzten Schritt durch einen direkten H-Verlust die Produkte **V** und **VI** entstehen (gestrichelter blauer und schwarzer Reaktionsverlauf). **IM9b** dagegen durchläuft einen zweiten 1,2-H-Shift, bildet zunächst **IM11b** und daraus das 3-Ethynyl-1*H*-pyrrol **VII** (schwarzer Fragmentierungsweg). Ein zweiter Dissoziationskanal über eine zweite konsekutive 1,2-H-Wanderung für **IM8** ermöglicht den Zugang zu **IM10b** und ein anschließender H-Verlust führt zu Cyclopenta-1,3-dien-1-carbonitril **V** (blauer Reaktionspfad).

Da die vier Isomere **IV** bis **VII** alle über ihr ms-TPES identifiziert wurden, ist davon auszugehen, dass alle vier Reaktionskanäle aktiv sind. Weiterhin lässt sich nun auch das bessere Signal von **IV** und **V** im Vergleich zu **VI** und **VII** im ms-TPES (siehe Abb. 4.8.) erklären, da für **IV** und **V** eine geringere Energie berechnet wurde (siehe Abb. 4.16.). Beide sind somit stabiler als **VI** und **VII** und zeigen, unter der Annahme, dass alle vier Isomere einen ähnlichen Ionisationsquerschnitt haben, folglich ein intensiveres Signal.

4.2. Photoionisation von *ortho*-Benz-in und seiner Pyrolyseprodukte

Nach den stickstoffhaltigen reaktiven Spezies mit einem Radikalzentrum werden im weiteren Verlauf des vierten Kapitels molekulare Biradikale behandelt. Unter diese Klasse fällt auch das hochreaktive *ortho*-Benz-in **XIV**, dessen Struktur als kekuléartiges Biradikal beschrieben werden kann.^[141] Da **XIV** bei hohen Temperaturen PAHs bildet, war es naheliegend, neben dem *ortho*-Benz-in auch die weiteren Pyrolyseprodukte spektroskopisch zu untersuchen.

4.2.1. Stand der Forschung und Motivation

Das hochreaktive C₆H₄ Isomer *ortho*-Benz-in **XIV** (siehe Abb. 4.17.), das auch als 1,2-Didehydrobenzol bezeichnet wird, besitzt sowohl arinartigen als auch biradikalischen Charakter. Die elektronische Struktur sowie die Eigenschaften dieses Moleküls sind Bestandteil der schon seit über 100 Jahren anhaltenden Forschung,^[142] was sich in der hohen Anzahl an Publikationen in den verschiedensten chemischen Disziplinen widerspiegelt.^[143] Für Wissenschaftler aus der organischen Synthese^[144] über die

Katalyse^[145] bis hin zur Pharmazie^[146] und Astrochemie^[147] ist dieses Molekül von großem Interesse. In der Verbrennungsforschung als Teilbereich der physikalischen Chemie wird seine Rolle als reaktives Intermediat bei der Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen diskutiert und gibt zahlreiche Anstöße für Untersuchungen bei hohen Temperaturen.^[148,149]

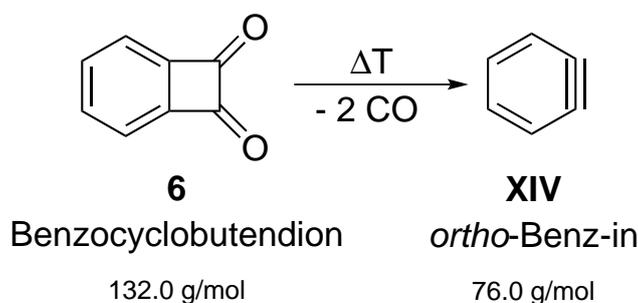


Abbildung 4.17.: *ortho*-Benz-in **XIV** wurde durch Pyrolyse aus Benzocyclobutendion **6** gebildet.

ortho-Benz-in stellt aufgrund seiner Instabilität und seines biradikalischen Charakters aber nicht nur an experimentelle Chemiker sondern auch an die Theoretiker eine Vielzahl von Herausforderungen. Die nahe beieinanderliegenden elektronischen Zustände im neutralen und kationischen Molekül (siehe auch Abschnitt 4.2.4.) führen u. a. dazu, dass sowohl dynamische als auch statische Korrelationseffekte bei Rechnungen berücksichtigt werden müssen.^[150–153] Für das *ortho*-Benz-in Kation **XIV**⁺ konnten Hillier *et al.* beispielsweise erste Einblicke in die Struktur der Molekülorbitale (MOs) geben und auf Basis der Valence-Bond Theorie Werte für die Ionisierungsenergie errechnen.^[151] Li und Huang dagegen berechneten unter Annahmen einer C_{2v} Punktgruppe für **XIV**⁺ einige elektronische Zustände mittels CAS-SCF und CASPT2.^[154] Dabei fanden sie heraus, dass der $2A_2$ und der $2B_1$ Zustand lediglich 3 meV auseinander liegen bzw. nahezu entartet sind.^[154] Rechnungen auf CASPT2(13/13)/cc-pVDZ-Niveau zum elektronischen Spektrum vom $C_6H_4^+$ **XIV**⁺ wurden zuletzt von Fulara *et al.* vorgenommen.^[155] Hier wird ein planarer Grundzustand mit vertikalen Übergängen bei 3.00 eV, 4.45 eV und 4.71 eV vorgeschlagen. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass es sich bei der Struktur nicht zwangsläufig um das energetische Minimum der mit EOMIP-CCSD gerechneten Potenzialfläche handelt.^[155]

Der elektronische Grundzustand des neutralen Moleküls wurde mit Mikrowellenspektroskopie^[156,157] sowie mit Anionen-Photodetachment^[158] charakterisiert. Die Molekülorbitale und die elektronische Struktur in der neutralen Verbindung wurden bereits mit Photoelektronenspektroskopie untersucht.^[33,159] Da jedoch nicht mas-

senselektiv gearbeitet wurde, wurden Banden im PES, die durch Nebenprodukte oder durch den verwendeten Vorläufer zustande kamen, fälschlicherweise dem *ortho*-Benz-in zugeordnet. Im weiteren Verlauf gestaltete es sich dann als schwierig, die Ergebnisse mit aussagekräftigen Rechnungen und simulierten Spektren zu vergleichen. So gelangten die ersten Photoelektronenspektren zu einer Ionisierungsenergie um 9.24 eV,^[160] wohingegen Zhang und Chen für die Ionisation einen Wert von 9.03 eV für ein außerhalb der Molekülebene liegendes π -Orbital und 9.77 eV für ein in der Molekülebene liegendes π -Orbital bestimmten.^[161] Erst kürzlich pass-ten Chrostowska *et al.* die Ionisierungsenergie erneut an.^[162] In einer ausführlichen Studie verglichen sie die bisherigen experimentellen Daten zur Ionisierung von *ortho*-Benz-in. Als Resultat fanden sie zwar keine Bande bei 9.03 eV, der Wert bei 9.77 eV wurde aber auf 9.65 eV revidiert.^[162] Aufgrund der widersprüchlichen Werte für die Ionisierungsenergie und der Tatsache, dass die Geometrie des Kations, die entscheidend für die IE ist, in keiner vorangegangenen Untersuchung näher betrachtet wurde, widmeten wir uns erneut diesem Molekül. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Bernd Engels aus der theoretischen Chemie die Photoionisation des *ortho*-Benz-ins **XIV** untersucht. In dieser Studie wurden Beiträge von Nebenprodukten mit anderer Masse m/z oder vom Vorläufer durch die bereits beschriebene PEPICO-Technik in den massenselektiven TPE Spektren experimentell ausgeschlossen. Gestützt wurden die experimentellen Daten durch quantenchemische Rechnungen von DFT bis hin zu CASPT2(11,14) Niveau, wobei der Schwerpunkt hier auf die elektronischen Zustände sowie die Geometrie des Kations gelegt wurde.

4.2.2. Pyrolytische Erzeugung des *ortho*-Benz-ins C₆H₄

Wie in Abb. 4.17. gezeigt, wurde das *ortho*-Benz-in **XIV** durch Pyrolyse aus Benzocyclobutendion **6** gebildet. Die Synthese des Vorläufers ist in Abschnitt 5.2. beschrieben.

Um sicherzustellen, dass **XIV** und seine Pyrolyseprodukte möglichst rein entstehen, wurden zunächst Massenspektren aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.18. bei einer Photonenenergie von 10.5 eV zu sehen. Außerdem sind sie gegliedert in ein Massenspektrum bei inaktiver Pyrolyse (oben), in eines bei 440 °C Pyrolysetemperatur und in eines bei 650 °C Pyrolysetemperatur.

Ohne Pyrolyse ist lediglich der Vorläufer **6** ($m/z = 132$) und ein Peak bei der Masse 104 zu sehen, der einem einzelnen CO-Verlust zugeordnet wurde. Dieser wurde anhand des später aufgenommenen Breakdown-Diagramms als Fragment-Ion aus der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers identifiziert. Schaltet man die Pyrolyse an, verringert sich sowohl das Vorläufersignal als auch das Signal der Masse 104

signifikant. Im Gegenzug tritt ein intensives Signal bei $m/z = 76$ auf, welches später durch das ms-TPE Spektrum dem *ortho*-Benz-in zugewiesen wurde. Zusätzlich beginnt **XIV** bereits bei 440 °C effektiv im Pyrolysereaktor zu dimerisieren ($m/z = 152$). Wird die Pyrolysetemperatur kontinuierlich weiter erhöht, sind ab 650 °C der Vorläufer und die Masse 104 nahezu verschwunden und vollständig zum *ortho*-Benz-in konvertiert. Dadurch steigt auch das Dimer-Signal an und zusätzlich tritt ein Signal bei der Masse 50 (C_4H_2) auf. Letzteres spricht für eine thermische Zersetzung von **XIV** zu Diacetylen und Ethin bei hohen Pyrolysetemperaturen. Das schwache Signal bei $m/z = 78$, das im mittleren und unteren Spektrum zu sehen ist, konnte dem als Nebenprodukt in der Pyrolyse gebildeten Benzol zugeschrieben werden. Die Masse 77 dagegen ist nicht das Phenyl-Radikal, sondern lediglich der ^{13}C -Isotopenpeak des *ortho*-Benz-ins.

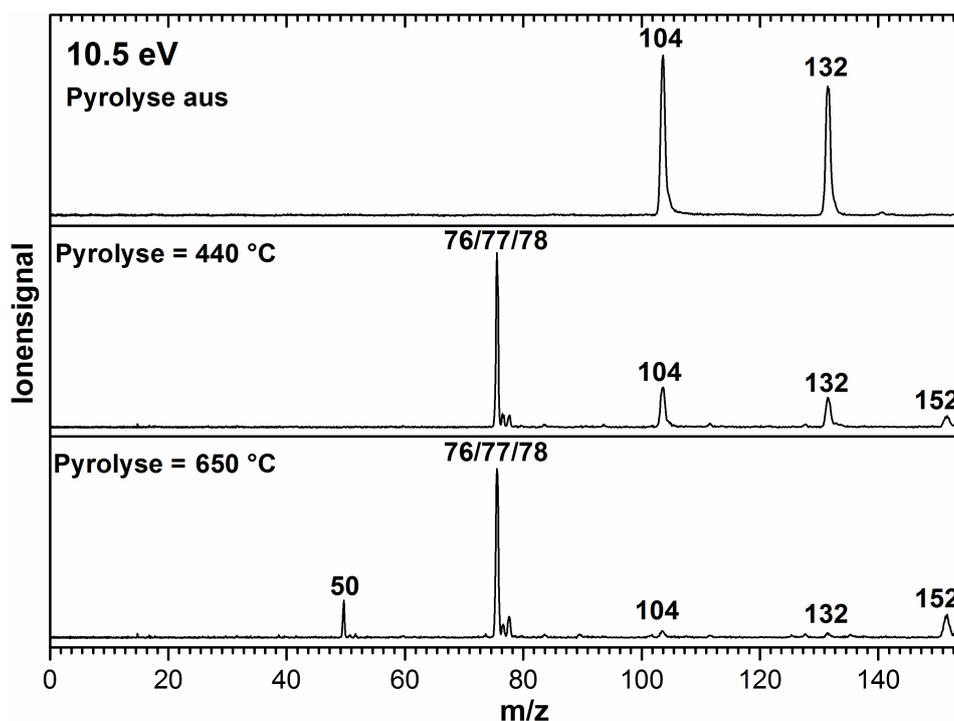


Abbildung 4.18.: Die Massenspektren von Benzocyclobutendion **6** sind ohne Pyrolyse (oben), bei 440 °C Pyrolysetemperatur (Mitte) und bei 650 °C Pyrolysetemperatur (unten) aufgenommen.

4.2.3. Photoionisation und DPI des Vorläufers

Bevor die reaktiven Intermediate in der Pyrolyse charakterisiert wurden, wurden die Photoionisation aber auch die dissoziative Photoionisation des Benzocyclobutendions bei inaktiver Pyrolyse untersucht. Für ersteres wurde das Photoelektronenspektrum der Masse 132 in 10 meV Schritten und über 120 Sekunden pro Messpunkt

aufgenommen.

Die experimentellen Daten sind in Abb. 4.19. (schwarz) zu sehen. Das Spektrum wird von einer breiten, wenig strukturierten Bande, die bei 8.70 eV beginnt und bei 9.70 eV endet, dominiert. Das erschwert es, eine adiabatische Ionisierungsenergie zu bestimmen. Mit Hilfe der Franck-Condon Simulation und der berechneten Ionisierungsenergie bei 9.03 eV konnte letztlich mit einem geschätzten Fehler von 0.1 eV die IE_{ad} bei 8.96 eV identifiziert werden. Der Literaturwert liegt für die vertikale IE bei 9.23 eV.^[163] Aufgrund der Breite des Spektrums konnten keine weiteren Banden beobachtet und Schwingungen zugeordnet werden.

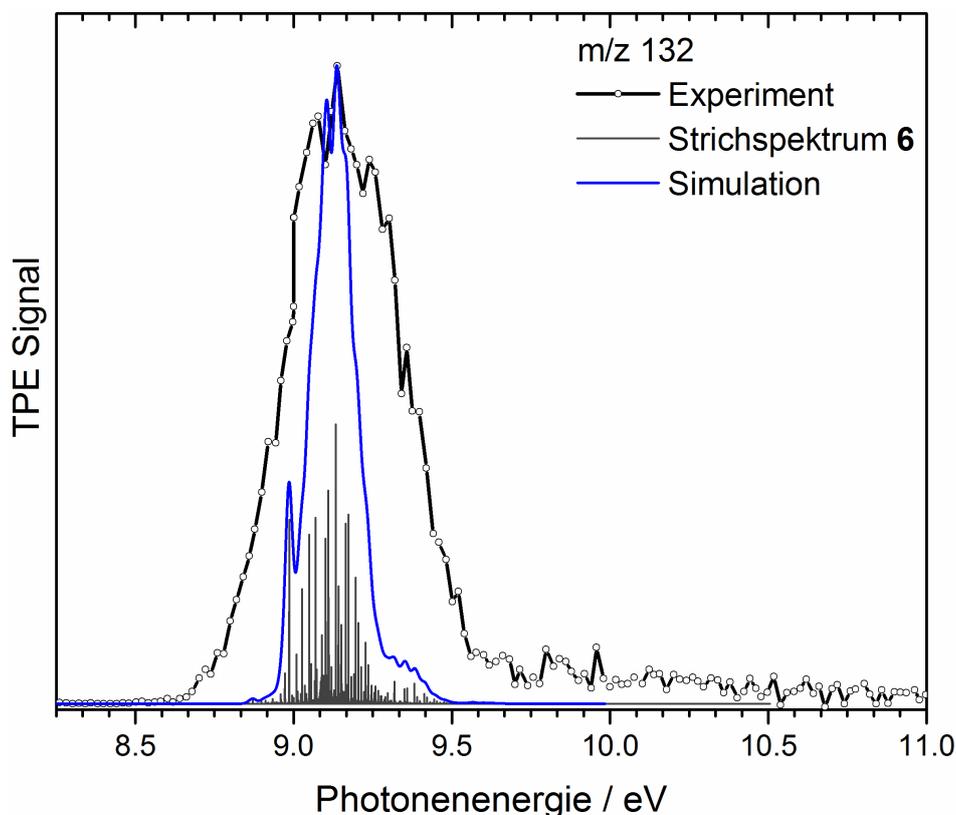
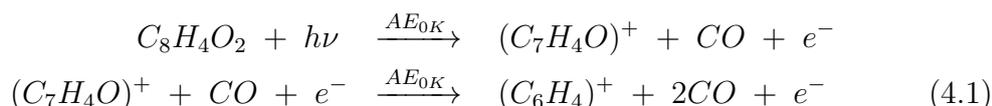


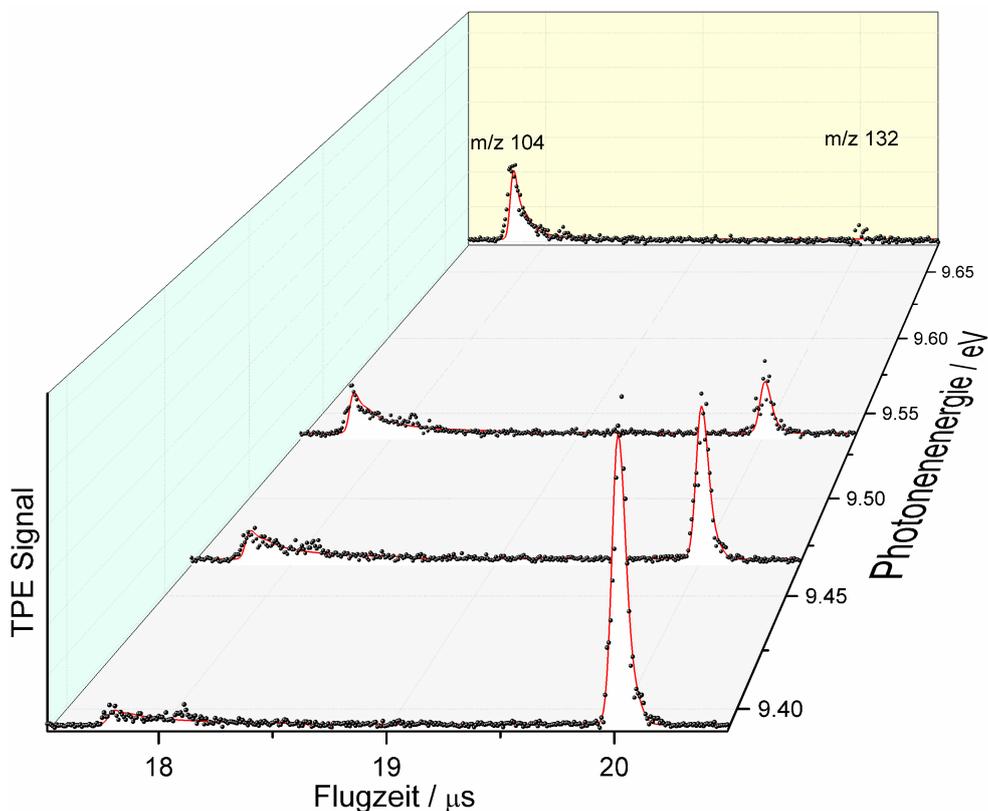
Abbildung 4.19.: Das TPE Spektrum (schwarz), das Strichspektrum (grau) und die Franck-Condon Simulation (blau) des Vorläufers Benzocyclobutendion **6**. Die Ionisierungsenergie für **6** beläuft sich auf 8.96 ± 0.1 eV.

Neben der Photoionisation wurde die DPI von **6** anhand eines Breakdown-Diagramms analysiert. Wie bereits im einleitenden Abschnitt erwähnt, sollte eine versehentlich falsche Zuordnung eines Fragmentationensignals zum Kation einer reaktiven Spezies, vornehmlich zum *ortho*-Benz-in Kation, vermieden werden. Dies ist hier leicht möglich, da beides die Masse 76 trägt. Darüber hinaus liefert das BD die Auftrittsenergie bei 0 K, woraus im barrierefreien Fall direkt die Bindungsdissoziationsenergie resultiert. Wie üblich wurde für das Breakdown-Diagramm, das in Abb.

4.22. dargestellt ist, der prozentuale Anteil des Mutter- bzw. der Tochterschwellenphotoelektronensignale zum Anteil des Gesamtschwellenphotoelektronensignals als Funktion der Photonenenergie geplottet. Das BD wurde von 8.80 eV bis 13.80 eV mit einer Schrittweite von 10 meV und einer Mittelungszeit von 120 Sekunden aufgenommen. Anschließend wurde es, wie im Kapitel ‘‘Spektroskopische Grundlagen‘‘ im Abschnitt 2.7.3. beschrieben, mit der statistischen Ratentheorie (hier: SSACM) modelliert, um daraus die AE_{0K} zu erhalten.^[86] Nach Gl. 4.1 kommt es beim Benzocyclobutendion zu einer sequenziellen Dissoziation von zwei CO Fragmenten:



Neben dem Breakdown-Diagramm wurden Massenspektren an der Dissoziationsschwelle ausgewertet. Diese weisen für beide CO-Verluste, insbesondere für das $C_6H_4^+$ Fragmentation, eine asymmetrische Peakform auf, die es zu berücksichtigen gilt (siehe Abb. 4.20.). Das über der Dissoziationsschwelle metastabile Ion fragmentiert in diesem Fall nämlich nicht komplett in der Zeit, in der es sich in der Beschleunigungsregion des TOF-Massenspektrometers aufhält. Eine Asymmetrie in der Peakform ist die Folge und deutet auf eine langsame Dissoziation hin, die mit einer Blauverschiebung im Breakdown-Diagramm einhergeht.



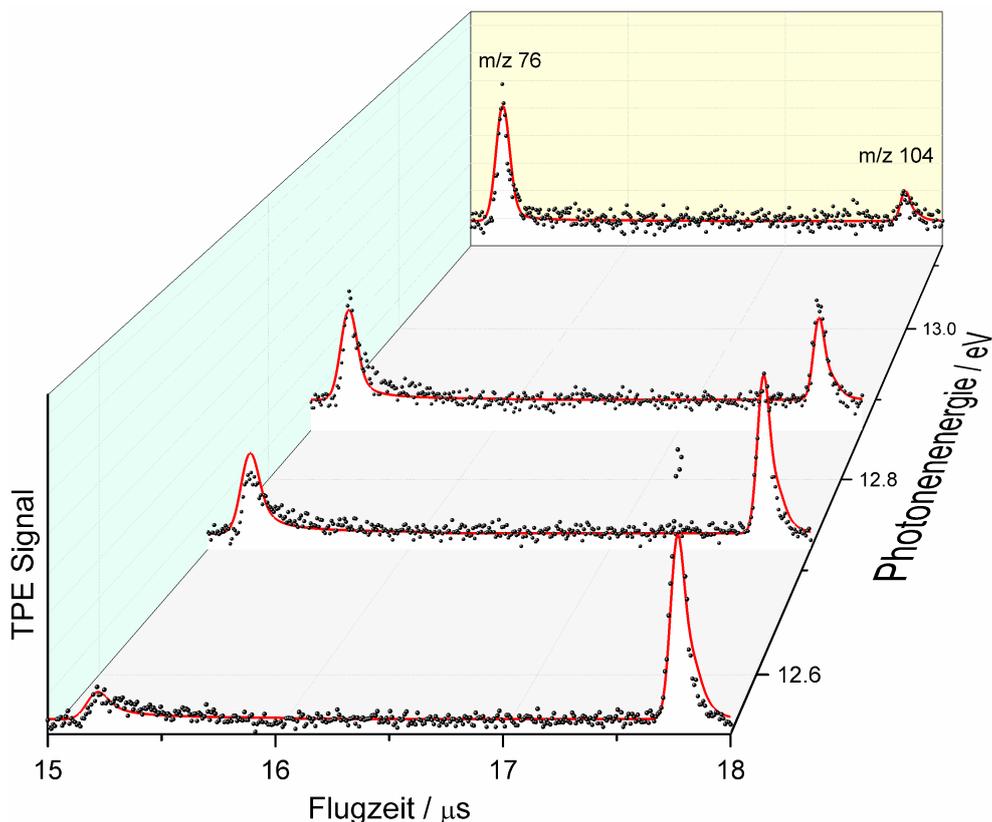


Abbildung 4.20.: Die TOF-Verteilung der Tochterfragmente für den ersten (vorherige Seite) und zweiten (oben) CO-Verlust an der Dissoziationschwelle zeigt jeweils einen asymmetrischen Peak und somit eine langsame Dissoziation für die sequenzielle Fragmentierung von Benzocyclobutendion **6**. In Rot ist die Simulation der experimentellen TOF-Verteilung (schwarze Punkte) gezeigt. Bei $18.1 \mu\text{s}$ in der ersten Abbildung ist ein schwaches Signal einer Verunreinigung von vorangegangenen Experimenten zu beobachten.

Während die Verschiebung für den ersten CO-Verlust lediglich 0.15 eV beträgt, liegt sie für den zweiten CO-Verlust bei über 1.5 eV . Dem kinetischen Shift wird Rechnung getragen, indem sowohl das BD als auch die TOF-Verteilung für die Analyse der $\text{AE}_{0\text{K}}$ simultan modelliert werden.^[86] Um die Ratenkonstanten zu ermitteln, wurde hier das Simplified Statistic Adiabatic Channel Model (SSACM) verwendet, welches bereits auf die Dissoziation des 1,4-Azaborinins und des Pyrrolyl-Radikals angewendet wurde.^[132,164]

Für das erste Fragmentation $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$ sind theoretisch drei Isomerstrukturen möglich (siehe Abb. 4.21.). Das energetisch stabilste von diesen ist das Benzoylion, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$. Von diesem und vom Vorläufer wurden die auf DFT-Niveau berechneten Frequenzen als Eingabedateien verwendet, um die Anzahl der Zustände und die Zustandsdichte im Mutter- sowie im Fragmention zu bestimmen.

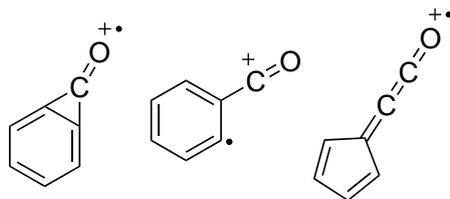


Abbildung 4.21.: Die drei hier in Frage kommenden Fragmentionen mit der Summenformel $C_7H_4O^+$. Das Benzoylion, $C_6H_4-CO^+$, stellt das stabilste Isomer dar.

Die Modellierung wurde bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. Aus den extrapolierten Daten konnte für den ersten CO-Verlust eine Auftrittsenergie bei 0 K von 9.62 eV und für den zweiten CO-Verlust ein Wert von 12.14 eV erhalten werden. Aus den beiden Auftrittsenergien wurde im Anschluss eine Bindungsdissoziationsenergie für die Ph-CO Bindung im Benzoylkation von 2.52 eV berechnet.

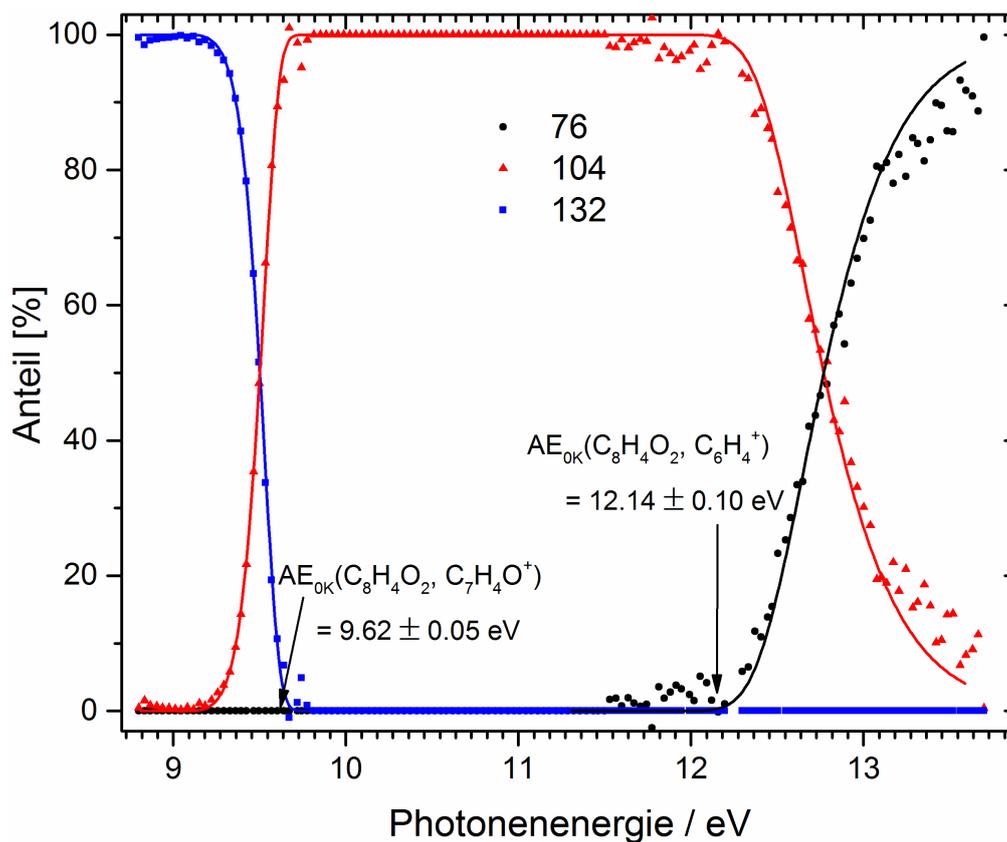


Abbildung 4.22.: Breakdown-Diagramm und gefittete Auftrittsenergie in der DPI von Benzocyclobutendion **6**. (Symbole: Experimentelle Daten; Linien: Fit)

Weiterhin wird aus dem Breakdown-Diagramm ersichtlich, dass die DPI des Vorläu-

fers bzw. genauer gesagt das Fragmentationensignal der Masse 76 bei Raumtemperatur erst über 12.5 eV zum Masskanal 76 bei angeschalteter Pyrolyse beiträgt. Selbst wenn die Fragmentierung bei aktiver Pyrolyse durch die erhöhte Reaktortemperatur rotverschoben ist und - vorausgesetzt es findet keine Kühlung im Molekularstrahl statt - dem SSAC-Model eine Reaktortemperatur von 650 °C zugrunde gelegt wird, müsste der Fragmentpeak bei $m/z = 76$ asymmetrisch sein und dürfte nicht unter 10.6 eV auftreten. Das Signal im ms-TPES von *ortho*-Benz-in ist, wie im Abschnitt 4.2.4. gezeigt wird, bei dieser Photonenenergie jedoch bereits wieder auf annähernd null abgefallen, wodurch eine Beeinträchtigung der Pyrolyseexperimente durch DPI nicht mehr in Frage kommt.

4.2.4. Photoionisation des *ortho*-Benz-ins C_6H_4

Um die Photoionisation des *ortho*-Benz-ins C_6H_4 verstehen und das daraus resultierende ms-TPE Spektrum interpretieren zu können, ist es entscheidend, in einem ersten Schritt die Geometrie und die elektronische Struktur des Kations zu ermitteln. Dazu wurden von Dustin Kaiser aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Engels der elektronische Grundzustand sowie die elektronisch angeregten Zustände von XIV^+ untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt beschrieben, bevor im Anschluss mit deren Hilfe das experimentelle TPES interpretiert wird.

Ergebnisse der Rechnungen

Als Start- bzw. Ausgangspunkt wurde die mit SCS-CC2/def2-TZVPP berechnete Struktur des el. Grundzustands im Kation verwendet. Dabei wurde eine C_{2v} Symmetrie vorgegeben. Anschließend wurde ohne Vorgabe der Symmetrie mit CASPT2(9,10)/cc-pVDZ die Geometrie des Grundzustands sowie dessen Frequenzen optimiert. Im Gegensatz zu den Rechnungen von Li und Huang^[154] ergab sich eine verdrillte, bootartige Gleichgewichtsgeometrie mit C_2 Symmetrie für den el. Grundzustand im Kation ($X^+ \ ^2A$). Weiterhin wurden keine imaginären Frequenzen gefunden, was dafür spricht, dass die Rechnungen zu einem echten Minimum konvergierten. Für die Bestimmung der wichtigsten internen Koordinaten der ersten vier Zustände in der Gleichgewichtsgeometrie sowie deren relativen Energien zueinander wurde darauf aufbauend unter Berücksichtigung einer C_2 Symmetrie die Single-Point-Energie (SPE) der verdrillten Geometrie mit SA-MS-CASPT2(11,14)/cc-pVQZ berechnet. Dabei wurde ein Diederwinkel von 18.26° sowie eine Bindungslängenänderung der Dreifachbindung zwischen dem neutralen Molekül und dem Kation ermittelt (siehe Tab. 4.3.).

Tabelle 4.3.: Relative Energien und wichtige interne Koordinaten der vier niedrigsten Dublett Zustände im *ortho*-Benz-in Kation **XIV**⁺ in deren Gleichgewichtsgeometrie. Die relativen Energien wurden auf das globale Minimum bezogen. Die Rechnungen wurden unter Annahme einer C₂ Symmetrie mit MS-CASPT2(11,14)/cc-pVQZ bestimmt. In Klammern ist die Bezeichnung der Zustände für eine C_{2v} Symmetrie angegeben.

	rel. Energie / eV	R (C≡C) / Å	θ(C ₁ C ₂ C ₃ C ₄) / °
X ⁺ ²A (1 ²A₂)	0.00	1.28	18.26
1 ²B (1 ²B₁)	0.16	1.31	0.003
2 ²A (1 ²A₁)	0.44	1.32	0.00
2 ²B	2.22	1.28	18.88

Neben dem el. Grundzustand wurden die ersten drei el. angeregten Zustände im Kation charakterisiert. Dazu wurde die Geometrie des Grund- und des ersten angeregten Zustandes mit A und B Symmetrie in der Punktgruppe C₂ optimiert. Die Rechnungen wurden zudem einmal ausgehend von einer planaren Geometrie mit C_{2v}-Symmetrie und einmal mit einer verdrillten Geometrie mit C₂-Symmetrie für den X⁺ ²A Zustand gestartet. In Klammern ist die Bezeichnung der Zustände für die C_{2v} Symmetrie angegeben. Die Geometrie der angeregten Zustände wurde auf SA-MS-CASPT2(9,10)/cc-pVDZ-Niveau bzw. für die beiden niedrigsten Zustände mit B Symmetrie auf CASPT2(9,10)/cc-pVDZ-Niveau ermittelt. Um zu überprüfen, ob es sich bei den bestimmten Geometrien für die angeregten Zustände tatsächlich um Minima handelt, wurden numerische SA-MS-CASPT2(9,10)/cc-pVDZ Frequenzrechnungen durchgeführt. Die Energien für die ersten drei angeregten Zustände wurden anschließend mit der SA-MS-CASPT2(9,10)/cc-pVQZ Single-Point-Energie Methode berechnet. Die relativen Energien der angeregten Zustände zueinander für die verschiedenen optimierten Geometrien sind in Abb. 4.23. gezeigt.

Daraus geht hervor, dass der verdrillte, bootartige X⁺ ²A(1 ²A₂) Zustand mit C₂-Symmetrie das globale Minimum des *ortho*-Benz-in Kations **XIV**⁺ ist. Für eine verdrillte, bootartige Geometrie liegt er 0.77 eV unter dem 1 ²B (1 ²B₁) Zustand, für eine planare Geometrie dagegen 0.34 eV darüber. Folglich kreuzen sich beide Zustände beim Übergang und unter Berücksichtigung, dass der planare 1 ²B (1 ²B₁) Zustand effektiv 0.16 eV über dem verdrillten X⁺ ²A(1 ²A₂) Zustand liegt, wird letzterer bei der Planarisierung um 0.50 eV destabilisiert. Das zugehörige SOMO (siehe

Tab. 4.4.) ähnelt dabei einem verdrillten a_2 π^* Molekülorbital und die Ionisation in den elektronischen Grundzustand des Kations resultiert aus einem π MO mit einer verdrillten Geometrie.

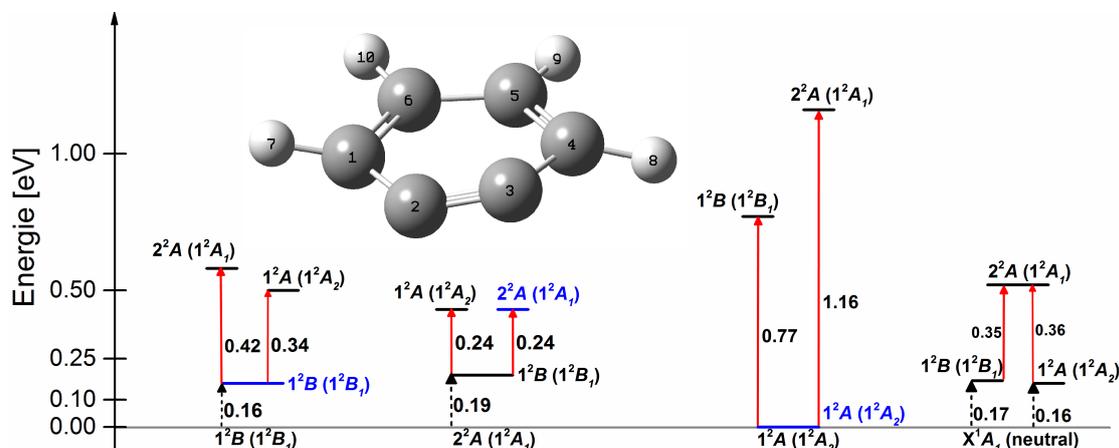


Abbildung 4.23.: Relative Energien des GZ sowie der ersten beiden AZ im *ortho*-Benz-in Kation XIV^+ aus der Single-Point-Energie Berechnung mit der SA-MS-CASPT2(11,14)/cc-pVQZ Methode. Die zugehörigen Geometrien für den 1^2B (1^2B_1), den 2^2A (1^2A_1) und den 1^2A (1^2A_2) Zustand im Kation wurden mit CASPT2(9,10)/cc-pVDZ bzw. für X^1A_1 Zustand im neutralen Molekül mit CASPT2(10,10)/cc-pVDZ gerechnet. Der jeweilige Zustand, für den die Geometrieoptimierung durchgeführt wurde, ist in Blau gezeichnet. Die Energien sind relativ zum globalen Minimum des *ortho*-Benz-in Kations XIV^+ , also zum 1^2A (1^2A_2) GZ des Kations, angegeben.

Im Gegensatz zur Geometrie des el. GZ ist der erste angeregte Zustand 1^2B (1^2B_1) nur minimal verdrillt. Nach numerischer CASPT2 Optimierung ist die Bezeichnung einer pseudo planaren Struktur mit einem Diederwinkel von 0.003° sogar zutreffender. Auch die Variation des CAS-Raumes ergab immer eine leicht verdrillte Geometrie ohne imaginäre Frequenzen (CASPT2(11,14)/cc-pVQZ), wohingegen Rechnungen mit einer exakt planaren Struktur in einer imaginären Frequenz endeten. Die Energiedifferenz zwischen beiden Geometrien (planar vs. verdrillt) beträgt dabei lediglich 0.04 eV. Ausgehend vom neutralen Grundzustand X^1A_1 liegen der kationische Grundzustand $\text{X}^+ 2\text{A}$ (1^2A_2) und der erste angeregte Zustand im Kation (1^2B (1^2B_1)) lediglich 0.01 eV auseinander und können innerhalb der Rechengenauigkeit als entartet angenommen werden.

Der zweite angeregte Zustand im Kation ist in Übereinstimmung mit Li und Huang der 2^2A (1^2A_1) Zustand und hat eine planare Geometrie.^[154] Während er ausgehend von der verdrillten Gleichgewichtsgeometrie des $\text{X}^+ 2\text{A}$ (1^2A_2) Zustands 1.16 eV über

diesem liegt, befindet er sich basierend auf der Geometrie des 1^2B (1^2B_1) Zustands mit der pseudo planaren Struktur 0.42 eV über diesem bzw. die beiden A-Zustände liegen lediglich 0.08 eV auseinander. Ausgehend von der planaren Gleichgewichtsgeometrie des 2^2A (1^2A_1) Zustands sind beide A Zustände energetisch entartet und liegend 0.24 eV über dem 1^2B (1^2B_1) Zustand (siehe Abb. 4.23.). Das SOMO des 2^2A (1^2A_1) Zustands besitzt überwiegend a_1 Charakter (siehe Tab. 4.4.).

Der dritte angeregte Zustand ist der 2^2B Zustand. Er wurde mit CASPT2(9,10)/cc-pVDZ berechnet und besitzt ebenfalls eine verdrillte Geometrie. Er liegt analog zu den Untersuchungen von Li und Huang^[154] ca. 2.22 eV über dem Grundzustand und nahe beim ersten Quartett Zustand 1^4A , für den ausgehend von der planaren Geometrie des 1^2B (1^2B_1) Zustands eine vertikale Anregungsenergie von 2.11 eV ermittelt wurde.

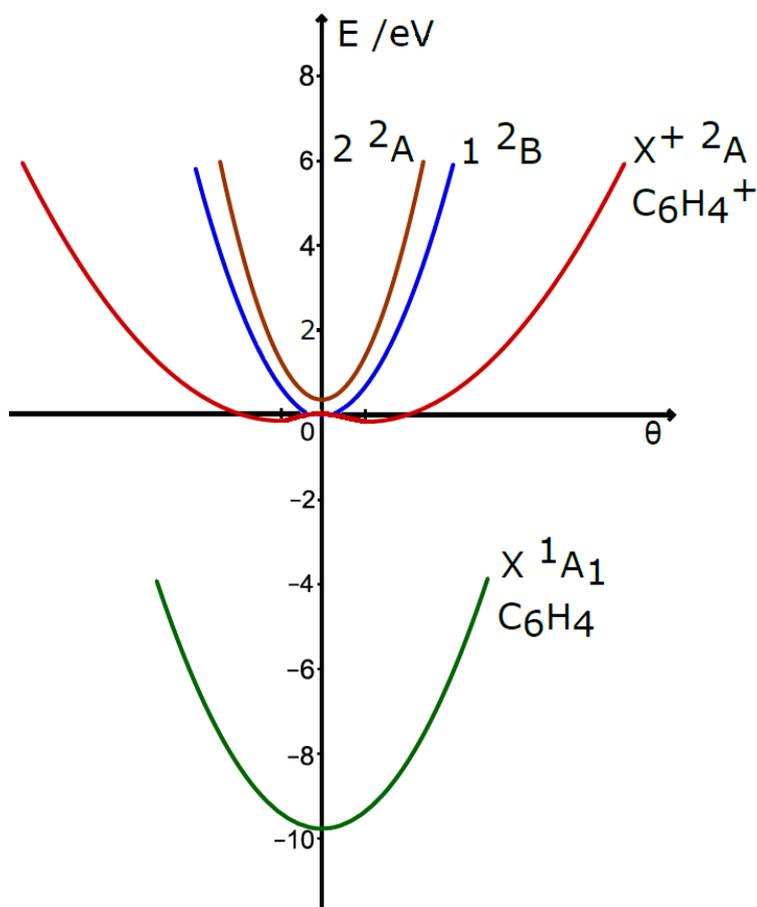


Abbildung 4.24.: Schematische Darstellung der relativen Energien des GZ im neutralen *ortho*-Benzin **XIV** und im Kation **XIV**⁺ sowie der ersten beiden AZ im Kation **XIV**⁺. Die verdrillte Struktur wurde als Geometrie verwendet. Alle Energiewerte sind relativ zum C_{2v} symmetrischen 1^2B Zustand des *ortho*-Benzin Kations **XIV**⁺ angegeben.

Tabelle 4.4.: Visualisierung des HOMO, SOMO und LUMO der drei niedrigsten elektronischen Zustände im Kation des *ortho*-Benz-ins **XIV**⁺. Die Berechnungen wurden mit (SA-)CASPT2(11,14)/cc-pVQZ durchgeführt. In der rechten Spalte ist der resultierende Charakter der Orbitale zu finden.

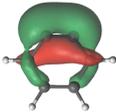
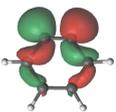
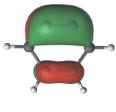
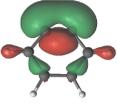
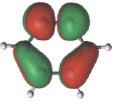
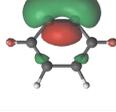
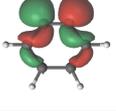
	HOMO	SOMO	LUMO	Charakter
X ⁺ 2A ₂				π
1 2A ₁				σ
1 2B ₁				π

Tabelle 4.5.: Überblick über die experimentellen (aus FC Simulation und thermochemischem Zyklus) sowie berechneten adiabatischen und vertikalen Ionisierungsenergien (IEs) der vier niedrigsten Dublett-Zustände von *ortho*-Benz-in **XIV**⁺.

	1 ² A (1 ² A ₂)	2 ² A (1 ² A ₁)	1 ² B (1 ² B ₁)	2 ² B
IE _{vert.} [eV] ^[a]	9.77	10.13	9.79	12.04
IE _{ad.} [eV] ^[a]	9.61	7.65	9.77	11.89
IE _{ad.} (ZPE) [eV] ^[a]	9.56	8.06	9.70	11.93
IE _{ad.} [eV] ^[b]	9.51	9.89	9.64	-
IE _{ad.} [eV] ^[c]	9.66	-	-	-

[a] Werte basieren auf CASPT2(11,14)-Rechnungen

[b] Werte basieren auf der FC Simulation

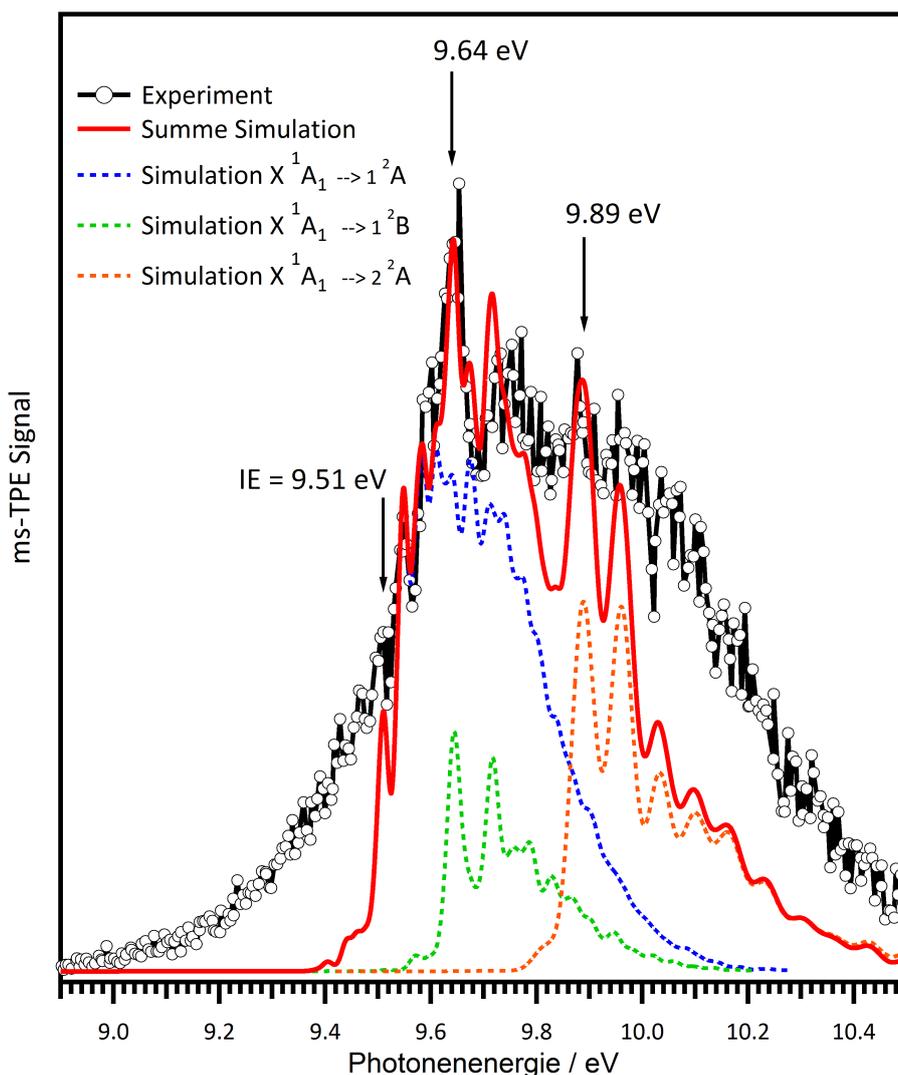
[c] Werte basieren auf dem thermochemischen Zyklus

Um die experimentelle IE mit der berechneten vergleichen zu können, wurde zusätzlich der Grundzustand des neutralen *ortho*-Benz-ins **XIV** in C_{2v} Symmetrie mit CASPT2(10,10)/cc-pVDZ berechnet. Anschließend wurde für diesen eine Single-Point-Energie Berechnung auf MS-SA-CASPT2(12,14)/cc-pVQZ Niveau durchge-

führt. Die Energien der ersten drei Dublett Zustände im Kation, also des kationischen GZ und der ersten beiden AZ, wurden mit MS-SA-CASPT2(11,14)/cc-pVQZ, ausgehend von der Geometrie des GZ im neutralen *ortho*-Benz-in, optimiert. Die relativen Energien der vier Zustände sind in Abb. 4.23. (rechts) und die berechneten IEs in Tab.4.5. gezeigt.

ms-TPE Spektrum von *ortho*-Benz-in

In Abb. 4.25. ist das ms-TPE Spektrum der Masse 76 zu sehen. Es wurde mit einer Schrittweite von 5 meV über 120 Sekunden pro Datenpunkt gemessen. Bedingt durch die Massenselektivität können Schwellenphotoelektronen, die aus der Photoionisation des Vorläufers oder von einem Nebenprodukt anderer Masse stammen, in der Pyrolyse ausgeschlossen werden. Weiterhin beeinträchtigen Beiträge dissoziativer Photoionisation des $C_6H_4^+$ Fragmentions das Spektrum nicht, wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert.



