

Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen



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

Vorgelegt von

Christof Jürgen Schon

aus Eichenzell

Würzburg 2011

Eingereicht am 05. Juli 2011

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. I. Fischer

2. Gutachter: PD Dr. R. F. Fink

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. I. Fischer

2. Prüfer: PD Dr. R. F. Fink

3. Prüfer: Prof. Dr. T. Hertel

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 23. September 2011

Doktorurkunde ausgehändigt am

Logik ist der Anfang aller Weisheit, nicht das Ende.

Mr. Spock

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Motivation und Herausforderung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Cyclophane	4
1.2.1 [2.2]Paracyclophan (PC)	4
1.2.2 Nomenklatur von [2.2]Paracyclophanen	6
2 Quantenchemische Berechnungen	9
3 Experimente mit Synchrotronstrahlung	19
3.1 Die VUV-Beamline an der <i>Swiss Light Source</i> , SLS	19
3.2 Massenspektren des <i>p</i> -DHPCs, <i>o</i> -DHPCs und MHPCs	28
3.3 Bestimmung der Ionisierungsenergie (<i>IE</i>) des <i>p</i> -DHPCs, <i>o</i> -DHPCs und MHPCs	31
3.4 Dissoziative Photoionisation (DPI) und Breakdown-Diagramme	35
3.4.1 pseudo- <i>ortho</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>o</i> -DHPC)	39
3.4.2 pseudo- <i>para</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DHPC)	52
3.4.3 Monohydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC)	55
4 REMPI-, LIF- und SHB-Spektroskopie	59
4.1 Allgemeines	59
4.2 REMPI-Spektroskopie (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization)	63
4.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (Laser-Induced Fluorescence, LIF)	66
4.4 UV-UV-Lochbrennspektroskopie (Spectral Hole Burning, SHB)	67
4.5 Experimenteller Aufbau	69
4.5.1 Laser/Lasersysteme	70
4.5.2 Das REMPI- und SHB-Experiment	70

4.5.3	Das Laserinduzierte-Fluoreszenz-Experiment (LIF)	74
5	Ergebnisse und Diskussion	77
5.1	[2.2]Paracyclophan (PC)	77
5.2	Untersuchungen von hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen . . .	81
5.2.1	UV/Vis-Spektren des <i>o</i> -DHPCs, <i>p</i> -DHPCs und MHPCs	81
5.2.2	pseudo- <i>ortho</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>o</i> -DHPC)	82
5.2.3	pseudo- <i>para</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DHPC)	100
5.2.4	Monohydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC)	106
5.3	Unbekanntes Molekül mit der Masse $m/z = 180$	118
5.4	Untersuchung weiterer substituierter [2.2]Paracyclophane	121
5.4.1	pseudo- <i>para</i> -Diphenyl[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DPhPC)	121
5.4.2	pseudo- <i>para</i> -Dibrom[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DBrPC)	123
5.4.3	pseudo- <i>ortho</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (<i>o</i> -DCNPC)	125
5.4.4	pseudo- <i>para</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DCNPC)	128
5.4.5	pseudo- <i>para</i> -Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DSiMe ₃ PC)	130
6	Gesamtdiskussion	133
7	Zusammenfassung	149
8	Summary	153
9	Anhang	157
9.1	LIF-Spektrum von Phenol	157
9.2	Synthese von pseudo- <i>ortho</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (<i>o</i> -DCNPC) . .	158
9.3	Synthese von pseudo- <i>para</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (<i>p</i> -DCNPC) . .	159
9.4	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des PCs	160
9.5	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des <i>o</i> -DHPCs	164
9.6	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des <i>o</i> -DHPC·H ₂ O-Clusters	167
9.7	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des <i>o</i> -DHPC·(H ₂ O) ₂ -Clusters	169
9.8	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des <i>o</i> -DHPC·(H ₂ O) ₃ -Clusters	170
9.9	Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des MHPCs	170

9.10 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Massenkanals $m/z = 180$	175
Literaturverzeichnis	177
Abbildungsverzeichnis	195
Tabellenverzeichnis	199
Publikationen	201
Danksagung	203

Abkürzungsverzeichnis

amu	atomic mass unit (atomare Masseneinheit)
BBO	Betra-Bariumborat, β -BaB ₂ O ₄
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Density of States
d. h.	das heißt
DPI	Dissociative Photoionization (Dissoziative Photoionisation)
evtl.	eventuell
FC	Franck-Condon
HBL	Hole Burn Laser
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
iPEPICO	Imaging Photoelectron Photoion Coincidence
KDP	Kalium-Dihydrogen-Phosphat, KH ₂ PO ₄
LED	light-emitting diode, Leuchtdiode
LIF	Laser-Induced Fluorescence (Laserinduzierte Fluoreszenz)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m/z	Masse/Ladung
MCP	Microchannel Plate
MHPC	Monohydroxy[2.2]paracyclophan (<i>racemisches</i> 4-Hydroxy[2.2]paracyclophan)
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat

NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
<i>o</i> -DCNPC	pseudo- <i>ortho</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan
<i>o</i> -DHPC	pseudo- <i>ortho</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>racemisches</i> 4,12-Dihydroxy[2.2]paracyclophan)
OLED	Organic Light-Emitting Diode, organische Leuchtdiode
PC	[2.2]Paracyclophan
<i>p</i> -DBrPC	pseudo- <i>para</i> -Dibrom[2.2]paracyclophan
<i>p</i> -DCNPC	pseudo- <i>para</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan
<i>p</i> -DHPC	pseudo- <i>para</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (4,16-Dihydroxy[2.2]paracyclophan)
<i>p</i> -DSiMe ₃ PC	pseudo- <i>para</i> -Ditrimethylsilyl[2.2]paracyclophan
PES	Photoelectron Spectra (Photoelektronenspektrum)
PIE	Photoion Efficiency (Ionenstromkurve)
PSI	Paul Scherrer Institut
<i>rac.</i>	racemisch (racemic)
REMPI	Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
SCS-CC2	Spin-Component-Scaled Coupled Cluster Singles-and-Doubles Model
SCS-MP2	Spin-Component-Scaled Second-Order Møller Plesset Perturbation Method
SEZPE	Sum of Electronic and Zero-Point Energies
SHB	Spectral Hole Burning
SL	Signal Laser
SLS	Swiss Light Source (Synchrotron Lichtquelle Schweiz)
TED	Thermal energy distribution
TOF	Time of Flight
TPES	Threshold Photoelectron Spectrum (Schwellenphotoelektronenspektrum)
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum UV
z. B.	zum Beispiel

1 Motivation und Herausforderung

1.1 Einleitung

Die Rohstoffvorkommen auf unserer Erde, insbesondere die fossilen Energieträger, sind begrenzt, so dass erneuerbare (regenerative) Energien wie Wasserkraft, Windkraft, Sonnenenergie, Erdwärme und Biomasse als Energielieferanten an Bedeutung gewinnen. Die Herausforderung für den Menschen liegt darin, durch Forschung und Entwicklung die komplexen Vorgänge in der „Natur“ zu verstehen und neue Möglichkeiten und Perspektiven zum Wohle der Menschheit unter Erhaltung der Schöpfung umzusetzen. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist für die Menschheit von großem Nutzen.^[1,2] Mit Hilfe der Fotovoltaik kann Sonnenenergie in elektrische Energie umgewandelt werden. Der umgekehrte Prozess, d. h. aus elektrischer Energie wieder Licht zu erzeugen, findet heutzutage in der Halbleitertechnik vielfache Anwendung, z. B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Für Neu- und Weiterentwicklungen optoelektronischer Bauteile ist es wichtig, die in den Materialien stattfindenden Prozesse wie z. B. Ladungstrennung bzw. Ladungsrekombination und Ladungstransport zu untersuchen.

π -konjugierte Polymere besitzen aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften großes Verwendungspotenzial um als aktives Material in organischen Solarzellen,^[3,4] organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[5] oder organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)^[6-9] zum Einsatz zu kommen. In diesen Materialien spielt die Wechselwirkung zwischen π -konjugierten Systemen eine wichtige Rolle.^[10,11] Neben linearen und verzweigten π -konjugierten Ketten sind auch dreidimensionale Strukturen auf der Basis von Fullerenen, d. h. sphärischen Molekülen aus Kohlenstoffatomen (z. B. C₆₀-Molekül, „Fußballmolekül“), oder Cyclophanen bekannt.^[12] In dreidimensionalen Polymeren treten Wechselwirkungen zwischen π -Systemen entlang

konjugierter Ketten und „durch den Raum“ (Through-Space) auf. Dadurch wird die π -Konjugationslänge vergrößert.^[13]

Das [2.2]Paracyclophan (PC) ist aus zwei nahezu parallel zueinander (*face-to-face*) angeordneten Benzolringen aufgebaut, welche durch $-(CH_2)_2$ -Brücken in den *para*-Positionen miteinander verbunden sind. Es stellt eine gute Modellverbindung dar, um π -Wechselwirkungen zwischen zwei in räumlicher Nähe befindlichen konjugierten Ringen (*through-space*) zu studieren.^[13,14] Im Vergleich dazu eignet sich das Benzoldimer nicht als Studienobjekt, weil die isolierten Benzolmoleküle im Dimer nicht *face-to-face* sondern T-förmig (*T-shaped*) angeordnet sind.^[15–18] Außerdem ist es bei Paracyclophanen prinzipiell möglich, den Abstand der zueinander *face-to-face* angeordneten aromatischen Systeme festzulegen, indem die Brückenlänge variiert wird.

Darüber hinaus kann an Paracyclophanen der Einfluss von verschiedenen Substituenten an den aromatischen Ringen auf die π - π -Wechselwirkung untersucht werden. Beispielsweise wurden die Ladungstransfereigenschaften (Superaustausch-Mechanismus versus Hopping-Mechanismus) von Donor–Akzeptor- bzw. Donor– π –Donor-Systemen mit [2.2]Paracyclophan als pseudokonjugiertem Spacer untersucht.^[19–21] Hierbei wurde von *Amthor et al.* eine schwache elektronische Kopplung zwischen den Chromophoreinheiten und eine vergleichsweise hohe Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet.^[21] Ebenfalls wurden die Wechselwirkungen in verzweigten Chromophoren mit [2.2]Paracyclophan als Kern und (mehreren) konjugierten Seitenketten als Substituenten untersucht.^[22–24] Neben der Ringsubstitution können auch die gesättigten Brücken des [2.2]Paracyclophans durch Reste variiert werden. Dabei wurde in Lösung beispielsweise eine starke Rotverschiebung im Anregungs- und Emissionsspektrum im Vergleich mit dem [2.2]Paracyclophan gemessen.^[25]

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von spektroskopischen Untersuchungen an substituierten [2.2]Paracyclophanen vorgestellt und diskutiert. Durch elektronenziehende und/oder elektronenschiebende Substituenten an den aromatischen Ringen des [2.2]Paracyclophans können die Wechselwirkungen zwischen Aromaten mit Elektronenüberschuss und/oder -mangel untersucht werden. Die Absorption bzw. Emission von Photonen führt auf molekularer Ebene zur Zustandsänderung des Moleküls. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen folgende mono- und dihydroxysubstituierten Verbindungen (siehe Abbildung 1.1):

Bezeichnung	Abkürzung	R ¹	R ²	R ³
<i>rac.</i> pseudo- <i>ortho</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (<i>rac.</i> 4,12-Dihydroxy[2.2]paracyclophan)	<i>o</i> -DHPC	OH	OH	H
pseudo- <i>para</i> -Dihydroxy[2.2]paracyclophan (4,16-Dihydroxy[2.2]paracyclophan)	<i>p</i> -DHPC	OH	H	OH
<i>rac.</i> Monohydroxy[2.2]paracyclophan (<i>rac.</i> 4-Hydroxy[2.2]paracyclophan)	MHPC	OH	H	H

Außerdem wurden folgende Verbindungen spektroskopisch untersucht:

Bezeichnung	Abkürzung	R ¹	R ²	R ³
pseudo- <i>para</i> -Dibrom[2.2]paracyclophan (4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan)	<i>p</i> -DBrPC	Br	H	Br
<i>rac.</i> pseudo- <i>ortho</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (<i>rac.</i> 4,12-Dicyano[2.2]paracyclophan)	<i>o</i> -DCNPC	CN	CN	H
pseudo- <i>para</i> -Dicyano[2.2]paracyclophan (4,16-Dicyano[2.2]paracyclophan)	<i>p</i> -DCNPC	CN	H	CN
pseudo- <i>para</i> -Diphenyl[2.2]paracyclophan (4,16-Diphenyl[2.2]paracyclophan)	<i>p</i> -DPhPC	Ph	H	Ph
pseudo- <i>para</i> -Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan (4,16-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan)	<i>p</i> -DSiMe ₃ PC	SiMe ₃	H	SiMe ₃

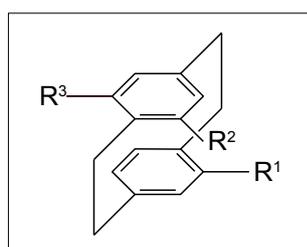


Abbildung 1.1: Substitutionsmuster der untersuchten [2.2]Paracyclophane.

Ziel dieser Arbeit war es, den ersten angeregten Zustand sowie den ionischen Zustand der Moleküle zu erforschen, um daraus Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen π -konjugierten Systemen zu gewinnen.