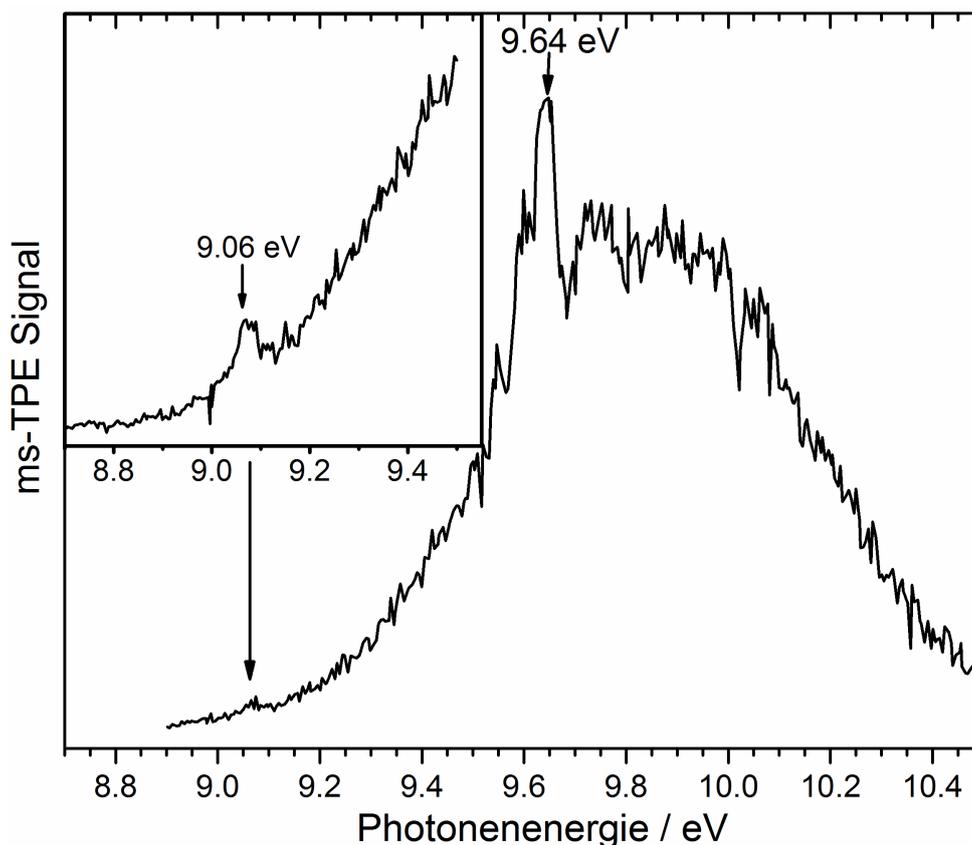


Abbildung 4.25.: Anhand der Gesamt-Franck-Condon Simulation (rot) für *ortho*-Benz-in **XIV** konnte das ms-TPE Spektrum (schwarz mit Punkten) von $m/z = 76$ eindeutig zugeordnet werden (vorherige Seite). Oberhalb ist das selbe Spektrum ohne die einzelnen Messpunkte und ohne die Simulation gezeigt, wodurch die einzelnen Peaks, besonders derjenige bei 9.06 eV (kleiner Ausschnitt), stärker zur Geltung kommen.

Das Spektrum in Abb. 4.25. wird von einer breiten Bande, die ab etwa 8.80 eV einsetzt, dominiert. Die Ursache für die Breite der Bande ist entweder in einer starken Geometrieänderung während der Ionisation oder in der Präsenz nahe beieinander liegender, elektronischer Zustände zu finden. Auf der Niederenergieseite tritt ein wenig intensiver Peak bei 9.06 eV auf. Dieser kann unter Berücksichtigung des Fehlerbalkens von 20 meV mit dem zuvor von Zhang und Chen identifizierten Peak bei 9.03 eV übereinstimmen.^[161] In deren Arbeit wurde der Peak auf Basis des Kopmans Theorems der Ionisation aus einem außerhalb der Molekülebene liegenden π -Orbital zugeordnet, was laut obigen Rechnungen dem 1^2B_1 Zustand entspräche. Der intensivste Peak, der ein Maximum auf der breiten Bande ausbildet, liegt im experimentellen Spektrum bei 9.64 eV. Auch dieser Wert stimmt mit dem Peakmaximum von Zhang und Chen bei 9.77 eV gut überein und wurde bei diesen der

vertikalen Ionisierungsenergie des innerhalb der Molekülebene liegenden π -Orbitals (laut eigenen Rechnungen 2A Zustand) zugeordnet (siehe Tab. 4.4.).

Wenn man jedoch die Resultate der Rechnungen im Absatz zuvor berücksichtigt, müssen die bisherigen Zuordnungen und Annahmen von Zhang und Chen neu überdacht werden. Zwar ist *ortho*-Benz-in **XIV** im Grundzustand weiterhin planar,^[150] die nahe beieinanderliegenden elektronischen Zustände im neutralen und kationischen Molekül führen allerdings dazu, dass eine energetische Unterscheidung schwierig ist und sowohl dynamische als auch statische Korrelationseffekte einen Einfluss haben. Besonders im Kation **XIV**⁺ liegen der $X^+ {}^2A$, der $1 {}^2B$ und der $2 {}^2A$ Zustand, mit ihren drei unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien, eng zusammen (siehe Abb. 4.23. und 4.24.). Für die Zuordnung der Banden müssen somit Übergänge in alle drei Zustände beachtet werden. Die unterschiedlichen Ionisationsübergänge haben eine breite Ionisationsbande zur Folge, die von 9.56 eV ($IE_{ad}(ZPE) X^+ {}^2A$) über 9.70 eV ($IE_{ad}(ZPE) 1 {}^2B$) bis nach 9.79 eV ($IE_{vert} 1 {}^2B$) und 10.08 eV ($IE_{ad}(ZPE) 2 {}^2A$) reicht. Diese breite Bande deckt sich sehr gut mit der experimentellen Bande aus Abb. 4.25..

Um das experimentelle Spektrum und die Rechnungen vergleichen zu können, wurde zusätzlich mit dem Programm ezSpectrum^[80] eine Franck-Condon Simulation durchgeführt. Die Gesamtsimulation (rot) erfolgte in Übereinstimmung mit vorherigen Arbeiten^[165] bei einer abgeschätzten Temperatur von 500 K und summiert drei Einzelsimulationen auf. Als Einzelsimulationen wurden die drei Übergänge von X^1A_1 nach 1^1A_1 (blau), von X^1A_1 nach 2^2A (orange) und von X^1A_1 nach 1^2B (grün) verwendet. Es handelt sich jeweils um den Übergang vom neutralen Grund- (X^1A_1) in den kationischen Grundzustand (1^1A_1) sowie in die ersten beiden angeregten Zustände im Kation (2^2A und 1^2B). Die berechneten $IE_{ad}(ZPE)$ aus Tab. 4.5. dienten dabei zunächst als manuell festgelegte 0-0 Übergänge für die entsprechenden Einzelsimulationen. Es zeigte sich allerdings, dass mit den berechneten Ionisierungsenergien als Startwerte keine optimale Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreicht wurde. Erst mit Werten um und unter 9.51 eV für IE_{ad} wurde eine gute Übereinstimmung, wie sie in Abb. 4.25. (oben) zu sehen ist, erreicht. Die Fehlergrenzen, die sich beim Vergleich der optimalen Simulation mit der Simulation aus den berechneten $IE_{ad}(ZPE)$ ergeben, belaufen sich für IE_{ad} auf + 50 meV/ -100 meV und für den 1^2B Zustand auf ± 20 meV.

Die Gewichtung der Einzelsimulationen, also der Beitrag jeder einzelnen Simulation zur Gesamtsimulation, erfolgt in Anlehnung an die Ionisationswahrscheinlichkeit bei 500 K. Die Simulation für den Übergang vom neutralen Grund- (X^1A_1) in den kationischen Grundzustand (1^1A_1) ist somit am stärksten gewichtet. Die so erhaltene

summierte Simulation stimmt gut mit den wichtigsten und intensivsten Banden im experimentellen ms-TPE Spektrum überein, die bei 9.64 eV und 9.89 eV auftreten. Sie wurden den Übergängen in den pseudo planaren 1^2B und den planaren 2^2A Zustand des Benz-in Kations zugeordnet. Für diese beiden Übergänge liegt die Abweichung zwischen experimentellem und berechnetem Wert bei 60 meV bzw. 190 meV. Der Übergang in den ionischen Grundzustand, also für $X^1A_1 \rightarrow 1^2A$, liegt bei 9.51 eV und entspricht dem schmalen ersten Peak in der Simulation. Er stimmt mit der berechnete $IE_{ad}(ZPE)$ von 9.56 eV sehr gut überein (siehe Abb. 4.25.).

Sogar einzelne Schwingungen lassen sich unter Zuhilfenahme der Franck-Condon Simulation zuweisen. Der $X^+ 2^2A$ Zustand (blau) wird dabei von den Übergängen der C=C Mode bei 307 cm^{-1} und der HC=CH Mode aus der Ebene bei 467 cm^{-1} dominiert. Zudem wurden bei 990 und 1079 cm^{-1} weniger intensive Übergänge berechnet, die als Ringdeformationsmoden identifiziert wurden. In Anbetracht der Geometrieänderung während der Ionisation von einer planaren zu einer verdrillten Struktur ist es nicht verwunderlich, dass gerade Moden aktiv sind, die eine Deformation des Rings zur Folge haben. In den beiden angeregten Zuständen 1^2B (grün) und 2^2A (orange) ist eine Progression der Ringdeformationsschwingung bei 590 cm^{-1} bzw. 582 cm^{-1} für die intensivsten Übergänge verantwortlich.

Auf der niederenergetischen Seite des Spektrums, also unterhalb von 9.50 eV, ist die Abweichung zum Franck-Condon Fit beträchtlich. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen werden heiße Banden und Sequenzbanden in der Simulation nicht gut reproduziert, was bereits für andere „vibronisch heiße“ Radikale, die einer starken Geometrieänderung während des Ionisationsprozesses unterliegen, festgestellt wurde.^[166] Zum anderen kommen andere Isomere für die Abweichung im Experiment in Frage. Dieses Argument wird später nochmals aufgegriffen. Die Abweichungen im höher energetischen Bereich lassen sich dagegen einfach dadurch erklären, dass keine weiteren Übergänge in angeregte Zustände des Kations, außer den beiden diskutierten 1^2B und 2^2A , in die Simulation aufgenommen wurden. Beispielsweise wurde ein Sattelpunkt bei 9.83 eV auf der Potentialkurve des 1^2B Zustandes identifiziert. Dieser fand jedoch keine Berücksichtigung, obwohl gerade Ionisationsübergänge in Sattelpunkte sehr effektiv sein können und somit die Intensität der Simulation um 10.0 eV herum sicherlich erhöht worden wäre. Das Programm ezSpectrum kann allerdings nur drei Übergänge, hier in den kationischen Grundzustand und in die ersten beiden angeregten Ionenzustände, verarbeiten. Weiterhin beruht es auf der harmonischen Näherung, d.h. Übergänge von und in hoch angeregte vibronische Zustände mit einer hohen Anharmonizität, sowie die bereits erwähnten Sequenz- und heißen Banden werden durch die Simulation nicht exakt reproduziert.

Der thermochemische Zyklus stellt eine weitere unabhängige Methode dar, um die Ionisierungsenergie zu verifizieren. Dazu wurde zunächst die Reaktionsenthalpie bei 0 K $\Delta_R H_{0K}$ für die Reaktion Benzocyclobutendion (**6**) \rightarrow *ortho*-Benz-in (**XIV**) + 2 CO mit verschiedenen Methoden berechnet (siehe Tab. 4.6.).

Tabelle 4.6.: Berechnung der Reaktionsenthalpie bei 0 K $\Delta_R H_{0K}$ für die Reaktion Benzocyclobutendion (**6**) \rightarrow *ortho*-Benz-in (**XIV**) + 2 CO mit verschiedenen Methoden.

	6	\rightarrow	2 CO	+	XIV	$\Delta_R H_{0K} / \text{eV}$
G4 (0K)	-457.454		-113.289		-230.788	2.384
QB3 (0K)	-456.942		-113.182		-230.485	2.534
APNO (0K)	-457.547		-113.312		-230.830	2.529
W1 (0K)	-457.732		-113.373		-230.896	2.457
W1BD (0K)	-457.732		-113.373		-230.895	2.489
Durchschnittswert						2.48
Standardabweichung						0.07

Subtrahiert man nun die gemittelte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_{0K}$ von der Auftrittsenenergie für den zweiten CO-Verlust bei 0 K $AE_{0K}(C_8H_4O_2, C_6H_4^+)$, die aus dem BD in Abschnitt 4.2.3. resultiert, erhält man die adiabatische Ionisierungsenergie nach folgender Gl.:

$$IE_{ad} = AE_{0K}(C_8H_4O_2, C_6H_4^+) - \Delta_R H_{0K} = 9.66 \pm 0.12 \text{ eV} \quad (4.2)$$

$$IE_{ad} = 12.14 \pm 0.10 \text{ eV} - 2.48 \pm 0.07 \text{ eV} = 9.66 \pm 0.12 \text{ eV} \quad (4.3)$$

Der Wert von $9.66 \pm 0.12 \text{ eV}$ ist mit dem experimentellen Wert von 9.51 eV vergleichbar.

Wie bereits erwähnt, tritt im niederenergetischen Bereich um 9.06 eV (siehe Abb. 4.25., kleiner Ausschnitt) ein kaum sichtbarer Peak auf, der in der Literatur zunächst der Ionisation von **6** zugeordnet wurde.^[161] Chrostowska *et al.* fanden in einer späteren Studie in diesem Bereich dagegen keinen Peak.^[162] Weil auch im vorliegenden Spektrum die Intensität dieses Peaks im Vergleich zur Arbeit von Zhang und Chen^[161] wesentlich geringer ausfällt, gehen auch wir von einer fehlerhaften Zu-

ordnung aus. Es handelt sich hierbei - da aufgrund der Massenselektivität unserer Methode Beiträge von Benzol, Phenyl, Diacetylen und des Dimers Biphenylen ausgeschlossen werden können - vielmehr um ein oder mehrere offenkettige Isomere der Masse 76. Sie entstehen durch eine Ringöffnung im *ortho*-Benz-in unter hohen Pyrolysetemperaturen. Als Isomere kommen das *cis*- und das *trans*-Hexa-1,5-diin-3-en mit auf CBS-QB3-Niveau berechneten Ionisierungsenergien von 9.05 eV und 9.02 eV in Frage (siehe Abb. 4.26.). Da weder das eine noch das andere ausgeschlossen werden konnte, wurden beide dem Peak bei 9.06 eV zugeordnet.

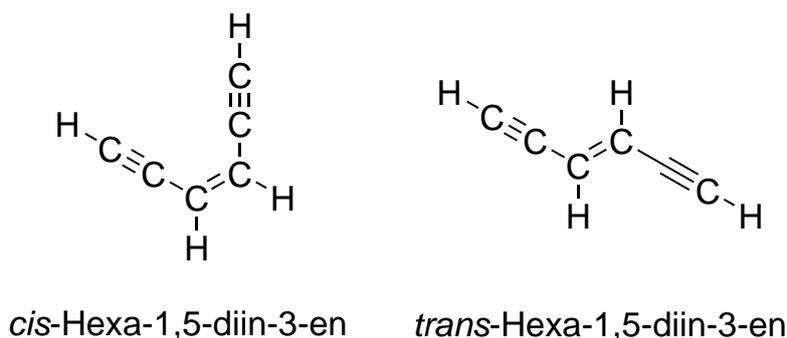


Abbildung 4.26.: Die beiden offenkettigen Isomere der Masse 76 *cis*- und *trans*-Hexa-1,5-diin-3-en, die im ms-TPES neben dem *ortho*-Benz-in **XIV** auftreten.

4.2.5. Photoionisation der Pyrolyseprodukte von *ortho*-Benz-in

Nicht nur das *ortho*-Benz-in, *o*-C₆H₄, **XIV** an sich, sondern auch die Pyrolyseprodukte sowie die Selbstreaktion von **XIV** und die Reaktion von **XIV** mit den Pyrolyseprodukten wurde untersucht. Um alle Produkte zu charakterisieren, reichte es jedoch nicht aus, nur auf massenselektive Schwellenphotoelektronenspektroskopie zurückzugreifen. In Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Florian Hirsch wurden zusätzlich IR/UV-Ionen-Dip Experimente am Freien-Elektronen-Laser FELIX in den Niederlanden durchgeführt, um gerade die Verbindungen höherer Masse zu identifizieren. Die Ergebnisse der IR/UV-Ionen-Dip-Spektroskopie sollen, da sie nicht Forschungsschwerpunkt meiner Dissertation sind aber das Themengebiet komplettieren, nur kurz angesprochen werden. Detaillierter werden sie in der Dissertation von Florian Hirsch behandelt. Der Fokus dieses Abschnitts soll auf den Molekülen liegen, die über ms-TPE Spektren identifiziert wurden.

4.2.5.1. Stand der Forschung und Motivation

Resonanzstabilisierte Radikale, wie das *ortho*-Benz-in, haben in einer reaktiven Umgebung eine ausreichend lange Lebensdauer, um dort Radikal-Radikal Reaktionen einzugehen.^[103] Ihre Reaktivität gegenüber Sauerstoff ist in einer solchen Umgebung vergleichsweise gering.^[167]



Zudem ist es literaturbekannt, dass *ortho*-Benz-in nach Gl. 4.4 als Hauptprodukt bei der thermischen Zersetzung von Phenyl-Radikalen gebildet wird.^[149,168] Neben dem Phenyl-Radikal, das als solches schon über den HACA-Mechanismus (H-Abstraktion und C_2H_2 -Addition) oder über die Phenylkondensation (PAC) zur Agglomeration neigt, spielt auch das *o*- C_6H_4 hierbei eine entscheidende Rolle. Als hochreaktives, zyklisches und offenschaliges Biradikal ist **XIV** dazu prädestiniert zu dimerisieren oder mit anderen Molekülen, die in der Pyrolyse bzw. unter hohen Temperaturen entstehen, bimolekulare Reaktionen einzugehen.^[169] Diese Verbindungen stellen wiederum den ersten Schritt in der Agglomeration von kanzerogenen und umweltschädlichen PAHs und Ruß dar, was vor kurzem auch rechnerisch von Comandini *et al.* analog zu Gl.4.5 nachgewiesen werden konnte.^[170]



Als Pyrolyseprodukte bei der unimolekularen Zersetzung von **XIV** in der Gasphase wurden in dieser Arbeit zudem Ethin und Diacetylen analog zu Gl. 4.6 beobachtet.



Sowohl Experimente^[149,168] als auch Rechnungen^[171] bestätigen diesen effektiven Fragmentierungsweg. Im weiteren Reaktionsverlauf kann *o*- C_6H_4 dann mit beispielsweise Acetylen weiterreagieren. Friedrichs *et al.* untersuchten dazu in einem Molekularstrahlexperiment massenspektrometrisch die Reaktionsprodukte bei der pyrolytischen Verbrennung von *o*- C_6H_4 mit Acetylen, aber auch mit Ethen und Propen bei 1475 K.^[148] Benzocyclobuten und Benzocyclobutadien wurden über ihre Massen und schließlich über Rechnungen als Hauptprodukte identifiziert.^[148] Trotz dieser ersten Einblicke in die Reaktionspfade und die Produktbildung konnten mit dem verwendeten Setup keine isomerenselektiven Untersuchungen durchgeführt werden. Die beiden hier verwendeten Setups sind dagegen massen- und isomerenselektiv und verschiedene Isomere gleicher Masse waren unterscheidbar.

Ausgehend vom eingangs beschriebenen Massenspektrum (siehe Abb. 4.18.) wur-

den Massensignale in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur aufgenommen. Das zugehörige Diagramm ist in Abb. 4.27. gezeigt. Oberhalb von 400 °C ist das Vorläufersignal nahezu verschwunden. *o*-C₆H₄ mit $m/z = 76$ tritt immer stärker in Erscheinung und dominiert ab 600 °C das Diagramm. Zusätzliche Signale bei $m/z = 78$ und 152 zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie das *ortho*-Benz-in **XIV**, treten aber wesentlich weniger häufig auf. Es handelt sich bei diesen also um Reaktionsprodukte von **XIV**. Oberhalb von 650 °C beginnen sich die Massen 78 und 152 sowie die Masse 76 wieder zu zersetzen. Letztere fragmentiert analog zu Gl. 4.6, wodurch das Signal mit der Masse 50 ansteigt. Zusätzlich wurden bei diesen Temperaturen noch weitere Massen bei $m/z = 15$ (CH₃), 26 (C₂H₂), 39 (C₃H₃), 51 (¹³C-Isotop von C₄H₂) und 74 (C₆H₂) beobachtet, deren Signal je nach eingestrahelter Photonenenergie aber unterschiedlich stark ausfällt. Um ein möglichst breites Spektrum an Pyrolyseprodukten zu erhalten, wurden für die folgenden Untersuchungen Temperaturen zwischen 650 und 750 °C gewählt.

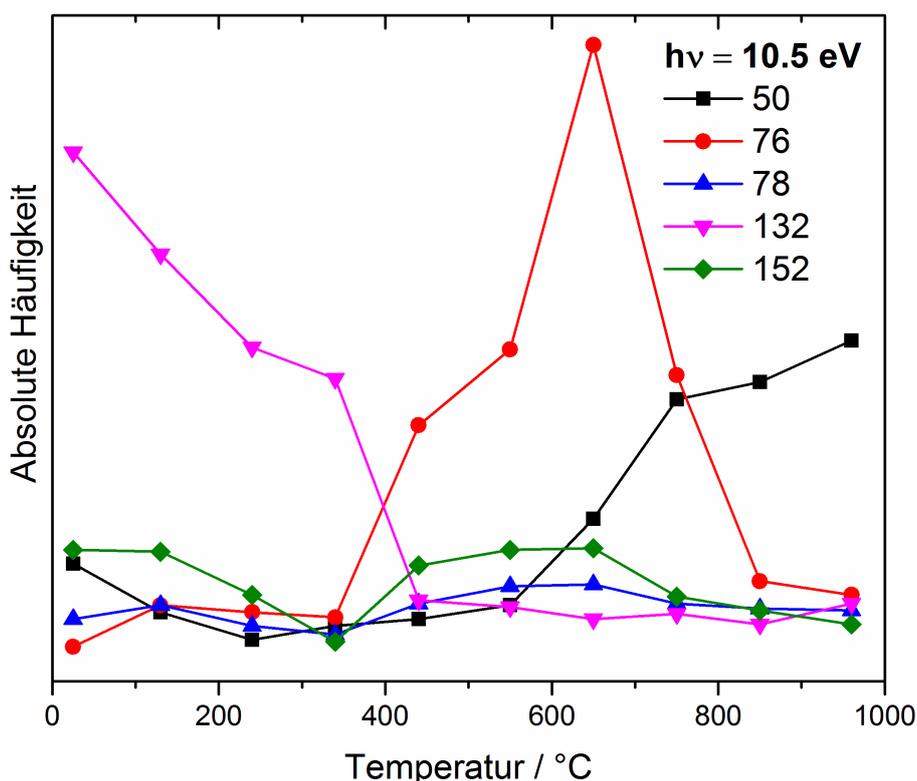


Abbildung 4.27.: Das Diagramm zeigt die absolute Häufigkeit der auftretenden Pyrolyseprodukte bei der thermischen Zersetzung von *ortho*-Benz-in, aufgetragen gegen die Pyrolysetemperatur bei einer Photonenenergie von 10.5 eV. Die Pyrolyseprodukte sind dabei als Massensignale m/z in amu zu sehen.

4.2.5.2. ms-TPE Spektrum der Masse 50 und 26

Wie bereits erwähnt, wurden Moleküle, die bei 265 nm nur schlecht absorbierten, mittels ms-TPE Spektroskopie charakterisiert. Zu diesen gehören die Produkte der Masse 50 und 26. Die zugehörigen ms-TPE Spektren sind in Abb. 4.28. links ($m/z = 50$) und rechts ($m/z = 26$) zu sehen. Für das linke Spektrum wurde eine Schrittweite von 10 meV und eine Mittelungszeit von 120 Sekunden pro Datenpunkt gewählt. Das rechte Spektrum wurde bei einer Schrittweite von 20 meV und einer Mittelungszeit von 150 Sekunden pro Datenpunkt aufgenommen.

Die Zuordnung der Masse 50 zu Buta-1,3-diin **XV** erfolgte zum einen auf Basis der Franck-Condon Simulation. Zum anderen stimmte die Ionisierungsenergie bei 10.18 eV sehr gut mit dem in der Literatur bekannten Wert von 10.17 eV überein, der aus konventioneller PES stammt.^[172] Die Schwingungsstruktur von $H-C_4-H$, die von der symmetrischen $C\equiv C$ Streckschwingung dominiert wird und deren Zuordnung zum experimentellen Spektrum aus den Rechnungen und der FC Simulation resultiert, ist ein weiterer Anhaltspunkt, dass es sich bei der Masse 50 um Buta-1,3-diin handelt (siehe Abb. 4.28. links).^[129]

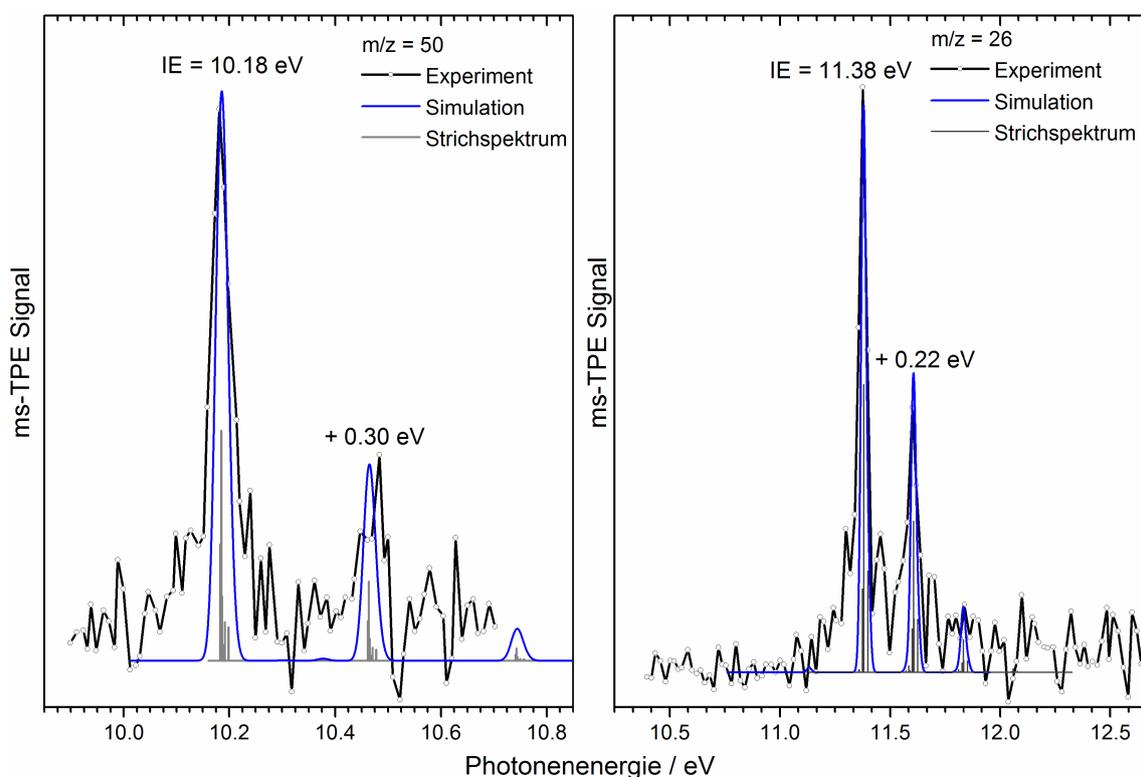


Abbildung 4.28.: Anhand der Franck-Condon Simulation (blau) konnte das ms-TPE Spektrum (schwarz) von $m/z = 50$ eindeutig dem Buta-1,3-diin **XV** und das der Masse 26 eindeutig dem Ethin zugeordnet werden.

Zudem finden wir, wenn wir zu einer Photonenenergie von 11.40 eV wechseln, bei ansonsten gleichen Parametern ein ausgeprägtes Massensignal bei $m/z = 26$. Dieses konnte mit Hilfe des zugehörigen ms-TPE Spektrums dem Ethin zugeordnet werden (siehe Abb. 4.28, links). Zum einen stimmt der erste ausgeprägte Peak bei 11.38 eV sehr gut mit der literaturbekannten IE von 11.40 eV überein,^[129,173] zum anderen werden die experimentellen Daten mit einer Schwingungsprogression von + 0.22 eV sehr gut von der Simulation wiedergegeben. Bei der Progression handelt es sich wie im Spektrum von **XV** um die symmetrische $C\equiv C$ Streckschwingung.^[173] Beide Massen bestätigen die Fragmentierung zu Buta-1,3-dien und Ethin nach Gl. 4.6.

4.2.5.3. ms-TPE Spektrum der Masse 78

In Abb. 4.29. links ist das ms-TPE Spektrum (schwarz) der Masse 78 gezeigt. Es wurde im Abstand von 10 meV ein Messpunkt aufgenommen, wobei 120 Sekunden über jeden Punkt gemittelt wurde. Das Spektrum wurde aufgrund der Ionisierungsenergie, der FC Simulation, der Schwingungsstruktur und des Vergleichs mit konventionellen^[174] und zero kinetic energy PES^[175] dem Benzol zugeordnet.

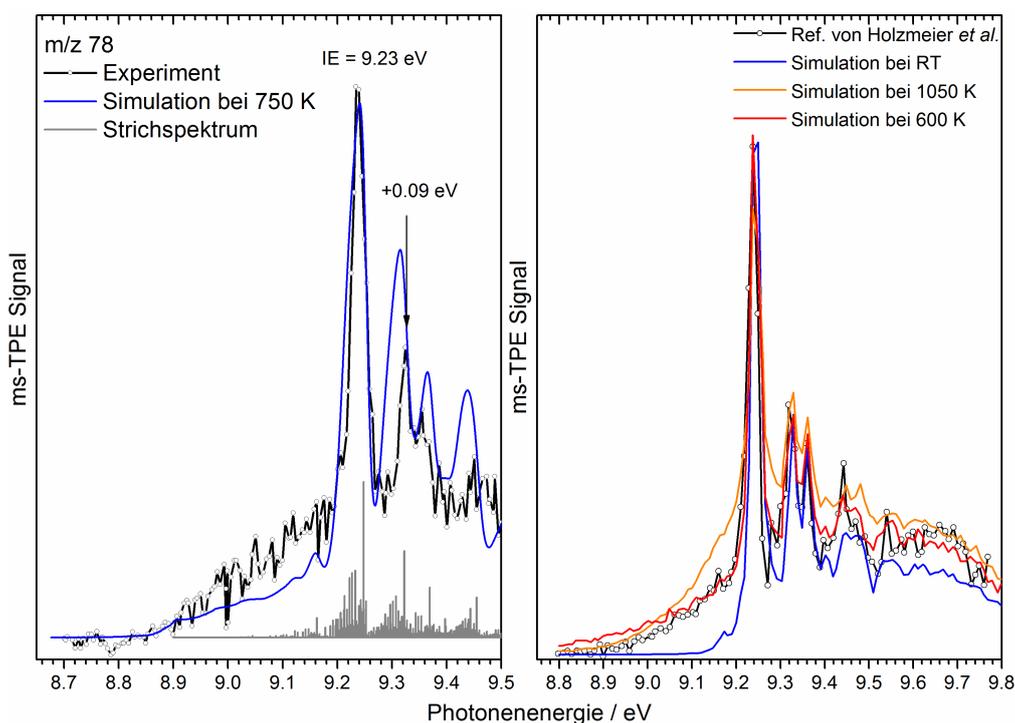


Abbildung 4.29.: Anhand der Franck-Condon Simulation (blau) konnte das linke ms-TPE Spektrum (schwarz) von $m/z = 78$ eindeutig dem Benzol **XVI** zugeordnet werden. Rechts ist ein Vergleichsspektrum gezeigt, das ebenfalls in unserem Arbeitskreis aufgenommen wurde.^[97] Zusätzlich wurden Simulationen bei verschiedenen Reaktortemperaturen durchgeführt.

Das signifikanteste Signal ist bei 9.23 eV zu beobachten. Es entspricht der Ionisierungsenergie von Benzol, was mit den eigenen Rechnungen und der Literatur übereinstimmt. Die Signale unterhalb der Ionisierungsenergie stammen ebenfalls von Benzol. Hierbei handelt es sich um Vibrationen und Rotationen, die durch eine ineffektive Kühlung des kontinuierlich erzeugten Molekularstrahls im Experiment zustande kommen. Vergleicht man dazu ein ms-TPE Spektrum von Benzol, das ebenfalls in unserem Arbeitskreis bei einer Reaktortemperatur von 750 K aufgenommen wurde,^[97] gelangt man auch im niederenergetischen Bereich zu einem ähnlichen Spektrum. Zusätzlich wurden in Abb. 4.28. rechts Simulationen bei verschiedenen Reaktortemperaturen durchgeführt. Das vorliegende Spektrum stammt im aufgenommenen Bereich somit ausschließlich von Benzol. Die Bildung anderer C₆H₆ Isomere, wie beispielsweise Fulven mit einer IE von 8.36 eV,^[129] die außerhalb des gemessenen Energiebereichs liegen, können jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden.^[176]

4.2.5.4. ms-TPE Spektrum der Masse 152

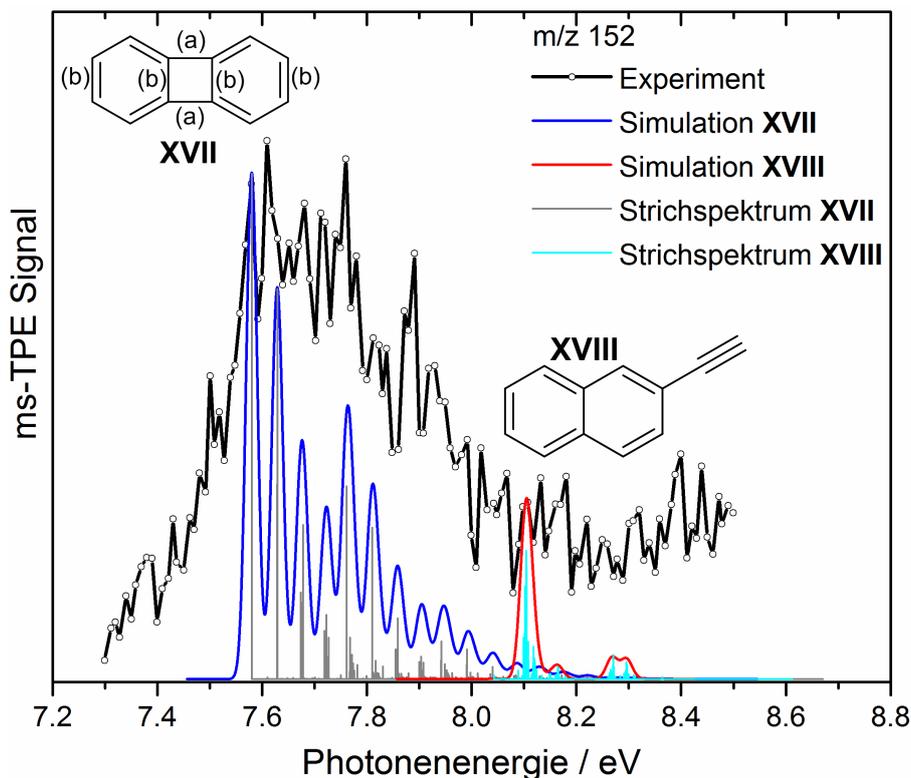


Abbildung 4.30.: Das ms-TPE Spektrum (schwarz) von $m/z = 152$ stimmt sehr gut mit der Simulation von Biphenylen **XVII** (blau) überein. Zusätzlich können im Experiment die Signale bei höherer Photonenergie dem 2-Ethynyl naphthalin **XVIII** (cyan) zugeordnet werden.

Eines der interessantesten Reaktionsprodukte ist die Masse 152. Das zugehörige ms-TPES ist in Abb. 4.30. dargestellt. Es zeigt alle 10 meV einen Messpunkt, über den 120 Sekunden gemittelt wurde. In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten wurde als Träger dieser Masse das *ortho*-Benz-in Dimer Biphenylen **XVII** vorgeschlagen.^[148]

Hierfür spricht zum einen die Ionisierungsenergie bei 7.58 eV, die sich mit dem berechneten eigenen sowie dem Literaturwert bei 7.57 eV bzw. bei 7.61 eV sehr gut deckt.^[160] Zum anderen stimmt die Franck-Condon Simulation von **XVII** im Bereich von 7.50 bis 8.00 eV gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Die ausgeprägte Schwingungsprogression resultiert dabei aus der Geometrieänderung im Vierring während der Ionisation.^[177] Die Bindungen, die die Sechsringe verbrücken (a), werden dabei um 0.04 Å verkürzt und die Bindungen innerhalb der Benzolringe (b) werden um 0.03 Å größer (siehe Abb. 4.30., Molekülstruktur von Biphenylen **XVII**). Die restlichen Bindungen ändern sich nur leicht.

Über 8.00 eV spiegelt sich die Simulation von Biphenylen (blau) jedoch nicht im Experiment wieder. Während die Simulation auf null abfällt, steigt das Signal im Experiment erneut an. Grund für diesen Anstieg im ms-TPES ist ein zweites Isomer, das über das IR/UV Spektrum eindeutig dem 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** zugeordnet werden konnte. Die Simulation von **XVIII** ist in Abb. 4.30. in Rot dargestellt und setzt bei der Ionisierungsenergie von 8.11 eV ein. Eine plausible Erklärung für die Entstehung von 2-Ethinylnaphthalin verläuft über den HACA-Mechanismus, bei dem das aus Naphthalin gebildete Naphthyl-Radikal mit Ethin reagiert.

4.2.5.5. Übersicht über die mit IR/UV-Ionen-Dip-Spektroskopie identifizierten Verbindungen

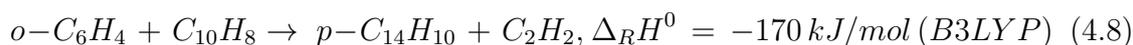
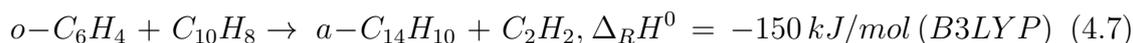
Weil einige Peaks höherer Massen bei 10.5 eV und angeschalteter Pyrolyse nur sehr niedrige Intensitäten im Massenspektrum (siehe Abb. 4.18.) zeigten und diese somit nicht über ms-TPE Spektroskopie bestimmten Molekülen zugeordnet werden konnten, wurden zusätzlich IR/UV-Ionen-Dip Experimente am freien Elektronenlaser in den Niederlanden durchgeführt. Dabei wurde mit einer Wellenlänge von 265 nm ionisiert. Details zum experimentellen Aufbau finden sich in der Dissertation von Florian Hirsch. In diesem Abschnitt soll nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten identifizierten Produkte gegeben werden.

Das erste polyzyklische Molekül, Naphthalin (C₁₀H₈), mit der Masse 128 wurde an Hand seiner intensiven Bande bei 871 cm⁻¹ im IR/UV Spektrum charakterisiert. Es wird analog zu der von Comandini *et al.* vorgeschlagenen Gleichung 4.5 (siehe Abschnitt 4.2.5.1.) aus Benzol und *ortho*-Benz-in **XIV** im Pyrolysereaktor gebildet.^[170] Beide Edukte wurden eindeutig über ms-TPE Spektren nachgewiesen. Neben Naph-

thalin entsteht Ethin. Auch dieses wurde über ms-TPE Spektroskopie identifiziert. Die Masse 152 ist ein hervorragendes Beispiel, bei dem ein Reaktionsprodukt sowohl mit Photoelektronen- als auch mit IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Denn das 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** wurde nicht nur über das zuvor beschriebene ms-TPE Spektrum, sondern auch über IR/UV-Ionen-Dip Spektren der Masse 152 zugeordnet. Charakteristisch für die Zuordnung im IR/UV Spektrum war eine Bande bei 1211 cm^{-1} , die auf die Oberton- und Kombinationsbanden der $\text{C}\equiv\text{C-H}$ Biegeschwingung zurückzuführen und typisch für aromatische Verbindungen mit einer Ethinylseitenkette ist. 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** wird dabei nach dem HACA-Mechanismus aus Ethin und dem Naphthyl-Radikal gebildet, welches bei hohen Temperaturen aus dem Naphthalin entsteht. Im Gegensatz zu **XVIII** wurde Biphenylen auf diese Weise nicht detektiert.

Ein weiteres Reaktionsprodukt tritt bei $m/z = 166$ auf. Es wurde dem Fluoren zugeordnet. Entscheidend war hier die IR-Bande im Bereich von 730 cm^{-1} , die auch im berechneten Spektrum zu beobachten war.

Die Masse 178 wurde zwei Isomeren zugeordnet. Zum einen sprechen die Bande bei 796 cm^{-1} und 723 cm^{-1} sowie das Intensitätsverhältnis beider Banden zueinander für die Bildung von Anthracen, zum anderen ist die Bande bei 864 cm^{-1} zusammen mit der Bande bei 796 cm^{-1} kennzeichnend für Phenanthren. Während Phenanthren nur in Spuren bzw. als Nebenprodukt identifiziert wurde, tritt Anthracen als Hauptprodukt auf. Für beide PAHs berechneten Comandini *et al.* die folgenden, exothermen Reaktionspfade:^[170]



Aus *ortho*-Benz-in und Naphthalin wird Phenanthren bzw. Anthracen sowie Ethin gebildet. Während Phenanthren mit einer berechneten Barriere von $+53\text{ kJ/mol}$ thermodynamisch das stabilere Produkt ist,^[170] ist die Bildung von Anthracen mit einer Barriere von $+38\text{ kJ/mol}$ kinetisch begünstigt.^[170]

Eine weiteres Molekül, das Triphenylen, wurde der Masse 228 zugeordnet. Es besitzt aufgrund seiner D_{3h} Symmetrie nur eine geringe Anzahl an Symmetrie erlaubten Banden, die ein charakteristisches IR-Spektrum zeigen. Auch die Bildung aus drei *ortho*-Benz-in **XIV** Einheiten erscheint logisch und konnte bereits sowohl in der flüssigen Phase bei *ortho*-Benz-in **XIV** Intermediaten^[143] als auch bei der Selbstreaktion von Phenyl-Radikalen nach dem PAC-Mechanismus beobachtet werden.^[178]

Die Masse 168 entsteht durch die Reaktion von **XIV** mit Spuren von Wasser und wurde über das IR-Spektrum dem Dibenzofuran zugewiesen. Alternativ wäre die Bil-

dung aus einem C_6H_5-CO Intermediat denkbar, das beim sequenziellen CO-Verlust des Vorläufers Benzocyclobutendion **6** in der Pyrolyse beobachtet wurde.

Alle mittels UV/IR- und ms-TPE-Spektroskopie detektierten und charakterisierten Moleküle sind zusammen mit einem möglichen Reaktionspfad, der im nächsten Abschnitt erläutert wird, als Übersicht in Abb. 4.31 gezeigt.

4.2.6. Reaktionspfade und -produkte bei der Selbstreaktion von *ortho*-Benz-in

Ausgehend vom resonanzstabilisierten aber trotzdem reaktiven *ortho*-Benz-in Biradikal **XIV** kommt es in einer reaktiven Umgebung zum einen zu bimolekularen Reaktionen und zur Akkumulation größerer Moleküle, zum anderen tendiert **XIV** aber auch dazu, unimolekular zu fragmentieren. Die beiden kompetitiven Reaktionspfade sind sehr hilfreich, um die Entstehung der identifizierten Produkte und darauf aufbauenden die effektive PAH-Bildung zu verstehen.

Dimerisierung und Trimerisierung von **XIV** führen zu Biphenylen (TPES) und Triphenylen (IR). Letzteres wird durch die Ringöffnung des Biphenylens zum Biphenyl-Biradikal und Addition mit **XIV** generiert. Beide Moleküle konnten zwar bereits sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase nachgewiesen werden,^[143,179,180] wurden hier aber erstmals in einem Pyrolysemikroreaktor bei sehr hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten im Reaktor detektiert.

Weiterhin kann mit Hilfe von Gl. 4.6 die Dissoziation zu Buta-1,3-dien und Ethin, die ebenfalls bei unserem Experiment auftritt, erklärt werden. Während letzteres in der Literatur das bevorzugte bzw. wichtigere Reaktionsprodukt ist,^[148,168,171,181] entsteht, wenn man sich die ms-TPE Spektren ansieht, in den Synchrotronexperimenten unter kontinuierlichen Bedingungen primär Diacetylen, eine synonyme Bezeichnung für Buta-1,3-dien. Ursächlich hierfür ist der geringere Hintergrunddruck und die resultierende längere Verweildauer im Reaktor.