1.2 Cyclophane

Ursprünglich wurden Verbindungen als Cyclophane bezeichnet, in denen zwei *para*-Phenylengruppen mit $-\text{[CH}_2\text{]}_n\text{-}$ Brücken *face-to-face* verbrückt sind.^[26] Heute bezeichnet man mit diesem Begriff Verbindungen (siehe Abbildung 1.2), die

- Ringsysteme oder Molekülbaugruppen enthalten, die (formal) die maximale Anzahl von nichtkumulierten Doppelbindungen besitzen und
- Atome und/oder gesättigte oder ungesättigte Ketten als weitere Komponente eines großen Rings enthalten.^[26]

Die aliphatische Brücke ähnelt einem Henkel. Deshalb können Cyclophane zu den *ansa*-Verbindungen (*ansa* (lat.) $\hat{=}$ Henkel) gezählt werden.^[27,28]

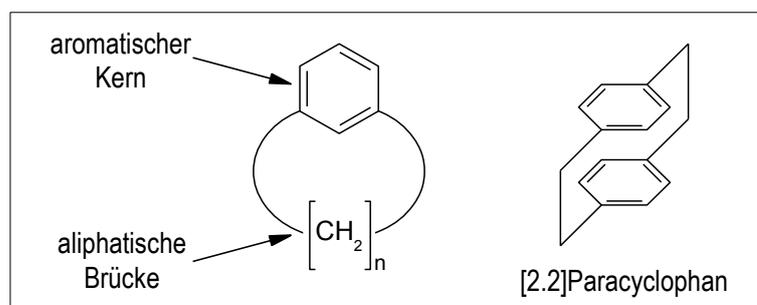


Abbildung 1.2: Links: als Cyclophane (bzw. Phane) werden Moleküle bezeichnet, die aus einem aromatischen Kern (Benzol bzw. Arenring) aufgebaut sind, der meistens durch eine aliphatische Kette überbrückt ist.^[27] Rechts: Strukturformel des [2.2]Paracyclophans.

1.2.1 [2.2]Paracyclophan (PC)

Das bekannteste Cyclophanmolekül ist das [2.2]Paracyclophan (PC). Das Molekül ist aus zwei parallel zueinander angeordneten Benzolringen aufgebaut, welche mit $-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ Brücken in den *para*-Positionen miteinander verbunden sind. Im Jahr 1949 gelang *C. J. Brown* und *A. C. Farthing* erstmals die Synthese.^[29] Das [2.2]Paracyclophan ist aufgrund der kurzen Brückenlänge von lediglich zwei CH_2 -Einheiten ein stark gespanntes System (siehe Abbildung 1.3). Die aromatischen Ringe sind im PC-Molekül nicht planar sondern bootförmig über die Brücken in Richtung des zweiten

Rings gebogen, d. h. es handelt sich um ein stark verzerrtes System.^[30,31] Der Abstand zwischen den beiden Benzolringen ist sehr kurz und liegt bei 278 - 310 pm.^[30] Im Vergleich dazu beträgt der intermolekulare Abstand (*Van-der-Waals-Abstand*) zwischen gestapelten aromatischen Kernen üblicherweise ca. 350 pm. Die gesamte Verzerrungsenergie (Strain Energy) des PCs beträgt ca. 123 kJ mol^{-1} .^[32] Unter der Verzerrungsenergie versteht man die Überschussenergie, die ein Molekül aufgrund seiner Struktur im Vergleich mit einer (tatsächlichen oder hypothetischen) „spannungsfreien“ Struktur besitzt. In der „spannungsfreien“ Struktur entsprechen alle Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel den Standardwerten.^[33]

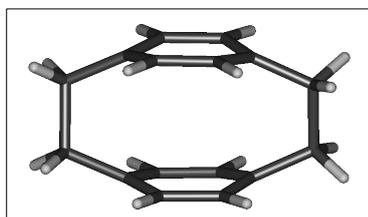


Abbildung 1.3: Mit ω B97X-D/6-311G** berechnete Struktur des [2.2]Paracyclophans (PC) im Grundzustand. Es ist deutlich zu sehen, dass die aromatischen Ringe nicht planar sondern gebogen sind.

Aufgrund der kurzen Brückenlängen von jeweils zwei CH_2 -Einheiten im [2.2]Paracyclophan können Ringrotationen ohne Bindungsbruch nicht stattfinden.^[34] Infolge des kurzen Abstands zwischen den aromatischen Ringen kommt es zur Überlappung der π -Elektronenwolken. Aus der cofacialen Anordnung der π -Elektronensysteme resultieren einzigartige strukturelle und elektronische Eigenschaften.^[13] Deshalb werden chirale Cyclophane unter anderem in der stereoselektiven Synthese eingesetzt.^[35] Ein weiteres Anwendungsgebiet von Cyclophanen liegt im Bereich der Polymerchemie. Zum einen werden bei der Parylensynthese substituierte [2.2]Paracyclophane im *Gorham-Prozess* als Lieferant für *p*-Xylylen-Derivate verwendet. Hierbei wird der Paracyclophankern gespalten. Zum anderen kommt das intakte [2.2]Paracyclophan als Baustein in ausgedehnten π -Systemen zum Einsatz.^[36] Hierbei treten sowohl π -Wechselwirkungen zwischen konjugierten Bindungen (*through-bond*) als auch „durch den Raum“ (*through-space*) auf, so dass sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien z. B. als molekulare Drähte, organische Solarzellen und organische Leuchtdioden ergeben.^[13]

1.2.2 Nomenklatur von [2.2]Paracyclophanen

In der Literatur werden verschiedene Nomenklatorsysteme für substituierte [2.2]Paracyclophane verwendet.^[37] Dabei kann es leicht zu Verwechslungen kommen, weil unterschiedliche Moleküle nach verschiedenen Nomenklatorsystemen die gleiche Bezeichnung tragen. Deshalb werden die Vorgehensweisen kurz erläutert.

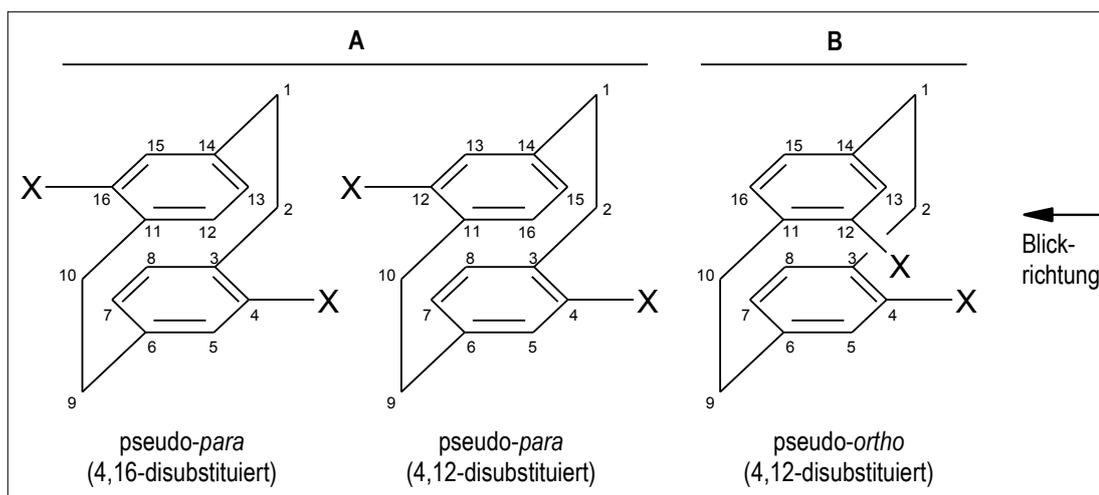


Abbildung 1.4: Nomenklatur von substituierten [2.2]Paracyclophanen.^[37]

Zuerst wird das Molekül (gedanklich) so gedreht, dass der Ringsubstituent in Richtung des Betrachters zeigt. Sind beide aromatischen Ringe substituiert, so muss mindestens einer der Substituenten in Richtung des Betrachters zeigen (siehe Abbildung 1.4). Die Nummerierung der Kohlenstoffatome beginnt nach allen Nomenklatorsystemen an dem am weitesten entfernten Kohlenstoffatom der Brücke, die dem in Blickrichtung des Betrachters zeigenden Ringsubstituenten am nächsten ist. Alle Kohlenstoffatome dieser Brücke, des ersten aromatischen Rings und der zweiten Brücke werden durchnummeriert. Für die Nummerierung der Kohlenstoffatome des zweiten aromatischen Rings gibt es verschiedene Möglichkeiten:

1. Im zweiten aromatischen Ring erhalten die Kohlenstoffatome die in Richtung des Betrachters zeigen (Vorderseite), niedrigere Nummern als die Kohlenstoffatome, die vom Betrachter aus weg zeigen (Rückseite). In diesem Fall werden die Kohlenstoffatome im ersten aromatischen Ring im Uhrzeigersinn und im

zweiten aromatischen Ring entgegen dem Uhrzeigersinn nummeriert (Abbildung 1.4 linke Struktur).

2. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome in beiden aromatischen Ringen erfolgt im Uhrzeigersinn (Abbildung 1.4 mittlere Struktur).
3. Dem substituierten Kohlenstoffatom im zweiten Ring wird die niedrigste Nummer zugeordnet.

Die Nomenklaturmöglichkeiten 1 und 2 liefern unterschiedliche Namen für ein und dieselbe Verbindung des Typs A (4,16- oder 4,12-disubstituiertes [2.2]Paracyclophan). Die Vorgehensweisen 2 und 3 ergeben für die Verbindungen des Typs A und B den gleichen Namen (4,12-disubstituiertes Paracyclophan). In disubstituierten [2.2]Paracyclophanen kann die eindeutige Orientierung der Substituenten durch den Präfix „pseudo“ beschrieben werden. Beispielsweise sind die Substituenten in den Verbindungen A und B in pseudo-*para*- bzw. pseudo-*ortho*-Stellung angeordnet.

In dieser Arbeit wurde für alle substituierten [2.2]Paracyclophane das unter Punkt 1 beschriebene Nomenklatorsystem verwendet.

2 Quantenchemische Berechnungen

Die Strukturen, Ionisierungsenergien und Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand der Moleküle PC, *p*-DHPC, *o*-DHPC und MHPC wurden quantenchemisch berechnet, um die experimentellen Daten (siehe Kapitel 3 und 4) besser interpretieren zu können. Im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 „Steuerung elektronischer Eigenschaften von Aggregaten π -konjugierter Moleküle“ wurden die Moleküle mit high-level *ab initio*-Methoden auf SCS-MP2 und SCS-CC2-Niveau von *Johannes Pfister* und *PD Dr. Reinhold F. Fink* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Bernd Engels* berechnet. Außerdem wurden eigene Rechnungen mit der kostengünstigeren und in der Chemie sehr oft angewendeten Dichtefunktional-Methode (DFT) durchgeführt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der selbst durchgeführten DFT-Rechnungen für die Molekülgrundzustände und Ionen kurz vorgestellt und diskutiert. Detaillierte Information über die *ab initio*-Rechnungen sind der Dissertation von *Johannes Pfister* (Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Würzburg 2011) zu entnehmen.

Das unsubstituierte PC und die hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane wurden mit dem Programm Gaussian09^[38] berechnet. Es wurde die Dichtefunktional-Methode (DFT) mit dem Hybridverfahren B3LYP und dem Basissatz 6-311G** verwendet. Die Rechnungen wurden am Leibniz-Rechenzentrum (LRZ) der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in Garching bei München durchgeführt. B3LYP berücksichtigt allerdings keine *Dispersionswechselwirkungen*.^[39,40]

π -konjugierte Systeme besitzen ein zeitlich fluktuierendes Elektronensystem. Aufgrund der sich bewegenden Elektronen kommt es temporär zu Ladungsverschiebungen im π -System. Dies führt zu induzierten Dipolmomenten, welche mit anderen polarisierbaren Molekülen nicht-kovalente Wechselwirkungen eingehen können. Die-

se Wechselwirkung wird als *Dispersionswechselwirkung* bezeichnet und zählt neben den Dipol–Dipol- und induzierten Dipol–Dipol-Wechselwirkungen zu der Gruppe der *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*.^[41,42] In (substituierten) [2.2]Paracyclophanen sind zwei konjugierte aromatische Ringsysteme räumlich nah zueinander angeordnet. Zwischen beiden π -Systemen treten *Dispersionswechselwirkungen* auf.