Neben einem sequenziellen Wasserstoffverlust von *o*- C_6H_4 , der die Masse 74 (C_6H_2) erklären könnte, ist auch eine schrittweise H-Addition an **XIV** möglich, was die Benzol-Bildung (TPES) ermöglicht. Während *ortho*-Benz-in oberhalb von 1500 K H-Atome verliert, liegt das Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt auf der Seite der Benzol-Bildung.^[149]

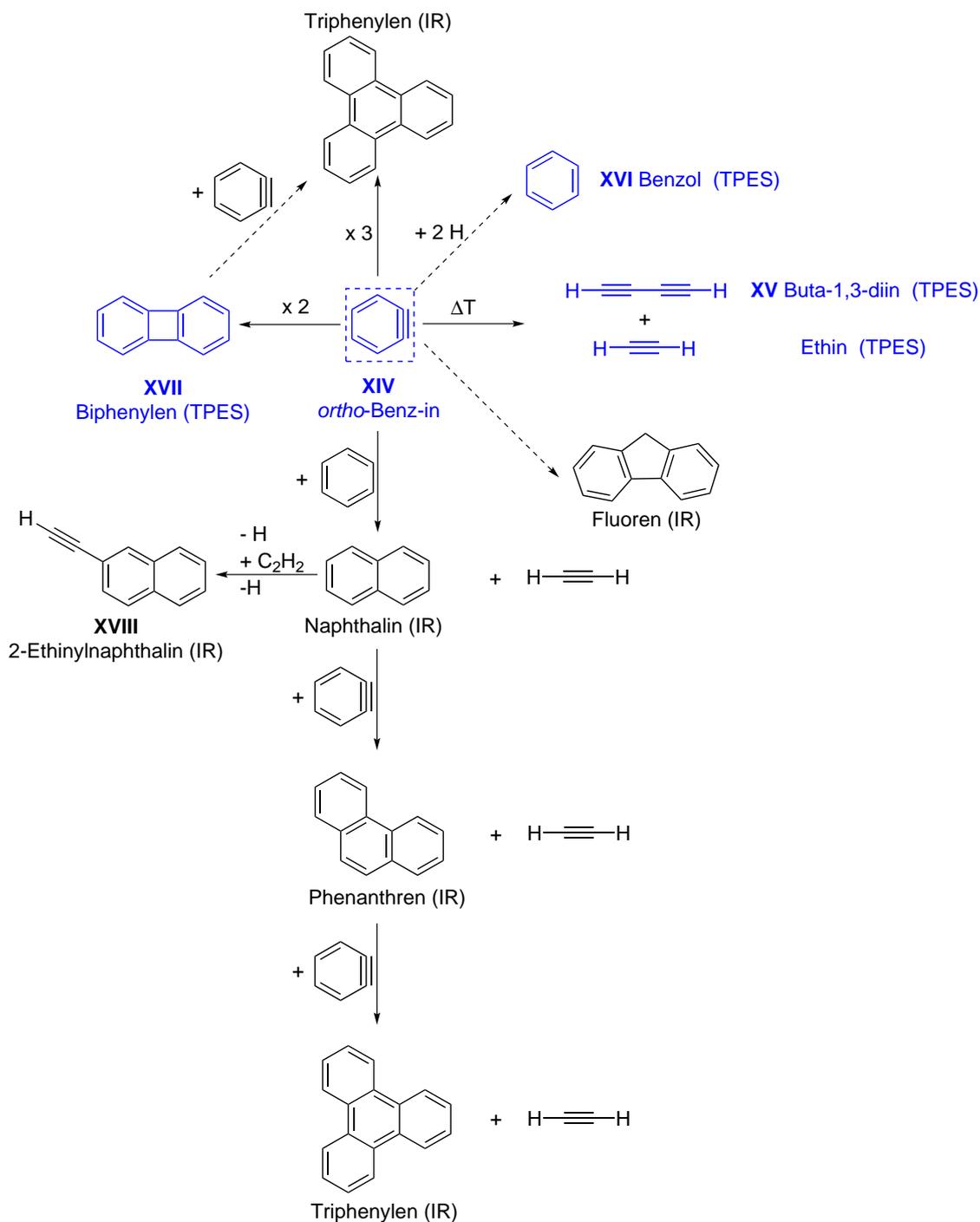


Abbildung 4.31.: Übersicht über die identifizierten Produkte und Bildungsmöglichkeiten bei der Selbstreaktion von *ortho*-Benz-in **XIV**. Die Identifikationsmethode ist in Klammern angegeben. Die gestrichelten Pfeile zeigen Reaktionsmechanismen, die nicht komplett mit Rechnungen belegt wurden. In Blau sind die in dieser Arbeit charakterisierten Moleküle, in Schwarz die von *Florian Hirsch* untersuchten Moleküle dargestellt.

Reagiert Benzol mit **XIV**, wird Naphthalin (IR) und Ethin in einer exothermen Reaktion mit einer berechneten Barriere von lediglich +28 kJ / mol gebildet.^[182] In einer Reaktionskaskade mit weiteren *ortho*-Benz-in Molekülen ergibt sich daraus Phenanthren (IR) oder Anthracen (IR) sowie Ethin und im weiteren Verlauf Triphenylen sowie Ethin. Dieser Reaktionspfad zu Triphenylen ist gegenüber dem eingangs erwähnten leichter zugänglich.^[170]

Weiterhin ergibt sich aus der Reaktion von Ethin mit Naphthalin das 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** (IR/ TPES) mit $m/z = 152$. Dies deckt sich mit Experimenten an brennenden Benzol Droplets, bei denen ebenfalls das 2-Ethinylnaphthalin gegenüber dem 1-Ethinylnaphthalin begünstigt ist.^[183]

Die Bildung von Fluoren (IR) $C_{13}H_{10}$ lässt sich im Gegensatz zu den vorangegangenen Reaktionsprodukten allerdings nicht intuitiv begründen. Formal entsteht es durch die Reaktion zweier *o*-Benz-in Moleküle mit einem Kohlenstoffatom bzw. mit einem CH oder CH_2 Molekül. Literaturbekannt ist dagegen die stark exotherme und barrierefreie Reaktion von **XIV** mit dem Benzyl-Radikal nach Gl. 4.9.^[184]



In unserer Studie könnte folglich das bei hohen Pyrolysetemperaturen gebildete Methyl-Radikal als CH_x Lieferant dienen, mit *ortho*-Benz-in zum Benzyl und mit einem weiterem Molekül **XIV** nach Gl. 4.9 reagieren. Ein weiterer Reaktionspfad zu Fluoren wäre die Rekombination von CH_x Fragmenten mit Biphenyl-Radikalen, die in einem ersten Schritt durch H-Abstraktion von Biphenylen generiert werden, oder eine unvollständige Pyrolyse zum C_7 -Intermediat, C_6H_4-CO , das wiederum mit **XIV** zu Fluoren weiterreagiert.

4.2.7. Zusammenfassung: Benzocyclobutendion, *ortho*-Benz-in C_6H_4 und seine Pyrolyseprodukte

Zunächst wurde sowohl die DPI als auch die Photoionisation des Vorläufers Benzocyclobutendion **6** untersucht. Für den Vorläufer wurde eine IE_{ad} von 8.96 ± 0.10 eV ermittelt. Aus der DPI geht ein zweifacher, sequenzieller CO-Verlust mit Aufttrittsenergien bei 0 K von 9.62 ± 0.05 eV für den ersten CO-Verlust und 12.14 ± 0.10 eV für den zweiten CO-Verlust hervor, woraus eine BDE für das Benzoylkation von 2.52 eV bestimmt wurde.

Im nächsten Schritt wurde Benzocyclobutendion **6** pyrolytisch zu *ortho*-Benz-in **XIV** zerlegt. **XIV** wurde im Anschluss mit massenselektiver Schwellenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert und von Dustin Kaiser aus der theoretischen Chemie unter anderem mit CASPT2(11,14)-Rechnungen untersucht. Zudem wurden die angeregten Zustände im Kation analysiert.

Die CASPT2- waren dabei, neben den SCS-CC2-, und im Gegensatz zu den DFT-Methoden als einzige in der Lage, den Grundzustand im *ortho*-Benz-in Kation unabhängig von der Startgeometrie richtig vorherzusagen. Es handelt sich im ionischen Grundzustand um eine verdrillte Geometrie, die nur richtig erfasst wird, wenn sowohl dynamische als auch statische, elektronische Korrelationseffekte in die Rechnungen mit einfließen. Während im verdrillten Grundzustand $X^{+2}A$ und im ersten angeregten Zustand $1\ ^2B$, die beide nahezu entartet sind, aus einem π -artigen Orbital ionisiert wird, wird beim planaren zweiten angeregten Zustand $2\ ^2A$ aus einem σ -artigen Orbital ionisiert.

Das gezeigte ms-TPE Spektrum wurde ohne Beiträge vom Vorläufer oder von pyrolytischen Nebenprodukten anderer Massen aufgenommen. Aus dem BD des Vorläufers geht zudem hervor, dass $C_6H_4^+$ Fragmente aus der DPI erst über 12.50 eV auftreten und somit nicht mit der Ionisationsschwelle von *ortho*-Benz-in interferieren. Auf Basis der CASPT2-Rechnungen wurde erstmals eine Franck-Condon Simulation durchgeführt, die die Übergänge in die drei ionischen Zustände beinhaltet. Sie stimmt trotz der Abweichung an den Rändern gut mit dem Spektrum überein. Auch die berechnete IE bei 9.56 eV entspricht der aus dem experimentellen Spektrum abgeleiteten adiabatischen Ionisierungsenergie bei 9.51 eV. Ein Vergleich mit vorangegangenen Studien ist in Tab. 4.7. zu finden. Der intensivste Peak bei 9.64 eV, der zuvor fälschlicherweise der Ionisierungsenergie zugewiesen wurde, wurde mit dem Übergang in den $1\ ^2B$ Zustand gleichgesetzt. Folglich muss die Ionisierungsenergie revidiert werden. Der Peak bei 9.89 eV wurden dagegen dem Übergang in den planaren $2\ ^2A$ Zustand zugeordnet.

In Übereinstimmung mit dem konventionell aufgenommen PES von Zhang und Chen, das eine Bande bei 9.03 eV aufweist,^[161] tritt im vorliegenden Spektrum eine Bande bei 9.06 eV auf. Während diese Bande zuvor dem *ortho*-Benz-in zugeschrieben wurde, konnten wir sie mit Hilfe von Rechnungen den offenkettigen Isomeren *cis*- und *trans*-Hexa-1,5-diin-3-en zuordnen. Sie tragen zum ms-TPE Spektrum im niederenergetischen Bereich bei und entstehen durch Umlagerung in der Pyrolyse.

Tabelle 4.7.: Vergleich der literaturbekannten und experimentell ermittelten Ionisierungsenergien (IE's) für *ortho*-Benz-in. Mit Ausnahme dieser Arbeit handelt es sich bei allen Werten um vertikale IE's.

Literaturquelle	Methode	IE [eV]
Fischer und Lossing, 1963 ^[185]	MS	9.5
Grützmaker <i>et al.</i> , 1967 ^[186]	MS	9.5
Genzel und Osberghaus, 1967 ^[187]	MS	9.5
Dewar und Tien, 1985 ^[160]	PES	9.24
		9.75
		9.87
Schulz und Schweig, 1988 ^[188]	PES	9.23
		9.41
		9.70
Guo und Grabowski, 1991 ^[189]	IMR/ TCC	9.03
Zhang und Chen, 1992 ^[161]	PES	9.03
		9.77
Werstiuk <i>et al.</i> , 2011 ^[190]	PES	9.7
Chrostowska <i>et al.</i> , 2010 ^[162]	PES	9.65
Diese Arbeit	ms-TPES	9.51 (X ² A)
		9.64 (1 ² B)
		9.89 (2 ² A)

MS = Massenspektrometrie, PES = Photoelektronenspektroskopie
 IMR/ TCC = Ionen-Molekül Reaktion / Thermochemischer Zyklus
 ms-TPES = massenselektive Schwellenphotoelektronenspektroskopie

Neben der Photoionisation des Vorläufers **6** und des *ortho*-Benz-ins **XIV** war es möglich, die in Tab. 4.8. zusammengefassten Pyrolyseprodukte des *ortho*-Benz-ins isomerenselektiv mit Hilfe von UV/IR- und ms-TPE-Spektroskopie zu charakterisieren. Zusätzlich wurde für diese Verbindungen ein möglicher Reaktionspfad aufgezeigt.

Mittels ms-TPE-Spektroskopie wurden das Buta-1,3-diin (Diacetylen) **XV**, das Ethin, das Benzol **XVI**, das Biphenylen **XVII** sowie das 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** eindeutig identifiziert. Die zugehörigen Ionisierungsenergien wurden mit 10.18 eV (**XV**), 11.38 eV (Ethin), 9.23 eV (**XVI**), 7.58 eV (**XVII**) sowie 8.11 eV (**XVIII**) bestimmt. Das 2-Ethinylnaphthalin **XVIII** wurde zusätzlich über UV/IR-Spektroskopie nachgewiesen. Daneben wurden Naphthalin, Phenanthren, Triphenylen und Fluoren mit dieser Methode detektiert. Details zum experimentellen Vorgehen sowie zu den Ergebnissen sind in der Dissertation von Florian Hirsch zu finden.

Tabelle 4.8.: Übersicht über die verschiedenen Pyrolyseprodukte von *ortho*-Benz-in **XIV**. Für die mit ms-TPE-Spektroskopie untersuchten Moleküle wurden zusätzlich die eigenen Ionisierungsenergien (IE's) und die literaturbekannten Werte als Vergleich angegeben. Literaturwerte für die mit UV/IR-Spektroskopie detektierten Verbindungen sind in der Dissertation von Florian Hirsch angegeben.

Pyrolyseprodukte von XIV	Methode	IE _{exp.} [eV]	IE _{Lit.} [eV]
Buta-1,3-diin (Diacetylen) XV	ms-TPES	10.18 eV	10.17 eV ^[129]
Ethin	ms-TPES	11.38 eV	11.40 eV ^[129]
Benzol XVI	ms-TPES	9.23 eV	9.23 eV ^[175]
Biphenylen XVII	ms-TPES	7.58 eV	7.61 eV ^[160]
2-Ethinylnaphthalin XVIII	ms-TPES	8.11 eV	8.11 eV
	UV/IR-Spektr.	-	-
Naphthalin	UV/IR-Spektr.	-	-
Phenanthren	UV/IR-Spektr.	-	-
Triphenylen	UV/IR-Spektr.	-	-
Fluoren	UV/IR-Spektr.	-	-

4.3. Photoionisation von Pentadiinyliden und seiner Derivate

Ein weiteres Themengebiet des vierten Kapitels ist die schwellenphotoelektronenspektroskopische Untersuchung von Triplett Carbenen. Zu diesen zählen das Pentadiinyliden $H-C_5-H$ **XIX**, das Methylpentadiinyliden $Me-C_5-H$ **XX** sowie das Dimethylpentadiinyliden $Me-C_5-Me$ **XXI**. Die zugehörigen Diazo-Vorläufer sowie deren dissoziative Photoionisation wurden, wenn möglich, ebenfalls spektroskopisch untersucht.

4.3.1. Stand der Forschung und Motivation

Pentadiinyliden $H-C_5-H$ **XIX**, Methylpentadiinyliden $Me-C_5-H$ **XX** sowie das Dimethylpentadiinyliden $Me-C_5-Me$ **XXI** gehören zur Gruppe der Dialkynyl-Carbene und haben mit fünf C-Atomen eine ungeradzahlige Kohlenstoffkette. Im Gegensatz zu den stabilen und geschlossenschaligen Molekülketten mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, wie Acetylen, Diacetylen und Triacetylen, die ebenfalls eine oder mehrere Dreifachbindungen besitzen, sind die Kohlenstoffketten mit ungeradzahligen Kohlenstoffatomen im elektronischen Grundzustand hoch reaktive Biradikale oder Triplett Carbene. Nichtsdestotrotz können solch hochreaktive Moleküle unter Extrembedingungen, wie unter sehr niedrigen Temperaturen im Vakuum, als instabile Intermediate auftreten. In Verbrennungsprozessen, im Weltall und in der Atmosphäre von Planeten sind derartige Voraussetzungen anzutreffen. So ist **XIX** beispielsweise an der Atmosphärenchemie des Saturnmondes Titan beteiligt.^[191] Im interstellaren Raum dagegen ist die Existenz von **XIX**, **XX** und **XXI** zwar wahrscheinlich, ein eindeutiger Beweis mittels radioastronomischer Studien konnte jedoch durch das schwache ($H-C_3-H$) bzw. fehlende permanente Dipolmoment ($H-C_5-H$) noch nicht erbracht werden.^[192-195] Bei der Verbrennung von ethinhaltigen Treibstoffen können solche ungeradzahligen Ketten aus Propargylen und Pentadiinyliden gebildet werden.^[196,197] Dort dimerisieren sie häufig und die Dimere stellen mögliche Zwischenstufen bei der PAH-, Ruß- und Fulleren-Bildung dar.^[198]

Während das Propargylen $H-C_3-H$ erst kürzlich anhand eines Photoelektronenspektrums in der Gasphase charakterisiert und seine Photodissoziationsdynamik durch velocity map imaging und surface hopping analysiert wurde, sind Kohlenstoffketten mit fünf C-Atomen bisher nur in Matrixisoliationsstudien bei tiefen Temperaturen zugänglich.^[199,200] **XIX**, **XX** und **XXI** wurden dazu in einer Argon- oder Stickstoffmatrix eingefroren und IR-, UV/VIS und EPR-Spektren von diesen aufgenommen.^[201-203] Dabei zeigte sich, dass $H-C_5-H$, $Me-C_5-H$ und $Me-C_5-Me$, im Gegen-

satz zum leicht gewinkelten $H-C_3-H$ mit C_2 -Symmetrie,^[204] lineare Geometrien mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie bevorzugen.^[205,206] Diese Beobachtung konnte zumindest für **XIX** durch Rechnungen auf coupled cluster Niveau bestätigt werden.^[207]

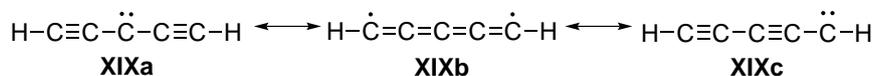


Abbildung 4.32.: Die drei Resonanzstrukturen von Pentadiinyliden **XIX** im Valence-Bond Bild: Es muss zwischen dem Diethinylcarben mit dem Carbenzentrum am mittleren Kohlenstoffatom **XIXa**, einer 1,5-biradikalischen Struktur **XIXb** und einer Carbenstruktur mit dem Carbenzentrum an einem terminalen C-Atom **XIXc** unterschieden werden.

Weiterhin schlagen diese Rechnungen für **XIX**, **XX** und **XXI** eine carbenartige gegenüber einer echten biradikalischen Struktur vor, wobei der Triplett-energetisch günstiger bzw. stabiler ist als der Singulett-Zustand und folglich ersterer den Grundzustand im neutralen Molekül bevölkert. In einem Valence-Bond Bild ausgedrückt, gibt es also drei Resonanzstrukturen für das Pentadiinyliden, das 1,5-Biradikal **XIXb**, eine Carbenstruktur mit dem Carbenzentrum an einem terminalen C-Atom **XIXc** und das Diethinylcarben mit dem Carbenzentrum am mittleren Kohlenstoffatom **XIXa**. **XIXa** dominiert also gegenüber den beiden anderen Strukturen (siehe Abb. 4.32.).^[204,207]

Neben **XIX** wurden noch vier weitere Isomere der Summenformel C_5H_2 nachgewiesen (siehe Abb. 4.42.), möglicherweise existieren noch mehr. So wird in der Literatur beispielsweise ein bipyramidales C_5H_2 -Isomer, das Pentacyclo[2.1.0.0.^{1,3}0.^{2,4}0.^{2,5}]-pentan diskutiert.^[207] Die vier nachgewiesenen Isomere wurden alle mittels FT-Mikrowellenspektroskopie untersucht.^[208–210] Alle vier weisen einen Singulett-Grundzustand auf. Rechnungen für das Pentadiinyliden mit Triplett-GZ sagen dennoch eine höhere Stabilität voraus.^[207,211–213] Analoges gilt für **XX** und **XXI**, bei denen die Methylgruppen den GZ noch weiter stabilisieren und es durch die Methylgruppen eine noch größere Vielzahl an Isomeren gibt.^[202,203]

Für das neutrale Pentadiinyliden **XIX** wurde ein schwacher elektronischer Übergang $A^3\Sigma_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ resultierend in einer Bande bei 400-500 nm berechnet^[214,215] und für das Kation **XIX**⁺ sowie das kationische Isomer Pentatetraenyliden ein elektronisches Absorptionsspektrum aufgenommen.^[216] Allerdings gab es bisher keine Daten zur Ionisierungsenergie von **XIX**, **XX** und **XXI**. Dies konnte durch die vorliegende Arbeit mit Hilfe von massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren geändert werden.^[217]

4.3.2. Pyrolytische Erzeugung des Pentadiinylidens, Methyl- und Dimethylpentadiinylidens

Pentadiinyliden **XIX**, Methyl- **XX** und Dimethylpentadiinyliden **XXI** wurden nach Abb. 4.33. über eine Umlagerung als Zwischenschritt aus ihren zugehörigen Diazo-Vorläufern 1-Diazopenta-2,4-diin **11**, 2-Diazohepta-3,5-diin **15** und 2-Diazohepta-3,5-diin **21** gebildet.

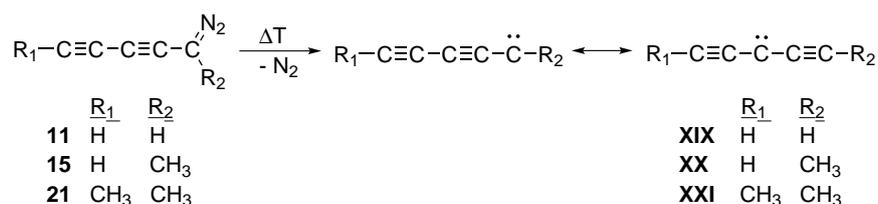


Abbildung 4.33.: Pyrolyse der Diazo-Vorläufer **11**, **15** und **21** zum entsprechenden Pentadiinyliden **XIX** und seinen Derivaten Methyl- **XX** und Dimethylpentadiinyliden **XXI**.

Die Diazo-Verbindungen wurden, wie im Kapitel 5 "Synthese" beschrieben, hergestellt. Da **11**, **15** und **21** unter Normalbedingungen genauso instabil wie ihre Carbene sind, mussten sie *in situ* synthetisiert werden. Die zugehörigen stabilen Tosylhydrazone wurden an die SLS gebracht und dort zu den entsprechenden Lithium- oder Natriumsalzen weiter umgesetzt. Diese wurden in die Apparatur eingebaut, auf 60 - 70 °C erhitzt, wodurch die Diazo-Verbindungen freigesetzt wurden, und mit dem Trägergas in die Pyrolysequelle expandiert. Auf Grund dieser Vorgehensweise kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass neben den gewünschten Diazo-Verbindungen auch andere Isomere bzw. Verbindungen gleicher Masse entstehen, da in der Apparatur zunächst nur eine massenspektrometrische Reaktionskontrolle erfolgt. Erst durch die anschließende Auswertung der massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren lassen sich die einzelnen Isomere unterscheiden.

Die Massenspektren sind in Abb. 4.34. zu sehen. Die linke Seite der Massenspektren ist dabei ohne Pyrolyse, die rechte mit Pyrolyse gezeigt. Von oben nach unten sind die Massenspektren von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** (oben), 2-Diazohepta-3,5-diin **15** (mittig) und 2-Diazohepta-3,5-diin **21** (unten) angeordnet. Bei inaktiver Pyrolyse (linke Seite) dominieren die Massensignale der Vorläufer **11**, **15** und **21**. Zusätzlich deuten schmale Peaks in allen drei Spektren, die jeweils um 28 Masseneinheiten kleiner als die Vorläufermassen sind, auf einen N₂-Verlust und somit auf einsetzende dissoziative Photoionisation hin.

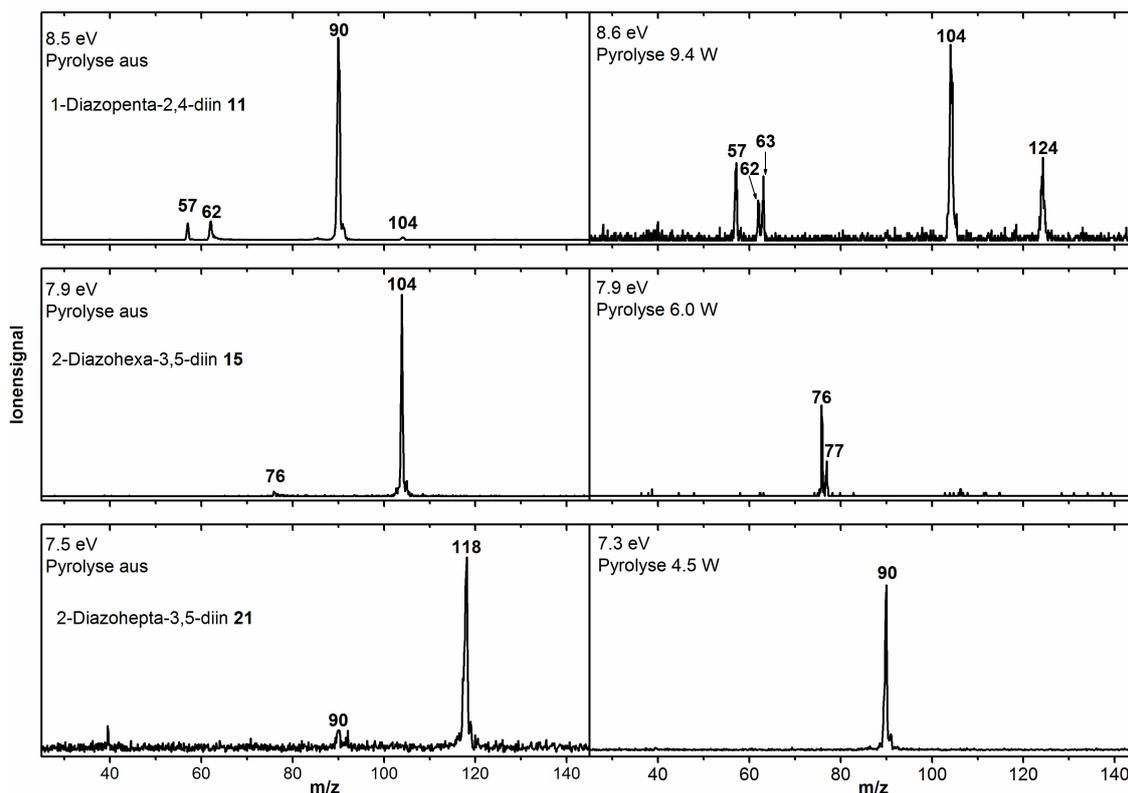


Abbildung 4.34.: Von oben nach unten sind die Massenspektren von 1-Diazopenta-2,4-diin **11**, 2-Diazohexa-3,5-diin **15** und 2-Diazohepta-3,5-diin **21** jeweils für eine Photonenenergie leicht über der Ionisierungsenergie des Vorläufers zu sehen. Von links nach rechts wurde die Pyrolysequelle aktiviert. Dabei ist eine effiziente Umsetzung des Vorläufers zum Carben zu beobachten.

Schaltet man dagegen die Pyrolyse an (rechte Seite), ist bereits bei geringer Pyrolyseleistung eine vollständige Konversion des Vorläufers und die Bildung der Carbene **XIX** bei $m/z = 62$ (oben rechts), **XX** bei $m/z = 76$ (mitte rechts) und **XXI** bei $m/z = 90$ (unten rechts) zu erkennen. Für die Massenspektren von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** in der oberen Zeile treten neben den beschriebenen Peaks noch weitere bei $m/z = 57$ und 104 sowie bei $m/z = 63$ und 124 auf. Bei den ersten beiden handelt es sich um Verunreinigungen, die aus vorherigen Experimenten stammen und als Styrol bzw. ein Abbauprodukt von Styrol identifiziert wurden. Sie sind unabhängig von der Pyrolysetemperatur bzw. vom Experiment und sollen nicht weiter diskutiert werden. Die beiden letzteren Massen stammen von einer H-Addition an C_5H_2 , resultierend in C_5H_3 ($m/z = 63$), bzw. von der Dimerisierung von C_5H_2 , resultierend in $C_{10}H_4$ ($m/z = 124$). Während *H-C₅-H* eine hohe Affinität zur Dimerisierung aufweist, die bereits publiziert wurde,^[201,218] nimmt diese Tendenz für *Me-C₅-H* sowie *Me-C₅-Me* stark ab. Zum einen scheinen die Methyl-Einheiten stabilisierenden Einfluss, zum

anderen einen sterischen Effekt zu haben.

Nicht nur das Massenspektrum von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** zeigt bei angeschalteter Pyrolyse eine H-Addition, sondern auch das von 2-Diazohexa-3,5-diin **15** bei $m/z = 77$ (Mitte rechts). Beim 2-Diazohepta-3,5-diin **21** (unten rechts) ist im Gegensatz dazu keine Wasserstoffaddition zu beobachten. Der schmale Peak bei $m/z = 91$ rührt vom ^{13}C -Isotop der Masse 90 her, was gut anhand des relativen Peakverhältnisses beider Massenpeaks (ca. 100: 7) zueinander festgestellt werden kann.

4.3.3. Photoionisation und DPI der Diazovorläufer 1-Diazopenta-2,4-diin, 2-Diazohexa-3,5-diin und 2-Diazohepta-3,5-diin

Bevor die Carbene **XIX**, **XX** und **XXI** charakterisiert wurden, wurde die Photoionisation von 1-Diazopenta-2,4-diin **11**, 2-Diazohexa-3,5-diin **15** und 2-Diazohepta-3,5-diin **21** sowie die dissoziative Photoionisation (DPI) der Vorläufer **11** und **15** bei inaktiver Pyrolyse untersucht. Wie bereits bei den entsprechenden Massenspektren zu sehen, geht die DPI mit einem N_2 -Verlust im Kation einher. Da für diesen aber eine Rückbarriere von 39.4 kJ/ mol (siehe 4.3.3.1.) bzw. von 65.6 kJ/ mol (siehe 4.3.3.2.) bestimmt wurde, kann keine Bindungsenergie ermittelt werden.

4.3.3.1. 1-Diazopenta-2,4-diin

In Abb. 4.35. ist das Schwellenphotoelektronenspektrum von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** wiedergegeben. Es wurde bei einer Schrittweite von 5 meV alle 120 Sekunden ein Messwert aufgenommen. Basierend auf der Franck-Condon Simulation, die durch Rechnungen auf CBS-QB3-Niveau für das neutrale Molekül **11** und das Kation **11**⁺ erhalten wurde, wurde das Spektrum eindeutig zugeordnet. Obwohl weder Sequenz- noch heiße Banden mit in die Simulation eingingen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Während die Peakpositionen zwischen Simulation und Experiment so gut wie gar nicht abweichen, variieren die Intensitäten der Peaks, was besonders am zweiten Peak ersichtlich wird. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre der Beitrag eines zweiten Isomers der Masse 90 mit der Diazogruppe am mittleren Kohlenstoffatom. Die für dieses Isomer berechnete Ionisierungsenergie liegt bei 8.20 eV, also unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz, im Bereich der zweiten Bande.

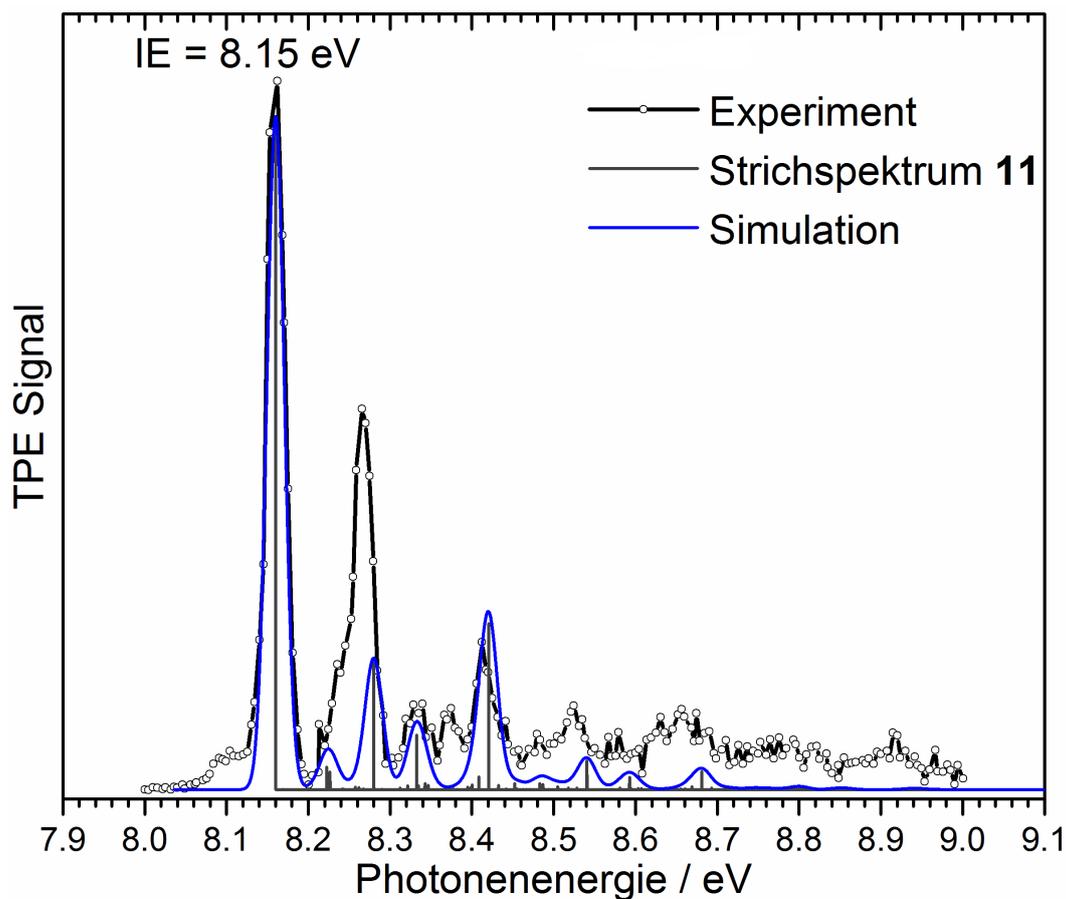


Abbildung 4.35.: Das TPE Spektrum (schwarz) wurde mit Hilfe der Franck-Condon Simulation (blau) dem 1-Diazopenta-2,4-diin **11** zugeordnet. Die Ionisierungsenergie für **11** beläuft sich auf 8.15 ± 0.01 eV.

Die erste und zugleich intensivste Bande bei 8.15 ± 0.01 eV wurde der IE_{ad} zugewiesen. Mit einem berechneten Wert von 8.14 eV und unter Berücksichtigung des Fehlerbalkens für die experimentelle IE_{ad} , der sich aus der Halbwertsbreite der Bande ableiten lässt, stimmen die Werte gut überein. Zwei weitere intensive Banden treten bei 8.27 eV ($+970$ cm^{-1}) und 8.41 eV ($+2100$ cm^{-1}) sowie eine weniger intensive bei 8.35 eV ($+1600$ cm^{-1}) auf. Die erste kann dabei mit einem berechneten Wert von 1001 cm^{-1} der Fundamentalen der C-N-Streckschwingung zugeordnet werden. Für die zweite ist mit einem berechneten Wert von 2172 cm^{-1} eine Kombination aus C-C- und N-N-Streckschwingung verantwortlich. Die dritte, weniger intensive Bande, entspricht einer H-C-N-Biegeschwingung (berechnet bei 1437 cm^{-1}). Genau entlang dieser Schwingungen kommt es auch zu einer ausgeprägten Änderung der Geometrieparameter während der Ionisation. So verkürzt sich die C-C-Bindung in Nachbarschaft zur Diazogruppe von 1.40 Å auf 1.35 Å und die C-N-Bindung verlängert sich von 1.32 Å auf 1.36 Å. Die anderen Bindungslängen, wie die N=N-Doppelbindung

oder die C≡C-Dreifachbindungen, ändern sich kaum.

Im Anschluss an die Photoionisation wurde die dissoziative Photoionisation des 1-Diazopenta-2,4-diins **11** analysiert. Die DPI wird untersucht, um das Signal des Fragmentions nicht fälschlicherweise dem Signal des Kations der reaktiven Spezies, hier dem Carben, zuzuordnen. Eine falsche Zuordnung ist sehr leicht möglich, da die Auftrittenergie (AE) des Vorläufers und die IE des Carbens eng zusammen liegen.

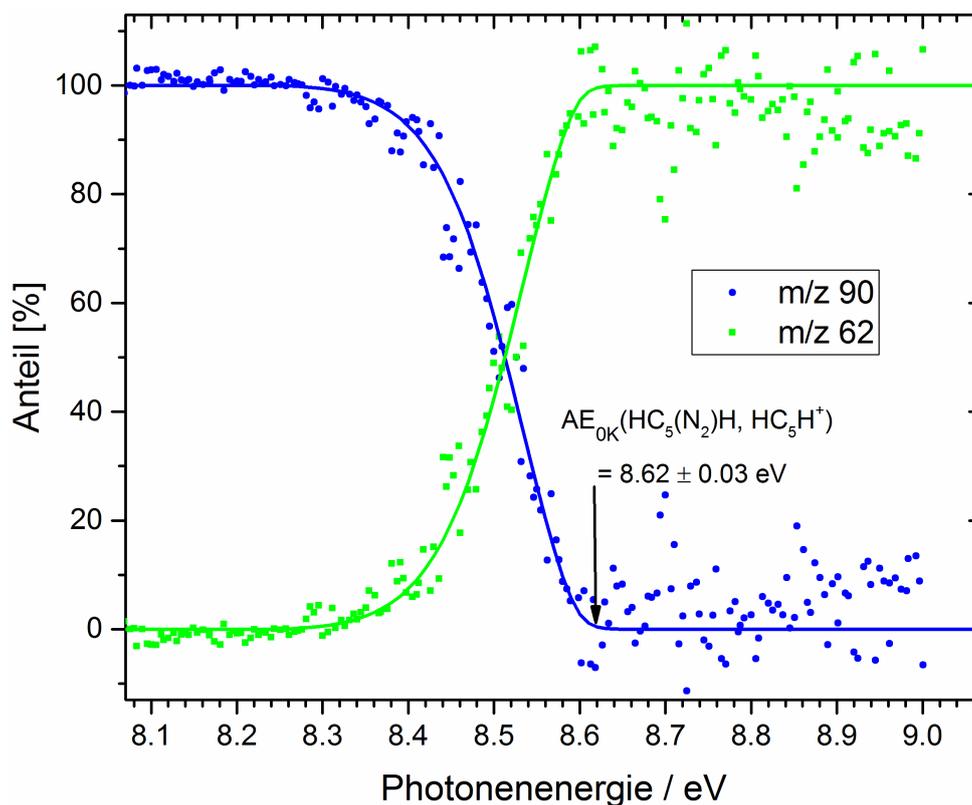


Abbildung 4.36.: Breakdown-Diagramm und modellierte Auftrittenergie für die DPI von 1-Diazopenta-2,4-diin **11**.

In Abb. 4.36. ist das Breakdown-Diagramm für die Dissoziation von 1-Diazopenta-2,4-diin **11** zu sehen. **11** fragmentiert nach Gl. 4.10 zu Stickstoff und zum zugehörigen Ion HC_5H^+ .



Das BD ist von 8.0 eV bis 9.0 eV abgebildet. Es wurde eine Schrittweite von 5 meV und eine Mittelungszeit von 90 Sekunden pro Messpunkt gewählt. Der Vorläufer beginnt ab 8.26 eV dissoziativ zu ionisieren. Bei 8.60 eV ist das Muttersignal ($m/z = 90$) komplett zum Tochterion HC_5H^+ ($m/z = 62$) fragmentiert. Zusätzlich wurden Massenspektren an der Dissoziationsschwelle betrachtet. Diese zeigen einen

symmetrischen Peak für das Tochterion, was für eine schnelle Dissoziation und keine kinetische Verschiebung der AE_{0K} im BD spricht. Rechnungen für die Dissoziation am optimierten Übergangszustand sagen zudem eine Rückbarriere von 39.4 kJ/mol voraus. Die unimolekulare Dissoziation wurde auf Basis der RRKM-Theorie modelliert. Das Breakdown-Diagramm wurde unter Berücksichtigung der internen Energieverteilung des Tochterions geplottet. Es wurde für die Auftrittenergie bei 0 K ein Wert von 8.60 ± 0.03 eV abgeleitet.

4.3.3.2. 2-Diazohepta-3,5-diin

Für das TPE Spektrum von 2-Diazopenta-3,5-diin **15** (schwarz), zu sehen in Abb. 4.37., wurde eine Schrittweite von 10 meV und eine Mittelungszeit von 120 Sekunden je Datenpunkt gewählt.

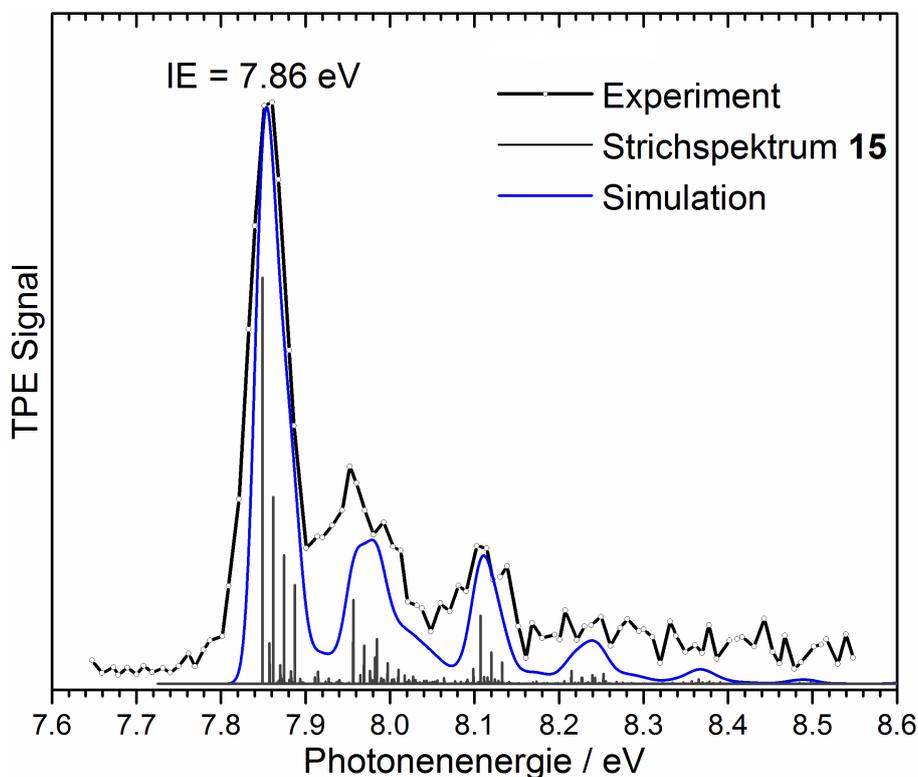


Abbildung 4.37.: Das TPE Spektrum von 2-Diazopenta-3,5-diin **15** ist in Schwarz gezeigt. Der erste intensive Peak liefert die adiabatische Ionisierungsenergie von 7.86 ± 0.02 eV. Zum Vergleich ist die Franck-Condon Simulation (blau) für 2-Diazopenta-3,5-diin **15** angegeben. Diese resultiert aus der Faltung des Strichspektrums (grau) mit einer Gaußfunktion von 25 meV Halbwertsbreite.

Die Franck-Condon Simulation stimmt sowohl in der Lage der Peaks als auch der Intensitäten mit dem experimentellen Spektrum überein. Die Torsionsschwingung,

die durch die zusätzliche Methyl-Gruppe in **15** zustande kommt, führt allerdings zu einer Verbreiterung der Peaks im Experiment. Da die Simulation auf harmonischer Näherung basiert und somit die Methyltorsion nicht korrekt berücksichtigt wird, wurde die Halbwertsbreite in der Simulation auf 25 meV angehoben, um so die Verbreiterung des Experiments auszugleichen.

Im Spektrum sind drei Peaks bei 7.86, 7.95 und 8.10 eV zu beobachten. Der erste konnte der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet werden. Er stimmt mit dem berechneten Wert für die IE bei 7.81 eV gut überein. Die beiden anderen Banden entsprechen, wie zuvor bei **11**, der C-N-Streckschwingung bei + 897 cm^{-1} und der Kombination aus C \equiv C- und N=N-Streckschwingung bei + 2153 cm^{-1} . Die zusätzliche Methylgruppe der Verbindung **15** äußert sich in einer Methyltorsionsmode bei + 106 cm^{-1} und verbreitert das experimentelle Spektrum. Während der Ionisation kommt es zur Änderung der C-C- und der C-N-Bindungslänge. $R_{\text{C-C}}$ wird von 1.40 auf 1.36 Å verringert und $R_{\text{C-N}}$ dagegen von 1.32 auf 1.37 Å vergrößert. Die C-C-Bindung zur Methylgruppe, die sich von 1.52 auf 1.50 Å verkürzt, ändert sich wie die anderen Bindungen im Molekül nur minimal.

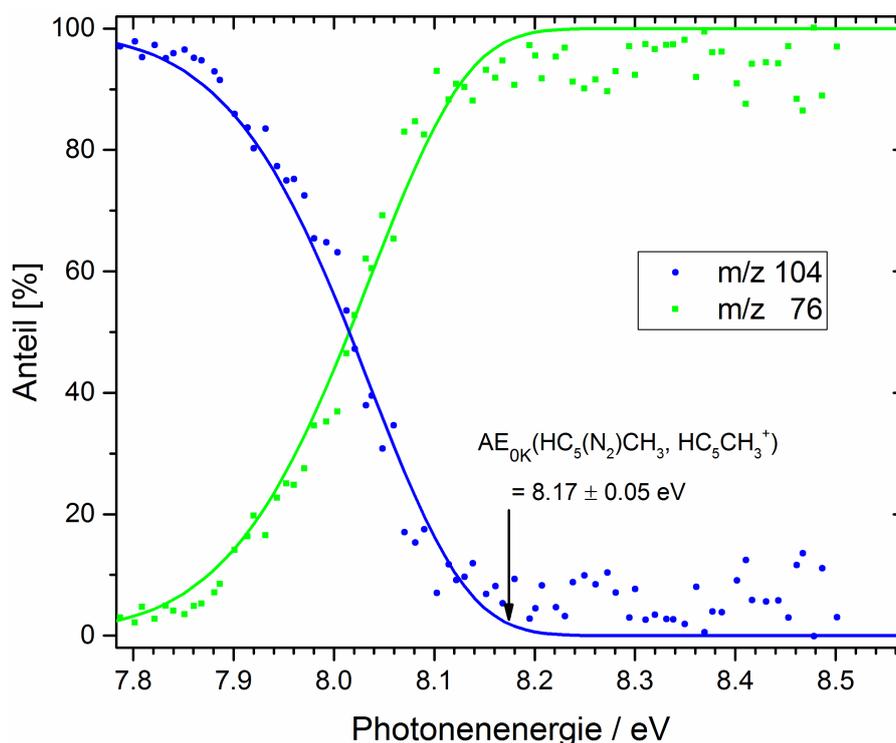


Abbildung 4.38.: Breakdown-Diagramm und modellierte Auftrettsenergie für die DPI von 2-Diazopenta-3,5-diin **15**.