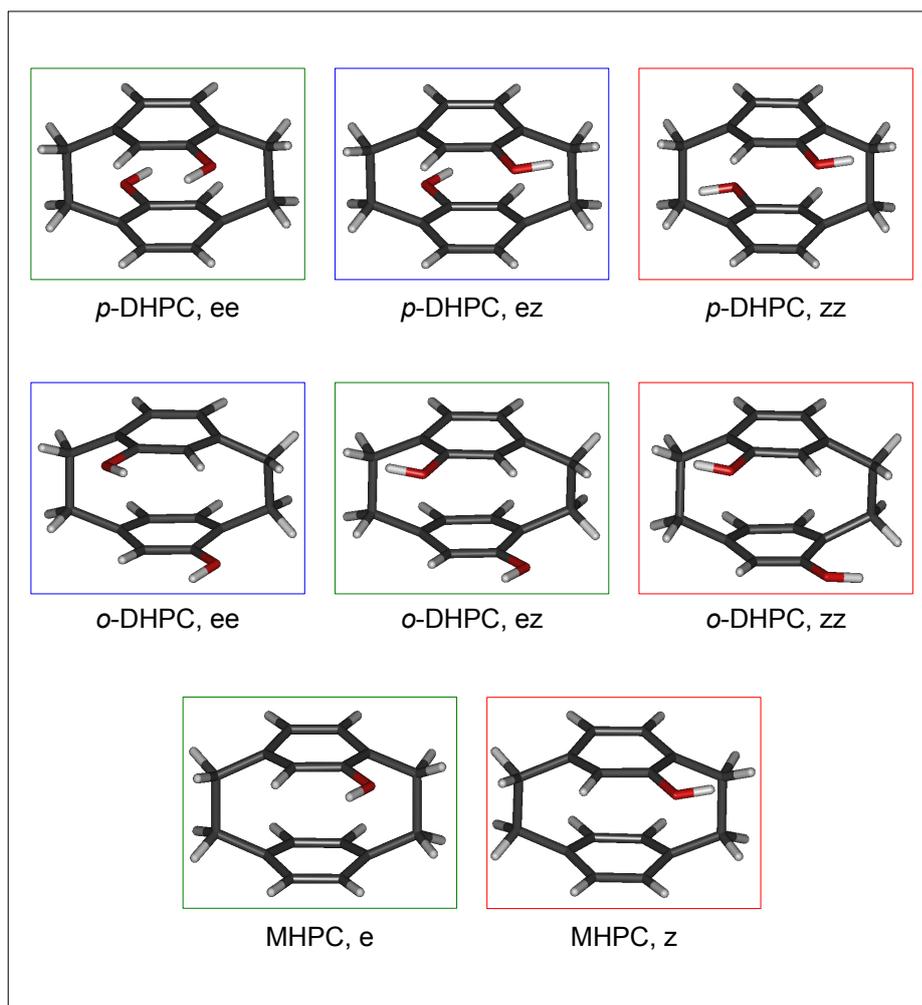


Abbildung 2.1: Die verschiedenen Isomere der mono- und dihydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane. Der Buchstabe e (entgegen) bedeutet, dass das H-Atom der OH-Gruppe entgegen der aliphatischen Brücke im Cyclophanmolekül orientiert ist. Mit z (zusammen) wird die Anordnung abgekürzt, in der das H-Atom zur Brücke hin orientiert ist. Das jeweils stabilste Isomer ist grün und das jeweils instabilste Isomer rot eingerahmt.

Dadurch, dass durch das Funktional B3LYP die *Dispersionswechselwirkung* nicht mit einbezogen wird, werden [2.2]Paracyclophane mit diesem Ansatz nur unbefriedigend beschrieben. Eine neue DFT-Studie hat gezeigt, dass das Hybridfunktional ω B97X-D, welches empirisch die *Dispersionswechselwirkung* berücksichtigt, sehr gute Ergebnisse für Paracyclophane im Grundzustand liefert.^[43] Deshalb wurden die jeweils stabilsten Isomere der Paracyclophane zusätzlich mit ω B97X-D/6-311G** berechnet.

Bei hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen gibt es aufgrund der Drehbarkeit des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe verschiedene Isomere (siehe Abbildung 2.1). Es ist anzunehmen, dass das Wasserstoffatom der OH-Gruppe mit der $-(\text{CH}_2)-$ Gruppe der aliphatischen Brücke am meisten sterisch wechselwirkt. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe kann entweder zur Brücke hin oder von der Brücke weg orientiert sein. Der erste Fall, d. h. das H-Atom zeigt zur Brücke, soll mit dem Buchstaben z für zusammen abgekürzt werden. Der zweite Fall soll mit e für entgegen gekennzeichnet werden, weil das H-Atom der OH-Gruppe entgegen der Brücke orientiert ist. Somit ergeben sich für [2.2]Paracyclophane mit zwei OH-Gruppen die Isomere mit ee-, ez- und zz-Orientierung. Für das monohydroxysubstituierte [2.2]Paracyclophan ergeben sich die Isomere mit e- und z-Orientierung.

<i>p</i> -DHPC		ee	ez	zz
B3LYP/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	-769.658904	-769.657745	-769.657065
	relative Stabilität / kJ mol^{-1}	0	3	5
	Ion: SEZPE / Hartree	-769.398883	-769.39723	-769.396215
	IE_{ad} / eV	7.08	7.09	7.10
SCS-MP2/ TZV(2df,p)	relative Stabilität / kJ mol^{-1}	0	3	6
ω B97X-D/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	-769.415172	n. b.	n. b.
	Ion: SEZPE / Hartree	-769.14725	n. b.	n. b.
	IE_{ad} / eV	7.29	—	—

Tabelle 2.1: Stabilität der verschiedenen Isomere des *p*-DHPCs im Grundzustand (GZ) und die adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}) . SEZPE (Sum of electronic and zero-point Energies), n. b. = nicht berechnet. Die SCS-MP2-Werte wurden vom Kooperationspartner berechnet.^[44,45]

Im energetisch günstigsten Isomer des *p*-DHPCs sind die Wasserstoffatome der OH-Gruppen in *ee*-Orientierung angeordnet. Dieses Ergebnis liefern sowohl die SCS-MP2-Rechnungen des Kooperationspartners als auch die selbst durchgeführten DFT-Rechnungen.^[44,45] Die Rechnungen mit B3LYP/6-311G** beschreiben das *ez*-Isomer um 3 kJ mol^{-1} und das *zz*-Isomer um 5 kJ mol^{-1} instabiler als das *ee*-Isomer (siehe Tabelle 2.1). Die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) kann näherungsweise aus der Differenz zwischen der Energie des Grundzustands und der Energie des Ions berechnet werden (die Nullpunktsschwingungsenergien wurden vernachlässigt). Die berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien betragen bei allen drei Isomeren des *p*-DHPCs ca. 7.1 eV . (siehe Tabelle 2.1). Die Berechnung der Ionisierungsenergie mit dem Hybridfunktional ω B97X-D liefert einen höheren Wert von 7.29 eV .

Nach den DFT- und SCS-MP2-Rechnungen ist das *ez*-Isomer des *o*-DHPCs energetisch am stabilsten (siehe Tabelle 2.2). Die Energiedifferenz zum weniger stabilen *ee*-Isomer beträgt 0.2 kJ mol^{-1} und 4.3 kJ mol^{-1} zum *zz*-Isomer (B3LYP). Die berechneten Ionisierungsenergien aller drei Isomere liegen um 7.1 eV . Das Hybridfunktional ω B97X-D liefert einen energetisch etwas höheren Wert von 7.34 eV für das stabilste *ez*-Isomer (vgl. Tabelle 2.2).

<i>o</i> -DHPC		<i>ee</i>	<i>ez</i>	<i>zz</i>
B3LYP/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	-769.658721	-769.658809	-769.657191
	relative Stabilität / kJ mol^{-1}	0.2	0.0	4.3
	Ion: SEZPE / Hartree	-769.396343	-769.39641	-769.395414
	IE_{ad} / eV	7.14	7.14	7.12
SCS-MP2/ TZV(2df,p)	relative Stabilität / kJ mol^{-1}	0.4	0.0	4.8
ω B97X-D/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	n. b.	-769.415164	n. b.
	Ion: SEZPE / Hartree	n. b.	-769.145419	n. b.
	IE_{ad} / eV	—	7.34	—

Tabelle 2.2: Stabilität der verschiedenen Isomere des *o*-DHPCs im Grundzustand (GZ) und die adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}). SEZPE (Sum of electronic and zero-point Energies), n. b. = nicht berechnet. Die SCS-MP2-Werte wurden vom Kooperationspartner berechnet.^[44,45]

Die berechneten Werte für das MHPC sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Auch beim MHPC liefern die DFT- und SCS-MP2-Rechnungen die gleiche Stabilitätsreihenfolge. Die energetisch günstigste Konformation besitzt das MHPC, wenn das H-Atom der OH-Gruppe entgegen der Brücke orientiert ist. Das z-Isomer ist um 2 kJ mol^{-1} instabiler als das e-Isomer (DFT-Rechnung). Die berechnete adiabatische Ionisierungsenergie des stabileren e-Isomers beträgt ca. 7.2 eV (B3LYP) bzw. ca. 7.4 eV (ω B97X-D).

MHPC		e	z
B3LYP/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	-694.417687	-694.416958
	relative Stabilität kJ mol^{-1}	0.0	1.9
	Ion: SEZPE / Hartree	-694.151659	-694.150275
	IE_{ad} / eV	7.24	7.26
SCS-MP2/ TZV(2df,p)	relative Stabilität / kJ mol^{-1}	0.0	2.5
ω B97X-D/ 6-311G**	GZ: SEZPE / Hartree	-694.19461	n. b.
	Ion: SEZPE / Hartree	-693.9231	n. b.
	IE_{ad} / eV	7.39	—

Tabelle 2.3: Stabilität der verschiedenen Isomere des MHPCs im Grundzustand und die adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}). SEZPE (Sum of electronic and zero-point Energies), n. b. = nicht berechnet. Die SCS-MP2-Werte wurden vom Kooperationspartner berechnet.^[44,46]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die selbst durchgeführten DFT-Rechnungen qualitativ die gleiche Stabilitätsreihenfolge für die OH-Rotamere der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane liefert wie die vom Kooperationspartner durchgeführten Berechnungen mit der SCS-MP2-Methode und dem Basissatz TZV(2df,p). Das ee-Isomer des *p*-DHPCs, das ez-Isomer des *o*-DHPCs und das e-Isomer des MHPCs liegen energetisch am günstigsten.^[44–47] Beim Vergleich der berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien liefert ω B97X-D energetisch höhere Werte als B3LYP. Die mit ω B97X-D ermittelten Ionisierungsenergien liegen näher an den experimentell bestimmten Werten (siehe Kapitel 3.3).

		GZ	GZ			AZ	Ion	
		exp.	B3LYP	ω B97X-D	SCS-MP2	SCS-CC2	B3LYP	ω B97X-D
PC	R(C ₁ -C ₂)	159	161	159	159	159	158	157
	R(C ₃ -C ₁₄)	278	283	280	276	257	270	265
	R(C ₄ -C ₁₃)	310	315	311	307	283	309	303
	R(C ₈ -C ₁₅)	310	315	311	307	283	309	303
	θ_{twist}	10	0	11	13	7	-13	0
	θ_{shift}	0	0	0	0	0	0	24
<i>o</i> -DHPC (ez)	R(C ₁ -C ₂)	157	160	159	159	157	161	158
	R(C ₃ -C ₁₄)	277	281	279	274	258	277	271
	R(C ₄ -C ₁₃)	302	306	301	296	280	301	298
	R(C ₈ -C ₁₅)	308	320	316	311	286	307	303
	θ_{twist}	9	12	15	16	13	-2	11
	θ_{shift}	-6	1	0	0	0	1	9
<i>p</i> -DHPC (ee)	R(C ₁ -C ₂)	159	161	159	159	157	160	158
	R(C ₃ -C ₁₄)	276	281	278	274	256	271	267
	R(C ₄ -C ₁₃)	305	312	307	302	281	303	297
	R(C ₈ -C ₁₅)	305	311	307	301	286	305	301
	θ_{twist}	0	0	0	0	12	0	-8
	θ_{shift}	13	10	15	20	-2	-8	-11
MHPC (e)	R(C ₁ -C ₂)	158	161	159	159	157	160	158
	R(C ₃ -C ₁₄)	—	281	278	274	257	271	270
	R(C ₄ -C ₁₃)	—	311	306	301	281	306	302
	R(C ₈ -C ₁₅)	—	316	311	306	288	306	306
	θ_{twist}	—	-7	-9	-10	11	-7	-14
	θ_{shift}	—	-7	-9	-11	3	4	3

Tabelle 2.4: Experimentell bestimmte und berechnete Strukturparameter vom Grundzustand (GZ), angeregten Zustand (AZ) und ionischen Zustand von PC, *o*-DHPC (ez-Isomer), *p*-DHPC (ee-Isomer) und MHPC (e-Isomer). Die DFT Werte wurden mit B3LYP/6-311G** bzw. ω B97X-D/6-311G** berechnet. Die SCS-MP2/CC2-Rechnungen wurden vom Kooperationspartner durchgeführt.^[44–46] Die experimentellen Werte entsprechen den Abständen und Winkeln im Kristall und sind aus der Literatur entnommen worden.^[45,48,49] Alle Abstände sind in pm und alle Winkel in Grad (°) angegeben.