Auf Basis von Gl. 4.11 kommt es beim 2-Diazopenta-3,5-diin **15** ebenfalls zur dissoziativen Photoionisation. Es wird unter Stickstoffabspaltung aus dem Vorläufer mit

$m/z = 104$ das Tochterion HC_5CH_3^+ gebildet.



Abb. 4.38. zeigt das aus Gl. 4.11 resultierende Breakdown-Diagramm. Es wurde im Bereich von 7.79 eV bis 8.53 eV aufgenommen. Darunter ist das Vorläufersignal sehr gering, so dass falsche Koinzidenzen zu einem überproportionalen Anteil zum Gesamtsignal beitragen. Dies führt zu einer fehlerhaften anteiligen Auftragung unter 7.79 eV. Die Schrittweite betrug 10 meV und sieben Spektren mit einer Mittelungszeit von 1.5 Minuten pro Datenpunkt wurden aufaddiert.

Ab 7.80 eV beginnt das Mutterfragment dissoziativ zu ionisieren. Zwischen 8.15 eV und 8.25 eV fällt dieses dann auf null Prozent ab, während das Tochterfragment simultan auf 100 Prozent ansteigt. Auch für **15** wurde parallel zum BD die TOF-Verteilung an der Dissoziationsschwelle betrachtet. Für das Tochterfragment konnte keine Asymmetrie im Massenpeak beobachtet werden. Somit verläuft die Dissoziation analog zu Vorläufer **11** schnell und ohne kinetische Verschiebung. Ein dissoziativer Koordinatenscan entlang der C-N-Bindung verläuft über einen echten Übergangszustand, der zunächst optimiert wurde. Es wurde eine Rückbarriere von 65.6 kJ/mol ermittelt. Unter Zuhilfenahme der RRKM-Theorie konnten die Datenpunkte im BD gefittet werden und eine Auftrittenergie bei 0 K, $AE_{0\text{K}}$, von 8.17 ± 0.05 eV bestimmt werden.

Für die beiden Vorläufer **11** und **15** konnten über den thermochemischen Zyklus aus Ionisations- und Auftrittenergien keine Bindungsdissoziationsenergien berechnet werden, da dies einen Verlauf der DPI ohne Rückbarriere voraussetzt.

4.3.3.3. 2-Diazohepta-3,5-diin

Abb. 4.39. zeigt das TPE Spektrum von 2-Diazohepta-3,5-diin **21** (schwarz) und die zugehörige FC Simulation (blau). Beide stimmen gut überein, allerdings ist das experimentelle Spektrum verbreitert. Die experimentellen Daten wurden in 10 meV Abständen über je 120 Sekunden gemittelt gemessen.

Aus dem ersten intensiven Peak bei 7.53 ± 0.03 eV wurde die adiabatische Ionisierungsenergie abgeleitet, die hervorragend zum berechneten Wert bei 7.48 eV (CBS-QB3) passt. Daneben sind im experimentellen Spektrum noch zwei weitere Features bei ca. 7.65 eV und 7.79 eV zu sehen. Mit Hilfe der CBS-QB3-Rechnung für das Kation **21**⁺ konnte eine Zuordnung zur C-N-Streckschwingung ($+ 1135 \text{ cm}^{-1}$) und einer Kombination aus $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Streckschwingung ($+ 2123 \text{ cm}^{-1}$) getroffen werden. Zusätzlich tritt eine Methyltorsionsschwingung ($+ 39 \text{ cm}^{-1}$) auf, die

für die Verbreiterung des experimentellen Spektrums verantwortlich ist. Während der Ionisation kommt es zur Änderung der gleichen Geometrieparameter wie bei den ersten beiden Vorläufern **11** und **15**. Zum einen vergrößert sich R_{C-N} von 1.31 auf 1.37 Å, zum anderen verringert sich $R_{C=C}$ von 1.40 auf 1.36 Å. Die zusätzliche Methyl-Gruppe hat somit keinen Einfluss auf die Struktur der Kohlenstoffkette. Da die dissoziative Photoionisation der Masse 118 bereits unter 7.50 eV, also fast gleichzeitig mit dem Vorläufersignal einsetzte, konnte kein aussagekräftiges Break-down-Diagramm aufgenommen werden.

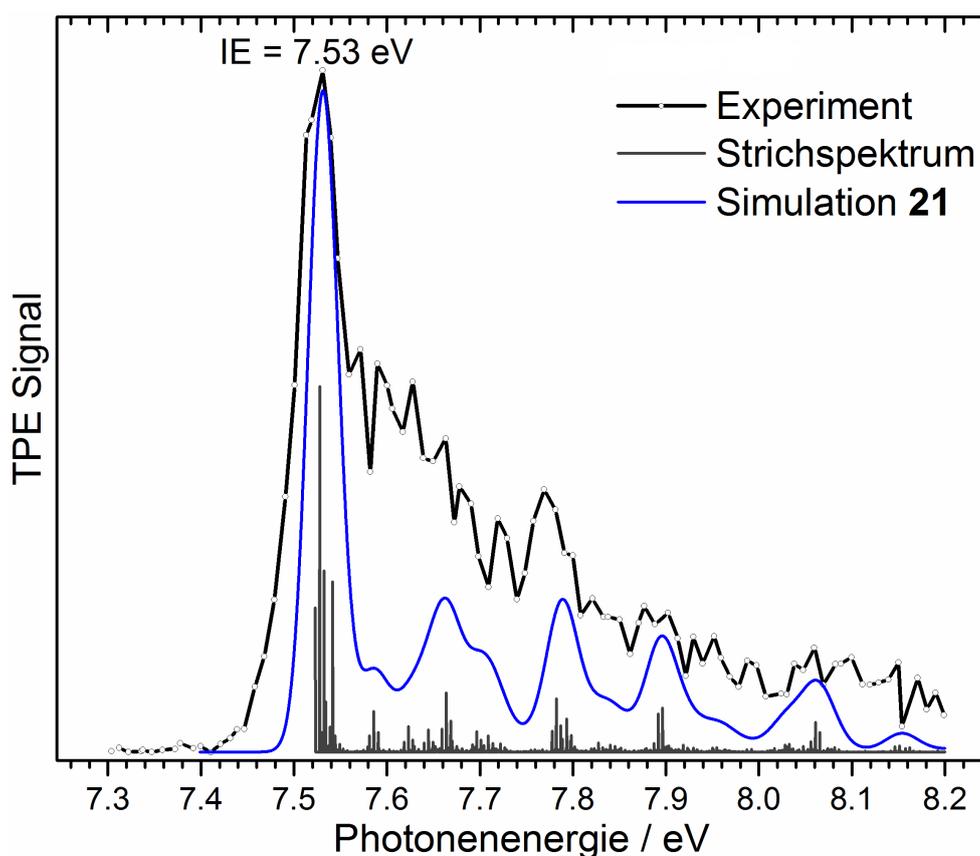


Abbildung 4.39.: Das TPE Spektrum von 2-Diazohepta-3,5-dien **21** ist in Schwarz gezeigt. Eine ad. Ionisierungsenergie von 7.53 ± 0.03 eV wurde aus dem ersten Peakmaximum abgeleitet. Die Franck-Condon Simulation für **21** ist in Blau angegeben.

4.3.4. Photoionisation von Pentadiinyliden, Methylpentadiinyliden und Dimethylpentadiinyliden

Nachdem die Photoionisation und auch die dissoziative Photoionisation der Vorläufer **11**, **15** und **21** abgehandelt war, wurde im nächsten Schritt die Pyrolyse aktiviert, um die Photoionisation der Carbene **XIX**, **XX** und **XXI** zu studieren.

4.3.4.1. ms-TPE Spektrum der Masse 62

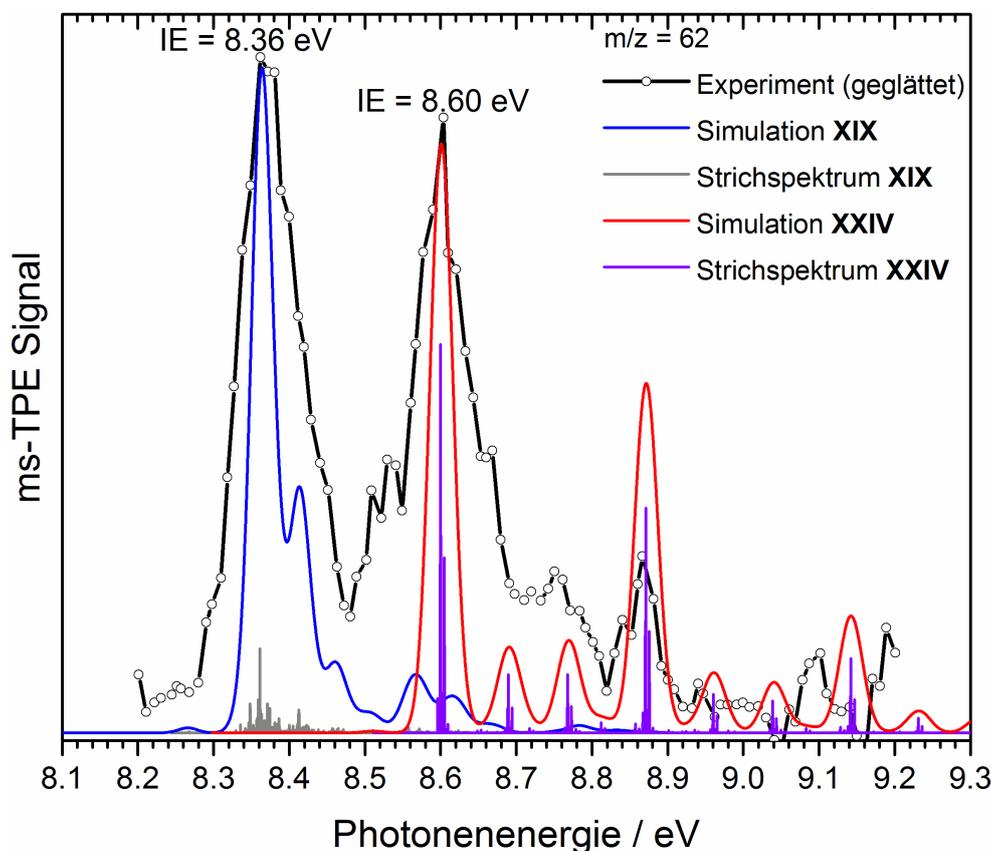


Abbildung 4.40.: Das ms-TPE Spektrum der Masse 62 (schwarz) und die Franck-Condon Simulation für Pentadiinyliden **XIX** (blau) sowie für 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen **XXIV** (rot) stimmen beide zusammen gut mit dem Experiment überein. Eine IE_{ad} von 8.36 ± 0.03 eV für **XIX** wurde aus dem ersten Peakmaximum und eine IE_{ad} von 8.60 ± 0.03 eV für **XXIV** aus dem zweiten Peakmaximum abgeleitet.

Abb. 4.40. zeigt das ms-TPE Spektrum der Masse 62. Es wurde über einen Bereich von 1 eV (8.20 eV bis 9.20 eV) alle 10 meV ein Messwert mit einer Mittelungszeit von 60 Sekunden aufgenommen. Bedingt durch das schlechte Signal und das ausgeprägte Rauschen mussten zehn Spektren aufsummiert und das resultierende Spektrum über fünf Messpunkte geglättet werden.

Im Spektrum wurden zwei intensive Banden bei 8.36 eV und 8.60 eV sowie mehrere kleinere Peaks bei 8.53, 8.75, 8.87 und 9.10 eV identifiziert. CBS-QB3-Rechnungen schlagen eine Ionisierungsenergie von 8.41 eV für das Pentadiinyliden vor. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der ersten Bande bei 8.36 eV überein, die daher der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet wurde. Die Franck-Condon Simu-

lation für **XIX** (blau) zeigt dagegen nur eine sehr geringe Schwingungsaktivität im Kation, was zwar für eine Ionisation aus einem nichtbindenden p-Orbital erwartet wurde, aber auch auf eine schwache Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment schließen lässt. So wird neben den heißen Banden und Sequenzbanden nur die C≡C-Streckschwingung bei 783 cm^{-1} angeregt und die zweite intensive Bande bei 8.60 eV im Experiment taucht in der Pentadiinyliden-Simulation nicht auf. Diese Bande kann also nicht von der Ionisation in den Triplett Grundzustand (T_0) des Pentadiinylidens stammen. Auch die Ionisation in den ersten angeregten Singulett Zustand (S_1) mit einer IE von 7.70 eV kann ausgeschlossen werden. Eine weitere Erklärung für die zweite Bande könnte ein Beitrag von dissoziativer Photoionisation sein. Dagegen sprechen allerdings zwei Argumente. Zum einen wurde der Vorläufer vollständig pyrolysiert und zum anderen zeigt die kinetische Energieverteilung der Kationen im entsprechenden bildgebenden Detektor, dass das zugehörige Ionensignal von 8.60 eV bis 8.70 eV aus dem Molekularstrahl (siehe Abb. 4.41., rechtes Bild) und nicht von einer Fragmentation stammt. Letzteres würde eine kugel- bzw. radial-symmetrische Verteilung der Ionen auf dem Detektor entsprechend ihrer kinetischen Energie zeigen (siehe Abb. 4.41., linkes Bild).

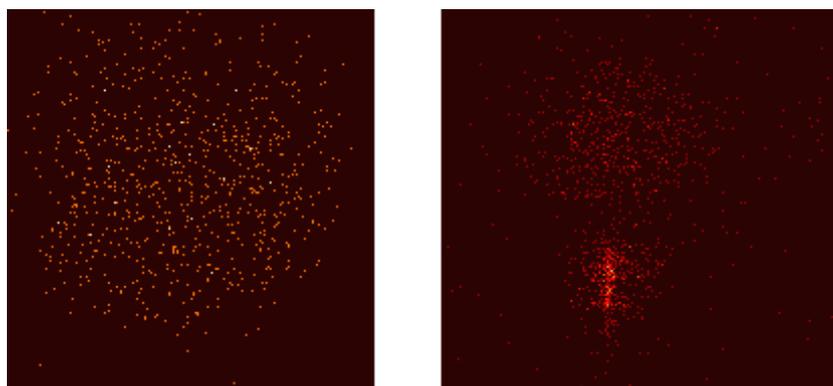


Abbildung 4.41.: Das Ionenimage der Masse 62 mit inaktiver Pyrolyse ist links und das mit aktiver Pyrolyse ist rechts zu sehen. Aufgrund der geringen Anzahl an Signalen wurden die Images von 8.60 eV bis 8.70 eV aufsummiert. Bei inaktiver Pyrolyse (links) zeigt das Image eine radialsymmetrische Verteilung der Ionen auf dem Detektor entsprechend ihrer kinetischen Energie. Bei aktiver Pyrolyse (rechts) dagegen sind die Ionen auf einen schmalen Bereich mit geringer kinetischer Energie begrenzt.

Nachdem sowohl DPI als auch die Ionisation in den S_1 -Zustand ausgeschlossen wurden, konnte nur noch die Existenz eines zweiten Isomers mit der Masse 62 die zweite intensive Bande bei 8.60 eV erklären. Dazu wurden neben dem Pentadiinyliden **XIX** die vier C_5H_2 Isomere aus Abb. 4.42. betrachtet.

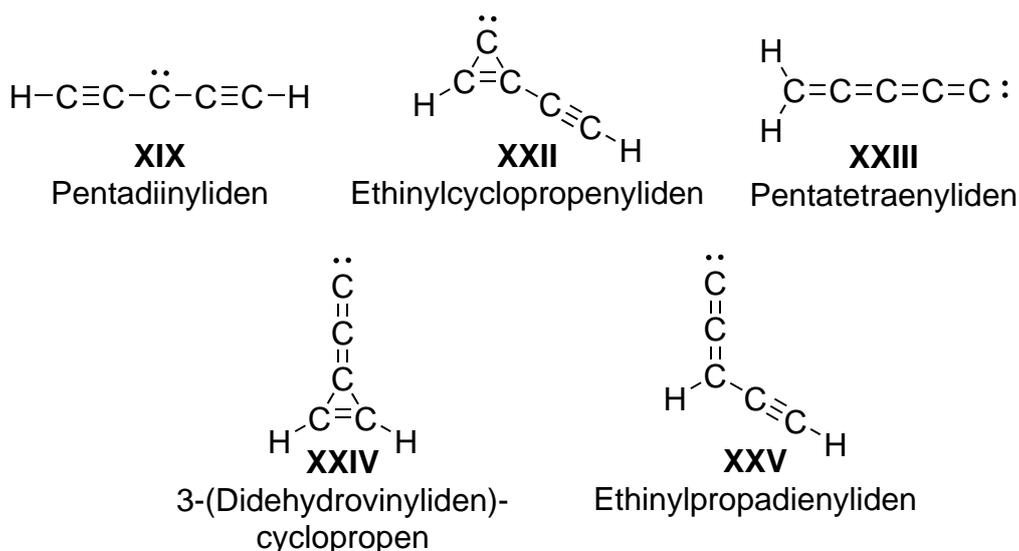


Abbildung 4.42.: Die fünf C_5H_2 Isomere: Pentadiinyliden **XIX**, Ethynylcyclopropenyliden **XXII**, Pentatetraenyliden **XXIII**, 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen **XXIV** und Ethynylpropadienyliden **XXV**.

Leider lieferten die CBS-QB3-Rechnungen für die Ionisierungsenergien der vier Isomere keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der zweiten Bande, weshalb weitere Rechnungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Engels durchgeführt wurden. Hierzu wurden unsere Ergebnisse systematisch mit den IEs aus den quantenchemischen Rechnungen, die von DFT bis hin zu CASPT2(14,14)-Niveau reichten, verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.9. und Tab. 4.10. zu sehen. Während Tab. 4.9. die relativen Energien der neutralen Isomere für die verschiedenen Rechnungen auflistet, sind in Tab. 4.10. die berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien für die verschiedenen Methoden verglichen. Es zeigt sich, dass die verwendete CBS-QB3-Methode für die meisten Isomere eine hohe Genauigkeit für die berechnete Ionisierungsenergie liefert und dass, über alle Methoden hinweg, nur die IEs des Ethynylcyclopropenylidens **XXII** und des 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropens **XXIV** für die zweite Bande in Frage kommen.

Tabelle 4.9.: Vergleich der relativen Energien E_{rel} der fünf C_5H_2 Isomere **XIX**, sowie **XXII** bis **XXV** in eV für verschiedene quantenchemische Methoden (1) bis (6) in ihrem tiefsten Singulett- und Triplett Zustand.

Molekül	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
XIX E_{rel} (S_1)	0.41	0.50	0.55	1.07	0.87	0.70
XIX E_{rel} (T_0) ^[a]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
XXII E_{rel} (S_0)	0.04	0.01	-0.16	-0.08	-0.15	0.01
XXII E_{rel} (T_1)	2.02	2.05	1.93	2.16	2.06	2.03
XXIII E_{rel} (S_0)	0.72	0.73	0.67	0.65	0.40	0.72
XXIII E_{rel} (T_1)	1.50	1.56	1.57	1.57	1.51	1.84
XXIV E_{rel} (S_0)	0.78	0.74	0.63	0.80	0.67	0.78
XXIV E_{rel} (T_1)	3.09	3.13	3.04	[b]	[b]	3.15
XXV E_{rel} (S_0)	0.81	0.82	0.75	0.62	0.47	0.67
XXV E_{rel} (T_1)	1.93	2.49	1.25	1.68	1.72	1.76

[a] Die Energie des thermodynamisch stabilsten Isomers **XIX** wurde in seinem T_0 Grundzustand auf null gesetzt. Die dazu relativen Energien sind in eV angegeben.

[b] Die Geometrieoptimierung ist nicht konvergiert.

(1) uB97xD/6-311++G(d,p)

(2) uM05-2X(D3)/6-311++G(d,p)

(3) uM06-2X/6-311++G(d,p)

(4) uCCSD/cc-pVTZ

(5) uCCSD(T)/cc-pVTZ//uCCSD/cc-pVTZ

(6) CASPT2(14,14)/cc-pVTZ//uB97xD/6-311++G(d,p)

Tabelle 4.10.: Vergleich der Ionisierungsenergien (IE's) der C₅H₂ Isomere **XIX**, sowie **XXII** bis **XXV** in eV für verschiedene quantenchemische Methoden (1) bis (7) in ihrem tiefsten Singulett- und Triplett-Zustand.

Molekül	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
XIX $IE_{(S_1)}$	8.07	8.16	8.04	7.36	7.36 ^[c]	7.55	7.70
XIX $IE_{(T_0)}$	8.43	8.68	8.60	8.30	8.26 ^[c]	8.20	8.41
XXII $IE_{(S_0)}$	8.82	8.93	8.92	8.78	8.77 ^[c]	8.70	8.90
XXII $IE_{(T_1)}$	6.96	7.01	6.94	6.65 ^[b]	6.68 ^[c]	6.82	6.95
XXIII $IE_{(S_0)}$	9.57	9.32	9.32	9.25	9.40 ^[c]	9.10	9.44
XXIII $IE_{(T_1)}$	8.49	8.56	8.49	8.40	8.36 ^[c]	8.06	8.47
XXIV $IE_{(S_0)}$	8.85	9.02	8.80	9.82	9.96 ^[c]	8.55	8.80
XXIV $IE_{(T_1)}$	6.64	6.73	6.49	[b]	[b]	6.28	7.08
XXV $IE_{(S_0)}$	9.74	9.94	9.68	9.71	8.92 ^[c]	9.62	9.84
XXV $IE_{(T_1)}$	8.64	8.30	9.20	8.67	8.61 ^[c]	8.55	8.71

[a] Die Korrektur der Nullpunktsenergie ist in den Werten berücksichtigt.

[b] Die Geometrieoptimierung ist nicht konvergiert.

[c] Die Korrektur der Nullpunktsenergie basiert auf der uB97xD/ 6-311++G(d,p) Methode.

(1) uB97xD/6-311++G(d,p)

(2) uM05-2X(D3)/6-311++G(d,p)

(3) uM06-2X/6-311++G(d,p)

(4) uCCSD/cc-pVTZ

(5) uCCSD(T)/cc-pVTZ//uCCSD/cc-pVTZ

(6) CASPT2(14,14)/cc-pVTZ//uB97xD/6-311++G(d,p)

(7) CBS-QB3

Weil der S₀-Zustand von Ethinylcyclopropenyliden **XXII** nahezu isoenergetisch zum T₀-Zustand von Pentadiinyliden ist, wurde zunächst geprüft, ob **XXII** in der Pyrolyse gebildet wird und somit für den zweiten intensiven Peak bei 8.60 eV verantwortlich ist. Die mit den verschiedenen Methoden berechneten Ionisierungsenergien variieren für **XXII** dabei zwischen 8.70 und 8.90 eV. Sie sind also mindestens 100 meV von

der experimentellen Ionisierungsenergie entfernt. Ein weiteres Indiz gegen eine Zuordnung ist die Franck-Condon Simulation von **XXII**. Sie zeigt eine ausgeprägte und dem $c\text{-C}_3\text{H}_2$ ähnliche Schwingungsstruktur,^[219] die unabhängig von der verwendeten Rechenmethode qualitativ gleich ist (siehe Abb. 4.43.). Im Experiment hingegen ist keine Schwingungsprogression zu erkennen. Folglich sprechen sowohl die IE als auch die FC Simulation von **XXII** gegen eine Zuordnung zum zweiten intensiven Peak im ms-TPE Spektrum der Masse 62.

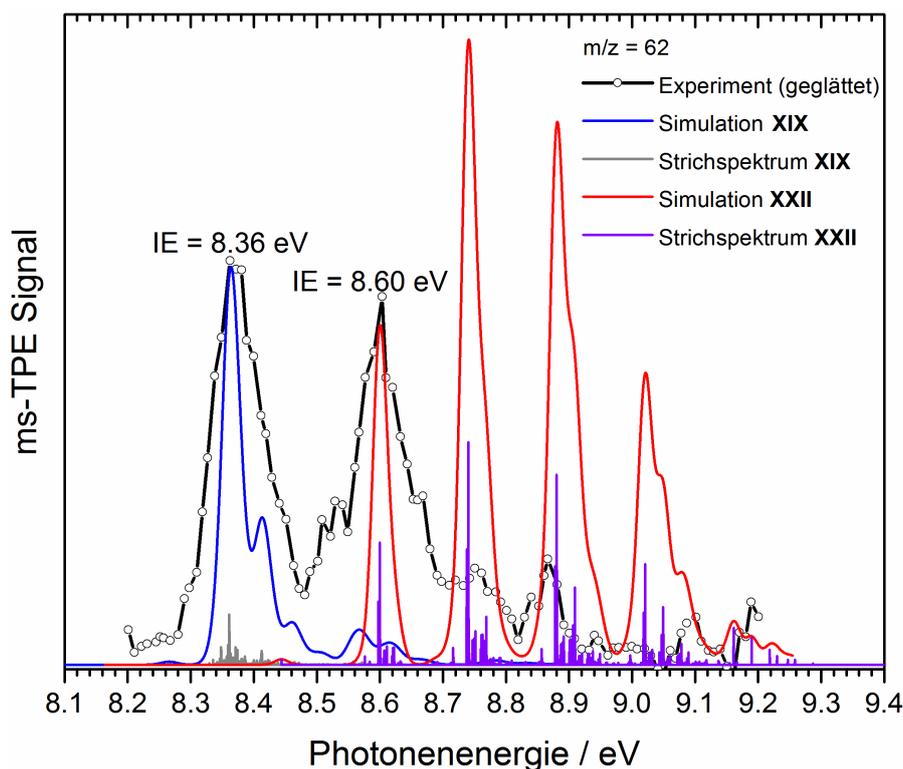
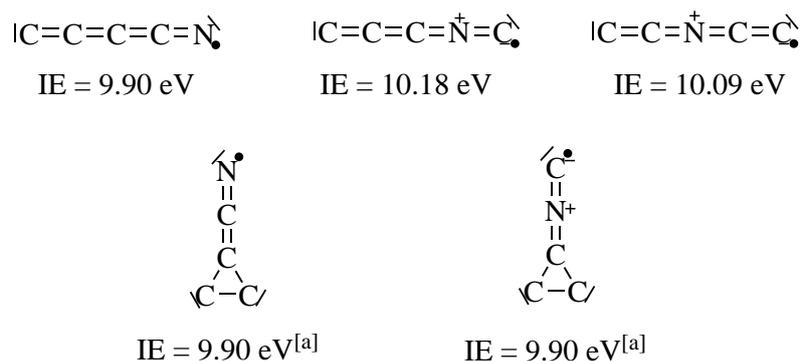


Abbildung 4.43.: Das ms-TPE Spektrum der Masse 62 (schwarz) und die Franck-Condon Simulation für Pentadiinyliden **XIX** (blau) sowie für Ethinylcyclopropenyliden **XXII** (rot) zeigen im Vergleich zu Abb. 4.40. eine schlechte Übereinstimmung.

Analog wurde für das Isomer **XXIV** verfahren. Dabei zeigt sich, dass die berechneten Ionisierungsenergien für den S_0 -Zustand des 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropens je nach verwendeter Methode stark variieren. Dies spiegelt sich zum einen in den methodenspezifischen, leicht verschiedenen Gleichgewichtsgeometrien des Kations wieder, zum anderen werden die Konvergenzkriterien bei der Geometrieoptimierung durch die flache Potenzialkurve nicht immer erfüllt. Besonders die Single-Referenzmethoden tendieren dazu, die Gleichgewichtsgeometrie nicht richtig zu beschreiben und auf dieser Basis fehlerhafte Ionisierungsenergien zu ergeben. Für 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen **XXIV** wurde letztlich mit Hilfe der Multireferenzmethode

CASPT2(14,14)/cc-pVTZ eine Ionisierungsenergie von 8.55 eV berechnet, die bei einer Verkleinerung des aktiven Raums auf CASPT2(10,10)/cc-pVTZ einen Wert von 8.58 eV liefert. Für beide Rechnungen wurde eine Nullpunktkorrektur durchgeführt. Beide Werte stimmen hervorragend mit dem Maximum der zweiten Bande bei 8.60 eV im experimentellen Spektrum überein und auch die Franck-Condon Simulation für die beiden Isomere **XIX** (T_0) (blau) und **XXIV** (S_1) (rot) zeigt eine hohe Akzeptanz. Mit Hilfe der Simulation von 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen können auch die weniger intensiven Banden erklärt werden. So kann den Übergängen bei 8.88 eV und 9.14 eV eine Progression der C=C-Streckschwingung (berechnet bei 2260 cm^{-1}) zwischen dem Kohlenstoffatom des Dreirings und dem der benachbarten Kohlenstoffkette zugeordnet werden. Außerdem ist eine Biegeschwingung des Dreirings bei 1400 cm^{-1} für den Übergang bei 8.77 eV verantwortlich.

Obwohl 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen **XXIV** um ca. 0.78 eV bzw. 75 kJ/mol instabiler als Pentadiinyliden **XIX** ist, entsteht es in der Pyrolyse. Eine Umlagerung von **XIX** kann dabei als ungünstig betrachtet werden, denn die Barriere zwischen den beiden C_5H_2 Isomeren liegt bei 2.30 eV.^[220] Diese Barriere kann unter den vorliegenden milden Pyrolysebedingungen nicht überwunden und eine Umlagerung in ein höher liegendes Isomer ausgeschlossen werden. Die plausibelste Erklärung für die Entstehung von **XXIV** ist daher in der *in situ* Synthese des Diazovorläufers **11** aus dem Natriumsalz des Tosylhydrazons zu suchen. Es kann davon ausgegangen werden, dass neben dem gewünschten Vorläufer noch ein weiteres $C_5H_2N_2$ Isomer entsteht, das dann in der Pyrolyse **XXIV** bildet.



[a] Geometrieoptimierungen des Kations dieser Isomere ergaben die Struktur $C=C=C=C=N^+$. Somit sind die zyklischen Strukturen für C_4N^+ im Kation nicht stabil.

Abbildung 4.44.: Die fünf thermodynamisch stabilsten C_4N Isomere und darunter ihre berechneten IEs ausgehend vom Dublett-Grundzustand (GZ) im Neutralen in den Singulett-GZ im Kation.

Neben den C_5H_2 Isomeren besitzen die C_4N Isomere ebenfalls die Masse 62 (siehe Abb. 4.44.). Zudem ist bekannt, dass sie als stabile Moleküle im Weltall auftreten^[221,222] und somit während der Pyrolyse gebildet werden können. Jegliche Beteiligung am ms-TPE Spektrum der Masse 62 wurde allerdings durch die berechneten und vom Experiment abweichenden Ionisierungsenergien ausgeschlossen.

4.3.4.2. ms-TPE Spektrum der Masse 76 und Masse 90

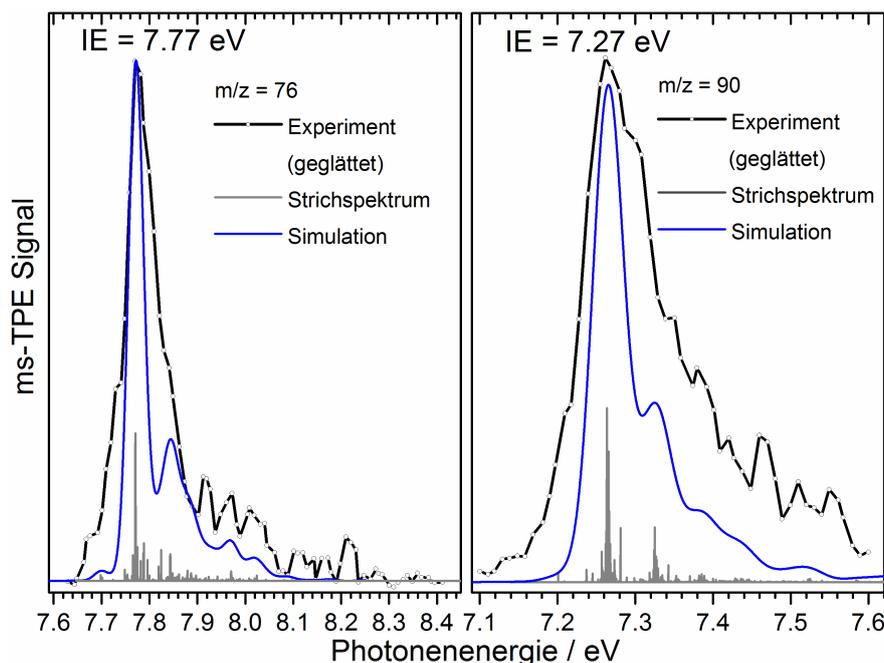


Abbildung 4.45.: Das ms-TPE Spektrum der Masse 76 (schwarz) und die Franck-Condon Simulation von Methylpentadiinyliden **XX** (blau) ist links zu sehen. Es wurde für **XX** eine adiabatische Ionisierungsenergie von 7.77 ± 0.04 eV bestimmt. Auf der rechten Seite ist das ms-TPE Spektrum der Masse 90 (schwarz) und die Franck-Condon Simulation von Dimethylpentadiinyliden **XXI** (blau) abgebildet. Für **XXI** wurde eine adiabatische Ionisierungsenergie von 7.27 ± 0.06 eV gefunden.

Zum Vergleich, und um den Einfluss einer oder mehrerer Methylgruppen auf das Carben zu studieren, wurden ms-TPE Spektren der methyl- und dimethylsubstituierten Carbene **XX** und **XXI**, die in Abb. 4.45. gezeigt sind, aufgenommen. Bedingt durch die geringe Signalintensität und das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis mussten für das Methylpentadiinyliden (linkes Spektrum) fünf und für das Dimethylpentadiinyliden (rechtes Spektrum) zehn Spektren aufsummiert werden. Bei beiden wurde alle 10 meV ein Messpunkt aufgenommen und eine Glättung über fünf Messpunkte gelegt.

Das Spektrum von $\text{H}_3\text{C-C}_5\text{-H}$ (linke Seite) wird von einer breiten Bande mit einem Maximum bei 7.77 eV dominiert, das der Ionisierungsenergie von **XX** entspricht. Über die Halbwertsbreite dieses Peaks wurde der Fehlerbalken auf ± 0.04 eV bestimmt. CBS-QB3-Rechnungen ergaben einen Wert von 7.80 eV für die IE_{ad} und stimmen somit gut mit dem experimentellen Ergebnis überein. Während der Ionisation kommt es nur zu einer geringfügigen Geometrieänderung und lediglich die Bindungslänge $R_{\text{C-CH}_3}$ verringert sich von 1.45 Å nach 1.42 Å. Neben der berechneten Ionisierungsenergie zeigt auch die Simulation eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Peak bei 7.77 eV ist bedingt durch die heißen und Sequenzbanden sowie durch die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung (bei $+ 609 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zur Simulation lediglich verbreitert.

Auf der rechten Seite von Abb. 4.45. ist das ms-TPE Spektrum von Dimethylpentadiinyliden **XXI** gezeigt. Die Simulation gibt dieses ziemlich gut wieder. Lediglich die Beiträge der Methylrotoren im Experiment spiegeln sich in der Simulation, die auf harmonischen Näherungen beruht, nicht wieder und führen zu einer Verbreiterung der Spektren. Folglich sind die meisten einzelnen Banden nicht aufgelöst und es wurden auch keinen Schwingungen zugeordnet. Nur eine Schulter bei 7.35 eV ist zu beobachten. Sie entspricht der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung (berechnet bei $+ 512 \text{ cm}^{-1}$) und ist ebenso wie das Maximum des ersten scharfen Peaks bei 7.27 ± 0.06 eV durch die Methyltorsionsschwingung bei $+ 33 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert. Die berechnete IE_{ad} liegt für **XXI** bei 7.25 eV, also ebenfalls in guter Übereinstimmung zum experimentellen Wert.

4.3.5. Zusammenfassung und Vergleich: Pentadiinyliden, Methylpentadiinyliden und Dimethylpentadiinyliden

In Tab. 4.11. sind nochmals die adiabatischen Ionisierungsenergien der drei Carbene **XIX**, **XX** und **XXI** sowie des 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropens **XXIV** zusammengefasst. Alle drei weisen einen Triplett-Grundzustand und eine Ionisation aus einem p-Orbital auf.

Substituiert man die H-Atome bei **XIX** schrittweise durch CH_3 -Gruppen wird die Ionisierungsenergie für eine Methylgruppe um 590 meV und für zwei Methylgruppen um 1090 meV erniedrigt. Als Elektronenmangelverbindungen werden die Radikalkationen **XX**⁺ und **XXI**⁺ durch eine Methylgruppe stabilisiert und ihre Elektronendichte erhöht. Dieser Effekt ist für die erste Methylgruppe etwas stärker ausgeprägt als für die zweite. Außerdem ist die Stabilisierung im Vergleich zu den geradzahigen Kohlenstoffketten etwas geringer. Für Butadiin beispielsweise beträgt die IE 10.17 eV. Die Substitution eines H-Atoms durch eine Methylgruppe führt hier zu

einer Erniedrigung um 670 meV und bei zwei H-Atomen durch zwei Methylgruppen zu einer Erniedrigung um 1270 meV.^[223] Neben der geringeren Ionisierungsenergie zeigt sich die Stabilisierung noch in zwei weiteren Beobachtungen. Durch stabilisierende Methylgruppen nimmt die Tendenz zur Dimerisierung ab. Es wurde nur für **XIX**, aber nicht für **XX** und **XXI** die Masse des Dimers (siehe Abb. 4.34.) beobachtet. Des Weiteren wird beim Vergleich der Massenspektren deutlich, dass die durch H-Addition an das jeweilige Carben entstandenen Massenpeaks mit jeder Methylgruppe an Intensität verlieren und für **XXI** die H-Addition sogar komplett fehlt.

Tabelle 4.11.: Vergleich der experimentellen und berechneten Ionisierungsenergien (IEs) von Pentadiinyliden $H-C_5-H$ und seinen methylsubstituierten Derivaten $R_1-C_5-R_2$ sowie von 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen.

Molekül	IE _{exp.} [eV]	IE _{theo.} [eV]
Pentadiinyliden XIX	8.36 ± 0.03	8.41 ^[a]
3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen XXIV	8.60 ± 0.03	8.55 ^[b]
Methylpentadiinyliden XX	7.77 ± 0.04	7.80 ^[a]
Dimethylpentadiinyliden XXI	7.27 ± 0.06	7.25 ^[a]

[a] Mit CBS/QB3 berechnete adiabatische IEs

[b] Mit CASPT2 berechnete adiabatische IEs

Die Carbene **XIX**, **XX** und **XXI** wurden in der Pyrolyse aus den zugehörigen Diazovorläufern **11**, **15** und **21** gebildet. Von diesen wurden ebenfalls TPE Spektren aufgenommen und die Ionisierungsenergien sowie Schwingungsfrequenzen bestimmt. Die IE für 1-Diazopenta-2,4-diin **11** liegt bei 8.15 ± 0.01 eV, die für 2-Diazohepta-3,5-diin **15** bei 7.86 ± 0.02 eV und die für 2-Diazohepta-3,5-diin **21** bei 7.53 ± 0.03 eV. Für die Vorläufer ist somit ebenfalls eine Abnahme der Ionisierungsenergie um 300 meV pro Methylgruppe zu beobachten. Der Effekt fällt hier etwas geringer aus, da das Kation durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stabilisiert wird. Zusätzlich wurde bei den beiden Vorläufern **11** und **15** noch die dissoziative Photoionisation untersucht. Aus den zugehörigen Breakdown-Diagrammen wurden Auftrittsenergien von 8.60 ± 0.03 eV für **XIX** und von 8.17 ± 0.05 eV für **XX** erhalten.

4.4. Photoionisation des Dimethylbismut-Radikals und des Methylbismut-Carbens

Das letzte große Themengebiet des vierten Kapitels "Ergebnisse" beschäftigt sich mit reaktiven Methylbismut-Spezies. Zu diesen gehören das Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$ **XXVI** und das Methylbismut-Carben $:BiMe$ **XXVII**, die in der Pyrolyse aus Trimethylbismut **32** gebildet werden. Der Vorläufer **32** wurde im Arbeitskreis von Dr. Crispin Lichtenberg synthetisiert. Neben **XXVI** und **XXVII** wurden das atomare Bismut **XXVIII** und das Bismut-Dimer **XXVIX** schwellenphotoelektronenspektroskopisch nachgewiesen. Die Photoionisation des Vorläufers Trimethylbismut $BiMe_3$ **32** und seine dissoziative Photoionisation wurden bereits im Detail studiert.^[224] Außerdem war es möglich, mit Hilfe der Auftrittenergie des Vorläufers Trimethylbismut $BiMe_3$ und der Ionisierungsenergie des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$ über den thermochemischen Zyklus die homolytische Bindungsdissoziationsenergie des ersten Methylverlustes Me_2Bi-CH_3 zu bestimmen.

4.4.1. Stand der Forschung und Motivation

Auf Grund ihrer einzigartigen elektronischen Struktur rücken niedervalente Verbindungen der 15. Hauptgruppe vom Typ E-R, mit E = N-Bi als Zentralatom in der Oxidationsstufe +I und R als einfach negativ geladener Ligand immer stärker in den Fokus der Forschung.^[225] Sie sind hochreaktive Elektronenmangelverbindungen, die im elektronischen Grundzustand entweder als Singulett oder als Triplett auftreten können.^[225] Dies hat wiederum unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften zur Folge. Um die Reaktivität dieser Spezies, die als wichtige Intermediate bei Transformationsreaktionen wie Insertions- und Ringexpansionsreaktionen fungieren, nachvollziehen zu können, ist es entscheidend, zunächst die elektronische Struktur zu verstehen.^[226] Es ist allerdings schwierig, Verbindungen der 15. Hauptgruppe zu isolieren, die lediglich an ein weiteres zusätzliches Atom gebunden sind. Bisher konnte dies nur für die leichteren Hauptgruppenelemente (E = N und P) realisiert werden.^[226,227] Die schwereren Homologen neigen zu Abbaureaktionen durch Bindungsaktivierung, Oligomerisierung oder Disproportionierung.

Mit Bismut als Zentralatom werden solche mononuklearen organometallischen Verbindungen in der Oxidationsstufe +I als Bismutinidene bezeichnet.^[225] Sie müssen mit Lewis-Basen stabilisiert werden, um isoliert werden zu können.^[228-233] Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Bismutinidene lassen sich besonders für elektrokatalytische und photophysikalische Anwendungen nutzen. Beispielsweise kommen Redoxpaare aus Bi^I/Bi^{III} als Schlüsselverbindungen bei bismutkatalysierten Hy-

drierungsreaktionen mit Amminoboranen zum Einsatz.^[231,234] Zudem spielen sie als Bismut-(+I)-oxalate bei der Reduktion von CO₂ an Bismut-Elektroden eine entscheidende Rolle.^[235] Eingebettet als Wirtsmoleküle in Zeolithe zeigen Bismutinidene eine ausgeprägte Nah-Infrarot-Emission.^[236,237] Während die isolierbaren und mit einer Lewis-Base stabilisierten Bismutinidene ausnahmslos einen Singulett Grundzustand besitzen, ändert sich die elektronische Struktur für nicht isolierbare und nicht stabilisierbare Elektronenmangelverbindungen vom Typ Bi-R. Hier sind bisher lediglich anorganische Bismutinidene vom Typ Bi-X mit X = H, Hal (F-I), AlCl₄ literaturbekannt.^[238–242] Sie können entweder durch Komproportionierung von Bi⁰ und BiCl₃ in der Schmelze bei hohen Temperaturen^[239] oder in der Gasphase durch direkte Umsetzung von Bismutdampf mit den reaktiven X₂ Verbindungen gewonnen werden. Die Charakterisierung der reaktiven Bi-X Spezies in der Gasphase erfolgt dabei unter anderem über Emissionsspektroskopie. Während Fink *et al.* dazu zunächst Bi-H und Bi-Hal selektiv in tiefliegende Elektronenzustände im NIR-Bereich anregten und die anschließende Chemielumineszenz mit einer Kombination aus FTIR-Spektroskopie und Laser-induzierter Fluoreszenz bzw. Eximerlaser-Photolyse untersuchten,^[238,241] charakterisierten Kuijpers *et al.* BiBr mittels Mikrowellenspektroskopie.^[240] Nicht stabilisierte organische Bismutinidene vom Typ Bi-R mit R = Alkyl oder Aryl sind dagegen auf diese Weise nicht synthetisierbar. Sie sind weder in konventionellen Lösemitteln noch bei mäßigen Temperaturen zugänglich, weshalb eine neue Route zur Herstellung erprobt wurde. Ausgehend vom Vorläufer BiMe₃ wurden derartige Spezies erstmals in der Pyrolyse durch homolytische Bindungsspaltung der Bi-Me Bindung generiert und mittels PEPICO-Technik in der Gasphase analysiert.

4.4.2. Pyrolytische Erzeugung des Dimethylbismut-Radikals $\cdot\text{BiMe}_2$ und des Methylbismut-Carbens $\cdot\text{BiMe}$

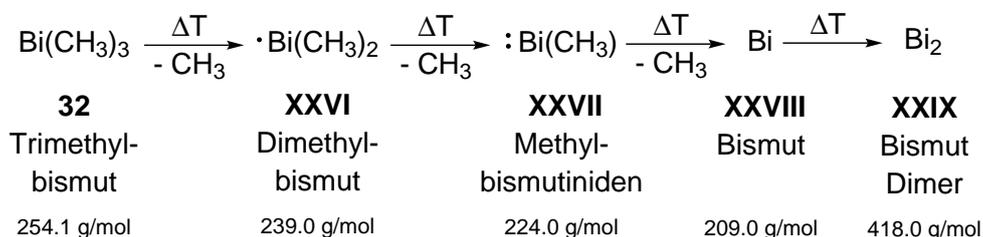


Abbildung 4.46.: Pyrolyse von BiMe_3 **32** zum $\cdot\text{BiMe}_2$ **XXVI**, $\cdot\text{BiMe}$ **XXVII**, Bi **XXVIII** und Bi_2 **XXIX**.

Das Dimethylbismut-Radikal $\cdot\text{BiMe}_2$ **XXVI** und das Methylbismut-Carben $\cdot\text{BiMe}$ **XXVII** wurden nach Abb. 4.46. aus ihrem zugehörigen Vorläufer Trime-

thylbismut $BiMe_3$ gebildet. Wird die Pyrolyseleistung weiter kontinuierlich erhöht, entstehen aus dem verwendeten Vorläufer **32** außerdem atomares Bismut **XXVIII** und das Bismut-Dimer **XXIX**.

Die Trimethylbismut-Verbindung $BiMe_3$ **32** wurde in der anorganischen Chemie in der Gruppe von Dr. Crispin Lichtenberg in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Amberger aus $BiCl_3$ und CH_3-MgI in Diethylether hergestellt.^[243] Da **32** unter Normalbedingungen instabil ist, wurde es tiefgekühlt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Diethylether verdünnt gelagert und an die SLS transportiert. Weil das Setup massenselektiv arbeitet und Diethylether erst über 9.50 eV , also weit oberhalb der IEs der Bismut-Verbindungen, ionisiert, wurden die Messungen hiervon nicht tangiert. Dies geht ebenfalls aus den zugehörigen Massenspektren in Abb. 4.47. hervor.