In Tabelle 2.4 sind ausgewählte Strukturparameter des unsubstituierten Paracyclophans (PC), des jeweils stabilsten *ortho*- bzw. *para*-dihydroxysubstituierten Isomers und des monohydroxysubstituierten Paracyclophans angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Alle Atomabstände sind in pm angegeben. Die Winkel sind in Grad (°) angegeben und wie folgt definiert:

$$\theta_{\text{twist}} = \frac{1}{8} [\theta(C_1-C_2-C_3-C_4) + \theta(C_1-C_2-C_3-C_8) + \theta(C_2-C_1-C_{14}-C_{13}) + \theta(C_2-C_1-C_{14}-C_{15}) \\ + \theta(C_{10}-C_9-C_6-C_5) + \theta(C_{10}-C_9-C_6-C_7) + \theta(C_9-C_{10}-C_{11}-C_{12}) + \theta(C_9-C_{10}-C_{11}-C_{16})]$$

$$\theta_{\text{shift}} = \frac{1}{8} [\theta(C_1-C_2-C_3-C_4) + \theta(C_1-C_2-C_3-C_8) + \theta(C_2-C_1-C_{14}-C_{13}) + \theta(C_2-C_1-C_{14}-C_{15}) \\ - \theta(C_{10}-C_9-C_6-C_5) - \theta(C_{10}-C_9-C_6-C_7) - \theta(C_9-C_{10}-C_{11}-C_{12}) - \theta(C_9-C_{10}-C_{11}-C_{16})]$$

Die Twist- und Shift-Koordinaten sind für die Betrachtung der Molekülschwingungen von [2.2]Paracyclophanen besonders wichtig. Bei energetisch niedrigliegenden Schwingungsmoden kommt es laut Rechnungen entlang dieser Koordinaten zu Änderungen.

Das Ergebnis der DFT-Rechnung mit B3LYP/6-311G** für den Grundzustand des PCs zeigt, dass die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten nur unzureichend ist. Die B3LYP-Rechnung liefert als Ergebnis ein D_{2h} -symmetrisches PC-Molekül bei dem die Brücken ekliptisch (eclipsed) angeordnet sind ($\theta_{\text{twist}} = 0^\circ$ und $\theta_{\text{shift}} = 0^\circ$) und die aromatischen Ringe zueinander parallel stehen (siehe Abbildung 2.2). Die Bezeichnungen gestaffelt und ekliptisch sind in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Obwohl bei der ersten Kristallstrukturanalyse ebenfalls dem [2.2]Paracyclophan die Punktgruppe D_{2h} zugeordnet wurde,^[50] ergaben spätere Untersuchungen, dass die aromatischen Ringe gegeneinander verdreht sind.^[30,48,51] Durch die Verdrehung der Ringe sind die Brücken gestaffelt (staggered) angeordnet und das PC-Molekül besitzt D_2 -Symmetrie (siehe Abbildung 2.3). Die Abweichung zwischen der gemessenen und mit B3LYP berechneten Struktur ist beim unsubstituierten [2.2]Paracyclophan am offensichtlichsten: B3LYP berücksichtigt keine *Dispersionswechselwirkung*, die zwischen den aromatischen Ringen in Paracyclophanen auftritt. Deshalb wird die Geometrie des PCs im Grundzustand mit dieser Methode falsch beschrieben. Das Funktional ω B97X-D beschreibt hingegen die Molekülgeometrie im Grundzustand ähnlich gut wie die SCS-MP2-Rechnung.

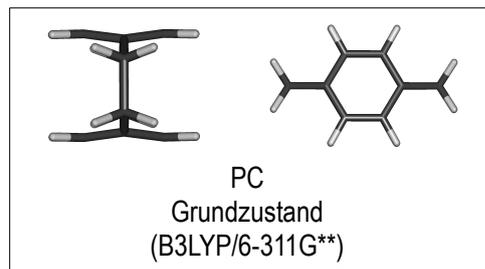


Abbildung 2.2: Berechnete Struktur des PCs (B3LYP/6-311G**) im Grundzustand. Die Rechnung liefert eine D_{2h} -symmetrische Molekülstruktur. Experimentell wurde allerdings eine verdrehte Struktur mit D_2 -Symmetrie beobachtet.^[30,48,51]

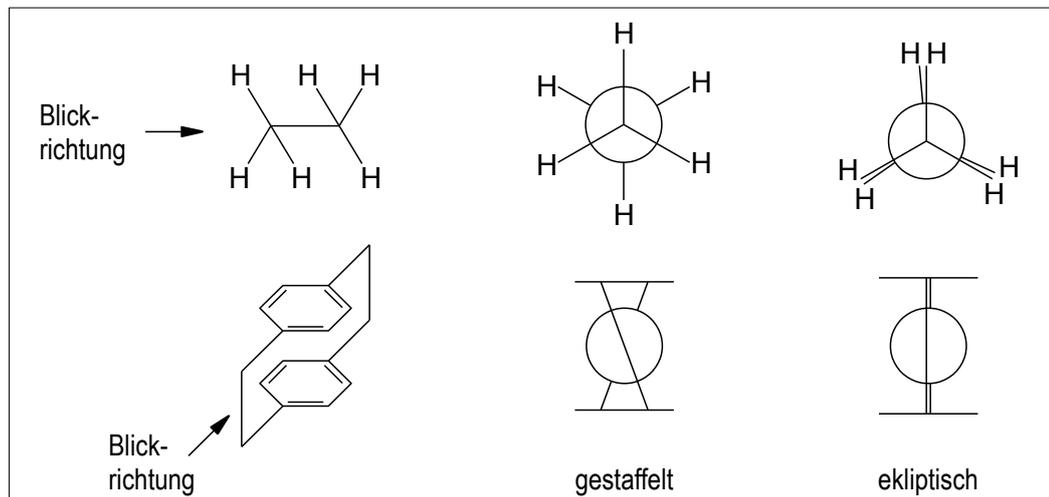


Abbildung 2.3: Oben ist die gestaffelte und ekliptische Konformation des Ethans dargestellt. In der gestaffelten Konformation sind die Wasserstoffatome versetzt („auf Lücke“) und in der ekliptischen Konformation verdeckt („hintereinander“) angeordnet. In Anlehnung an diese Definition kann die Anordnung der aliphatischen Brücken in [2.2]Paracyclophanen ebenfalls als gestaffelt oder ekliptisch bezeichnet werden (unten dargestellt).