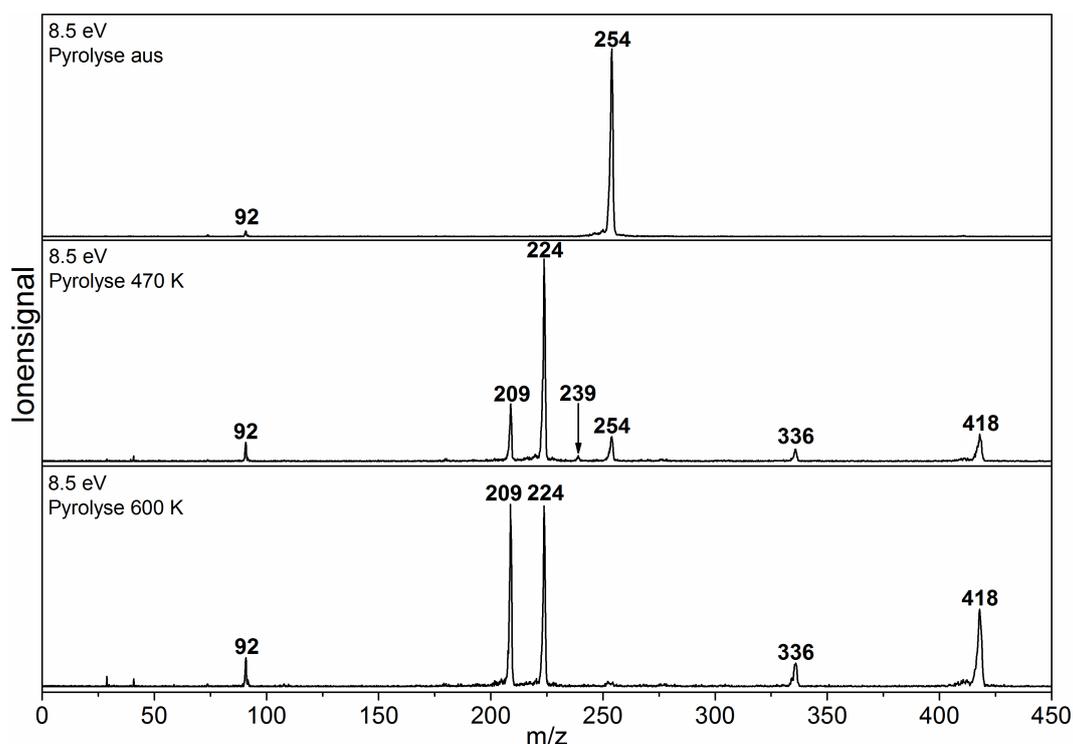


Abbildung 4.47.: Von oben nach unten sind die Massenspektren von Trimethylbismut $BiMe_3$ für eine Photonenenergie von 8.50 eV zu sehen. Im oberen Spektrum ist die Pyrolysequelle inaktiv, im mittleren (470 K) und unteren Spektrum (600 K) dagegen aktiv.

Von oben nach unten sind die Massenspektren von Trimethylbismut $BiMe_3$ **32** bei inaktiver Pyrolyse (oben), bei einer Pyrolyseleistung von 470 K (mittig) und bei einer Pyrolyseleistung von 600 K (unten) gezeigt. Alle Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 8.50 eV aufgenommen. Bei inaktiver Pyrolyse dominiert das

Massensignal des Vorläufers **32**. Zusätzlich deutet der schmale Peak bei $m/z = 92$, der unabhängig von der Pyrolyse ist, auf noch vorhandene Verunreinigung durch das zuvor gemessene Diazocyclopentadien **28** (siehe Kapitel A.2) hin. Reguliert man dagegen die Pyrolyse langsam auf 470 K (Mitte), sind bereits bei dieser Pyrolysetemperatur eine Vielzahl von Signalen zu sehen. Die Konversion des Vorläufers bei $m/z = 254$ ist stark aber noch nicht vollständig abgeschlossen. Die Massen 239, 224 und 209 entsprechen jeweils dem Verlust einer Methylgruppe. Die zweite Methylgruppe dissoziiert dabei sehr viel leichter als die erste, weshalb das Signal bei $m/z = 239$ kaum und das bei $m/z = 224$ gut sichtbar ist. Das Signal bei 209 entspricht einem dritten CH_3 -Verlust und somit dem atomaren Bismut. Bei $m/z = 418$ ist das Bismut-Dimer zu sehen. Von den beiden zuletzt angesprochenen Massen wurden ebenfalls ms-TPE Spektren aufgenommen und darüber eine eindeutige Zuordnung gemacht.

Ein weiteres Signal ist bei $m/z = 336$ zu beobachten. Dieses wird dem BiI , das bei der Synthese als Nebenprodukt entsteht, zugewiesen. Wird die Pyrolysetemperatur weiter auf 600 K erhöht, ist der Vorläufer vollständig konvertiert und auch das Signal bei $m/z = 239$ ($\cdot\text{BiMe}_2$) ist verschwunden. Die Signale bei 224 ($:\text{BiMe}$), 209 (Bi) und 418 (Bi_2) sind dagegen intensiver. Weiterhin sind als Verunreinigungen die Massen 92 und 336 detektierbar. Während für das ms-TPE Spektrum der Masse 239 ($\cdot\text{BiMe}_2$) die Pyrolysebedingungen auf max. 470 K eingestellt wurden, wurden sie für das ms-TPE Spektrum der Masse 224 ($:\text{BiMe}$) auf 600 K geändert. Auch wenn der Vorläufer für erstere Experimente noch nicht vollständig zerstört war, kann eine Beeinträchtigung des Signals bei $m/z = 239$ durch DPI ausgeschlossen werden, da diese erst oberhalb von 9.1 eV einsetzt.^[224]

4.4.3. ms-TPE Spektrum des Dimethylbismut-Radikals $\cdot\text{BiMe}_2$

In Abb. 4.48. ist das ms-TPE Spektrum der Masse 239 (schwarz) zu beobachten. Es wurde mit einer Schrittweite von 5 meV und bei einer Mittelungszeit von 120 Sekunden detektiert. Das Spektrum wurde dem Dimethylbismut-Radikal $\cdot\text{BiMe}_2$ zugeordnet.

Für die Zuordnung spricht die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen Ionisierungsenergie. Während der berechnete Wert bei 7.35 eV liegt, wird die experimentelle IE_{ad} dem ersten intensiven Peak bei 7.27 ± 0.04 eV zugeordnet. Basierend auf DFT-Rechnungen wird von X^2B_1 im neutralen Molekül nach $X^{+1}A_1$ im Kation ionisiert. Die C_{2v} -Symmetrie bleibt währenddessen erhalten.

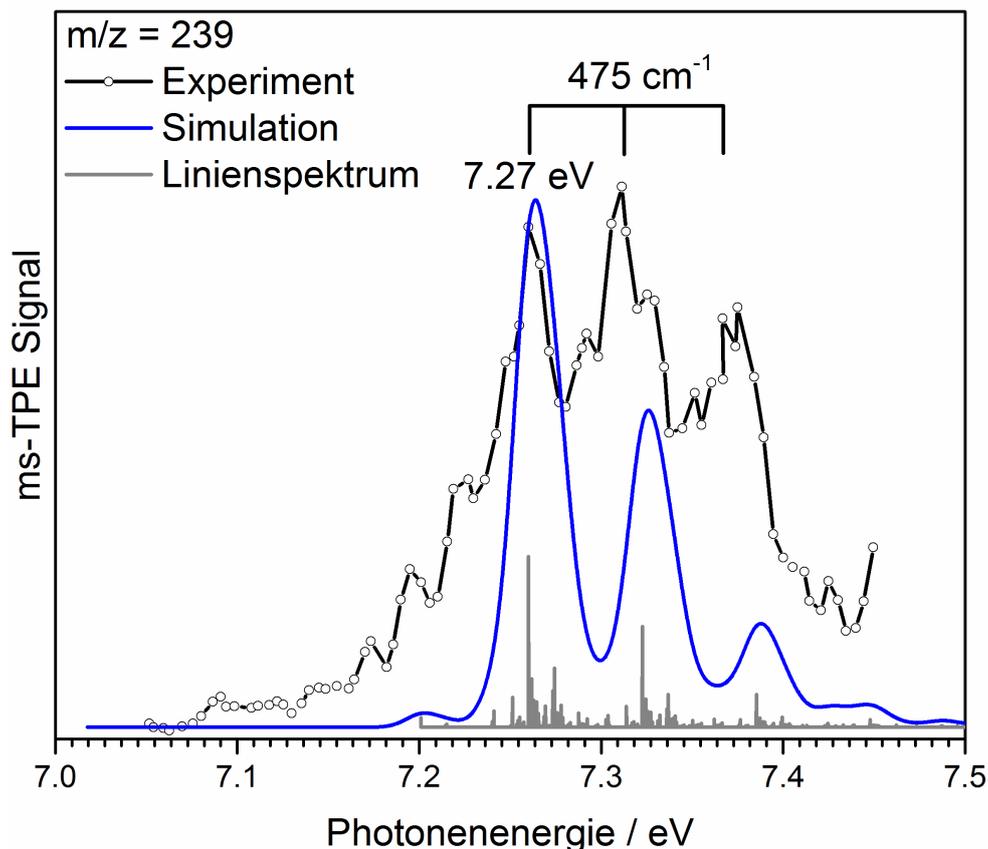


Abbildung 4.48.: ms-TPE Spektrum der Masse 238 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für das Dimethylbismut-Radikal $\cdot\text{BiMe}_2$ **XXVI** (graues Strichspektrum) bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Aus dem Spektrum wurde die Ionisierungsenergie für das $\cdot\text{BiMe}_2$ **XXVI** mit einem Wert von $7.27 \pm 0.04 \text{ eV}$ bestimmt.

Weiterhin ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Spektrum und der FC Simulation (blau) zu sehen. Das experimentelle Spektrum wird lediglich durch Torsionsmoden verbreitert und die nicht berücksichtigte Anharmonizität führt zu einer leichten Blauverschiebung der beiden weiteren simulierten Banden gegenüber den experimentellen Banden. Diese sind bei 7.32 eV und 7.38 eV zu finden und zusammen mit dem 0-0 Übergang Bestandteil einer Schwingungsprogression von 0.06 eV (berechnet $+475 \text{ cm}^{-1}$). Es handelt sich bei der Progression um die symmetrische Streckschwingung zwischen dem Bismutatatom und den beiden Kohlenstoffatomen der Methylgruppen im Kation.

Die Bindungslänge der Bi-C-Bindungen verkürzt sich laut Berechnungen während der Ionisation um 0.05 \AA . Betrachtet man allerdings die Schwingungsintensitäten zwischen Simulation und Experiment, deutet die Abweichung in den Intensitäten auf eine größere Änderung hin.

Eine weitere wichtige Größe, die ermittelt wurde, ist die Bindungsdissoziationsenergie (BDE). Sie wurde mit Hilfe der AE_{0K} für den Verlust des ersten Methyl-Radikals und mit Hilfe der IE des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$ über den thermochemischen Zyklus bestimmt. Der Wert für die $AE_{0K}(Bi(CH_3)_3, Bi(CH_3)_2^+)$ beträgt laut Literatur 9.445 ± 0.064 eV.^[224] Gemäß unserer Rechnungen findet der homolytische Bindungsbruch für den ersten Methylverlust im Kation ohne Rückbarriere statt. Zusammen mit der IE des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$ von 7.27 ± 0.04 eV ergibt sich eine BDE für Me_2Bi-CH_3 von 210 ± 7 kJ/ mol gemäß Gl. 4.12:

$$BDE(Me_2Bi - CH_3) = AE_{0K}(Bi(CH_3)_3, Bi(CH_3)_2^+) - IE([BiMe_2]^\bullet) \quad (4.12)$$

Der Wert für die BDE der ersten Bi-CH₃ Bindung in $BiMe_3$ ist mit 210 ± 7 kJ/ mol im Vergleich zu den beiden anderen Bi-CH₃ Bindungen am höchsten.^[244] In der Literatur wurde die BDE niemals direkt bestimmt. Sie lässt sich aber aus verschiedenen Experimenten zur thermischen Zersetzung von $BiMe_3$ **32** abschätzen.^[244,245] Denn in der Literatur wird die gemittelte BDE für die Bi-CH₃ Bindung in $BiMe_3$ **32** mit 33.8 kcal/ mol (141 kJ/ mol)^[244] und die Summe der BDE für den zweiten (MeBi-CH₃) und dritten (Bi-CH₃) Bindungsbruch in **32** mit 57.8 kcal/ mol (242 kJ/ mol)^[245] angegeben. Daraus resultiert ein abgeschätzter und zugleich stark fehlerbehafteter Maximalwert von 43.6 kcal/ mol bzw. von 182 kJ/ mol für die BDE der ersten Bi-CH₃ Bindung in $BiMe_3$. Rechnungen ergaben einen Wert von 226 kJ/ mol, was unseren experimentellen Wert stützt.

4.4.4. ms-TPE Spektrum des Methylbismut-Carbens :BiMe

Neben dem Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$ **XXVI** tritt das Methylbismut-Carben $:BiMe$ **XXVII** als reaktives Intermediat bei der Pyrolyse auf. Das zugehörige ms-TPE Spektrum mit $m/z = 224$, an Hand dessen die Zuordnung erfolgte, ist in Abb. 4.49. dargestellt. Es wurde ebenfalls mit einer Schrittweite von 5 meV bei einer Mittelungszeit von 120 Sekunden aufgenommen. Das Photoelektronenspektrum zeichnet sich durch vier charakteristische Peaks bei 7.88 eV, 7.93 eV, 7.98 eV und 8.02 eV aus, wobei die drei letzteren verbreitert sind. Der erste intensive Peak entspricht der IE_{ad} . Quantenmechanische Rechnungen, die alle mit dem SARC-ZORA-TZVP Basissatz durchgeführt wurden, schlagen je nach Methode einen Wert zwischen 7.65 eV (DFT) und 8.00 eV (MR) und einen Triplett Grundzustand vor. Rechnungen auf NEVPT2-Niveau kommen zu einem Ergebnis für IE_{calc} von 7.98 eV. Dies ist für ein Triplett mit einem Schweratom, bei dem skalarrelativistische Effekte, aber nicht die Spin-Bahn Wechselwirkung berücksichtigt wurden, eine gute Übereinstimmung.

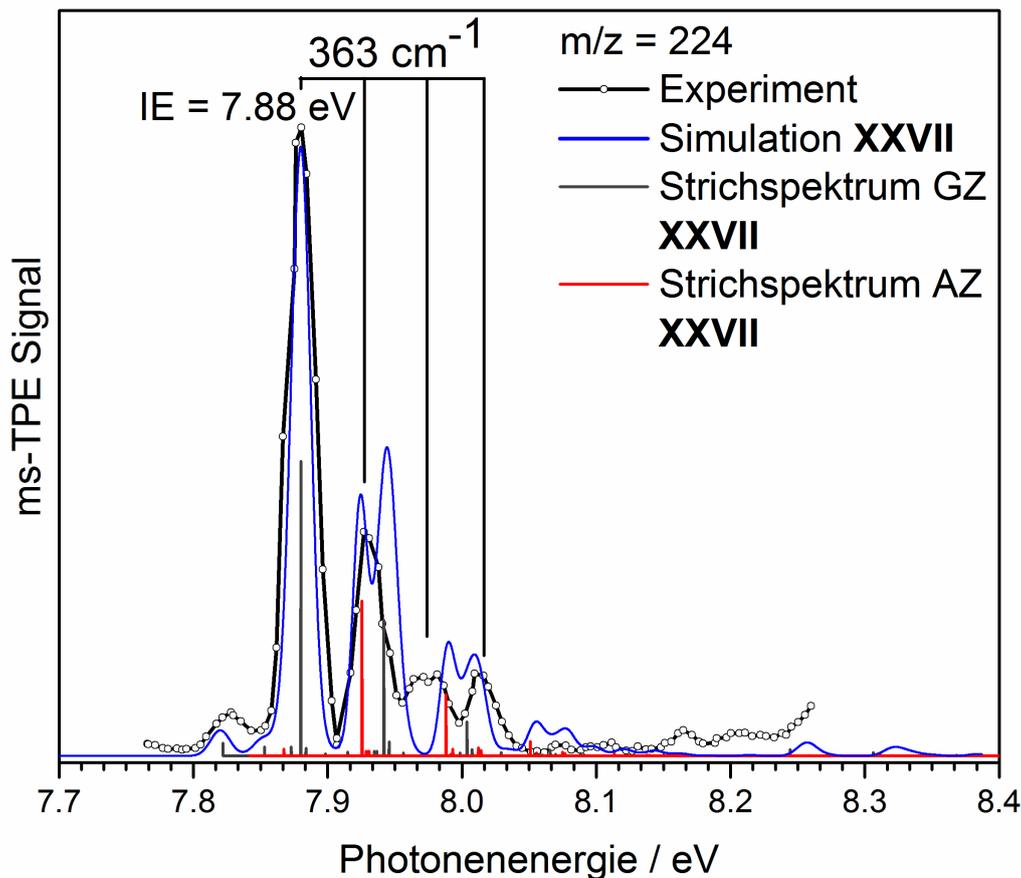


Abbildung 4.49.: ms-TPE Spektrum der Masse 224 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für Methylbismut $:BiMe$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die Simulation basiert auf den Übergängen in zwei ionische Zustände. Zum einen wird der Grundzustand im Kation (graues Strichspektrum) und zum anderen der erste angeregte Zustand (rotes Strichspektrum) bevölkert. Aus dem Spektrum ergab sich eine Ionisierungsenergie von $7.88 \pm 0.02\text{ eV}$ für $:BiMe$ **XXVII**.

Weiterhin wurde für die Ionisation ein Übergang vom neutralen Triplett-GZ (X^3E) in den kationischen Dublett-GZ ($X^{+2}A''$) und den ersten angeregten Zustand im Kation ($A^{+2}A'$) vorhergesagt. Beide kationischen Zustände liegen lediglich 50 meV auseinander. Während der Ionisation kommt es zu einer Symmetriereduktion von C_{3v} nach C_s , was sich wiederum in der Orbitalbesetzung widerspiegelt. Das Elektron kann aus einem der zwei entarteten SOMOs, die in erster Näherung dem p_x - und p_y -Orbital des Bismuts entsprechen, entfernt werden. Dies hat eine Verkürzung der Bi-C-Bindungslänge von 2.25 \AA im Neutralen auf 2.19 \AA im Kation und eine Bindungswinkeländerung einer der drei Bi-C-H-Winkel um 4° zur Folge. Das entsprechende Wasserstoffatom wechselwirkt nun nämlich mit dem ungepaarten Elektron, was den Symmetriebruch im Kation auslöst.

Wird neben der Ionisierungsenergie die FC Simulation (blau) mit dem Experiment verglichen, zeigt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Allerdings muss sowohl die Ionisation in den kationischen Grundzustand (graues Strichspektrum) als auch in den ersten angeregten Zustand (rotes Strichspektrum) berücksichtigt werden. Durch den Beitrag des ersten angeregten Zustands, der laut Rechnungen ebenfalls ein Dublett Zustand ist, lassen sich dann auch die Verbreiterungen der experimentellen Banden bei 7.93 eV, 7.98 eV und 8.02 eV erklären. Hier fallen Features aus beiden Zuständen, wie in der Simulation zu sehen ist, zusammen. Noch vorhandene Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind wie zuvor der Vernachlässigung von anharmonischen Effekten in der Simulation geschuldet. Mit Hilfe der Simulation war es zudem möglich, einzelne Schwingungen im Kation zuzuordnen. Die dominierende Mode im Spektrum ist die Streckschwingung zwischen dem Bismutatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe. Sie ist für die ausgeprägte Schwingungsstruktur mit einem Abstand von 0.05-0.04 eV zwischen den vier intensiven Banden bei 7.88 eV, 7.93 eV, 7.98 eV und 8.02 eV verantwortlich. Berechnet wurde sie bei $+ 516 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich ist für den kleinen Peak, der bei 8.25 eV beginnt anzusteigen, aber nicht bis zum Abfallen detektiert wurde, die symmetrische C-H Streckschwingung (berechnet $+ 3039 \text{ cm}^{-1}$) verantwortlich.

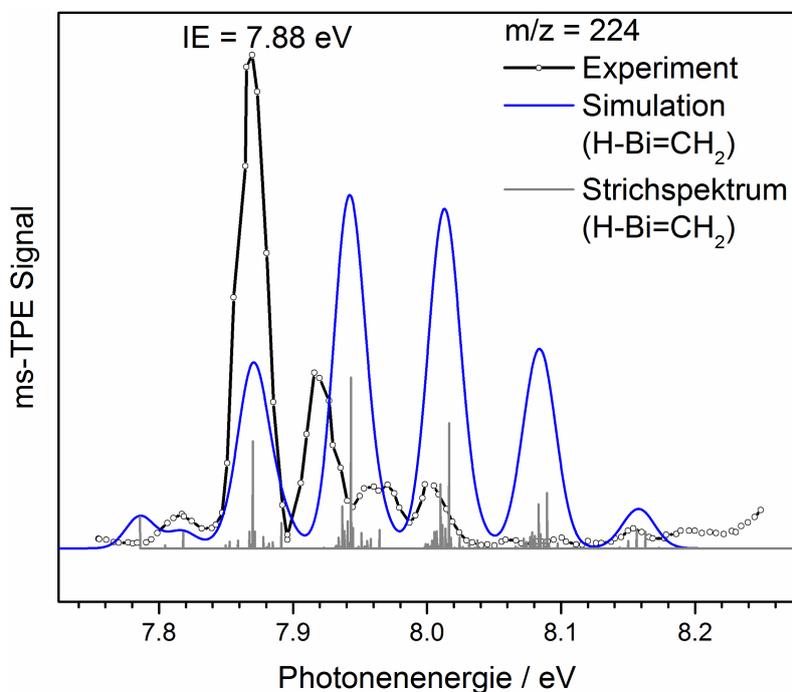


Abbildung 4.50.: ms-TPE Spektrum der Masse 224 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) des $H-Bi=CH_2$ bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Simulation und das experimentelle Spektrum zeigen keine Übereinstimmung.

Ein weiteres Charakteristikum, dass für die Entstehung von **XXVII** spricht, ist seine Stabilität. $:BiMe$ im T_0 -GZ ist um ca. 0.8 eV stabiler als das entsprechende Singulett und um ca. 1.0 eV stabiler als das $H-Bi=CH_2$, das zweite Isomer, welches ebenfalls für die Masse 224 in Frage kommt. Letzteres konnte sowohl über die Ionisierungsenergie ($IE_{\text{calc}} = 6.63$ eV) als auch über den Vergleich der FC Simulation mit dem Experiment ausgeschlossen werden (siehe Abb. 4.50.). Das Singulett hat eine IE_{calc} von 6.85 eV und scheidet ebenfalls aus.

4.4.5. ms-TPE Spektrum des atomaren Bismuts Bi und des Bismut-Dimers Bi_2

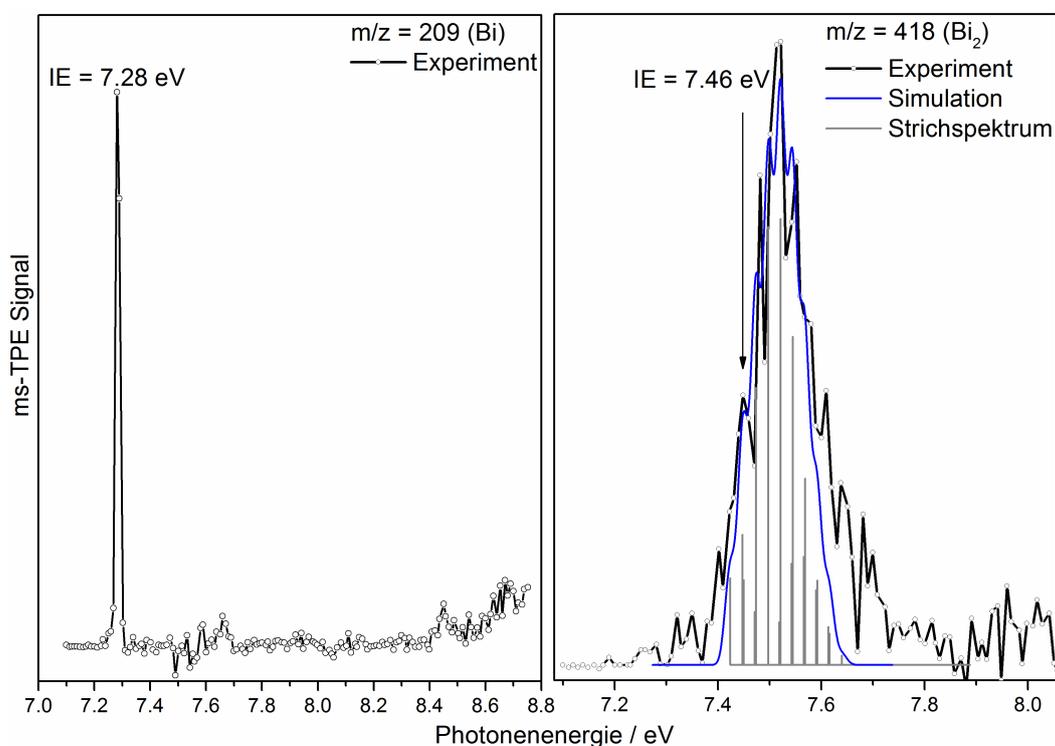


Abbildung 4.51.: Das ms-TPE Spektrum der Masse 209 (schwarz) ist links zu sehen. Es wurde dem atomaren Bismut **XXVIII** mit einer adiabatischen Ionisierungsenergie von 7.28 ± 0.02 eV zugeordnet. Auf der rechten Seite ist das ms-TPE Spektrum der Masse 418 (schwarz) und die Franck-Condon Simulation des Bismut-Dimers **XXIX** (blau) abgebildet. Für **XXIX** wurde eine adiabatische Ionisierungsenergie von 7.46 ± 0.06 eV gefunden.

Wird die Pyrolysetemperatur weiter erhöht, entsteht neben den beiden reaktiven Spezies **XXVI** und **XXVII** atomares Bismut Bi **XXVIII** und das Bismut-Dimer Bi_2 **XXIX**. Beide Verbindungen wurden eindeutig über die entsprechenden ms-TPE

Spektren, die in Abb. 4.51. links und rechts zu sehen sind, nachgewiesen. Bei beiden Spektren wurde alle 10 meV ein Messpunkt aufgenommen. Die Mittelungszeit betrug 60 s. Das rechte Spektrum wurde über 5 Punkte geglättet.

Auf der linken Seite der Abb. 4.51. ist das ms-TPE Spektrum der Masse 209 zu sehen. Es wurde anhand des scharfen einzelnen Peaks bei 7.28 ± 0.02 eV eindeutig dem atomaren Bismut zugeordnet. Dieser Wert entspricht der IE und stimmt mit dem Literaturwert von 7.28537 ± 0.00012 eV^[246] überein. Weitere Peaks sind, wie für ein einzelnes Atom zu erwarten, im Spektrum nicht zu beobachten.

Die rechte Seite der Abb. 4.51. zeigt das ms-TPE Spektrum der Masse 418 in Schwarz. In Blau ist die Franck-Condon Simulation für das Bi_2 **XXIX**, die auf dem berechneten Strichspektrum für **XXIX** basiert, zu sehen. Es wurden sowohl Sequenz- als auch heiße Banden mitberücksichtigt. Die Simulation und das experimentelle Spektrum stimmen sehr gut überein, wobei letzteres etwas besser als die bisher veröffentlichten He(I)-Photoelektronenspektren aufgelöst ist.^[247,248] Neben der Simulation spricht die von Wang *et al.* publizierte Ionisierungsenergie von 7.44 eV für eine Zuordnung zum Bismut-Dimer.^[248] Im ms-TPE Spektrum wurde ein Wert von $7.46 \text{ eV} \pm 0.06 \text{ eV}$ ermittelt.

Während der Ionisation kommt es zum Übergang von $X^1\Sigma_g^+$ nach $X^+2\Pi_{u3/2}$, was mit einer Änderung der Bindungsordnung und der Bindungslänge verbunden ist. Die Bindungsordnung wird reduziert, weil ein Elektron aus einem $(\pi_u)^4$ -bindenden Molekülorbital entfernt wird. Die Bindungslänge verkürzt sich von $R_e'' = 2.588 \text{ \AA}$ auf $R_e^+ = 2.686 \text{ \AA}$, was ebenfalls an der Bi-Bi Schwingungsfrequenz zu beobachten ist. Diese ändert sich laut eigenen Rechnungen von $\tilde{\nu}'' = 220 \text{ cm}^{-1}$ im neutralen Molekül auf $\tilde{\nu}^+ = 198 \text{ cm}^{-1}$ im Kation. Zum Vergleich sind in der Literatur experimentelle Werte von $R_0'' = 2.66 \text{ \AA}$ und $\tilde{\nu}'' = 172.21 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.^[249]

4.4.6. Zusammenfassung: Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$, Methylbismut-Carben $:BiMe$ und weitere Bismut-Spezies

In Tab. 4.12. sind die wichtigsten Bismut-Spezies bei der Photoionisation und Pyrolyse von Trimethylbismut $BiMe_3$ und die zugehörigen IEs aufgelistet. Alle Verbindungen wurden anhand ihrer ms-TPES nachgewiesen. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich mit berechneten und literaturbekannten IEs.

Im ersten Schritt war es möglich, die experimentellen Daten des bereits untersuchten Vorläufers Trimethylbismut $BiMe_3$ zu reproduzieren.^[224] Das Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$ und das Methylbismut-Carben $:BiMe$ wurden isoliert und isomerenrein als reaktive Spezies durch Methyl-Abspaltung aus dem Vorläufer generiert. Ihre Ionisierungsenergien wurden mit 7.27 ± 0.04 eV für **XXVI** und 7.88

± 0.02 eV für **XXVII** bestimmt. Zusätzlich wurde über das Spektrum und die Simulation von $\cdot BiMe$ der erste tiefliegende angeregte Zustand lokalisiert und zugeordnet. Von beiden Verbindungen konnten Schwingungsstrukturen aufgenommen und zugeordnet werden. Die homolytische Dissoziation der ersten Me_2Bi-CH_3 Bindung im $BiMe_3$ wurde untersucht und eine BDE von 210 ± 7 kJ/ mol bestimmt. Damit wurde der Wert für die BDE im Vergleich zur Literatur um $+28$ kJ/ mol ($+15$ %) korrigiert.^[244,245]

Tabelle 4.12.: Vergleich der experimentellen, berechneten und literaturbekannten IE der detektierten Bismutverbindungen.

Molekül	IE _{exp.} [eV]	IE _{theo.} [eV] ^[a]	IE _{Lit.} [eV]
$\cdot BiMe_2$ XXVI	7.27 ± 0.04	7.35	-
$\cdot BiMe$ XXVII	7.88 ± 0.02	7.98	-
Bi	7.28 ± 0.02	-	7.28537 ± 0.00012 ^[246]
Bi_2	7.46 ± 0.06	7.84	7.44 ^[248]

[a] Mit NEVPT2 berechnete adiabatische IE.

Der verwendete Basissatz ist SARC-ZORA-TZVP.

Neben den reaktiven Intermediaten **XXVI** und **XXVII** wurden noch weitere Bismut-Spezies identifiziert. Für das atomare Bismut und sein Dimer wurden die literaturbekannten Ionisierungsenergien bei 7.28537 ± 0.00012 eV^[246] bzw. 7.44 eV^[248] bestätigt. Weiterhin wurde in einigen Experimenten die Masse 476 beobachtet, die höchstwahrscheinlich dem $\cdot BiMe_2$ Dimer $Me_2Bi-BiMe_2$ zuzuordnen ist.

Mit den hier gewonnen Erkenntnissen in der Gasphase eröffnen sich Anwendungen für die kondensierte Phase, woraus wiederum neue Wege für die Synthesechemie entstehen.

5. Synthese

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung des Benzcyclobutendions, das als *ortho*-Benz-in Vorläufer eingesetzt wurde, sowie die Synthese des Pentadiinyliden Vorläufers Penta-2,4-diinal-Tosylhydrazon erläutert. Zudem wird die Herstellung der methylsubstituierten Vorläufer letzterer Verbindung diskutiert. Obwohl die Vorläufer Diazomethylbenzol, Diazocyclohepta-2,4,6-trien und Diazocyclopenta-2,4-dien nicht zu ihren gewünschten cyclischen Carbenen pyrolysierten, sondern zu den zugehörigen Radikalen, soll abschließend auch auf deren Syntheseroute eingegangen werden. Wie im vorangegangenen Kapitel wird den Edukten und Vorstufen sowie den Vorläufern eine arabische Bezifferung zugewiesen.

5.1. Allgemeine Anmerkungen

Es folgen zunächst einige generelle Anmerkungen bezüglich der Arbeits- und Vorgehensweise im Chemielabor, bevor näher auf die eigentlichen Synthesewege eingegangen wird.

5.1.1. Arbeitstechnik

Sofern nicht explizit in der Versuchsdurchführung vermerkt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Arbeitsschritte, die hydrolyse- und / oder oxidationsempfindliche Stoffe beinhalteten, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

5.1.2. Lösemittel

Alle verwendeten Lösemittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Etherische Lösemittel, Toluol und Benzol wurden, wo erforderlich, über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyltrocknung), *n*-Hexan und *n*-Pentan über Lithiumaluminiumhydrid.

5.1.3. Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern *SIGMA ALDRICH*, *ABCR* und *TCI* sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

5.1.4. Kernresonanzspektroskopie

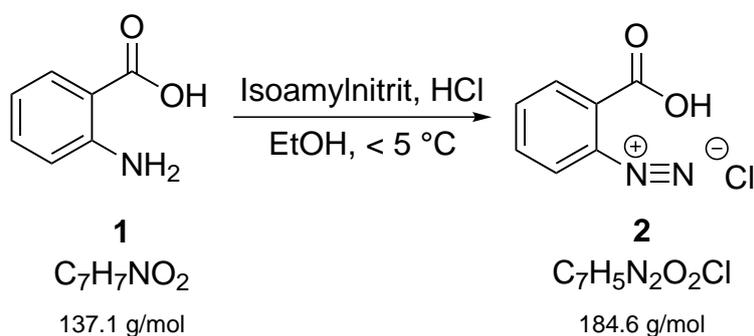
Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät *Bruker Avance III HD 400 (1H, 400 MHz)* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen werden in „parts per million“ (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des deuterierten Lösemittels CDCl_3 (^1H , $\delta = 7.26$ ppm, CDCl_3).^[250] Alle Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit.

5.2. Synthese des ortho-Benz-in Vorläufers

Neben Phthalsäureanhydrid und Indan-1,2,3-trion eignet sich für die pyrolytische Erzeugung von *ortho*-Benz-in besonders Benzocyclobutendion **6**.^[160,161] Während Phthalsäureanhydrid und Ninhydrin, das Monohydrat des Indan-1,2,3-trions, käuflich zu erwerben sind, muss Benzocyclobutendion **6** synthetisiert werden. Bei letzterem ermöglichen aber der gespannte Vierring im Molekül sowie die Entstehung von zwei Äquivalenten Kohlenstoffmonoxid während der Pyrolyse mildere thermische Bedingungen, weshalb mit der Synthese des Benzocyclobutendions **6** der Mehraufwand in Kauf genommen wurde.

Benzocyclobutendion **6** wurde analog zur Literaturvorschrift von *South und Liebeskind* hergestellt.^[251] Die Synthese setzt sich aus 5 Stufen zusammen, wobei Anthranilsäure **1** als Startreagenz verwendet wurde. Diese wurde im ersten Schritt, einer Diazotierung, zum stabilen 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid **2** umgesetzt. Das anschließend in einer Ringschlussreaktion gebildete 1,1-Dichlorobenzocyclobuten **3** wurde hydrolytisch zum Benzocyclobutenon **4** aufgearbeitet. Über eine Wohl-Ziegler-Bromierung mit anschließender Hydrolyse wurde zunächst 2,2-Dibromobenzocyclobutenon **5** und daraus das gewünschte Benzocyclobutendion **6** gewonnen. Um eine hohe Ausbeute zu erreichen, muss besonders bei der Wohl-Ziegler-Bromierung darauf geachtet werden, dass unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wird.

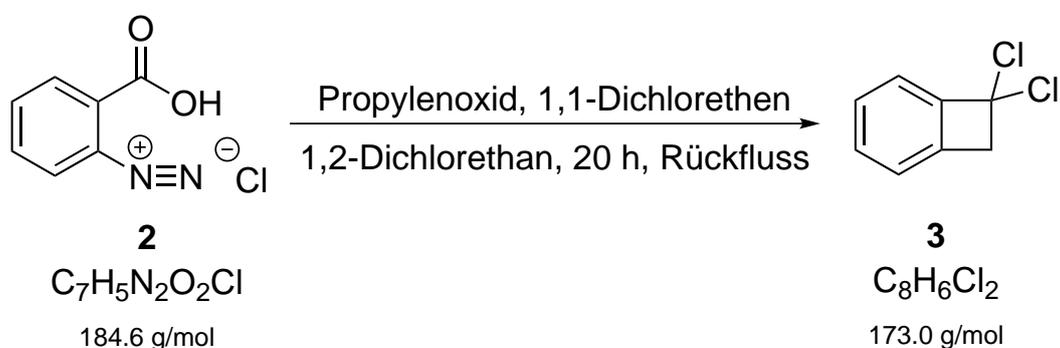
5.2.1. Darstellung von 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid

Abbildung 5.1.: Umsetzung von Anthranilsäure **1** zu 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid **2**.

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 30.0 g (0.219 mol) Anthranilsäure **1** in 330 mL Ethanol wurden unter Rühren 22.5 mL konz. HCl und 50.1 mL (43.6 g, 0.372 mol) Isoamylnitrit zugetropft. Um vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde noch zehn Minuten weitergerührt. Während der Reaktion wurde die Temperatur der dunkelbraunen Lösung zwischen 0 - 5 °C gehalten. Nach Zugabe von 330 mL Diethylether wurde noch weitere fünf Minuten gerührt. Da kaum Feststoff ausgefallen war, wurde nochmals portionsweise 660 ml Diethylether zugegeben, wodurch die Ausbeute an Feststoff erhöht werden konnte. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit 25 ml Ether nachgewaschen und vorsichtig getrocknet.

Ausbeute: 39.9 g (0.216 mol, 99 %) eines orange-gelben Feststoffes, der sich durch Exposition (2 h) an Luft rötlich färbt.

5.2.2. Darstellung von 1,1-Dichlorobenzocyclobuten

Abbildung 5.2.: Synthese von 1,1-Dichlorobenzocyclobuten **3**.

In einem 2 L Dreihalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler und Blasenähler (Gasentwicklung) wurden 39.9 g (0.216 mol) 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid **2**, 137.3 mL (171.6 g, 1.77 mol) 1,1-Dichlorethen und 30.3 mL (25.1 g, 0.430 mol) Propylenoxid in 480 mL 1,2-Dichlorethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf Rückfluss erhitzt. Es kam zur Schaumbildung über der Reaktionslösung und zur Gasentwicklung am Blasenähler (N₂ und CO₂). Das Reaktionsende wurde anhand der rückläufigen Gasentwicklung beobachtet. Nach weiterem fünfstündigen Refluxieren, wurde das Reaktionsgefäß auf RT abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde einrotiert und ein dunkelbraunes Öl, das ohne Aufreinigung und Bestimmung der Ausbeute weiter umgesetzt wurde, konnte isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 - 7.62 (m, 4 H, CH), 4.05 (s, 2 H, CH₂).

5.2.3. Darstellung von Benzocyclobutenon

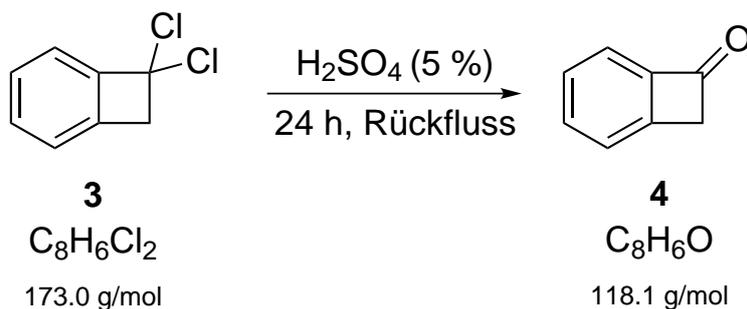


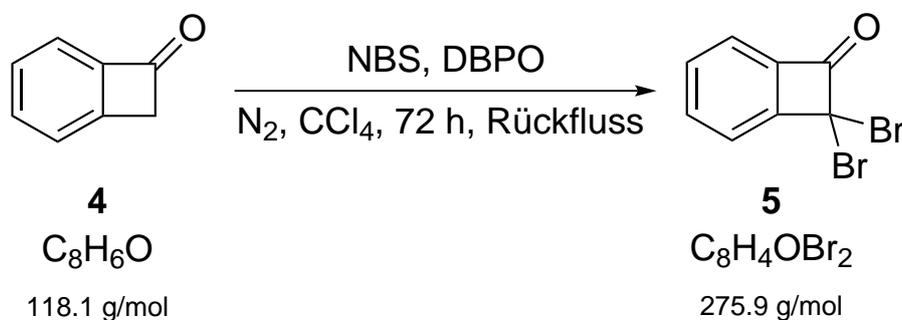
Abbildung 5.3.: Umsetzung von 1,1-Dichlorobenzocyclobuten **3** zu Benzocyclobutenon **4**.

Das Rohprodukt 1,1-Dichlorobenzocyclobuten **3** wurde mit 120 mL fünfprozentiger Schwefelsäure hydrolysiert und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde viermal mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit 15 g wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels konnte das Rohprodukt Benzocyclobutenon **4** durch Einengen des Lösemittels als braunes Öl gewonnen werden. Durch Vakuumdestillation bei 40 °C und 2 mbar erfolgte die Aufreinigung.

Ausbeute: 11.3 g (95.9 mmol, 44 %, über zwei Stufen) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 - 7.33 (m, 4 H, CH), 3.99 (s, 2 H, CH₂).

5.2.4. Darstellung von 2,2-Dibromobenzocyclobutenon

Abbildung 5.4.: Synthese von 2,2-Dibromobenzocyclobutenon **5**.

In einen 1 L Dreihalskolben mit Kühler und Gaseinleitungsrohr (Reaktion erfolgte unter Schutzgas) wurden 50 mL Tetrachlormethan vorgelegt. Versuche, das giftige Tetrachlormethan durch Dichlormethan oder Chloroform zu substituieren, scheiterten. Anschließend wurden im Gegenstrom 2.00 g (17.0 mmol) Benzocyclobutenon **4**, 7.50 g (42.4 mmol) NBS und 0.30 g Dibenzoylperoxid (DBPO) als Radikalstarter zugegeben. Die restlichen 40 mL Tetrachlormethan wurden zum Nachspülen verwendet. Nach 72 Stunden unter Rückfluss kühlte die Reaktionslösung auf RT ab. Die erfolgte Umsetzung konnte am Succinimid, welches auf der Oberfläche schwamm, beobachtet werden. Durch Zugabe von 200 mL Petrolether fiel weiteres gelöstes Succinimid aus. Das als Nebenprodukt gebildete Succinimid wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Kristallisation eingengt. Als Rückstand blieb ein dunkelbrauner Feststoff zurück. Das Rohprodukt konnte verunreinigt weiter umgesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.77 - 7.51$ (m, 4 H, CH).

9.20 g (78.0 mmol) an zurückbehaltenem Benzocyclobutenon **4** wurden in einer zweiten Charge mit 34.8 g (195 mol) NBS und 1.00 g DBPO in 500 mL Tetrachlormethan gelöst. Es wurde bezüglich der Synthese analog verfahren. An Petrolether wurden 1000 mL verbraucht. Das Rohprodukt war noch mit Succinimid verunreinigt, konnte im NMR-Spektrum aber eindeutig als 2,2-Dibromobenzocyclobutenon **5** identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.77 - 7.51$ (m, 4 H, CH).

5.2.5. Darstellung von Benzocyclobutendion

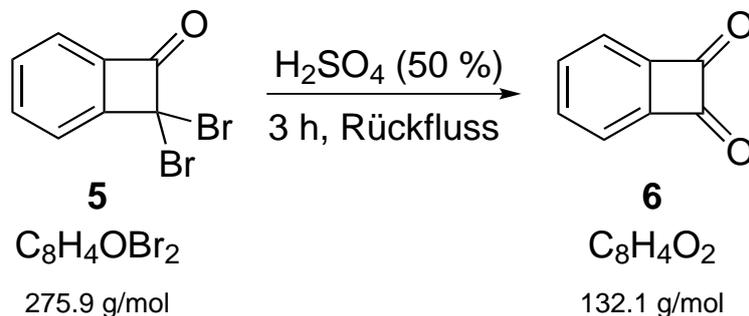


Abbildung 5.5.: Synthese von Benzocyclobutendion **6**.

Die Rohprodukte aus den beiden Chargen wurden für den letzten Syntheseschritt wieder vereinigt. Diese wurden nun mit 250 mL Schwefelsäure (50 %) versetzt und für drei Stunden bei Rückfluss erhitzt. Die Ölbadtemperatur sollte 150 °C nicht überschreiten und das dreistündige Refluxieren sollte ebenfalls, um eine Zersetzung des Produktes zu minimieren, eingehalten werden. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit 100 - 150 mL eines Eiswasser-Gemisches verdünnt und solange portionsweise mit 50 mL Dichlormethan extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden einrotiert. Der zurückbleibende gelbbraune Feststoff, der bereits größtenteils das gewünschte Benzocyclobutendion **6** enthielt, wurde über eine kurze SiO₂ - Säule mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Die braunen Verunreinigungen blieben auf der Säule zurück. Das gelöste Benzocyclobutendion **6** passierte die Säule, wurde einrotiert und als gelber Feststoff zurückgewonnen. Die Lagerung erfolgte im Exsikkator.

Ausbeute: 4.49 g (34.0 mmol, 36 %, über zwei Stufen) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 - 8.02 (m, 2 H, CH), 7.82 - 7.77 (m, 2 H, CH).

5.3. Synthese des Pentadiinyliden-Vorläufers

Carbene, wie das Pentadiinyliden $H-C \equiv C-\ddot{C}-C \equiv C-H$, werden ausgehend von ihren zugehörigen Diazo- oder Diazirin-Vorläufern pyrolysiert (siehe Abschnitt 4.3.). Bei diesen ist die C=N-Bindung am schwächsten. Weiterhin begünstigt die Bildung von gasförmigen N₂ die Spaltung der C=N-Bindung unter milden Pyrolysebedingungen. Folglich war es naheliegend, das dritte Kohlenstoffatom der C₅ Kette, das nach der Pyrolyse Carben-Charakter aufweisen sollte, mit der Diazo- bzw. Diazirin-Gruppe zu funktionalisieren. Nach ausgiebiger Literaturrecherche wurde diese Idee

jedoch verworfen. Funktionalisiert man das C₃-Atom (siehe **11 a**), bildet sich bei der hier gewählten Syntheseroute bei der Vorstufe zur Diazo-Verbindung bevorzugt Pyrazol als Hauptprodukt und nicht das gewünschte Tosylhydrazon (siehe Abb. 5.6.).^[252] Wird die Synthese dagegen so gewählt, dass die Diazo-Funktion am ersten Kohlenstoffatom gebunden ist (siehe **11**), dreht sich das Produktverhältnis aus Pyrazol und Tosylhydrazon um. Im darauffolgenden Syntheseschritt kann aus letzterem der Diazo-Vorläufer **11** hergestellt, dann pyrolysiert und nach Umlagerung das Carben am dritten Kohlenstoffatom erzeugt werden.^[201,253]

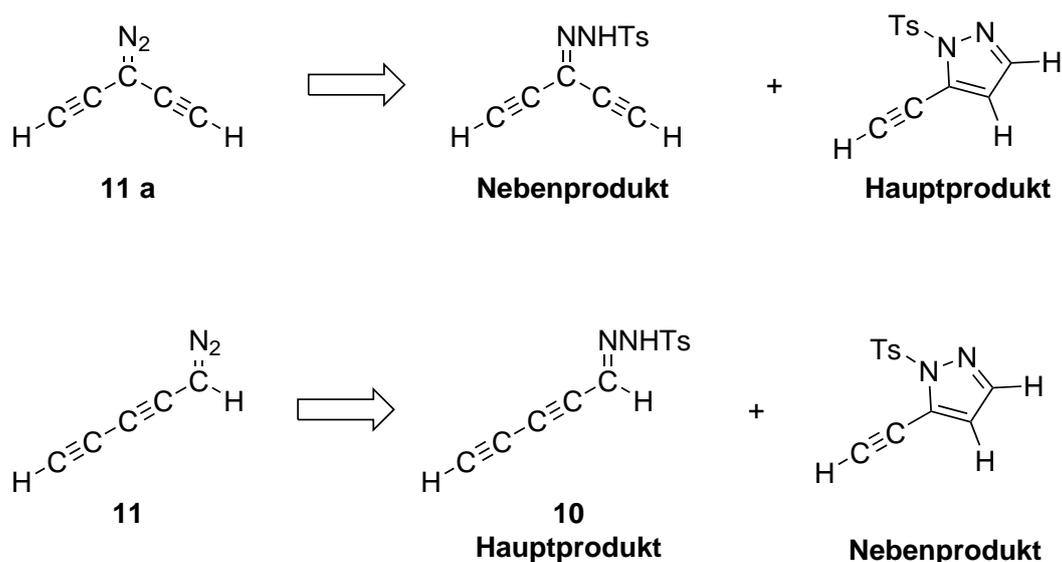
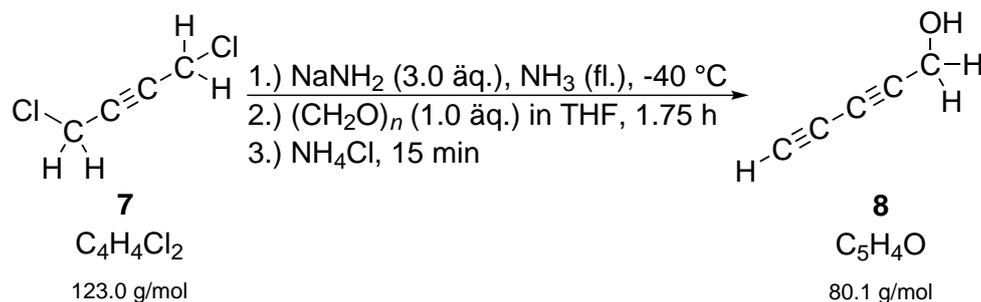


Abbildung 5.6.: Retrosynthetische Zerlegung der beiden möglichen Pentadiinyliden Vorläufer 3-Diazopenta-1,4-diin **11 a** und 1-Diazopenta-2,4-diin **11**. Bei der oberen Spur bildet sich als Hauptprodukt das Pyrazolderivat, bei der unteren Spur dagegen das gewünschte Tosylhydrazonderivat **10**.

Der zugehörige Vorläufer 1-Diazopenta-2,4-diin **11** wurde dabei in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Bowling *et al.* und Jones *et al.* dargestellt.^[201,253,254] Die Synthese untergliederte sich in vier Teilschritte. 1,4-Dichlorobut-2-in **7** wurde als Ausgangssubstanz verwendet. In einer doppelten Dehydrohalogenierung wurde zuerst *in situ* das Diacetylen und anschließend durch Deprotonierung und Umsetzung mit Paraformaldehyd Penta-2,4-diinol **8** gewonnen. Die selektive Oxidation mit Dess-Martin Periodinan führte zum entsprechenden instabilen Aldehyd **9**, welches umgesetzt mit *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid sofort weiter zu einer 3:2 Mischung aus *anti*- und *syn*-Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** reagierte. Die Umsetzung mit Natriumhydrid lieferte im letzten Schritt zunächst das zugehörige Natriumsalz, das durch schonendes Erhitzen das gewünschte 1-Diazopenta-2,4-diin **11** bildete.

5.3.1. Darstellung von Penta-2,4-diinol

Abbildung 5.7.: Umsetzung von 1,4-Dichlorobut-2-in **7** zu Penta-2,4-diinol **8**.

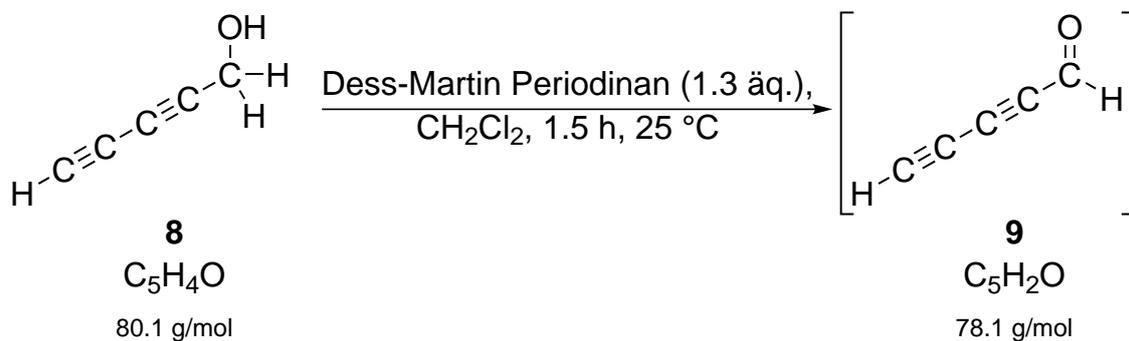
In einen trockenen 2 L Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Trockeneis/ Aceton Kühler und Gasausgang, der an 2 Waschflaschen mit 1 molarer HCl angeschlossen wurde, wurden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftausschluss 100 mL gasförmiger Ammoniak einkondensiert. Das Gaseinleitungsrohr wurde durch einen Stopfen, später durch ein Septum, ersetzt und im Gegenstrom 3.51 g (90.0 mmol) Natriumamid NaNH_2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und vorsichtig über eine Spritze tropfenweise mit 3.0 mL (3.78 g, 30.7 mmol) gekühltem 1,4-Dichlorobut-2-in **7** versetzt. Der beim Erwärmen und während der Reaktion aus der Lösung entweichende gasförmige Ammoniak wurde über die Waschflaschen neutralisiert. Nachdem die Kolbeninnenwände mit 20 mL trockenem THF nachgespült worden waren, wurde über eine Spritze eine Suspension aus 30 mL THF und 0.90 g (30.0 mmol) Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wurde für 1.75 h bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor ca. 4.5 g NH_4Cl zugegeben wurden, um die basische Reaktionslösung zu quenchen. Nach 15 Minuten wurde der Reaktionsansatz in einen Kolben mit Diethylether überführt und auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das überschüssige Ammoniak verdampfte und wieder über die Waschflaschen neutralisiert wurde. Die Mischung wurde abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether gewaschen, das Filtrat eingengt und mit MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde erneut abfiltriert, der restliche Ether abrotiert und das rot-braune Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (5 % EtOAc/ 95 % CH_2Cl_2) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.69 g (21.1 mmol, 70 %) eines bernsteinfarbenen Öls, das als Penta-2,4-diinol **8** identifiziert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.34$ (dd, $J = 6.4, 0.9$ Hz, 2 H, CH_2), 2.21 (t, $J = 0.9$ Hz, 1 H, CH), 1.79 (t, $J = 6.4$ Hz, 1 H, OH).

Penta-2,4-diinol **8** wurde möglichst zeitnah weiter umgesetzt und bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank gelagert, da es zur Polymerisation tendiert.

5.3.2. Darstellung von Penta-2,4-diinal

Abbildung 5.8.: Partielle Oxidation von Penta-2,4-diinol **8** zu Penta-2,4-diinal **9**.

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 0.53 g (6.64 mmol) Penta-2,4-diinol **8** mit 40 mL trockenem DCM versetzt. Zur Lösung wurde unter Rühren und bei Raumtemperatur im Gegenstrom 3.72 g (8.76 mmol) Dess-Martin Reagenz gegeben. Wurde anstatt des Dess-Martin Periodinans PCC oder Braunstein für die partielle Oxidation verwendet, führte dies zu einem erheblichen Verlust an Ausbeute. Auch der Gebrauch von kommerziell erhältlichem Dess-Martin Reagenz minimierte die Ausbeute. Deshalb wurde das Dess-Martin Periodinane über IBX als Zwischenstufe analog zu den Literaturvorschriften von Frigerio *et al.* und Ireland *et al.* synthetisiert.^[255,256]

Die Reaktionslösung wurde nach der Zugabe für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 50 mL Diethylether versetzt. Zur Aufreinigung wurde eine kurze Silicagel-Säule mit Ether als Laufmittel verwendet. Penta-2,4-diinal **9** wurde bedingt durch seine Instabilität nicht isoliert und direkt in der DCM-Diethylether-Lösung weiter umgesetzt.

5.3.3. Darstellung von Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10**

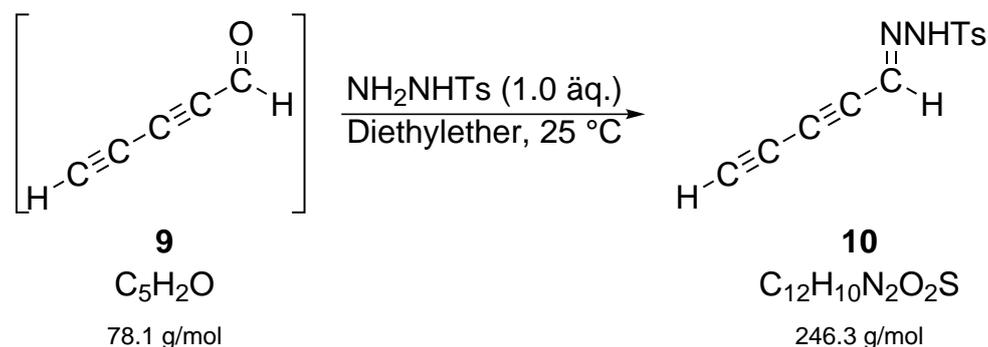


Abbildung 5.9.: Synthese von *syn-/anti*-Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10**.

Zur Lösung aus Penta-2,4-diinal **9**, DCM und Diethylether wurden 1.24 g (6.64 mmol) *para*-Toluolsulfons\u00e4urehydrazid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur \u00fcber mehrere Stunden ger\u00fchrt. Jede Stunde wurde mittels NMR die Umsetzung der Edukte und das Verh\u00e4ltnis aus *syn-/anti*-Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** zum Nebenprodukt Parazol gepr\u00fcft. Sobald die Umsetzung der Edukte (6-8 h) erfolgt war, wurde noch weitere 2 h bei Raumtemperatur ger\u00fchrt. Im Anschluss wurde die Reaktionsl\u00f6sung filtriert, das Filtrat mit ges\u00e4ttigter NaHCO_3 -L\u00f6sung Essigs\u00e4ure frei gewaschen, die w\u00e4ssrige Phase mit NH_4Cl neutralisiert und diese wiederum einmal mit 30 mL Diethylether gewaschen. Das Aussch\u00fctteln mit Ether im letzten Waschgang diente zur R\u00fcckgewinnung von Tosylhydrazon, das m\u00f6glicherweise durch das Waschen mit ges\u00e4ttigter NaHCO_3 -L\u00f6sung als Tosylhydrazon Salz in die w\u00e4ssrige Phase \u00fcbergang. Die vereinten organischen Phasen wurden \u00fcber MgSO_4 getrocknet, filtriert und, bis ein brauner \u00f6liger Feststoff zur\u00fcckblieb, eingengt. Das Rohprodukt wurde in etwas DCM gel\u00f6st und mittels S\u00e4ulenchromatographie (5 % EtOAc / 95 % CH_2Cl_2) getrennt.

Ausbeute: 1.52 g (6.18 mmol, 93 % \u00fcber zwei Stufen) eines wei\u00df-braunen Feststoffes, der als Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** identifiziert wurde. Die 1.52 g resultierten dabei aus zwei separierten Feststoffen, dem *syn*- (0.58 g) und *anti*- (0.94 g) Produkt von **10**. Da beide Feststoffe im n\u00e4chsten Syntheseschritt aber gleicherma\u00dfen zum gew\u00fcnschten 1-Diazopenta-2,4-diin **11** umgesetzt werden konnten, wurden sie nach der NMR spektroskopischen Untersuchung wieder vereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *syn*-**10** δ = 8.77 (s, 1 H, NH), 7.84 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, CH), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, CH), 6.62 (s, 1 H, CH), 2.84 (s, 1 H, CH), 2.44 (s, 3 H, CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *anti*-**10** δ = 8.23 (s, 1 H, NH), 7.82 (d, J = 9.9 Hz,

2 H, *CH*), 7.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, *CH*), 6.94 (s, 1 H, *CH*), 2.56 (s, 1 H, *CH*), 2.45 (s, 3 H, CH_3).

Das vereinigte *syn*- und *anti*-Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** wurde möglichst zeitnah weiter umgesetzt oder bei -20 °C im Kühlschrank gelagert, da besonders das *syn*-Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** durch Zyklisierung zur Bildung von Parazol neigt.

5.3.4. Darstellung von 1-Diazopenta-2,4-diin

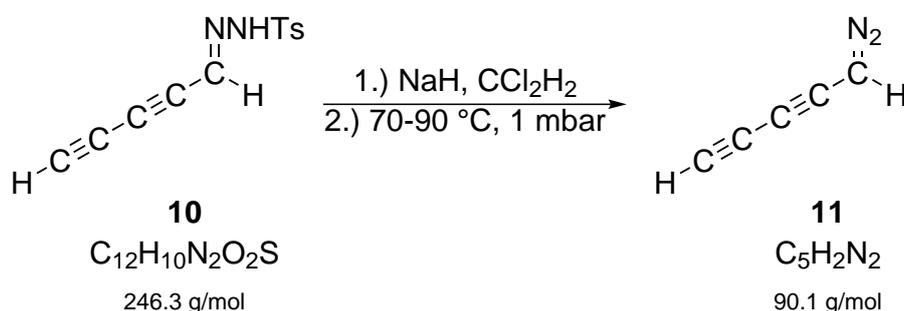


Abbildung 5.10.: Synthese von 1-Diazopenta-2,4-diin **11**.

In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 0.225 g (0.90 mmol) Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** vorgelegt. **10** wurde unter Rühren in 5 mL trockenes DCM gelöst und mit 34.5 mg (0.90 mmol) NaH in Form einer 60 % Dispersion in Mineralöl versetzt. Unter anfänglicher Wasserstoffentwicklung wurde die Reaktion für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Kolben wurde auf -40 °C gekühlt, das Lösemittel zunächst bei dieser Temperatur entfernt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und das restliche DCM abgezogen. Der im Kolben zurückgebliebene Feststoff wurde schnell auf 35 °C erhitzt und anschließend mit einem auf $70-90$ °C vorgeheizten Ölbad bei 1.0 mbar – $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar für ca. 1 h sublimiert. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde das resultierende 1-Diazopenta-2,4-diin **11** als gelber Feststoff aufgefangen.

Die Instabilität des 1-Diazopenta-2,4-diins **11** machte seinen direkten Transport zur Swiss Light Source unmöglich, weshalb das Penta-2,4-diinaltosylhydrazon **10** bei -78 °C transportiert und dort *in situ* zum Vorläufer **11** umgesetzt wurde.

5.4. Synthese des Methylpentadiinyliden-Vorläufers

Das Methylpentadiinyliden $Me - C \equiv C - \dot{C} - C \equiv C - H$ wurde ebenso wie zuvor das unsubstituierte Pentadiinyliden in der Pyrolyse über den zugehörigen Diazo-Vorläufer, hier 2-Diazohepta-3,5-diin **15**, erzeugt. Im Gegensatz zum unsubstituierten Vorläufer **11** eröffnet die zusätzliche Methylgruppe allerdings verschiedene Syntheserouten auf dem Weg zum gewünschten Vorläufer. Deren Vor- und Nachteile sollen im Folgenden kurz erläutert werden und somit die Entscheidung für die hier gewählte Route bekräftigen.

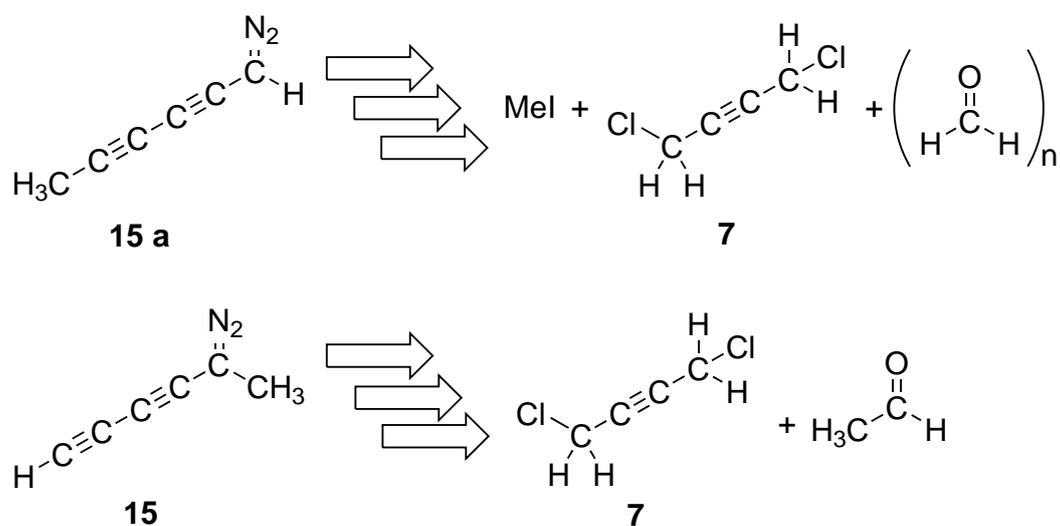


Abbildung 5.11.: Retrosynthetische Zerlegung der beiden möglichen Methylpentadiinyliden Vorläufer 1-Diazohepta-2,4-diin **15 a** und 2-Diazohepta-3,5-diin **15**. Bei der oberen Spur wird mit MeI und Paraformaldehyd über eine 1+4+1 Kupplung 1-Diazohepta-2,4-diin **15 a** aufgebaut, bei der unteren Spur dagegen wird mit Acetaldehyd anstelle von Paraformaldehyd über eine 4+2 Kupplung 2-Diazohepta-3,5-diin **15** aufgebaut.

Aus der Literatur sowie aus synthetischer Erfahrung unserer Arbeitsgruppe mit dem biradikalischen Propargylen $H - \dot{C} = C = \dot{C} - H$ ist bekannt, dass sich Diazo-Vorläufer nicht nur über das entsprechende Tosylhydrazon, sondern auch über die zugehörigen *N*-Nitrosourea und *N*-Nitrosoacetamid Verbindungen herstellen lassen.^[205,257,258] Da es hierbei allerdings zur Bildung der kanzerogenen Nitrosen-Gase sowie zur Explosionsgefahr kommen kann, wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt. Eine weitere Möglichkeit stellt die Cadiot-Chodkiewicz 3+3 Kupplung von Propin und Bromopropargylalkohol dar. Das im ersten Schritt entstandene Hexa-2,4-diin-1-ol wird dann analog, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wei-

ter umgesetzt.^[259] Auch diese Route wurde verworfen, weil sich die Handhabung von gasförmigem Propin bzw. dessen Verflüssigung als schwierig erwies. Schlussendlich wurde auf eine modifizierte Version des Synthesewegs, der bereits für den unsubstituierten Vorläufer **11** angewendet wurde, zurückgegriffen. Die zusätzliche Methylgruppe ermöglichte aber auch für diesen Fall zwei unterschiedliche Vorgehensweisen. Zum einen konnte diese Methylgruppe über eine 1+4+1 Kupplung mit Methyljodid und Paraformaldehyd im ersten Schritt resultierend in Hexa-2,4-diin-1-ol oder zum anderen über eine 4+2 Kupplung mit Acetaldehyd im ersten Schritt resultierend in Hexa-3,5-diin-2-ol **12** addiert werden (siehe Abb. 5.11.). Das weitere Vorgehen erfolgt bei beiden Routen dann analog zum unsubstituierten Vorläufer **11**. Beide Routen führen zu den entsprechenden Vorläufern 1-Diazohepta-2,4-diin **15 a** und 2-Diazohepta-3,5-diin **15 b** und aus beiden Vorläufern kann in der Pyrolyse Methylpentadiinyliden erzeugt werden. Es wurde jedoch nach einigen Ansätzen die 4+2 Kupplung zum Hexa-3,5-diin-2-ol **12** favorisiert, da die Alkylierung mit Methyljodid oft nicht stöchiometrisch ablief. Folglich entstand bei der 1+4+1 Kupplung eine Mischung aus unsubstituiertem Penta-2,4-diin-1-ol und methylsubstituiertem Hexa-2,4-diin-1-ol.^[202,253]

5.4.1. Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-ol

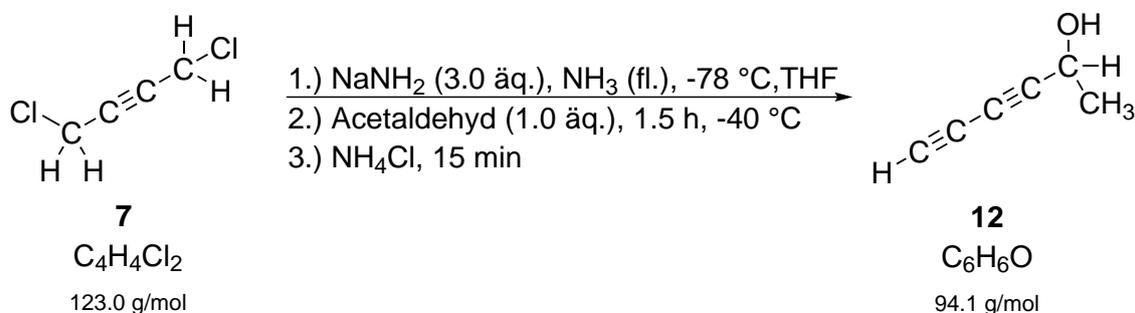


Abbildung 5.12.: Umsetzung von 1,4-Dichlorobut-2-in **7** zu Hexa-3,5-diin-2-ol **12**.

In einen trockenen 2 L Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Trockeneis/ Aceton Kühler und Gasausgang, der an zwei Waschflaschen mit 1 M HCl angeschlossen wurde, wurden bei -78 °C unter Luftausschluss 100 mL gasförmiger Ammoniak eincondensiert. Das Gaseinleitungsrohr wurde durch einen Stopfen, später durch ein Septum, ersetzt und im Gegenstrom 3.51 g (90.0 mmol) Natriumamid NaNH₂ zugegeben. Über eine Spritze wurden anschließend 3.0 mL (3.78 g, 30.7 mmol) gekühltes 1,4-Dichlorobut-2-in **7** zugetropft. Der beim Erwärmen und während der Reaktion aus der Lösung entweichende gasförmige Ammoniak wurde über die Waschflaschen

neutralisiert. Nachdem die Kolbeninnenwände mit 30 mL trockenem THF nachgespült worden waren, wurden über eine Spritze 1.84 mL (1.35 g, 30.7 mmol) Acetaldehyd zugetropft. Die Mischung wurde für 1.50 h bei -40 °C gerührt, bevor ca. 4.5 g NH₄Cl zugegeben wurden, um die basische Reaktionslösung zu quenchen. Nach 15 Minuten wurde der Reaktionsansatz in einen Kolben mit Diethylether überführt und auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das überschüssige Ammoniak verdampfte und wieder über die Waschflaschen neutralisiert wurde. Die Mischung wurde abfiltriert, der Rückstand dreimal mit Diethylether gewaschen, das Filtrat eingengt und mit MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde erneut abfiltriert, der restliche Ether abrotiert und das dunkelrote Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (5 % EtOAc/ 95 % CH₂Cl₂) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.49 g (15,9 mmol, 52 %) eines rötlichen Öls, das als Hexa-3,5-diin-2-ol **12** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.58 (qdd, *J* = 6.5, 5.5 1.0 Hz, 1 H, CH₂), 2.21 (d, *J* = 1.0 Hz, 1 H, CH), 1.85 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H, OH), 1.49 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H, CH₃).

Die Polymerisation war für das Hexa-3,5-diin-2-ol **12** weniger stark ausgeprägt. Trotzdem wurde es zeitnah weiter umgesetzt oder bei -20 °C im Kühlschrank gelagert.

5.4.2. Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-on

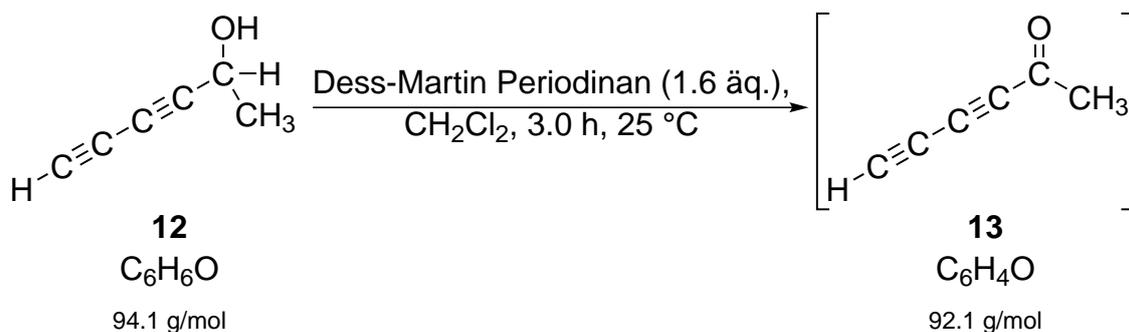


Abbildung 5.13.: Partielle Oxidation von Hexa-3,5-diin-2-ol **12** zu Hexa-3,5-diin-2-on **13**.

Die Reaktion wurde analog zur Synthese 5.3.2. durchgeführt. Die eingesetzte Masse an Hexa-3,5-diin-2-ol **12** betrug 0.53 g (5.76 mmol). Die Reaktionslösung wurde jedoch mit 1.6 äq. Dess-Martin Periodinane versetzt und nach deren Zugabe für 3.0 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde wiederum eine kurze Silicagel-Säule mit Ether als Laufmittel verwendet und Hexa-3,5-diin-2-on **13**

wurde bedingt durch seine Instabilität nicht isoliert, sondern direkt in der DCM-Diethylether-Lösung weiter umgesetzt.

5.4.3. Darstellung von Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon

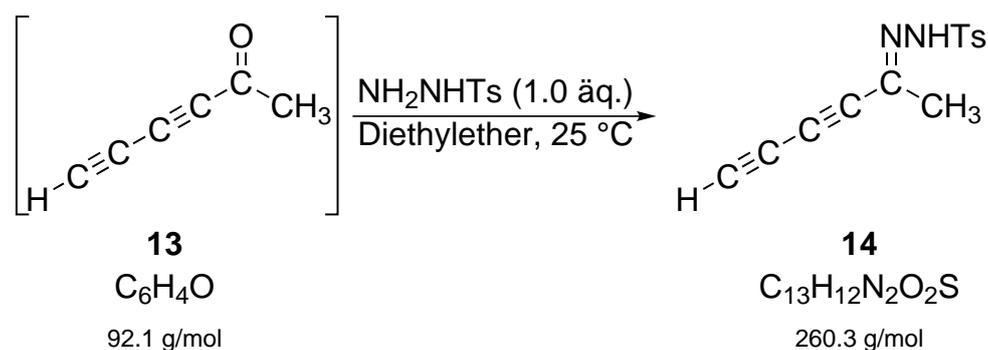


Abbildung 5.14.: Synthese von *syn-/anti*-Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14**.

Die Reaktion wurde analog zur Synthese 5.3.3. durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde jedoch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach 2 h und am nächsten Morgen wurde mittels NMR die Umsetzung der Edukte und das Verhältnis aus *syn-/anti*-Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14** zum Nebenprodukt Parazol geprüft. Die anschließende Aufarbeitung wurde ebenfalls identisch zu 5.3.3. ausgeführt.

Ausbeute: 1.00 g (3.84 mmol, 67 % über zwei Stufen) eines annähernd weißen Feststoffes, der als Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14** identifiziert wurde. Die 1.00 g resultierten dabei aus zwei separierten Feststoffen, dem *syn*- (0.55 g) und *anti*- (0.45 g) Produkt von **14**. Da beide Feststoffe im nächsten Syntheseschritt aber gleichermaßen zum gewünschten 2-Diazo-hexa-3,5-diin **15** umgesetzt werden konnten, wurden sie nach der NMR spektroskopischen Untersuchung wieder vereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *syn*-**14** δ = 8.33 (s, 1 H, NH), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, CH), 7.32 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, CH), 2.83 (s, 1 H, CH), 2.45 (s, 3 H, CH_3), 2.08 (s, 3 H, CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *anti*-**14** δ = 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, CH), 7.80 (s, 1 H, NH), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, CH), 2.49 (s, 1 H, CH), 2.45 (s, 3 H, CH_3), 1.93 (s, 3 H, CH_3).

Das vereinigte *syn*- und *anti*-Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14** wurde möglichst zeitnah weiter umgesetzt oder bei -20 °C im Kühlschrank gelagert.

5.4.4. Darstellung von 2-Diazohepta-3,5-diin

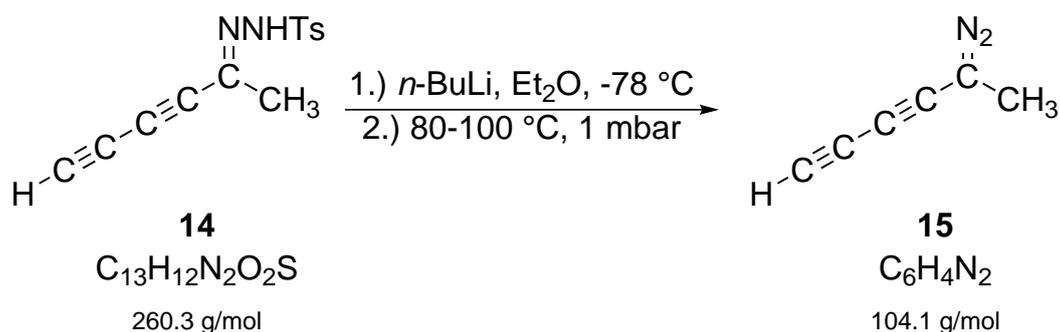


Abbildung 5.15.: Synthese von 2-Diazohepta-3,5-diin **15**.

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (0.381 mmol) Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14** in 10 mL trockenem Diethylether gelöst. Die erhaltene Suspension wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.2 mL 2.29 M $n\text{-BuLi}$ Lösung (in Hexan) versetzt. Nach ca. 1 h Reaktionsdauer wurde das Lösemittel zunächst bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgezogen, dann unter Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt und der Kolben trocken gezogen. Mit einem auf $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmten Ölbad wurde der zurückgebliebene Feststoff bei $1.0\text{ mbar} - 1.0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ für ca. 1.3 h sublimiert. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde das resultierende 2-Diazohepta-3,5-diin **15** als rosa Feststoff aufgefangen.

Die Instabilität des 2-Diazohepta-3,5-diins **15** machte den direkten Transport zur Swiss Light Source unmöglich, weshalb das Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **14** ebenfalls bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ transportiert und dort *in situ* zum Vorläufer **15** umgesetzt wurde.

5.5. Synthese des Dimethylpentadiinyliden-Vorläufers

Auch für das Dimethylpentadiinyliden $\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ wurde eine Diazo-Verbindung als Vorläufer gewählt. Laut Literatur kommen hier das 2-Diazohepta-3,5-diin **21**, aber auch das 4-Diazohepta-2,5-diin in Frage.^[203,253] Da bei letzterem im Gegensatz zu den vorangegangenen Synthesen das sperrigere 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurehydrazid an Stelle des *para*-Toluolsulfonsäurehydrazids zum Einsatz kommt und somit die Zyklisierung zum Parazol Nebenprodukt gehemmt ist, kann die Diazo-Gruppe auch direkt an das mittlere Kohlenstoffatom funktionalisiert werden.^[203,253]

Trotzdem wurde als Vorläufer das 2-Diazohepta-3,5-diin **21** gewählt. Der erste Schritt der Synthese wurde aber über die bereits erwähnte Cadiot-Chodkiewicz Kupplung

durchgeführt. Als Kupplungsreagenzien wurden Propin und 4-Brombut-3-in-2-ol **17** eingesetzt, wobei letzteres aus Brom und But-3-in-2-ol **16** hergestellt wurde. Die anschließende partielle Oxidation des Hepta-3,5-diin-2-ols **18** und die Umsetzung von **18** mit *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

5.5.1. Darstellung von 4-Brombut-3-in-2-ol

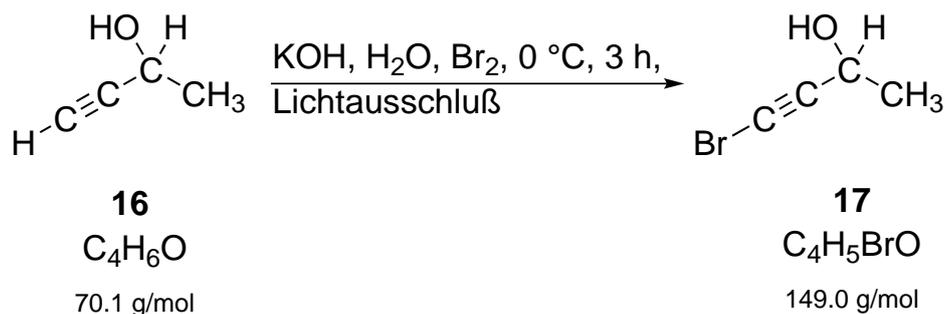


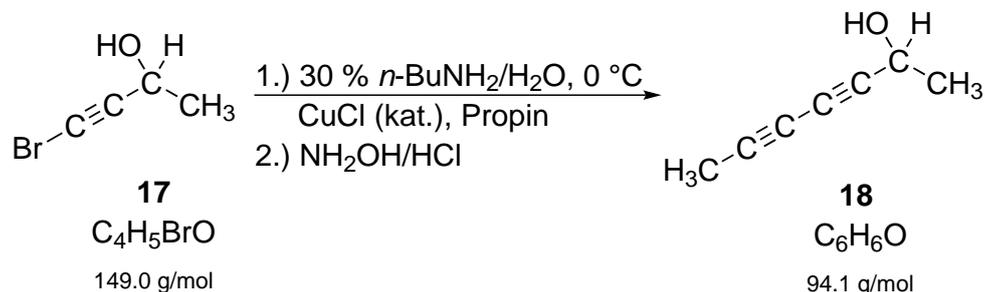
Abbildung 5.16.: Synthese von 4-Brombut-3-in-2-ol **17**.

4.60 g (82.0 mmol) KOH wurden mit 40 mL dest. Wasser in einem 100 mL Rundkolben gelöst. Nach Zugabe von 1.19 mL (3.71 g, 23.23 mmol) Brom über eine Spritze wurde die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und unter Lichtausschluss gerührt. Im Anschluss wurden 1.57 mL (1.40 g, 20.03 mmol) But-3-in-2-ol **16** zugetropft. Dabei wurde die gelblich, klare Lösung milchig-trüb. Nach weiterem dreistündigen Rühren wurde die Mischung dreimal mit Diethylether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert, der Ether abrotiert und der Rückstand, ein blass gelbes Öl, ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 1.56 g (10.50 mmol, 52 %) an 4-Brombut-3-in-2-ol **17**.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.51 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H, CH), 2.91 (s, 1 H, CH), 1.43 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH₃).

5.5.2. Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-ol

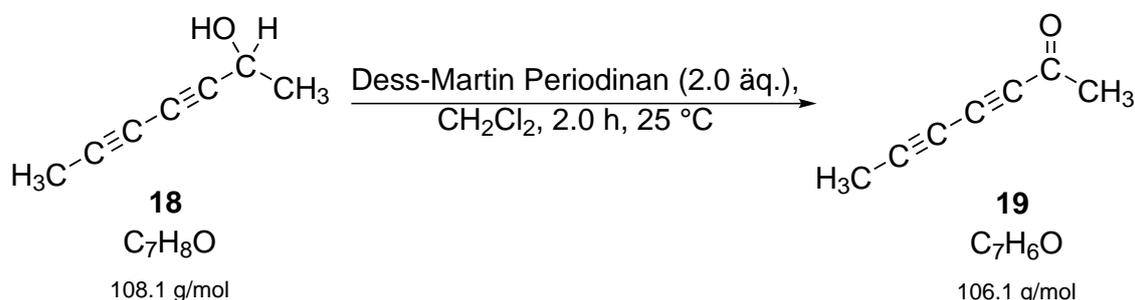
Abbildung 5.17.: Synthese von Hepta-3,5-diin-2-ol **18**.

In einen 50 ml Schlenkkolben wurden zunächst bei -78 °C 20 mL Propin einkondensiert. In einen zweiten Schlenkkolben wurden unter Rühren kat. Mengen CuCl (ca. 15 mg) in 10 mL einer 30 % *n*-BuNH₂/H₂O-Mischung gelöst. Beide Kolben befinden sich unter Stickstoffatmosphäre. In die hellblaue Lösung des zweiten Kolbens wurde bei 0 °C mit Hilfe einer Transferkanüle solange Propin zugetropft, bis ein Farbumschlag ins Grünblaue zu erkennen war. Über eine Spritze wurden 0.475 g (3.19 mmol) 4-Brombut-3-in-2-ol **17** zugegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde solange NH₂OH/HCl zugegeben, bis sich der Feststoff in der Suspension löste und die Lösung eine goldgelbe Farbe annahm. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter, der eine Mischung aus 20 mL Diethylether und 20 mL H₂O enthält, überführt. Die organische Phase wurde gesammelt, die wässrige dreimal mit 20 mL Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert, eingeeengt und der Rückstand, ein goldgelbes Öl, mittels Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.202 g (1.87 mmol, 59 %) eines schwach gelben Öls, das als Hepta-3,5-diin-2-ol **18**, identifiziert wurde.

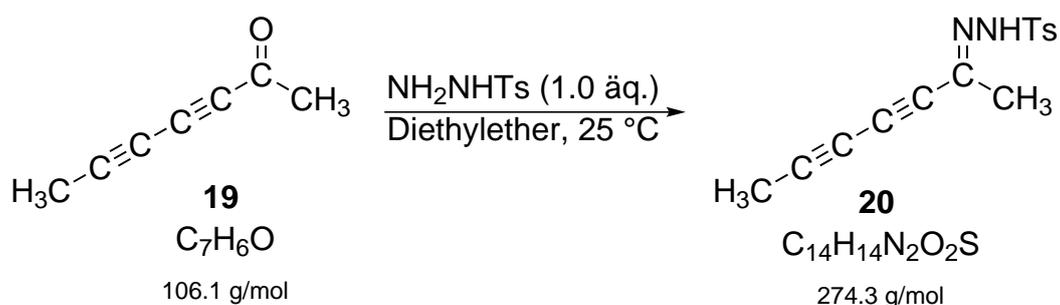
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.50 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H, CH), 2.86 (s, br, 1 H, OH), 1.89 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH₃).

5.5.3. Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-on

Abbildung 5.18.: Synthese von Hepta-3,5-diin-2-on **19**.

Hepta-3,5-diin-2-ol **18** wurde analog zur Synthese 5.3.2. mit Dess-Martin Periodinane zum entsprechenden Keton **19** oxidiert. Allerdings wurden 2 äq. des selbst hergestellten Dess-Martin Reagenzes bei 2 h Reaktionszeit verwendet. Zur Aufreinigung wurde wiederum eine kurze Silicagel-Säule mit Diethylether als Laufmittel verwendet und das Hepta-3,5-diin-2-on **19** hätte anschließend laut Literatur durch die Stabilisierung der beiden Methyl-Substituenten isoliert werden können. Es wurde jedoch sofort zum entsprechenden Hydrazone **20** weiterverarbeitet.^[253]

5.5.4. Darstellung von Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon

Abbildung 5.19.: Synthese von Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20**.

Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20** wurde analog zu 5.4.3. synthetisiert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.44 g (1.59 mmol, 85 % über zwei Stufen) eines weißen Feststoffes, der als Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20** identifiziert wurde. Das *syn*- und *anti*-Produkt von **20** wurde nicht separiert, da beide Feststoffe für die nächste Synthesestufe gleichermaßen zum gewünschten 2-Diazohepta-3,5-diin **21** umgesetzt werden konnten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20** $\delta = 8.36$ (s, br, 1 H, NH), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, CH), 7.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, CH), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.01 (s, 3 H, CH_3).

5.5.5. Darstellung von 2-Diazohepta-3,5-diin

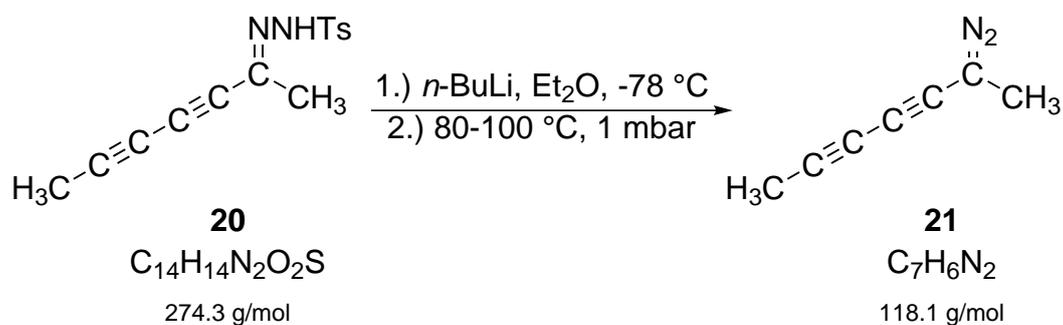


Abbildung 5.20.: Synthese von 2-Diazohepta-3,5-diin **21**.

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 147 mg (0.54 mmol) Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20** in 5 mL trockenem Diethylether gelöst. Die erhaltene Suspension wurde auf -78°C abgekühlt und mit 1 äq $n\text{-BuLi}$ (2.29 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach ca. 1 h Reaktionsdauer wurde das Lösemittel zunächst bei -78°C abgezogen, dann unter Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt und der Kolben trocken gezogen. Zurück blieb das gelblich-braune Lithiumtosylhydrazon-Salz. Ein auf $80\text{-}100^\circ\text{C}$ vorgewärmtes Ölbad wurde verwendet, um den zurückgebliebenen Feststoff bei $1.0\text{ mbar} - 1.0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ für ca. 1.3 h zu sublimieren. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde das resultierende 2-Diazohepta-3,5-diin **21** als gelber Feststoff aufgefangen.

Die Instabilität des 2-Diazohepta-3,5-diins **21** machte den direkten Transport zur Swiss Light Source unmöglich, weshalb wie zuvor das entsprechende Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon **20** bei -78°C transportiert und dort *in situ* zum Vorläufer **21** umgesetzt wurde.

5.6. Synthese des Cycloheptatrienyliden-Vorläufers

Als Vorläufer für das Cycloheptatrienyliden fand das 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien **25** Verwendung. Es wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *Jones und Ennis* hergestellt.^[260] Dabei wurde im ersten Schritt das Tropon **22** zweifach chloriert. Das chlorierte Reagenz **23** wurde mit *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid weiter umgesetzt, das Hydrochlorid-Salz zum entsprechenden Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24** aufgearbeitet und letzteres über sein entsprechendes Natrium-Salz zum 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien **25** deprotoniert.

5.6.1. Darstellung von 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien

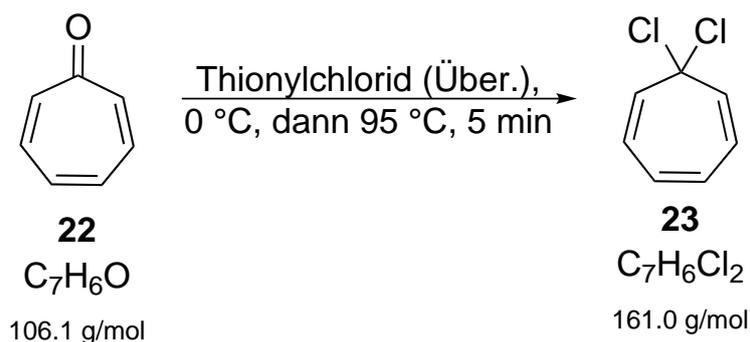


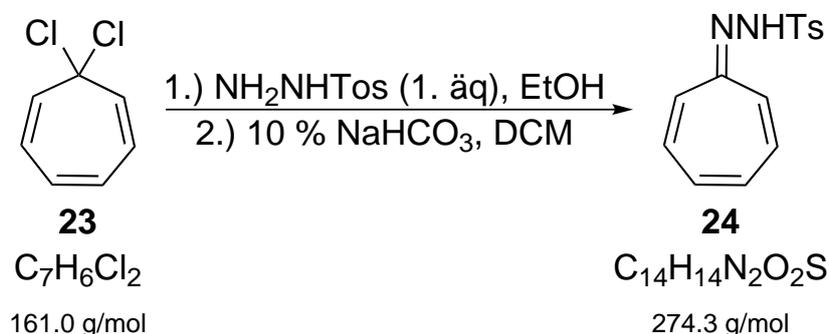
Abbildung 5.21.: Synthese von 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien **23**.

Unter Eiskühlung wurde in einem 50 mL Rundkolben zu 1.85 mL (2.02 g, 19.07 mmol) Tropon **22** 15 mL Thionylchlorid zugetropft. Nach fünfminütigem Sieden der Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur das überschüssige Thionylchlorid abgezogen. Der zurückgebliebene gelbe Feststoff **23** wurde aufgrund seines hydrophoben Charakters sofort weiterverarbeitet.

Ausbeute: 3.02 g (18.75 mmol, 98 %) eines gelben Feststoffes, der als 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien **23** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien **23** δ = 6.47 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, CH), 6.14 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, CH), 5.98-5.94 (m, 2 H, CH).

5.6.2. Darstellung von Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon

Abbildung 5.22.: Synthese von Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24**.

Bei Raumtemperatur wurden 3.02 g (18.75 mmol) 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien **23** unter Rühren in 40 mL trockenem EtOH gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit einer Suspension aus 3.50 g (18.88 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 20 ml EtOH versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit unter starkem Rühren wurde der entstandene gelbe Feststoff filtriert, das Filtrat mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde ausgewogen und NMR spektroskopisch untersucht, danach sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 3.56 g (11.46 mmol, 61 %) eines gelben Feststoffes, der als Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazonhydrochlorid identifiziert wurde.

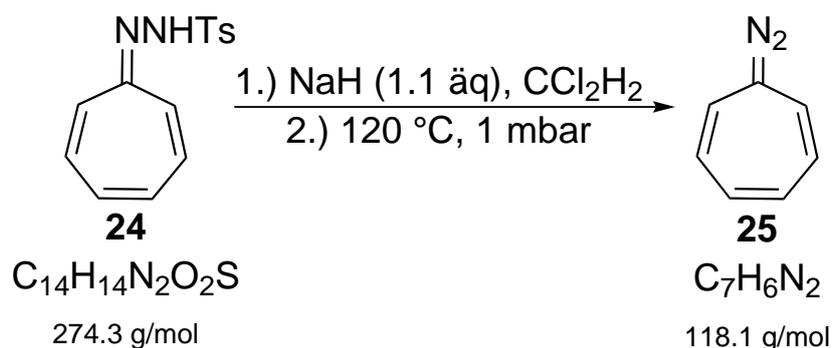
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazonhydrochlorid $\delta = 8.22-7.40$ (m, 10 H, CH), 4.71 (s, 1 H, NH), 2.41 (s, 3 H, CH₃).

Unter Rühren wurden 3.56 g (11.46 mmol) des Hydrochlorid-Salzes mit 120 mL einer 10 % wässrigen NaHCO₃ Lösung und 60 mL DCM versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und weiteren 15 Minuten unter Rühren wurden die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase noch zwei Mal mit 20 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck vom Filtrat entfernt. Zurück blieb ein hellroter Feststoff.

Ausbeute: 2.96 g (10.78 mmol, 94 %) eines hellroten Feststoffes, der als Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24** $\delta = 7.84$ (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH), 7.30 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH), 6.61-6.29 (m, 6 H, CH), 2.41 (s, 3 H, CH₃).

5.6.3. Darstellung von 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien

Abbildung 5.23.: Synthese von 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien **25**.

Es wurden 500 mg (1.82 mmol) Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24** in 20 mL DCM gelöst. Die Suspension wurde mit 83 mg (2.08 mmol) NaH (60 % Dispersion in Mineralöl) versetzt. Die Deprotonierung verlief unter Gasentwicklung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde noch 15 Minuten weitergerührt und anschließend das Lösemittel abgezogen. Der trockene zurückgebliebene dunkelrote Feststoff wurde bei 120 °C und $1.0 \text{ mbar} - 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ für ca. 1.3 h sublimiert und in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlagekolben als rotbrauner Feststoff aufgefangen.

Die Instabilität des 1-Diazocyclohepta-2,4,6-triens **25** machte den direkten Transport zur Swiss Light Source unmöglich, weshalb wie zuvor das entsprechende Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon **24** bei -78 °C transportiert und dort *in situ* zum Vorläufer **25** umgesetzt wurde.

5.7. Synthese des Cyclopentadienyliden-Vorläufers

Als Vorläufer für die pyrolytische Erzeugung von Cyclopentadienyliden wurde das 1-Diazocyclopenta-2,4-dien **28** verwendet. Die zweistufige Synthese wurde analog zu den Arbeitsvorschriften von Curtius *et al.* und Weil *et al.* durchgeführt.^[261,262] Dabei wurde zuerst das *para*-Toluolsulfonsäureazid und daraus die Diazo-Verbindung **28** hergestellt.

5.7.1. Darstellung von *para*-Toluolsulfonsäureazid

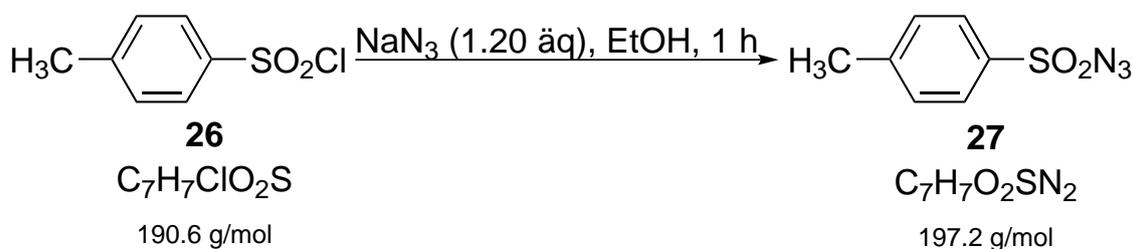


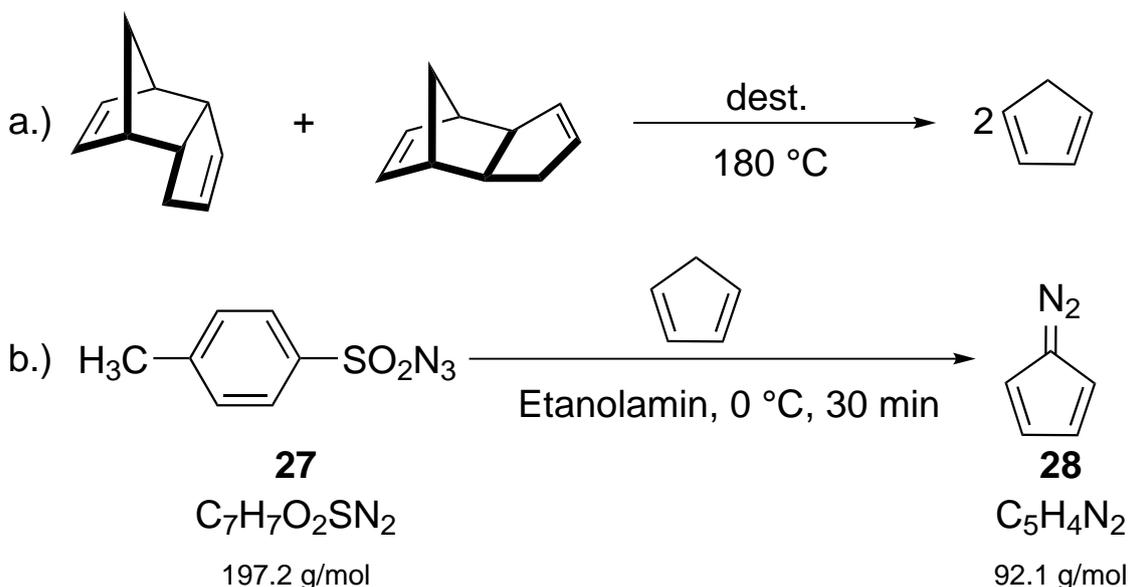
Abbildung 5.24.: Synthese von *para*-Toluolsulfonsäureazid **27**.

Zwei Lösungen, eine aus 28.00 g (430 mmol) Natriumazid in 80 mL EtOH und eine aus 68.00 g (360 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (frisch destilliert) in 400 mL EtOH, wurden bei Raumtemperatur in einem 1 L Rundkolben vereinigt und für 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter, der 800 mL H₂O beinhaltete, gegossen, die wässrige und die organische Phase wurden getrennt und die organische Phase dreimal mit je 25 mL dest. Wasser frei von Chloridionen gewaschen. Der Test auf Chloridionen wurde nach jeder Extraktion mit AgNO₃-Lösung durchgeführt. Die organische Phase wurde eingengt, das resultierende Öl mit Na₂SO₄ getrocknet und ohne Aufreinigung weiterverarbeitet. Es lässt sich mehrere Wochen bei -20 °C lagern.

Ausbeute: 15.00 g (76.07 mmol, 21 %) eines Öls, das als *para*-Toluolsulfonsäureazid **27** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): *para*-Toluolsulfonsäureazid **27** $\delta = 7.87$ (d, $J = 8.15$ Hz, 2 H, CH), 7.43 (d, $J = 8.15$ Hz, 2 H, CH), 2.51 (s, 3 H, CH₃).

5.7.2. Darstellung von 1-Diazocyclopenta-2,4-dien

Abbildung 5.25.: Synthese von 1-Diazocyclopenta-2,4-dien **28**.

Zu Beginn wurde Dicyclopentadien über eine 30 cm Vigreuxkolonne bei 180 °C Ölbadtemperatur frisch destilliert (**a.**). 2.10 mL (1.65 g, 25.0 mmol) des so erhaltenen Cyclopentadiens wurden mit 1.50 mL (1.53 g, 25.0 mmol) Ethanolamin und 5 g (25 mmol) para-Toluolsulfonsäureazid bei 0 °C zusammen gegeben und für 30 Minuten gerührt (**b.**). Darauf wurde die Reaktionslösung mit 25 mL dest. Wasser versetzt, die so entstandene Suspension in einen Scheidetrichter filtriert, die wässrige und die organische Phase getrennt, die wässrige Phase drei Mal mit 20 mL Pentan extrahiert, dann die vereinigten organischen Phasen mit 20 mL Wasser basenfrei gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Pentan mittels Rotationsverdampfer entfernt. Es blieb ein orange-rotes Öl zurück.

Ausbeute: 1.00 g (10.00 mmol, 44 %) eines orange-roten Öls, das als 1-Diazocyclopenta-2,4-dien **28** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1-Diazocyclopenta-2,4-dien **28** δ = 6.85 (d, *J* = 6.83 Hz, 2 H, CH), 6.08 (d, *J* = 6.83 Hz, 2 H, CH).

1-Diazocyclopenta-2,4-dien **28** wurde ohne weitere Aufarbeitung bei -30 °C gelagert und bei -78 °C direkt zur Swiss Light Source transportiert. Es ist als potenziell explosiv einzustufen.

5.8. Synthese des Phenylcarben-Vorläufers

Diazomethylbenzol **31** wurde als Vorläufer in der Pyrolyse von Phenylcarben eingesetzt. Um **31** herzustellen, wurde analog zur Synthesevorschrift von *Creary* gearbeitet.^[263] In zwei Teilschritten erfolgte zuerst, ausgehend von Benzaldehyd **29**, eine Tosylierung zum Benzaldehydtosylhydrazon **30** und dann eine Deprotonierung zum entsprechenden Natrium-Salz, das nach Erhitzung zur Diazoverbindung **31** sublimierte.

5.8.1. Darstellung von Benzaldehydtosylhydrazon

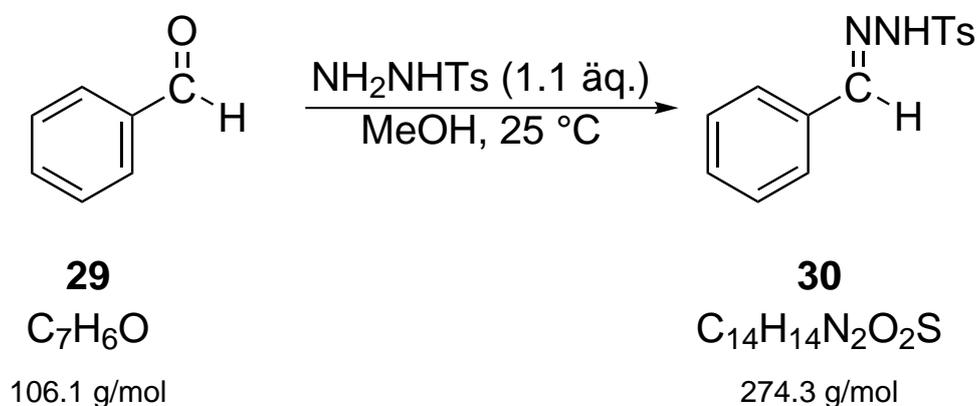


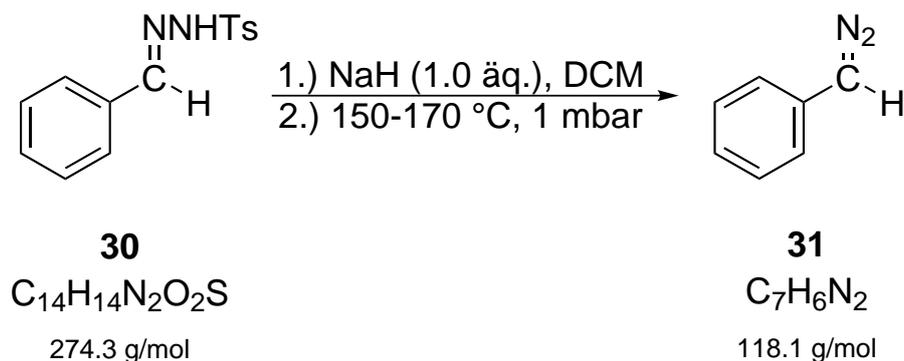
Abbildung 5.26.: Synthese von Benzaldehydtosylhydrazon **30**.

In einem 100 mL Rundkolben wurde unter Rühren zu einer Lösung aus 7.14 mL (7.50 g, 71.00 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd **29** und 25 mL absolutem MeOH 14.60 g (78.00 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid gegeben. Aus der Reaktionslösung fiel nach zehn Minuten ein weißer Feststoff aus. Nach einiger Zeit wurde die Lösung durch Ausfällen weiteren Feststoffs breiartig. Der Feststoff wurde filtriert, der Rückstand mit eiskaltem Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 15.30 g (56.00 mmol, 78 %) eines weißen Feststoffs, der als Benzaldehydtosylhydrazon **30** identifiziert wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Benzaldehydtosylhydrazon **30** $\delta = 7.87$ (d, 2 H, CH), 7.75 (s, 1 H, CH), 7.67 (s, 1 H, NH), 7.59 (dd, 2 H, CH), 7.40-7.28 (m, 5 H, CH), 2.40 (s, 3 H, CH₃).

5.8.2. Darstellung von Diazomethylbenzol

Abbildung 5.27.: Synthese von Diazomethylbenzol **31**.

In einen 100 mL Schlenkkolben wurden 1.00 g (3.70 mmol) Benzaldehydetosylhydrazone **30** eingewogen und in 5 mL Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren mit einer Suspension aus 88.8 mg (3.70 mmol) NaH (60 % in Mineralöl) in ca. 3 mL DCM versetzt. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen war, wurden noch 20 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde im Anschluss bei Raumtemperatur entfernt und das zurückgebliebene Natrium-Salz für ca. 20 Minuten unter Vakuum getrocknet. Der Kolben mit dem Feststoff wurde in ein auf ca. 150-170 °C vortemperiertes Ölbad getaucht und bei 1.0 mbar – 1.0 · 10⁻² mbar für ca. 1.0 h sublimiert. Das Sublimat wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff als roter Feststoff aufgefangen.

Obwohl die Stabilität des Diazomethylbenzols **31** im Vergleich zu den vorangegangenen Diazo-Vorläufern größer war, wurde dieses nicht direkt zur Swiss Light Source befördert. Es wurde wie bei den Verbindungen zuvor als Tosylhydrazone **30** bei -78 °C transportiert und dort *in situ* zum Vorläufer **31** umgesetzt.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt VUV Valenz-Photoionisations-Experimente in der Gasphase. Zunächst wird die Photoionisation von stickstoffhaltigen Radikalen und deren Pyrolyseprodukten untersucht. Im Anschluss werden molekulare Biradikale betrachtet. Da in der Literatur bislang nur wenige solcher Biradikale als Intermediate experimentell zugänglich waren, war es das Ziel dieser Arbeit, neue reaktive Spezies dieser Substanzklassen in der Gasphase zu isolieren und deren Struktur, Eigenschaften und Reaktivität besser zu verstehen. Im Mittelpunkt stehen dabei Intermediate, die als echte Biradikale, Biradikaloide oder Triplett Carbene auftreten. Zu letzteren zählen das Methylbismut sowie die Pentadiinylidene. Biradikale bilden in Verbrennungsprozessen sehr effizient Ruß(vorläufer), was anhand des *ortho*-Benz-ins dargelegt wurde, indem dessen Pyrolyseprodukte charakterisiert und mögliche PAH-Bildungswege aufgezeigt wurden. Vakuum Flash Pyrolyse wurde verwendet, um *in situ* aus den geeigneten Vorläufermolekülen die radikalischen und biradikalischen Intermediate zu erzeugen. Während für biradikalische Zwischenstufen meist spezielle Verbindungen als Vorläufer synthetisiert werden müssen, waren die verwendeten Vorläufer für die stickstoffhaltigen Radikale kommerziell erhältlich. Die reaktiven Spezies wurden alle mittels monochromatischer VUV Synchrotronstrahlung an der *Swiss Light Source* in Villigen/ Schweiz ionisiert. Die Ionisationsereignisse wurden mit der Schwellenphotoelektronen-Photoionen-Koinzidenz (TPEPICO) Technik detektiert und ausgewertet. Anhand der resultierenden massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren wurden die Ionisierungsenergien der (Bi)radikale bestimmt und die Schwingungsstruktur der jeweiligen Kationen analysiert. Die erhaltenen Spektren und Daten wurden in Zusammenarbeit mit der theoretischen Chemie interpretiert.

Wichtige Erkenntnisse

- Es wurde die Ionisierungsenergie der 2-, 3- und 4-Picolylradikale auf 7.70 ± 0.02 eV, 7.59 ± 0.01 eV und 8.01 ± 0.01 eV bestimmt. Diese wurden in der Pyrolyse selektiv aus ihren zugehörigen Picolylaminen erzeugt. Zudem wurde analog zum Benzyl-Radikal für alle drei Radikale eine ausgeprägte Schwingungsprogression ermittelt, die der totalsymmetrischen Deformationsmode des aromatischen Rings entspricht.
- Die Picolyl-Radikale dissoziieren in der Pyrolyse thermisch zu weiteren Produkten. Die Fragmentierung verläuft dabei isomerenunabhängig über ein stickstoffhaltiges Siebenringintermediat, dem Azepinyl-Radikal. Der Fragmentierungsmechanismus wurde mit dem von Benzyl verglichen. Die gewonnenen Erkenntnisse haben Relevanz für Verbrennungsprozesse, beispielsweise von Biokraftstoffen.

Im ersten Schritt entstehen vier Isomere, das Cyclopenta-1,4-dien-1-carbonitril, das Cyclopenta-1,3-dien-1-carbonitril, das 2-Ethynyl-1*H*-pyrrol und das 3-Ethynyl-1*H*-pyrrol mit den zugehörigen Ionisierungsenergien von 9.25 ± 0.02 eV, 9.14 ± 0.02 eV, 7.99 ± 0.02 eV und 8.12 ± 0.02 eV. Durch einen zweiten H-Verlust konnte das Cyanocyclopentadienyl-Radikal mit einer Ionisierungsenergie für die zwei niedrigsten Zustände im Kation mit 9.07 ± 0.02 eV (T_0) und 9.21 ± 0.02 eV (S_1) untersucht werden. Weitere Pyrolyseprodukte, deren Ionisierungsenergien bereits literaturbekannt sind und die bestätigt wurden, sind das Cyclopentadienyl-Radikal, das Cyclopenta-1,3-dien, das Propargyl-Radikal, das Penta-1,3-dien und das Cyanopropenyl.

- Das *ortho*-Benzin wurde pyrolytisch aus dem selbst synthetisierten Benzocyclobutendion erzeugt und ein Schwellenphotoelektronenspektrum frei von Störsignalen konnte aufgenommen werden. Mit Hilfe von Rechnungen auf CASPT2(11,14) Niveau, die neben dem elektronischen Übergang in den kationischen Grundzustand noch die Übergänge in zwei weitere angeregte kationische Zustände beinhalten, wurde die Ionisierungsenergie im Vergleich zu früheren Experimenten auf 9.51 eV revidiert. Eine verdrillte Geometrie für den kationischen Grundzustand konnte erstmals nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die offenkettigen Isomere *cis*- und *trans*-Hexa-1,5-dien-3-en im Spektrum detektiert und zugeordnet.

- Die Auftrittsenergien aus der DPI des Vorläufermoleküls Benzocyclobuten-dion betragen für den ersten CO-Verlust 9.62 ± 0.05 eV und für den zweiten CO-Verlust 12.14 ± 0.10 eV. Damit konnte über einen thermochemischen Kreisprozess eine Bindungsdissoziationsenergie für die Ph-CO Bindung im Benzoyl-kation von 2.52 eV berechnet werden.
- Verschiedenen Pyrolyseprodukte des *ortho*-Benz-ins, wie Ethin, Buta-1,3-diin, Benzol, Biphenylen und 2-Ethinylnaphthalin, werden entweder in bimolekularen Reaktionen gebildet oder *ortho*-Benz-in fragmentiert unimolekular zu diesen. Die beiden kompetitiven Reaktionspfade tragen zur PAH-Bildung des *ortho*-Benz-ins bei.
- Die Triplett-Carbene Pentadiinyliden, Methylpentadiinyliden und Dimethylpentadiinyliden wurden als Pyrolyseprodukt aus ihren zugehörigen Diazovorläufern identifiziert und die Ionisierungsenergien mit 8.36 ± 0.03 eV, 7.77 ± 0.04 eV und 7.27 ± 0.06 eV bestimmt. Jede Methylierung stabilisiert folglich das Carben. Zusätzlich konnte ein weiteres C_5H_2 Isomer, das 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen, mit einer Ionisierungsenergie von 8.60 ± 0.03 eV charakterisiert werden.
- Zwei bismuthaltige, reaktive Spezies, das Dimethylbismut-Radikal $\cdot BiMe_2$ (IE = 7.27 ± 0.04 eV) und das Methylbismut-Carben $:BiMe$ (IE = 7.88 ± 0.02 eV) wurden als Pyrolyseprodukte aus dem $BiMe_3$ identifiziert. Beide Verbindungen zeigen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, die der *Bi-C* Streckschwingung zugeordnet wurde. Weiterhin wurden elementares Bismut Bi und das Bismut-Dimer Bi_2 nachgewiesen.
- Die homolytische Dissoziation der ersten Me_2Bi-CH_3 Bindung im $BiMe_3$ wurde untersucht und eine BDE von 210 ± 7 kJ/ mol bestimmt. Sie liegt um +15 % bzw. +28 kJ/ mol über dem aus der Literatur abgeschätzten Wert.

7. Summary and Conclusion

The present thesis includes VUV valence shell photoionization experiments in the gas phase. First, the photoionization of nitrogen containing radicals and their pyrolysis products was investigated. Afterwards, the focus was directed on molecular biradicals. Since in literature so far only little experimental information exists on this class of compounds as reactive intermediates in gas phase, it was the intention of this work to understand the structure, the properties and the reactivity of them. In addition to the „true“ biradicals, intermediates like biradicaloids or triplet carbenes can be assigned to this class of compounds, the latter including the organometallic bismuthinidene $:BiMe$, pentadiynylidene and its methyl-substituted derivatives. In combustion processes biradicals tend to form soot, a major environmental concern. In this context *ortho*-benzynes and its pyrolysis products were characterized and a possible PAH formation was shown. Vacuum flash pyrolysis was used to generate radicals and biradicals *in situ* from suitable precursors. While for the biradicals the precursors were compounds that had to be synthesized, for the nitrogen containing intermediates they were commercially available. The reactive species were ionized in photoionization experiments by monochromatic VUV synchrotron radiation at the *Swiss Light Source* in Villigen/ Switzerland. The ionization events were analyzed by using the threshold photoelectron photoion coincidence technique (TPEPICO). Based on the recorded ms-TPE spectra, ionization energies of the (bi)radicals were determined and the vibrational progression of the corresponding cations was characterized. Furthermore, in cooperation with the quantum chemistry the experimental spectra and results were interpreted and compared with calculated data sets.

Highlighted Results

- The ionization energies of 2-, 3- and 4-picoyl generated selectively by pyrolysis of the corresponding picoylamines, were determined to be 7.70 ± 0.02 eV, 7.59 ± 0.01 eV und 8.01 ± 0.01 eV. In addition, a vibrational progression in the mode similar to the benzyl radical was found for all three of them. It can be described as a total symmetric ring deformation mode.
- The picoyl radicals dissociate in pyrolysis to further products. The fragmentation pattern is the same for all three picoyl isomers and proceeds via a N-containing seven-membered ring intermediate, the so-called azepinyl radical. The fragmentation mechanism was compared with that of the benzyl radical. Both mechanisms are relevant in combustion processes, e. g. of bio fuels.

In a first step, a H loss takes place and the four isomers cyclopenta-1,4-diene-1-carbonitril, cyclopenta-1,3-diene-1-carbonitril, 2-ethynyl-1*H*-pyrrole and 3-ethynyl-1*H*-pyrrole with ionization energies of 9.25 ± 0.02 eV, 9.14 ± 0.02 eV, 7.99 ± 0.02 eV and 8.12 ± 0.02 eV are formed. A second H-loss leads to the cyanocyclopentadienyl radical with ionization energies of 9.07 ± 0.02 eV (T_0) and 9.21 ± 0.02 eV (S_1) for transitions into the two lowest cationic states. Further fragmentation products, the cyclopentadienyl radical, the cyclopenta-1,3-diene, the propargyl radical, the cyanopropynyl radical and the penta-1,3-diyne, were detected and their IEs were compared to literature values.

- *ortho*-Benzyne was generated from the synthesized benzocyclobutendione in the pyrolysis and a ms-TPES without contributions of other molecules was recorded. CASPT2(11,14) calculations, which take electronic transitions into the first three cationic states into account, determined the experimental ionization energy, as opposed to earlier studies, to be 9.51 eV. A twisted geometry was found for the cationic ground state. In addition, two further isomers, the *cis*- and *trans*-1,5-hexadiyne-3-en, were observed in the experimental spectrum.
- The appearance energies of the precursor for the first and the second CO-loss resulting from DPI were determined to be 9.62 ± 0.05 eV and 12.14 ± 0.10 eV, respectively. Via a thermochemical cycle, the bond dissociation energy for the Ph-CO bond in the benzoyl cation was calculated to be 2.52 eV.

- Further pyrolysis products of *ortho*-benzyne, like ethyne, buta-1,3-diyne, benzene, biphenylene and 2-ethynylnaphthalene, identified by their ms-TPE spectrum, are formed in bimolecular reactions or in unimolecular fragmentation of *ortho*-benzyne. Both reaction pathways contribute to the PAH formation of *ortho*-benzyne.
- We identified the triplet carbenes pentadiynylidene (HC_5H), methylpentadiynylidene (MeC_5H) and dimethylpentadiynylidene (MeC_5Me) generated from their corresponding diazo precursors and measured their ionization energies at 8.36 ± 0.03 eV, 7.77 ± 0.04 eV and 7.27 ± 0.06 eV. Each methyl group stabilizes the carbene structure. In addition, a second C_5H_2 isomer, the 3-(didehydrovinylidene)cyclopropene with an ionization energy of 8.60 ± 0.03 eV, was characterized.
- Two yet unobserved reactive bismuth species, the $\cdot\text{BiMe}_2$ (IE = 7.27 ± 0.05 eV) and the $:\text{BiMe}$ (IE = 7.87 ± 0.02 eV), were identified as pyrolysis products of the BiMe_3 . Both compounds show a pronounced vibrational progression that was assigned to the *Bi-C* stretching mode. Moreover, elementary bismuth *Bi* and the bismuth dimer Bi_2 were detected.
- The homolytic dissociation of the first $\text{Me}_2\text{Bi-CH}_3$ bond in BiMe_3 was investigated and a bond dissociation energy of 210 ± 7 kJ/mol was determined. This is about +15 % or +28 kJ/mol above the value estimated from the literature.

A. Weitere Projekte

Neben den vier bereits beschriebenen Themen wurden noch weitere Projekte bearbeitet, die zu keiner Publikation führten und im folgenden Kapitel kurz beschrieben werden.

A.1. Photoionisation von Cycloheptatrienyliden und Phenylcarben

Nachdem mit dem *ortho*-Benz-in und dem Pentadiinyliden die ersten biradikalischen bzw. carbenartigen Systeme erfolgreich im Pyrolysereaktor erzeugt und charakterisiert werden konnten, war es zunächst das Ziel, weitere reaktive kohlenwasserstoffhaltige Carbene zu generieren. Dazu sollten in Anlehnung an vorangegangene, erfolgreiche Arbeiten^[264] zum Fulvenallenyl (C_7H_5) und Fulvenallen (C_7H_6) weitere carbenartige Isomere mit der Zusammensetzung C_7H_6 spektroskopisch untersucht werden. Bei diesen handelt es sich um das Cycloheptatrienyliden und das Phenylcarben, das auch Phenylmethylen genannt wird. Während ersteres einen Singulett Grundzustand hat, liegt zweiteres als Triplett Grundzustand vor. An beiden Isomeren besteht darüber hinaus in der organischen Chemie Interesse, weil sie als Intermediate bei Ringexpansions- und Ringkonversionsreaktionen in der Synthese auftreten können. Auch bei Verbrennungsprozessen sind solche Verbindungen von Interesse. Sie bilden Toluole oder Xylene, die beide wiederum als Anti-Klopf-Mittel zum Einsatz kommen. Zudem wurden beide Komponenten in Tieftemperatur-Edelgasmatrizen nachgewiesen.^[265] Eine spektroskopische Analyse der beiden Spezies als isolierte Moleküle in der Gasphase war dagegen bisher nicht möglich, weshalb wir uns darauf fokussierten. Beide Verbindungen sollten isoliert und mit SR charakterisiert werden.

A.1.1. Pyrolytische Erzeugung des Cycloheptatrienylidens und des Phenylcarbena

Als Vorläufer für die Carbenerzeugung kamen die beiden Diazoverbindungen Diazocycloheptatrien **25** und Diazomethylbenzol **31** zum Einsatz. Beide Verbindungen wurden, wie in Kapitel 5 beschrieben, synthetisiert. Der letzte Syntheseschritt vom

Tosylhydrazon zur Diazoverbindung wurde in den Laboren der SLS durchgeführt. Die selektive Erzeugung der Carbene Cycloheptatrienyliden und Phenylcarben sollte wie in Abb. A.1. dargestellt erfolgen.

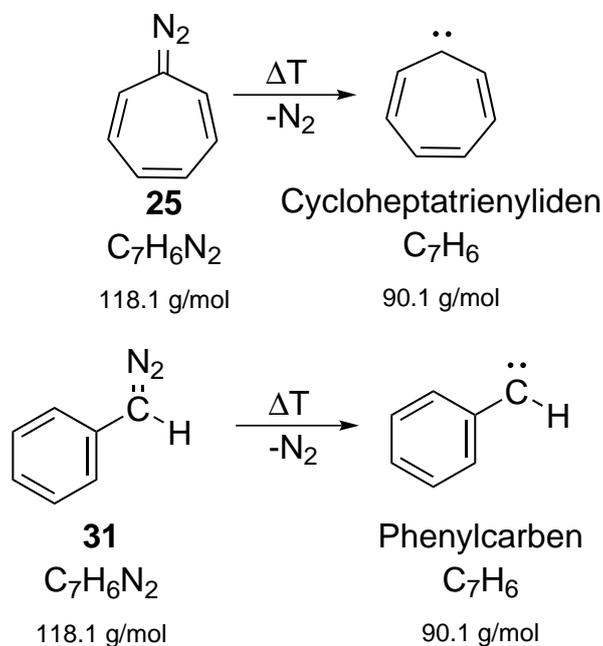


Abbildung A.1.: Obere Zeile: Pyrolyse des Diazocycloheptatriens **25** zum Cycloheptatrienyliden. Untere Zeile: Pyrolyse des Diazomethylbenzols **31** zum Phenylcarben.

Die Massenspektren von Diazocycloheptatrien **25** und Diazomethylbenzol **31** sind jeweils mit und ohne Pyrolyse aufgenommen und in Abb. A.2. dargestellt.

In den beiden oberen Spektren ist dabei der Vorläufer **25** zu sehen. Das obere Spektrum bei inaktiver Pyrolyse wird von der Vorläufermasse 118, der Masse 120, die aus der vorangegangenen Messung stammt, und der Masse 91 dominiert. Bei 8.10 eV wird letztere aus DPI gebildet. Schaltet man dagegen die Pyrolyse an, ist der Vorläufer komplett konvertiert und lediglich ein Signal bei der Masse 91 ist zu beobachten. Dabei handelt es sich um das Tropyyl-Radikal, das im nächsten Abschnitt eindeutig über das ms-TPES zugeordnet wurde. Im Gegensatz dazu sind die Massenspektren von Diazomethylbenzol **31** mit und ohne Pyrolyse in den beiden unteren Spektren dargestellt. Bei 7.75 eV und inaktiver Pyrolyse (drittes Spektrum) ist lediglich der Vorläufer des Phenylcarbena mit der Masse 118 zu sehen. Bei aktiver Pyrolyse hingegen (unterste Spur) ist das Diazomethylbenzol **31** vollständig zersetzt und nur die Masse 91 vorhanden. Sie resultiert aus einer Wasserstoffaddition an das Phenylcarben.

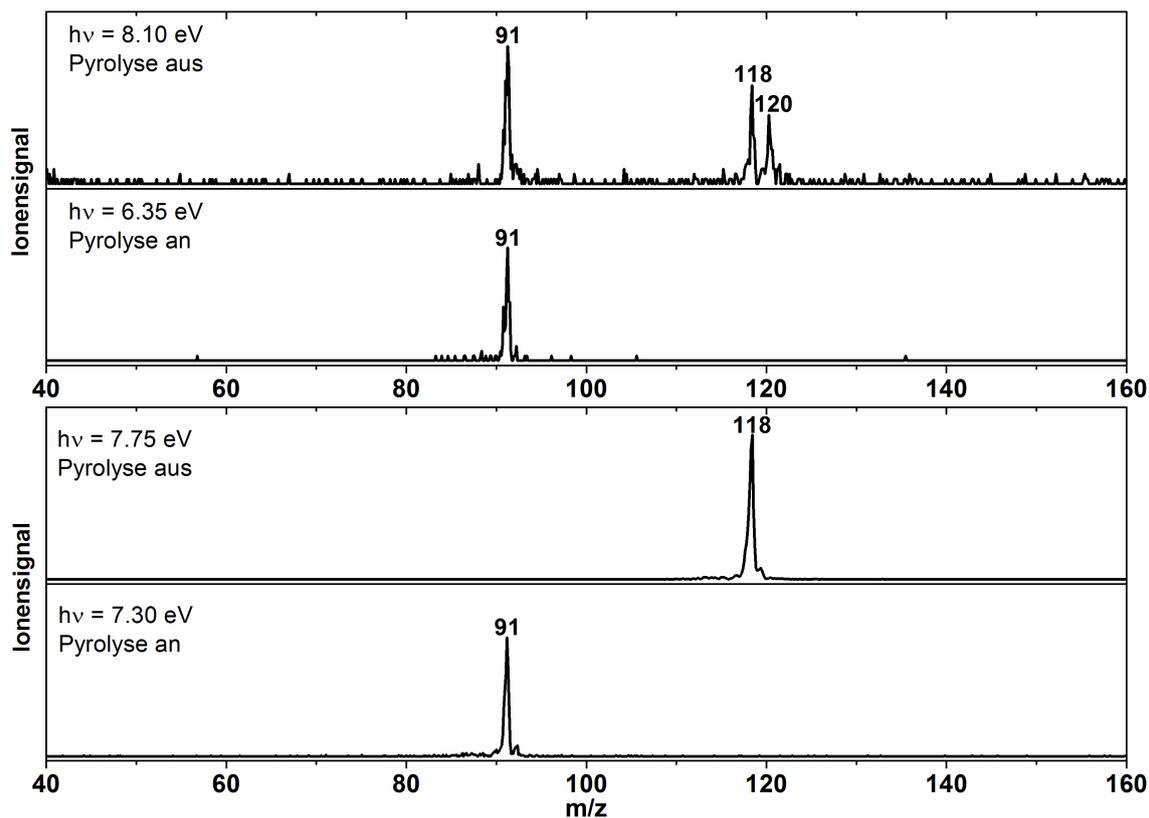


Abbildung A.2.: Von oben nach unten sind die Massenspektren von Diazocycloheptatrien **25** und von Diazomethylbenzol **31** bei inaktiver und aktiver Pyrolyse zu sehen.

A.1.2. ms-TPE Spektrum des TropyI-Radikals und des Benzyl-Radikals

Es war nicht möglich, die gewünschten Carbene Cycloheptatrienyliden und Phenylcarben, sondern lediglich die H-Addukte aus den Diazovorläufern **25** und **31** zu generieren. Bei den H-Addukten handelt es sich um die bereits gut untersuchten Radikale TropyI und Benzyl. Die massenselektiven Schwellenphotoelektronenspektren beider Verbindungen sind in Abb. A.3. gezeigt. Sie sind in 10 meV Schritten bei einer Mittelungszeit von 180 Sekunden aufgenommen.

Links ist das ms-TPE Spektrum der Masse 91 abgebildet, welches aus dem Vorläufer **25** bei aktiver Pyrolyse resultiert. Bei 6.22 eV ist der erste scharfe Peak zu sehen. Er wurde der adiabatischen Ionisierungsenergie des TropyI-Radikals zugeordnet und entspricht dem Übergang $\tilde{X}^+1A_1'(\nu^+ = 0) \leftarrow \tilde{X}^+2E_2''(\nu'' = 0)$. In der Literatur wird ein Wert von 6.23 ± 0.02 eV angegeben.^[266] Eigene Rechnungen bestätigen diesen Wert. Mit Hilfe der FC Simulation konnten zusätzlich noch zwei Schwingungsprogressionen zugeordnet werden, die allerdings durch die schlechte Qualität

des experimentellen Spektrums nicht gut aufgelöst sind und die zusätzlich durch die kurze Messung der Photonenenergie bis lediglich 6.50 eV auch nicht deutlich ausgeprägt sind. Nichtsdestotrotz konnte die erste Schwingungsstruktur bei + 0.11 eV (875 cm^{-1}) einer Ringatmungsmode und die zweite bei + 0.19 eV (1556 cm^{-1}) der C-C Streckschwingung zugeordnet werden.

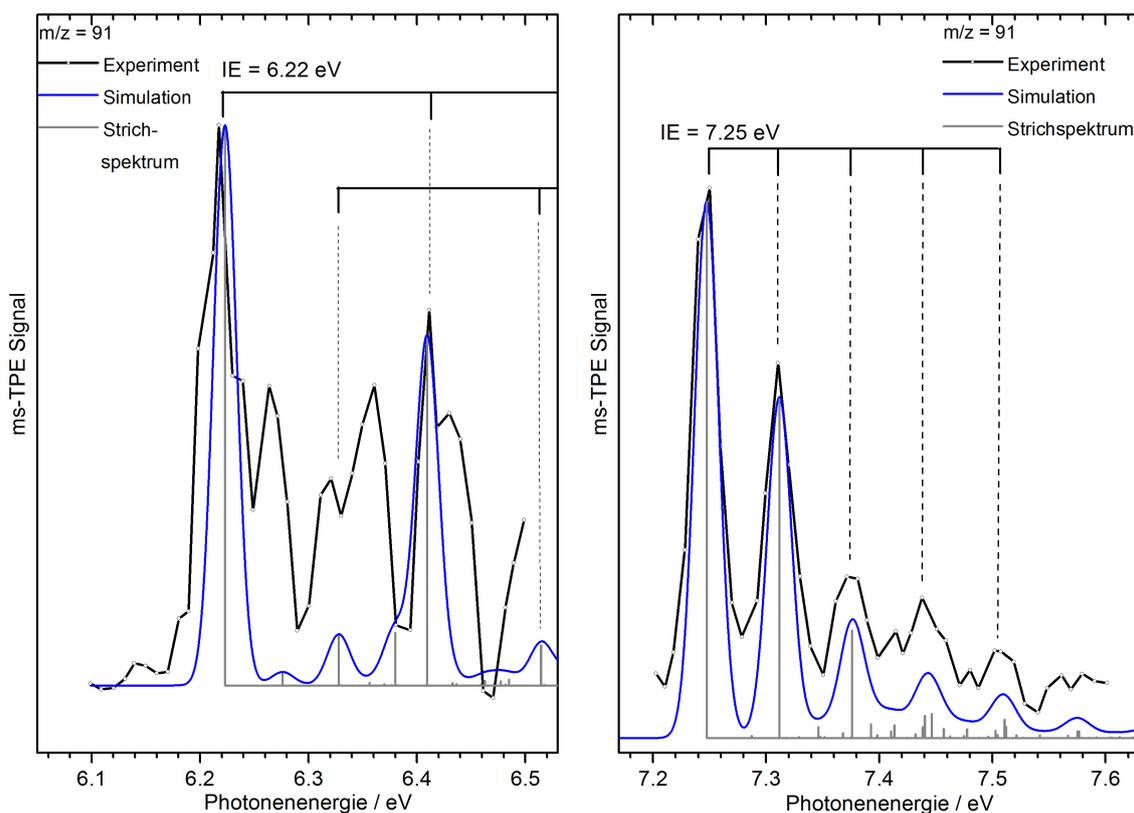


Abbildung A.3.: ms-TPE Spektrum der Masse 91 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) für das Tropylyl-Radikal (links) und für das Benzyl-Radikal (rechts).

Auf der rechten Seite ist das ms-TPE Spektrum der Masse 91 mit aktiver Pyrolyse gezeigt, das aus dem Vorläufer **31** resultiert. Es wurde eindeutig dem Benzyl-Radikal zugeordnet. Die erste scharfe Bande bei 7.25 eV wurde wiederum der adiabatischen Ionisierungsenergie zugewiesen. Sie stimmt mit dem Literaturwert und den eigenen Rechnungen zur IE_{ad} überein.^[267] Auch die FC Simulation (blau) entspricht sehr gut dem experimentellen Spektrum. Aus ihr konnte eine ausgeprägte Schwingungsprogression von 0.65 eV zwischen den einzelnen scharfen Banden gewonnen werden, die sich wiederum aus der totalsymmetrischen Ringdeformationsmode inklusive der exo-Methylengruppe ableitet. Es lassen sich sowohl bei der Struktur des experimentellen Spektrums als auch bei der beschriebenen Schwingungsprogression große Parallelen zu den diskutierten, isosterischen Picolylen erkennen.^[117]

A.2. Photoionisation von Cyclopentadienyliden

Neben dem Triplett Carben Pentadiinyliden, das als C₅-Kette mit zwei Dreifachbindungen und zwei terminalen H-Atomen vorliegt, sollte das stabilste ringförmige Analogon charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um das Cyclopentadienyliden mit zwei Doppelbindungen und vier H-Atomen, das erstmals 1959 aus Diazocyclopentadien photolysiert und in einer Stickstoffmatrix bei 20 K zusammen mit seinem Dimer Fulvalen untersucht wurde. Wasserman *et al.* konnten über EPR-Experimente zudem für das Cyclopentadienyliden ebenfalls einen Triplett Grundzustand mit C_{2v}-Symmetrie nachweisen, wobei ein ungepaartes Elektron am C₃, also am Carbenkohlenstoff, lokalisiert ist und das zweite delocalisiert über den Fünfring verteilt ist. Erste UV/Vis und IR-Untersuchungen stammen aus dem Jahr 1981 und wurden in verschiedenen Matrizen, wie Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid, aufgenommen.

A.2.1. Pyrolytische Erzeugung des Cyclopentadienylidens

Als Vorläufer für die Carbenerzeugung kam ebenfalls eine Diazoverbindung, nämlich das Diazocyclopentadien **28**, zum Einsatz. Es wurde, wie in Kapitel 5 beschrieben, synthetisiert. Die Erzeugung des Carbens aus **28** sollte allerdings nicht photolytisch, sondern pyrolytisch, analog zu Abb. A.4., erfolgen.

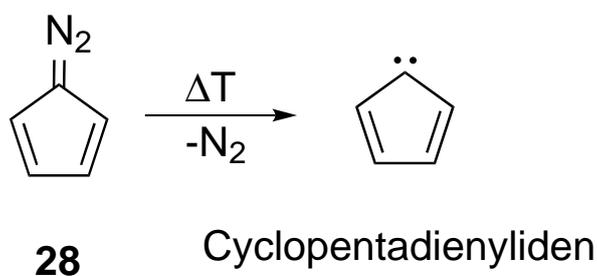


Abbildung A.4.: Pyrolyse des Diazocyclopentadiens **28** zum Cyclopentadienyliden.

In Abb. A.5. sind die Massenspektren von Diazocyclopentadien **28** jeweils mit (oben) und ohne Pyrolyse (unten) bei 8.50 eV gegenübergestellt. Im oberen Spektrum mit ausgeschalteter Pyrolyse dominiert die Masse 92, die dem Vorläufer **28** entspricht. Bei einer aktiven Pyrolyse von 20 W sind dagegen eine Vielzahl an Massensignalen zu beobachten. Da der Vorläufer noch nicht komplett konvertiert ist, ist sein Signal weiterhin zu sehen. Zusätzlich ist ein Signal bei der Masse 91 vorhanden, welches formal einem H-Verlust entspricht. Dieses kann aber auch noch Verunreinigung bzw.

Signal der beiden vorher untersuchten Carbene sein. Weiterhin treten die Masse 65, die im nächsten Abschnitt eindeutig über das ms-TPES dem Cyclopentadienyl-Radikal zugeordnet wurde, und die Masse 66 auf, die dem Cyclopentadien entspricht. $m/z = 130$ wurde dem Dimer Fulvalen und $m/z = 128$ dem HI, ebenfalls aus einer vorangegangenen Messung, zugewiesen. Die Massen 80 und 107 konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Massenselektivität des Experiments ermöglicht es aber, beide Massenkanäle unberücksichtigt zu lassen.

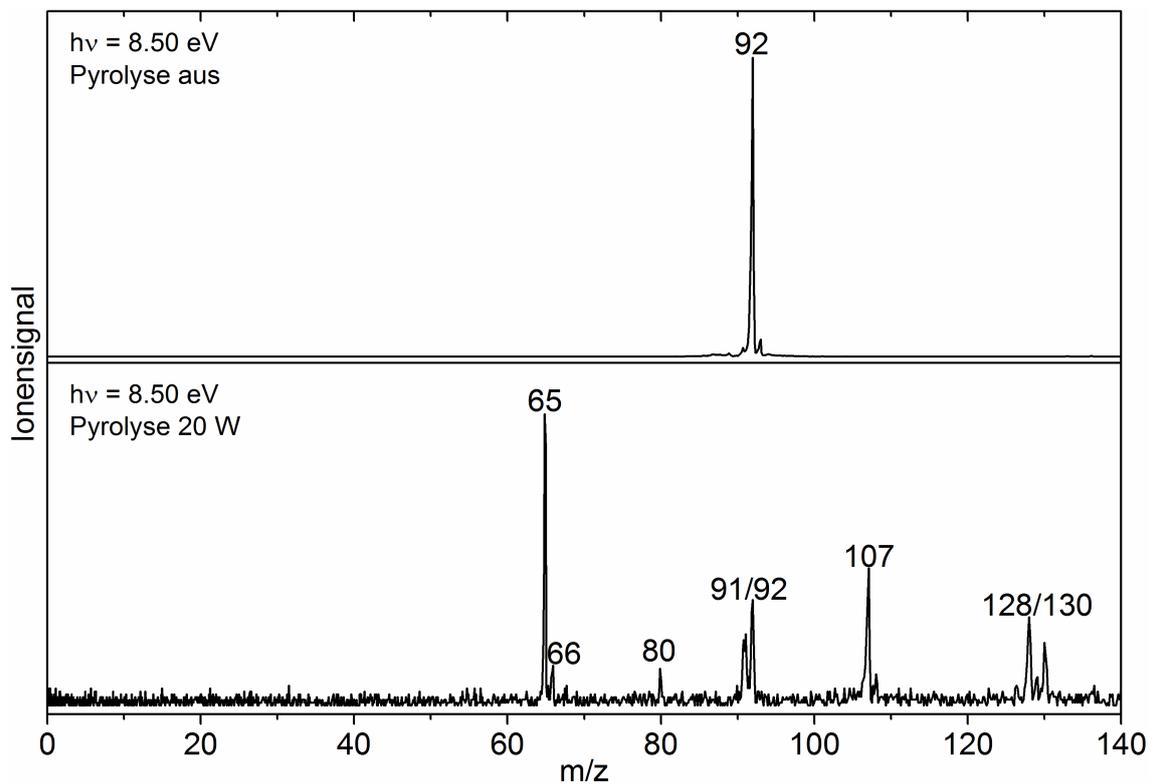


Abbildung A.5.: Von oben nach unten sind die Massenspektren von Diazocyclopentadien **28** bei inaktiver und aktiver Pyrolyse bei einer Photonenenergie von 8.50 eV zu sehen.

A.2.2. ms-TPE Spektrum des Cyclopentadienyl-Radikals

Leider war es uns auch in diesem Fall nicht möglich, das gewünschte Carben Cyclopentadienyliden, sondern lediglich das H-Addukt mit der Masse 65 aus dem Diazovorgänger **28** zu erzeugen. Beim H-Addukt handelt es sich um das bereits in dieser Arbeit in Kapitel 4, Abschnitt 4.1.7.3. beschriebene Cyclopentadienyl-Radikal. Das massenselektive Schwellenphotoelektronenspektrum ist in Abb. A.6 gezeigt. Es ist in 10 meV Schritten bei einer Mittelungszeit von 60 Sekunden aufgenommen.

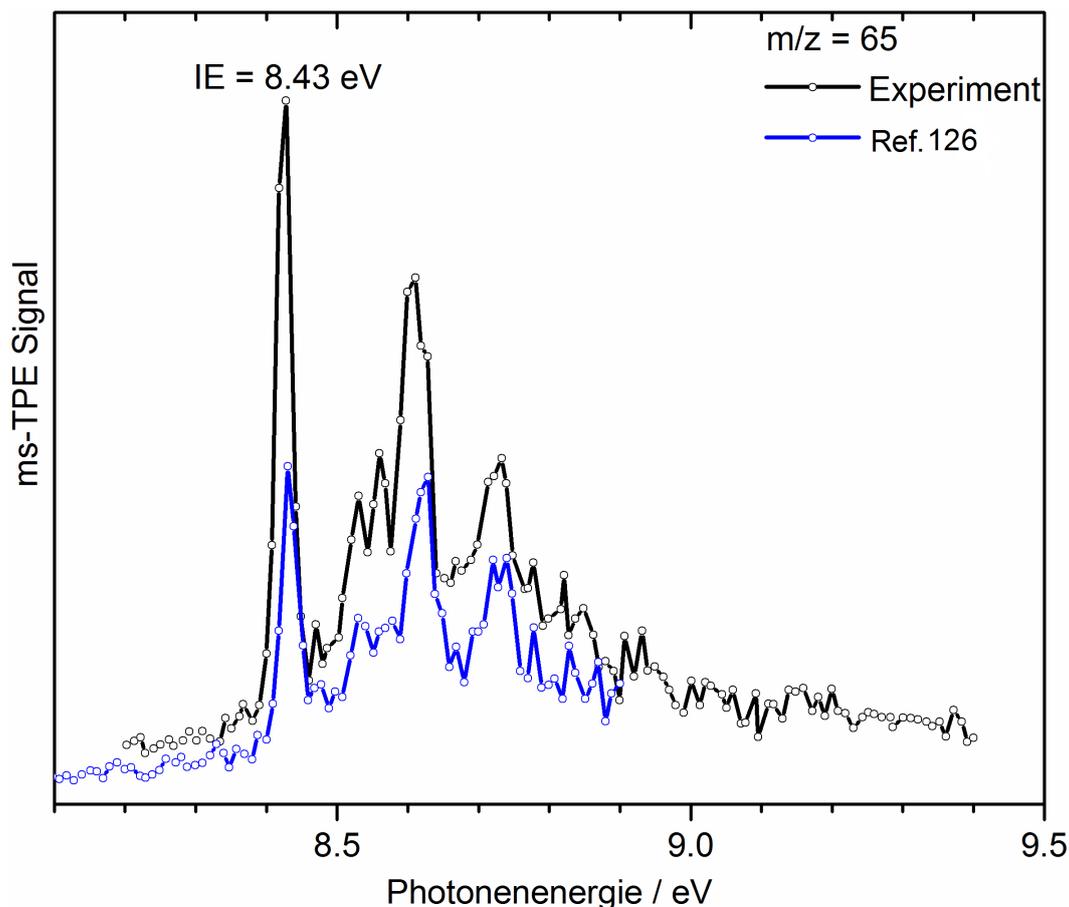


Abbildung A.6.: Vergleich zwischen dem ms-TPE Spektrum der Masse 65 (schwarz) und einem publizierten Schwellenphotoelektronenspektrum für Cyclopentadienyl **IX** (blau).^[126] Anhand der Übereinstimmung beider Spektren kann von der Bildung des Cyclopentadienyl-Radikals in unserem Experiment ausgegangen werden.

Eine erneute Beschreibung des Spektrums soll hier nicht erfolgen. Diese und die Zuordnung der charakteristischen Banden kann in Abschnitt 4.1.7.3. nachgelesen werden. Lediglich die bessere Qualität, das bessere Signal zu Rausch Verhältnis und das sauberere Abfallen des Signals am Ende der Messung sollen hier angemerkt werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Aufbau eines konventionellen Photoelektronenspektrometers.	14
2.2.	Schematischer Aufbau eines Raumwinkelanalysators (links) und Aufbau des Extraktionsfeldes unter VMI Bedingungen (rechts).	16
2.3.	Newtonsphäre (links) und positionsempfindlicher Delay Line Detector (rechts).	17
2.4.	Thermochemischer Zyklus (links) und Breakdown-Diagramm (rechts) eines unbestimmten Dissoziationsprozesses.	21
2.5.	Schematische Darstellung der RRKM-Theorie anhand der Reaktionskoordinate bei der Dissoziation eines Moleküls A-B.	26
2.6.	Direkte dissoziative Photoionisation (DPI) (links) und Breakdown-Diagramm (BD) (rechts).	29
3.1.	Layout der Beamline.	36
3.2.	Layout des Wechseltisches für die drei Monochromatoren (links) und Aufbau eines Reflexions- vs. Blazegitters (mittig und rechts).	37
3.3.	Layout der Endstation (Mitte) mit einem Querschnitt durch die Ionisations- und Detektionsregion.	38
3.4.	Schematischer Aufbau der Pyrolysequelle.	41
3.5.	TPE Spektrum von Argon.	43
3.6.	Photoelektronenimage mit „ring“ und „circle“.	45
4.1.	Pyrolytische Erzeugung der drei Isomere des Picolyl-Radikals I , II und III	46
4.2.	Massenspektrum des 2-Aminomethylpyridins.	48
4.3.	ms-TPE Spektrum von 2-Picolyl I	50
4.4.	TPE Spektrum von 3-Picolyl II	51
4.5.	ms-TPE Spektrum von 4-Picolyl III	53
4.6.	Die Resonanzstrukturen und die Verteilung der Elektronendichte der drei Picolyl-Radikale I , II und III	54
4.7.	Pyrolyseprodukte IV bis XIII und Reaktionspfad für die drei Aminomethylpyridine.	56

4.8. ms-TPE Spektrum der Masse 91.	57
4.9. Darstellung der einzelnen Schwingungsmoden für die vier Isomere IV bis VII	59
4.10. ms-TPE Spektrum der Masse 90.	60
4.11. Optimierte Geometrie des neutralen Cyanocyclopentadienyl-Radikals VIII	61
4.12. ms-TPE Spektrum der Masse 65.	62
4.13. ms-TPE Spektrum der Masse 66.	63
4.14. ms-TPE Spektrum der Masse 39.	65
4.15. ms-TPE Spektrum der Masse 64.	66
4.16. Erster Schritt des Fragmentierungsmechanismus von 2-Picolyl I	68
4.17. Pyrolyse von Benzocyclobutendion 6 zu <i>ortho</i> -Benz-in XIV	70
4.18. Massenspektren von Benzocyclobutendion 6	72
4.19. TPE Spektrum des Vorläufers Benzocyclobutendion 6	73
4.20. TOF-Verteilung für die beiden CO-Verluste an der Dissoziations- schwelle von Benzocyclobutendion 6	75
4.21. Die drei stabilsten Fragmentionen mit der Summenformel C ₇ H ₄ O ⁺	76
4.22. Breakdown-Diagramm von Benzocyclobutendion 6	76
4.23. Relative Energien des GZ sowie der ersten beiden AZ im <i>ortho</i> -Benz-in Kation XIV ⁺	79
4.24. Relative Energien des GZ im neutralen <i>ortho</i> -Benz-in XIV und im Kation XIV ⁺ sowie der ersten beiden AZ im Kation XIV ⁺	80
4.25. ms-TPE Spektrum von <i>m/z</i> = 76.	83
4.26. Die beiden offenkettigen Isomere der Masse 76 <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Hexa- 1,5-diin-3-en.	87
4.27. Diagramm mit den Massen der am häufigsten auftretenden Pyrolyse- produkte.	89
4.28. ms-TPE Spektrum von <i>m/z</i> = 50 (links) und <i>m/z</i> = 26 (rechts).	90
4.29. ms-TPE Spektrum von <i>m/z</i> = 78.	91
4.30. ms-TPE Spektrum von <i>m/z</i> = 152.	92
4.31. Übersicht über die identifizierten Produkte und Bildungsmöglichkei- ten bei der Selbstreaktion von <i>ortho</i> -Benz-in XIV	96
4.32. Resonanzstrukturen von Pentadiinyliden XIX	102
4.33. Pyrolytische Erzeugung von Pentadiinyliden XIX , Methyl- XX und Dimethylpentadiinyliden XXI	103
4.34. Massenspektren von 1-Diazopenta-2,4-diin 11 , 2-Diazohepta-3,5-diin 15 und 2-Diazohepta-3,5-diin 21	104

4.35. TPE Spektrum von 1-Diazopenta-2,4-diin 11	106
4.36. Breakdown-Diagramm der Masse 90.	107
4.37. TPE Spektrum von 2-Diazopenta-3,5-diin 15	108
4.38. Breakdown-Diagramm der Masse 104.	109
4.39. TPE Spektrum von 2-Diazohepta-3,5-diin 21	111
4.40. ms-TPE Spektrum und Franck-Condon Simulation von Pentadiinyliden XIX sowie von 3-(Didehydrovinyliden)cyclopropen XXIV	112
4.41. Das Ionenimage der Masse 62 mit inaktiver und aktiver Pyrolyse von 8.60 eV bis 8.70 eV.	113
4.42. Die fünf C ₅ H ₂ Isomere.	114
4.43. ms-TPE Spektrum der Masse 62 und Franck-Condon Simulation für Pentadiinyliden XIX sowie für Ethinylcyclopropenyliden XXII	117
4.44. Die fünf stabilsten C ₄ N Isomere.	118
4.45. ms-TPE Spektrum der Masse 76 (links) und ms-TPE Spektrum der Masse 90 (rechts).	119
4.46. Pyrolytische Erzeugung des $\cdot BiMe_2$ XXVI , des $:BiMe$ XXVII , des Bi XXVIII und des Bi_2 XXIX	123
4.47. Massenspektren von Trimethylbismut $BiMe_3$	124
4.48. ms-TPE Spektrum des Dimethylbismut-Radikals $\cdot BiMe_2$ XXVI	126
4.49. ms-TPE Spektrum von Methylbismut $:BiMe$ XXVII	128
4.50. ms-TPE Spektrum der Masse 224 (schwarz) und Franck-Condon Simulation (blau) des $H-Bi=CH_2$	129
4.51. ms-TPE Spektrum der Masse 209 (links) und ms-TPE Spektrum der Masse 418 (rechts).	130
5.1. Synthese von 2-Carboxybenzodiazoniumchlorid 2	135
5.2. Synthese von 1,1-Dichlorobenzocyclobuten 3	135
5.3. Synthese von Benzocyclobutenon 4	136
5.4. Synthese von 2,2-Dibromobenzocyclobutenon 5	137
5.5. Synthese von Benzocyclobutendion 6	138
5.6. Retrosynthese für mögliche Pentadiinyliden Vorläufer.	139
5.7. Umsetzung von 1,4-Dichlorobut-2-in 7 zu Penta-2,4-diinol 8	140
5.8. Partielle Oxidation von Penta-2,4-diinol 8 zu Penta-2,4-diinal 9	141
5.9. Synthese von <i>syn-/anti</i> -Penta-2,4-diinaltosylhydrazon 10	142
5.10. Synthese von 1-Diazopenta-2,4-diin 11	143
5.11. Retrosynthese für mögliche Methylpentadiinyliden Vorläufer.	144
5.12. Umsetzung von 1,4-Dichlorobut-2-in 7 zu Hexa-3,5-diin-2-ol 12	145
5.13. Partielle Oxidation von Hexa-3,5-diin-2-ol 12 zu Hexa-3,5-diin-2-on 13	146

5.14. Synthese von <i>syn-/anti</i> -Hexa-3,5-diin-2-ontosylhydrazon 14	147
5.15. Synthese von 2-Diazohepta-3,5-diin 15	148
5.16. Synthese von 4-Brombut-3-in-2-ol 17	149
5.17. Synthese von Hepta-3,5-diin-2-ol 18	150
5.18. Synthese von Hepta-3,5-diin-2-on 19	151
5.19. Synthese von Hepta-3,5-diin-2-ontosylhydrazon 20	151
5.20. Synthese von 2-Diazohepta-3,5-diin 21	152
5.21. Synthese von 7,7-Dichlorocyclohepta-1,3,5-trien 23	153
5.22. Synthese von Cyclohepta-2,4,6-trienontosylhydrazon 24	154
5.23. Synthese von 1-Diazocyclohepta-2,4,6-trien 25	155
5.24. Synthese von <i>para</i> -Toluolsulfonsäureazid 27	156
5.25. Synthese von 1-Diazocyclopenta-2,4-dien 28	157
5.26. Synthese von Benzaldehydtosylhydrazon 30	158
5.27. Synthese von Diazomethylbenzol 31	159
A.1. Pyrolytische Erzeugung von Cycloheptatrienyliden und Phenylcarben.	167
A.2. Massenspektren der beiden Diazovorläufer 25 und 31	168
A.3. ms-TPE Spektrum des Tropyls und des Benzyls.	169
A.4. Pyrolytische Erzeugung von Cyclopentadienyliden.	170
A.5. Massenspektrum des Diazovorläufers 28	171
A.6. ms-TPE Spektrum der Masse 65.	172

Tabellenverzeichnis

4.1. Vergleich der Ionisierungsenergie (IE) der Picolyl-Radikale I , II und III	54
4.2. Die Ionisierungsenergien (IE's) der thermischen Zersetzungsprodukte IV bis XIII bei der Pyrolyse von Aminomethylpyridin.	67
4.3. Relative Energien und wichtige interne Koordinaten der vier niedrigsten Dublett Zustände im <i>ortho</i> -Benz-in Kation XIV ⁺	78
4.4. Visualisierung des HOMO, SOMO und LUMO der drei niedrigsten elektronischen Zustände im <i>ortho</i> -Benz-in Kation XIV ⁺	81
4.5. Überblick über die vertikalen und adiabatischen Ionisierungsenergien (IEs) der vier niedrigsten Dublett-Zustände von <i>ortho</i> -Benz-in XIV ⁺	81
4.6. Berechnung der Reaktionsenthalpie bei 0 K $\Delta_R H_{0K}$ mit verschiedenen Methoden.	86
4.7. Vergleich der literaturbekannten und experimentell ermittelten Ionisierungsenergien (IE's) für <i>ortho</i> -Benz-in.	99
4.8. Übersicht über die verschiedenen Pyrolyseprodukte von <i>ortho</i> -Benz-in XIV	100
4.9. Vergleich der relativen Energien E_{rel} der fünf C ₅ H ₂ Isomere in eV.	115
4.10. Die Ionisierungsenergien (IE's) der C ₅ H ₂ Isomere XIX , sowie XXII bis XXV	116
4.11. Vergleich der Ionisierungsenergien (IEs) von Pentadiinyliden <i>H-C₅-H</i> und seinen methylsubstituierten Derivaten <i>R₁-C₅-R₂</i>	121
4.12. Vergleich der Ionisierungsenergie (IE) der einzelnen Bismut-Spezies.	132

Literaturverzeichnis

- [1] K. Kohse-Höinghaus In *PTPC2019: Photon Tools for Physical Chemistry*, Beatenberg, Switzerland, 2019.
- [2] N. Goren-Inbar, N. Alperson, M. E. Kiselev, O. Simchoni, Y. Melamed, A. Ben-Nun, E. Werker, *Science*, 2004, **304**, 725–727.
- [3] M. Lackner, F. Winter, B. Geringer, *Chem. unserer Zeit*, 2005, **39**, 246–254.
- [4] Based on IEA data from 2019 Key World Energy STATISTICS © OECD/IEA 2019, IEA Publishing; modified by Engelbert Reusch. License: <https://www.iea.org/t&c/termsandconditions/>.
- [5] N. Elizarov, *Biofuels International Magazine*, 2019, **11**, 26–27.
- [6] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the Gold Book). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
- [7] C. A. Taatjes, D. L. Osborn, T. A. Cool, K. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **394**, 19–24.
- [8] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 20–34.
- [9] T. Koopmans, *Physica*, 1934, **1**, 104–113.
- [10] K. Kamada, K. Ohta, A. Shimizu, T. Kubo, R. Kishi, H. Takahashi, E. Botek, B. Champagne, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 937–940.
- [11] I. R. Dunkin, *Matrix isolation techniques: a practical approach*, Oxford University press, New York/Cambridge, 1998.
- [12] M. Mudrich, F. Stienkemeier, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **33**, 301–339.
- [13] A. Mardyukov, W. Sander, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [14] H. Dossmann, G. A. Garcia, L. Nahon, B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 204304.

- [15] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boyé-Péronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4818–4830.
- [16] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
- [17] M. Sulkes, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **119**, 426–430.
- [18] B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**, 3763–3768.
- [19] T. Baer, B. Sztáray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bödi, C. Skull, D. Palathinkal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1507–1513.
- [20] S. Willitsch, L. L. Imbach, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 1939–1940.
- [21] S. Willitsch, J. M. Dyke, F. Merkt, *Helv. Chim. Acta*, 2003, **86**, 1152–1166.
- [22] S. Willitsch, J. M. Dyke, F. Merkt, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 1543–1553.
- [23] M. Gasser, A. M. Schulenburg, P. M. Dietiker, A. Bach, F. Merkt, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 014304.
- [24] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, *J. Mol. Spectrosc.*, 2010, **263**, 93–100.
- [25] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 301–303.
- [26] E. N. Sharp, P. Rupper, T. A. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3955–3981.
- [27] D. Schleier, P. Constantinidis, N. Faßheber, I. Fischer, G. Friedrichs, P. Hemberger, E. Reusch, B. Sztáray, K. Voronova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 10721–10731.
- [28] J. B. Anderson, R. P. Endres, J. B. Fenn, *Molecular Beams*, 10, Wiley, 1966.
- [29] R. Schlachta, G. Lask, S. Tsay, V. Bondybey, *Chem. Phys.*, 1991, **155**, 267 – 274.
- [30] C. Tao, C. Mukarakate, S. A. Reid, *J. Mol. Spectrosc.*, 2007, **241**, 136–142.
- [31] A. T. Droege, P. C. Engelking, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**, 316–318.
- [32] J. Dyke, A. Ellis, N. Jonathan, A. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1985, **81**, 1573–86.
- [33] J. Baker, M. Barnes, M. C. R. Cockett, J. M. Dyke, A. M. Ellis, M. Feher, E. P. F. Lee, A. Morris, H. Zamanpour, *J. Electron Spectrosc.*, 1990, **51**, 487–511.

- [34] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5921–5925.
- [35] D. P. Mukhopadhyay, D. Schleier, I. Fischer, J.-C. Loison, C. Alcaraz, G. A. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 1027–1034.
- [36] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 4003–4005.
- [37] Q. Guan, K. N. Urness, T. K. Ormond, D. E. David, G. B. Ellison, J. W. Daily, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **33**, 447–487.
- [38] C. Alcaraz, D. Schröder, I. Fischer in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu, A. Studer, 1; John Wiley & Sons, Chichester, 2012; pp. 477–502.
- [39] C. Y. Ng, T. Baer, I. Powis, *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*, Wiley & Sons, Inc. New York, 1994.
- [40] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer, Berlin, 5., erw. und Neubearb. Aufl., 2007.
- [41] J. Falta, T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*, Studium, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 1. Aufl., 2010.
- [42] J. C. Maxwell, *Phil. Trans.*, 1865, **155**, 459–512.
- [43] D. Ivanenko, I. Pomeranchuk, *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 343.
- [44] D. S. Saxon, J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 702.
- [45] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 829–830.
- [46] K. Codling, *Rep. Prog. Phys.*, 1973, **36**, 541–624.
- [47] H. Baumgaertel, *Chem. unserer Zeit*, 1994, **28**, 6–18.
- [48] T. A. Carlson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1975, **26**, 211–234.
- [49] H. Hertz, *Ann. Phys. Chem.*, **31**, 983–1000.
- [50] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1905, **17**, 132–148.
- [51] K. Siegbahn, *Ann. Phys.*, 1968, **3**, 281–329.
- [52] D. W. Turner, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1970, **21**, 107–128.
- [53] W. C. Price, *Electron Spectrosc.: Theory, Tech. Appl.*, 1977, **1**, 151–203.
- [54] I. Fischer, K. Müller-Dethlefs, *Phys. unserer Zeit*, 2000, **31**, 168–174, 176.
- [55] L. Åsbrink, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **7**, 549–552.

- [56] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie: Mit 72 Tabellen*, Vieweg-Lehrbuch physikalische Chemie, Vieweg, Braunschweig and Wiesbaden, 1995.
- [57] T. Baer, W. B. Peatman, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **4**, 243–247.
- [58] Holland, David M. P., J. B. West, A. C. Parr, D. L. Ederer, R. Stockbauer, R. D. Buff, J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 124–130.
- [59] D. Villarejo, R. R. Herm, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 4995–4996.
- [60] T. Baer, W. B. Peatman, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **4**, 243–247.
- [61] W. B. Peatman, T. B. Borne, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 492–497.
- [62] R. Spohr, P. M. Guyon, W. A. Chupka, J. Berkowitz, *Rev. Sci. Instrum.*, 1971, **42**, 1872–1879.
- [63] T. Baer, P.-M. Guyon, I. Nenner, A. Tabché-Fouhaillé, R. Botter, L. F. A. Ferreira, T. R. Govers, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 1585–1592.
- [64] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1991, **42**, 109–136.
- [65] E. R. Grant, M. G. White, *Nature*, 1991, **354**, 249–250.
- [66] K. M. Weitzel, G. K. Jarvis, M. Malow, T. Baer, Y. Song, C. Y. Ng, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 3526–3529.
- [67] C. Y. Ng, T. Baer, I. Powis, *High Resolution Laser Photoionisation and Photoelectron Studies*, Wiley, New York, 1995.
- [68] G. K. Jarvis, K.-M. Weitzel, M. Malow, T. Baer, Y. Song, C. Y. Ng, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 3892–3906.
- [69] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**, 3477–3484.
- [70] T. Baer, Y. Li, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2002, **219**, 381–389.
- [71] A. Bödi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**, 034101.
- [72] B. Brehm, E. von Puttkamer, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1967, **22**, 8–10.
- [73] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular reaction dynamics: Theory and experiments*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [74] A. Bödi, B. Sztáray, T. Baer, M. Johnson, T. Gerber, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 084102.
- [75] Gaussian 09, Revision 0.1, 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, 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, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [76] J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2822–2827.
- [77] J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 6532–6542.
- [78] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 17b, September 2015, Editor: Russell D. Johnson III., <http://cccbdb.nist.gov>.
- [79] D. Spangenberg, P. Imhof, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2505–2514.
- [80] V. A. Mozhayskiy, A. I. Krylov, ezSpectrum, <http://iopshell.usc.edu/downloads>.
- [81] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1617–29.
- [82] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1951, **55**, 894–908.
- [83] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 359–364.
- [84] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 240–252.
- [85] J. Troe, V. G. Ushakov, A. A. Viggiano, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1491–1499.
- [86] B. Sztáray, A. Bödi, T. Baer, *J. Mass. Spectrom.*, 2010, **45**, 1233–1245.
- [87] B. Sztáray, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 8046–8053.
- [88] T. Baer, B. Sztáray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bödi, C. Skull, D. Palathinkal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1507–1513.
- [89] P. Hemberger, *Photoionisation an Radikalen und Carbenen mit VUV-Synchrotronstrahlung* PhD thesis, Julius-Maximilians Universität Würzburg, Würzburg, 2011.

- [90] P. G. M. Schorer, *Die Synchrotronlichtquelle Schweiz am Paul-Scherrer-Institut.*, Beilage zu Vision Nr. 3/2001, Benteli Hallwag Druck AG, Wabern-Bern, 2001.
- [91] W. Demtröder, *Experimentalphysik 4 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik*, Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage, 2005.
- [92] M. Johnson, A. Bödi, L. Schulz, T. Gerber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2009, **610**, 597–603.
- [93] A. Bödi, P. Hemberger, T. Gerber, B. Sztáray, *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, **83**, 083105.
- [94] M. Lang, *Valence Shell Photoionization of Soot Precursors with Synchrotron Radiation* PhD thesis, Julius-Maximilians Universität Würzburg, Würzburg 2015.
- [95] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous molecular ions: An introduction to elementary processes induced by ionization*, Steinkopff Verlag and Springer-Verlag, Darmstadt and New York, 1992.
- [96] C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, R. F. Fink, B. Engels, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11076–11082.
- [97] F. Holzmeier, *Photoionization of Nitrogen-Containing Reactive Molecules with Synchrotron Radiation* Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2015.
- [98] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, **27**, 413–656.
- [99] K. M. Weitzel, J. Mahnert, M. Penno, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**, 371–380.
- [100] J. S. Roberts, M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 981–983.
- [101] B. D. Barton, S. E. Stein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1981, **77**, 1755–1762.
- [102] G. da Silva, J. A. Cole, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6111–6120.
- [103] T. Schmidt, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, **35**, 209–242.
- [104] P. Glarborg, A. Jensen, J. Johnsson, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2003, **29**, 89–113.
- [105] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook, P. R. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3572–3597.
- [106] A. Doughty, J. C. Mackie, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 10339–10348.
- [107] R. A. Perry, D. L. Siebers, *Nature*, 1986, **324**, 657–658.

- [108] K. Willacy, M. Allen, Y. Yung, *ApJ*, 2016, **829**, 79.
- [109] D. S. N. Parker, T. Yang, B. B. Dangi, R. I. Kaiser, P. P. Bera, T. J. Lee, *ApJ*, 2015, **815**, 115.
- [110] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 452–463.
- [111] F. Holzmeier, M. Lang, P. Hemberger, A. Bödi, M. Schäfer, R. Dewhurst, H. Braunschweig, I. Fischer, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9683–9692.
- [112] F. Holzmeier, M. Lang, I. Fischer, P. Hemberger, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **638**, 201–204.
- [113] T. F. Palmer, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1733–1735.
- [114] J. A. Bray, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 2208–2213.
- [115] A. Terentis, A. Doughty, J. C. Mackie, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 10334 – 10339.
- [116] E. Ikeda, J. C. Mackie, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1995, **34**, 47–63.
- [117] E. Reusch, F. Holzmeier, P. Constantinidis, P. Hemberger, I. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 8000–8003.
- [118] J. D. Savee, J. Zador, P. Hemberger, B. Sztáray, A. Bödi, D. L. Osborn, *Mol. Phys.*, 2015, **113**, 2217–2227.
- [119] P. Hemberger, A. J. Trevitt, T. Gerber, E. Ross, G. da Silva, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 3593–3604.
- [120] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Comb. Flame*, 1998, **114**, 149–177.
- [121] D. Stefanović, H. F. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.*, 1974, **9**, 1052–1054.
- [122] L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, G. Kluge, *Croat. Chem. Acta*, 1978, **51**, 43–53.
- [123] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules. Ionization Energies, Ab Initio Assignments, and Valence Electronic Structure for 200 Molecules.*, Japan Scientific Soc. Press, Tokyo, 1981.
- [124] R. F. Pottie, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 269–271.
- [125] H. S. Im, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 6326–6329.
- [126] P. Hemberger, G. da Silva, A. J. Trevitt, T. Gerber, A. Bödi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 30076–30083.
- [127] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 293–296.
- [128] K. Roy, M. Braun-Unkhoff, P. Frank, T. Just, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2001, **33**, 821–833.

- [129] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 1977, **60**, 2213–2233.
- [130] D. A. Demeo, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 2622–2629.
- [131] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm, *Spectrochim. Acta A*, 1971, **27**, 2525–2537.
- [132] F. Holzmeier, I. Wagner, I. Fischer, A. Bödi, P. Hemberger, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 4702–4710.
- [133] P. Botschwina, R. Oswald, *Chem. Phys.*, 2010, **378**, 4–10.
- [134] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, H.-H. Carstensen, G. Barney Ellison, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 044309.
- [135] K.-C. Lau, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 224310.
- [136] P. Hemberger, M. Lang, B. Noller, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 2225–2230.
- [137] U. Jacovella, B. Gans, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 084308.
- [138] J. P. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1981, **20**, 638–646.
- [139] E. Hedaya, M. E. Kent, D. W. McNeil, F. P. Lossing, T. McAllister, *Tetrahedron Lett.*, 1968, **9**, 3415–3420.
- [140] C. Cavallotti, M. Derudi, R. Rota, *Proc. Combust. Inst.*, 2009, **32**, 115–121.
- [141] M. Abe, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 7011–7088.
- [142] H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 518–546.
- [143] C. Wentrup, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 979–986.
- [144] G. Wittig, *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 245–51.
- [145] P. Chuanprasit, S. H. Goh, H. Hirao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2952–2960.
- [146] S. J. Danishefsky, M. D. Shair, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 16–44.
- [147] F. Zhang, D. Parker, Y. S. Kim, R. I. Kaiser, A. M. Mebel, *Astrophys. J.*, 2011, **728**, 141/1–141/10.
- [148] G. Friedrichs, E. Goos, J. Gripp, H. Nicken, J.-B. Schoeller, W. Schönborn, H. Vogel, F. Temps, *J. Phys. Chem.*, 2009, **223**, 387–407.
- [149] C. Xu, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, P. Frank, *Proc. Combust. Inst.*, 2007, **31**, 231–239.
- [150] T.-C. Jagau, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 044116.
- [151] I. Hillier, M. Vincent, M. Guest, W. V. Niessen, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**, 403 – 406.
- [152] H. U. Suter, T.-K. Ha, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **198**, 259 – 265.

- [153] V. Pless, H. U. Suter, B. Engels, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 4042–4048.
- [154] H. Li, M.-B. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5381–5387.
- [155] J. Fulara, A. Nagy, K. Filipkowski, V. S. Thimmakonda, J. F. Stanton, J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 13605–13615.
- [156] R. D. Brown, P. D. Godfrey, M. Rodler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1296–1297.
- [157] S. G. Kukolich, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2645–2651.
- [158] P. G. Wenthold, R. R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5279–5290.
- [159] C. Y. Ng, T. Baer, I. Powis, *Unimolecular and bimolecular reaction dynamics*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [160] M. J. S. Dewar, T. P. Tien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, pp. 1243–1244.
- [161] X. Zhang, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3147–3148.
- [162] A. Chrostowska, G. Pfister-Guillouzo, F. Gracian, C. Wentrup, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1084–1090.
- [163] R. Gleiter, P. Schang, G. Seitz, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **55**, 144–148.
- [164] F. Holzmeier, M. Lang, P. Hemberger, A. Bodi, M. Schäfer, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, I. Fischer, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9683–9692.
- [165] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Viera Mendez, S. Boye-Peronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4818–4830.
- [166] F. Holzmeier, M.-P. Herbert, I. Fischer, M. Steglich, A. Bödi, P. Hemberger, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2017, **124**, 454 – 460.
- [167] D. K. Hahn, S. J. Klippenstein, J. A. Miller, *Faraday Discuss.*, 2002, **119**, 79–100.
- [168] 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, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 044312.
- [169] J. A. Miller, C. F. Melius, *Combust. Flame*, 1992, **91**, 21 – 39.
- [170] A. Comandini, S. Abid, N. Chaumeix, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 5921–5931.

- [171] G. Ghigo, A. Maranzana, G. Tonachini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23944–23951.
- [172] G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson, *Chem. Phys.*, 1980, **49**, 213 – 224.
- [173] P. Plessis, P. Marnet, *Int. J. of Mass Spectrom.*, 1986, **70**, 23 – 44.
- [174] L. Åsbrink, E. Lindholm, O. Edqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **5**, 609 – 612.
- [175] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1991, **42**, 109–136.
- [176] J. F. Lockyear, M. Fournier, I. R. Sims, J.-C. Guillemin, C. A. Taatjes, D. L. Osborn, S. R. Leone, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2015, **378**, 232 – 245.
- [177] R. Zimmermann, *AIP Conf. Proc.*, 1997, **388**, 399–402.
- [178] P. Constantinidis, H.-C. Schmitt, I. Fischer, B. Yan, A. M. Rijs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 29064–29071.
- [179] L. Friedman, D. F. Lindow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2329–2333.
- [180] G. Porter, J. I. Steinfeld, *J. Chem. Soc. A*, 1968, pp. 877–878.
- [181] L. V. Moskaleva, L. K. Madden, M. C. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 3967–3972.
- [182] A. Comandini, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 5547–5559.
- [183] N. D. Marsh, M. J. Wornat, L. T. Scott, A. Necula, A. L. Lafleur, E. F. Plummer, *Polycyclic Aromat. Compd.*, 2000, **13**, 379–402.
- [184] A. Matsugi, A. Miyoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 9722–9728.
- [185] I. P. Fisher, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1018–1019.
- [186] H.-F. Grützmacher, J. Lohmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1967, **705**, 81–90.
- [187] H. Genzel, O. Osberghaus, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1967, **22**, 331–334.
- [188] R. Schulz, A. Schweig, *Mol. Struct. Energ.*, 1988, **7**, 289–367.
- [189] Y. Guo, J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5923–5931.
- [190] N. Werstiuk, C. Roy, J. Ma, *Can. J. Chem.*, 2011, **73**, 146–149.
- [191] E. Hebrard, M. Dobrijevic, Y. Benilan, F. Raulin, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2006, **7**, 211–230.
- [192] F. J. Lovas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2004, **33**, 177–355.
- [193] S. T. Ridgway, D. N. B. Hall, S. G. Kleinmann, D. A. Weinberger, R. S. Wojslaw, *Nature*, 1976, **264**, 345–346.
- [194] S. J. Kim, J. Caldwell, A. R. Rivolo, R. Wagener, G. S. Orton, *Icarus*, 1985, **64**, 233–248.

- [195] C. José, M. H. Ana, A. G. G. M. Tielens, R. P. Juan, H. Fabrice, G. Michel, L. B. F. M. Waters, *Astrophys. J. Lett.*, 2001, **546**, L123–L126.
- [196] W. Boullart, K. Devriendt, R. Borms, J. Peeters, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 998–1007.
- [197] C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Law, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 806–813.
- [198] N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 77–83.
- [199] M. Steinbauer, M. Lang, I. Fischer, B. K. C. de Miranda, C. Romanzin, C. Alcaraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17956–17959.
- [200] J. Giegerich, J. Petersen, R. Mitrić, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 6294–6302.
- [201] N. P. Bowling, R. J. Halter, J. A. Hodges, R. A. Seburg, P. S. Thomas, C. S. Simmons, J. F. Stanton, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3291–3302.
- [202] P. S. Thomas, N. P. Bowling, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8649–8659.
- [203] P. S. Thomas, N. P. Bowling, N. J. Burrmann, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 6372–6381.
- [204] R. A. Seburg, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9442–9455.
- [205] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 196–200.
- [206] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, E. F. Reichenbecher, *J. Magn. Resonance*, 1970, **3**, 5–9.
- [207] R. A. Seburg, R. J. McMahon, J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10838–10845.
- [208] C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, V. D. Gordon, J. M. Chakan, A. J. Apponi, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1998, **509**, L141–L144.
- [209] M. C. McCarthy, M. J. Travers, A. Kovacs, W. Chen, S. E. Novick, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Science*, 1997, **275**, 518–520.
- [210] M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1997, **483**, L135–L138.
- [211] Q. Fan, G. V. Pfeiffer, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **162**, 472–478.
- [212] D. L. Cooper, S. C. Murphy, *Astrophys. J.*, 1988, **333**, 482–490.
- [213] V. S. Thimmakondur, A. Karton, *Chem. Phys.*, 2018, **515**, 411–417.

- [214] A. Mavrandonakis, M. Muehlhaeuser, G. E. Froudakis, S. D. Peyerimhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3318–3321.
- [215] C. Zhang, Z. Cao, H. Wu, Q. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **98**, 299–308.
- [216] M. Steglich, J. Fulara, S. Maity, A. Nagy, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 244311/1–244311/6.
- [217] E. Reusch, D. Kaiser, D. Schleier, R. Buschmann, A. Krueger, T. Hermann, B. Engels, I. Fischer, P. Hemberger, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 2008–2017.
- [218] N. P. Bowling, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 5841–5847.
- [219] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 11269–11276.
- [220] Z. Cong-Jie, Z. Li-Ling, C. Ze-Xing, Z. Qian-Er, *Chin. J. Chem.*, 2003, **21**, 117–120.
- [221] Y.-h. Ding, J.-l. Liu, X.-r. Huang, Z.-s. Li, C.-c. Sun, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 5170–5179.
- [222] M. C. McCarthy, G. W. Fuchs, J. Kucera, G. Winnewisser, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 3549–3557.
- [223] F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung, E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 2171–2178.
- [224] B. Hornung, A. Bödi, C. I. Pongor, Z. Gengeliczki, T. Baer, B. Sztáray, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8091–8098.
- [225] L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **353**, 142 – 158.
- [226] F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science*, 2012, **337**, 1526–1528.
- [227] L. Liu, R. D. A., M. D., B. G., *Chem*, 2016, **1**, 147 – 153.
- [228] P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Ružička, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5468–5471.
- [229] I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Ružička, F. de Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 16917–16928.
- [230] I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Ružička, M. Erben, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7376–7380.
- [231] G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard Jr., *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 4335–4339.
- [232] C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 484–486.

- [233] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1062–1063.
- [234] F. Wang, O. Planas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 4235–4240.
- [235] M. C. Thompson, J. Ramsay, J. M. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 15171–15174.
- [236] H.-T. Sun, Y. Matsushita, Y. Sakka, N. Shirahata, M. Tanaka, Y. Katsuya, H. Gao, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2918–2921.
- [237] H.-T. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, Y. Matsushita, K. Deguchi, T. Shimizu, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 6399–6408.
- [238] E. Fink, K. Setzer, D. Ramsay, M. Vervloet, J. Brown, *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **142**, 108 – 116.
- [239] J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 4757–4760.
- [240] P. Kuijpers, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **39**, 217 – 220.
- [241] E. Fink, K. Setzer, D. Ramsay, M. Vervloet, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**, 95 – 102.
- [242] R. A. Lynde, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1746–1749.
- [243] E. Amberger, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 1447–1452.
- [244] S. J. W. Price, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 1630–1637.
- [245] L. H. Long, J. F. Sackman, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 1177–1182.
- [246] S. George, J. H. Munsee, J. Vergès, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1985, **2**, 1264–1267.
- [247] S. Süzer, S.-T. Lee, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 412–417.
- [248] L.-S. Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, K. Balasubramanian, P. Feng, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 6310–6317.
- [249] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, R.E. Krieger Pub. Co., Malabar, Fla., 2nd ed., 1989-1991.
- [250] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1795–1818.
- [251] M. S. South, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 3815–3821.
- [252] L. Commeiras, S. C. Woodcock, J. E. Baldwin, R. M. Adlington, A. R. Cowley, P. J. Wilkinson, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 933 – 938.
- [253] N. P. Bowling, N. J. Burrmann, R. J. Halter, J. A. Hodges, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 6382–6390.
- [254] E. R. H. Jones, J. M. Thompson, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1957, pp. 2012–2017.

- [255] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 4537–4538.
- [256] R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 2899–2899.
- [257] M. Noro, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4916–4916.
- [258] M. Steinbauer, M. Lang, I. Fischer, Cunha de Miranda, B. K., C. Romanzin, C. Alcaraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17956–17959.
- [259] R. F. Curtis, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc. C*, 1971, pp. 186–188.
- [260] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6391–6397.
- [261] T. Curtius, J. Rissom, G. Kraemer, C. Vorbach, H. Meier, H. Bottler, G. Hasse, W. Raudenbusch, R. Tüxen, H. Derlon, *J. Prakt. Chem.*, 1930, **125**, 303–424.
- [262] T. Weil, M. Cais, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2472–2472.
- [263] X. Creary, *Org. Synth.*, 1986, **64**, 207–216.
- [264] M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, A. Bödi, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1795–1797.
- [265] S. Matzinger, T. Bally, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 3544–3552.
- [266] K. H. Fischer, P. Hemberger, A. Bödi, I. Fischer, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 681–688.
- [267] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3290–3294.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich zeit meines Lebens unterstützt und somit direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle ist hierbei mein CHEF und MENTOR PROF. DR. INGO FISCHER zu nennen, der es mir ermöglicht hat, in seiner Gruppe auf einem so vielfältigen und interessanten Thema zu promovieren. Dabei gewährte er mir und den anderen Doktoranden im Arbeitskreis stets die nötigen wissenschaftlichen Freiräume und engte uns zu keiner Zeit ein. Ich glaube, dass gerade die daraus resultierenden eigenen Fehler und das Lernen daraus wesentlich zur Charakterbildung eines jungen Menschen beitragen. Seine allzeit offene Tür und seine generelle Offenheit für neue Ideen motivierten und begeisterten mich für das wissenschaftliche Arbeiten. Durch seine unkomplizierte Art und seinen angenehmen Führungsstil trägt er maßgeblich zum hervorragenden Klima im Arbeitskreis bei. Die zahlreichen Auslandsaufenthalte an den Speicherringen in der Schweiz und in Frankreich sowie die Teilnahme an internationalen Tagungen, die er mir ermöglichte, waren stets ein Erlebnis und haben mir auch abseits der Wissenschaft wertvolle Kompetenzen gebracht. Vielen Dank für alles!

Ohne meine zwei weiteren MUSKETIERE in Persona FLORIAN HIRSCH und MARCO FLOCK, die mehr oder weniger gleichzeitig mit mir die Doktorarbeit bzw. Masterarbeit begonnen haben, hätte ich niemals so schöne vier Jahre gehabt. Ich habe nicht nur super Arbeitskollegen, sondern auch super Freunde gewonnen. Ihr habt mich mit all meinen Ecken und Kanten akzeptiert. Ihr passt in die Welt, also bleibt wie ihr seid!

Zu den drei Musketieren gehört auch ein D'ARTAGNAN oder in unserem Fall ein DOMENIK SCHLEIER, der ein halbes Jahr später unser Team vervollständigt hat. Die anstrengenden Messzeiten am Synchrotron wären ohne dein Engagement und deine Einstellung sicherlich nur halb so erfolgreich gewesen. Gerade bei den Penta-diinyliden Experimenten konnte ich trotz wenig Schlafs immer auf dich zählen. Ich hoffe, ich habe dich bei deinen Experimenten genauso unterstützen können.

Ich möchte mich außerdem bei meinen jetzigen und ehemaligen Arbeitskollegen im

AK FISCHER für die tolle Atmosphäre in der Gruppe bedanken. Meinen jetzigen Kollegen TOBIAS PREITSCHOPF, MARIUS GERLA(U)CH und CHRISTIAN MATTHAEI wünsche ich denselben Zusammenhalt, den wir hatten und natürlich viel Erfolg bei der weiteren Promotion. Letzteres kommt aber automatisch, wenn man mit Freude und Leidenschaft zur Arbeit geht und immer sein Bestes gibt. Bei meinen ehemaligen Kollegen möchte ich mich besonders bei DR. MELANIE LANG und DR. FABIAN HOLZMEIER für die exzellente Einarbeitung in mein Thema bedanken. Meine Doktorarbeit wäre ohne eure anfängliche Unterstützung sicher nicht so erfolgreich gewesen oder hätte wesentlich länger gedauert. Weiterhin ist hier mein ehemaliger Bürokollege DR. PHILIPP CONSTANTINIDIS zu nennen, der mich gerade zu Beginn bei der externen Messzeit unterstützt hat und mit dem ich, ihr glaubt es kaum, sehr viele interessante Gespräche führen konnte. Auf DR. HANS-CHRISTIAN SCHMITT, DR. THIEMO GERBICH und DR. JÖRG-VIKTOR HERTERICH konnte ich immer zählen. Alle drei haben maßgeblich dazu beigetragen, dass ich überhaupt erst im Arbeitskreis promoviert habe. Hervorzuheben sind auch die ehemaligen Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen DR. JENS GIEGERICH, der mir als Betreuer meiner Bachelorarbeit den Weg zu meiner Promotion bereitete, DR. ANJA RÖDER und DR. KAI PACHNER, der mich aus Mangel an Sitzkapazitäten im AK und vielleicht auch aus Furcht vor seinem Bürodrachen immer bereitwillig bei den Vorexperimenten im Laserlabor unterstützt hat. MAX HERBERT, LISA LUMMEL und ISABELLA WAGNER, ihr habt super in unser Team gepasst. Es war eine schöne Zeit mit euch. Leider habt ihr uns nach der Masterarbeit verlassen. Ich wünsche euch alles Gute und lasst immer mal wieder von euch hören!

Außerdem konnte ich bei den Messzeiten auf die Unterstützung unseres Postdocs DR. DEB PRATIM MUKHOPADHYAY und der Bachelor-Studenten und Praktikanten THOMAS HERMANN, MAX BAUMANN, MAXIMILIAN MAILÄNDER, LILITH WOHLFAHRT, BERNHARD MAHLMEISTER und KATHRIN MEISSEL zählen. Ich hoffe, ihr konntet auch von mir profitieren und habt dabei auch etwas gelernt.

Ein großes Dankeschön geht an die Werkstätten des Instituts, hier namentlich an WOLFGANG LIEBLER, RALF KOHRMANN, KATHARINA SCHRECKLING, PETER LANG und REINER ECK, an die Sekretärinnen USCHI und SABINE und an unseren akademischen Direktor a. D., Herrn DR. ROLAND COLDITZ, für viele anregende und lustige Diskussionen beim Mittagessen.

Den Mitarbeitern am Synchrotron DR. PATRICK HEMBERGER und DR. ANDRÁS BÖDI möchte ich für die hervorragenden Voraussetzungen danken, für die sie während unserer Experimente sorgten. Das große Engagement von Patrick und András bei der Datenauswertung, den Rechnungen und allen dazugehörigen Verständnisfra-

gen ist besonders hervorzuheben. Wir waren auch immer privat bei euch willkommen, deshalb vielen Dank für die netten Abende bei euch zu Hause, die eine willkommene Abwechslung zu den Messzeiten waren! Ich habe mich immer heimisch bei euch gefühlt und hoffe wir bleiben weiterhin freundschaftlich verbunden. Vielleicht schafft ihr beiden es mal, mich zu Hause zu besuchen.

Bei PROF. DR. ANKE KRÜGER und Ihrem AK, besonders bei RACHEL BUSCHMANN und STEFAN WACHTLER, möchte ich mich für die fruchtbringende Zusammenarbeit bei der Synthese des Pentadiinylidens und des *ortho*-Benz-ins bedanken. Außerdem sei DR. CRISPIN LICHTENBERG und JACKELINE RAMLER für die aufwändige Synthese des Trimethylbismuts gedankt.

Danke an den Arbeitskreis ENGELS! Neben dem Chef möchte ich mich besonders bei EILEEN WELZ, DUSTIN KAISER und SARA WIRSING für die Unterstützung bei den Herausforderungen der theoretischen Chemie bzw. des Programmierens bedanken.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meinen Kommilitonen LUKAS ENGLERT, CLAUDIA SCHÜRGER, ROMAN ICKERT, FRANZISKA SEIFFERT, CHRISTOPHER SCHWARZ, PAUL GÜNZEL, JAN MEIER, MAXIMILIAN KUNTZE-FECHNER und MIRIJAM KRAFUSS. Ohne euch wäre mir das Studium nicht so leicht gefallen und es wäre nicht halb so lustig und unterhaltsam gewesen.

Meiner Freundin LENA danke ich von ganzem Herzen für ihr Verständnis während des gesamten Studiums und der Promotion. Du hast mich immer motiviert und warst immer für mich da. Danke!

Schließlich geht der Dank noch an meine FAMILIE, die mich während des kompletten Studiums immer unterstützt und mir den Rücken frei gehalten hat. Hier sind vor allem meine ELTERN erwähnt, ohne die ich nicht der geworden wäre, der ich heute bin. Danke für alles!