Verschiedene Ansichten der Molekülstrukturen des Grundzustands und ionischen Zustands, die mit ω B97X-D/6-311G** berechnet wurden, sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Bei qualitativer Betrachtung der DFT-Rechnungen sind bei den Molekülen MHPC und *o*-DHPC die Brücken im Grundzustand gestaffelt angeordnet, während im *p*-DHPC die Brücken ekliptisch zueinander stehen. Ähnliche Resultate liefern SCS-MP2-Rechnungen.^[44–47] Interessanterweise wird der *Shift*-Winkel (θ_{shift}) des *p*-DHPCs im Grundzustand von der DFT-Methode mit dem Funktional ω B97X-D etwas besser beschrieben als von der SCS-MP2-Methode (15° versus 20°). Experimentell wurde der Wert des *Shift*-Winkels durch eine Kristallstrukturanalyse auf 13° bestimmt.^[44, 45]

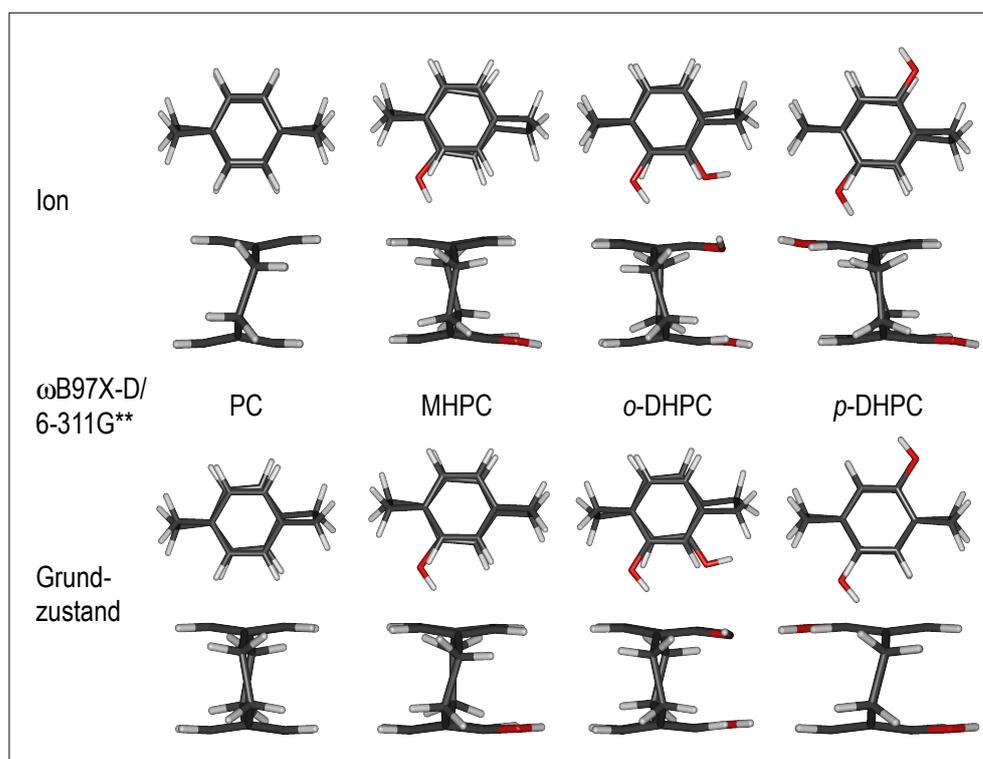


Abbildung 2.4: Berechnete Strukturen des PCs, MHPCs, *o*-DHPCs und *p*-DHPCs im Grundzustand und ionischen Zustand (ω B97X-D/6-311G**).

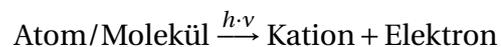
Die Berechnungen der ionischen Strukturen mit dem Hybridfunktional ω B97X-D liefern folgendes Bild: die Brücken sind beim PC-Molekül ekliptisch zueinander angeordnet. Dies bedeutet, dass es bei einer Anregung aus dem Grundzustand, in welchem die Brücken gestaffelt angeordnet sind, in den ionischen Zustand zu einer starken Geometrieänderung kommt. Beim qualitativen Vergleich der Molekülstrukturen des Grundzustands und ionischen Zustands des MHPCs und *o*-DHPCs werden geringfügige Änderungen festgestellt. In beiden Molekülen sind die Brücken sowohl im Grundzustand als auch im ionischen Zustand gestaffelt zueinander angeordnet. Für beide Moleküle wurde eine starke Änderung in der Shift-Koordinate berechnet. Beim MHPC beträgt die Änderung der Shift-Koordinate $\Delta\theta_{shift} = 12^\circ$ und beim *o*-DHPC $\Delta\theta_{shift} = 9^\circ$ (Grundzustand versus Ion). Die berechneten Strukturen des *p*-DHPCs weisen im Grundzustand und im ionischen Zustand eine ekliptische Konformation der Brücken zueinander auf. Jedoch kommt es zu einer sehr starken Änderung in der Shift-Koordinate (Grundzustand: $\theta_{shift} = 15^\circ$, Ion $\theta_{shift} = -11^\circ$). Dieser Aspekt ist von großer Wichtigkeit für Einphotonenprozesse. Eine starke Geometrieänderung ist ein Hinweis darauf, dass die *Franck-Condon-Faktoren* für den $D_0 \leftarrow S_0$ -Übergang möglicherweise sehr klein sind, so dass die Intensität des Ionensignals sehr gering ist (siehe Kapitel 3).

Die Strukturparameter des ersten angeregten Zustands (S_1) der Moleküle PC, MHPC, *o*-DHPC und *p*-DHPC wurden vom Kooperationspartner auf SCS-CC2-Niveau berechnet.^[44] Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 2.4 aufgelistet und werden in Kapitel 5.2 im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert.

3 Experimente mit Synchrotronstrahlung

3.1 Die VUV-Strahllinie an der Synchrotron Lichtquelle Schweiz (*Swiss Light Source, SLS*) am *Paul Scherrer Institut (PSI)*

Geladene Teilchen (Ionen, Elektronen) können mit Hilfe der Flugzeitspektrometrie nachgewiesen werden. Dazu müssen die neutralen Atome oder Moleküle ionisiert werden. Die Ionisierung der neutralen Teilchen kann durch Strahlung erfolgen. Absorbiert ein Atom oder Molekül ein Photon mit einer genügend großen Energie $E = h \cdot \nu$, so wird ein Elektron vom Atom oder Molekül getrennt und es entstehen ein Kation und ein Elektron.



Die Ionisierungsenergie (IE) hängt von der Anziehungskraft zwischen dem Atom bzw. Molekül und dem zu entfernenden Elektron ab. Bei Atomen und sehr vielen Molekülen liegt die erste Ionisierungsenergie (IE) im Bereich von 3 bis 25 eV pro Teilchen (häufigster Bereich: 7 bis 14 eV).^[52] Die meisten Teilchen können mit VUV-Strahlung (7 bis 20 eV) ionisiert werden.

3.1 Die VUV-Beamline an der Swiss Light Source, SLS

Atom/Molekül	Ionisierungsenergie / eV
Argon, Ar	15.759 ± 0.001
Sauerstoff, O ₂	12.0697 ± 0.0002
Wasser, H ₂ O	12.621 ± 0.002
Benzol, C ₆ H ₆	9.24378 ± 0.00007
Phenol, C ₆ H ₅ OH	8.49 ± 0.02

Tabelle 3.1: Ionisierungsenergien einiger Atome/Moleküle. Alle Ionisierungsenergien wurden aus der Literatur entnommen.^[53]

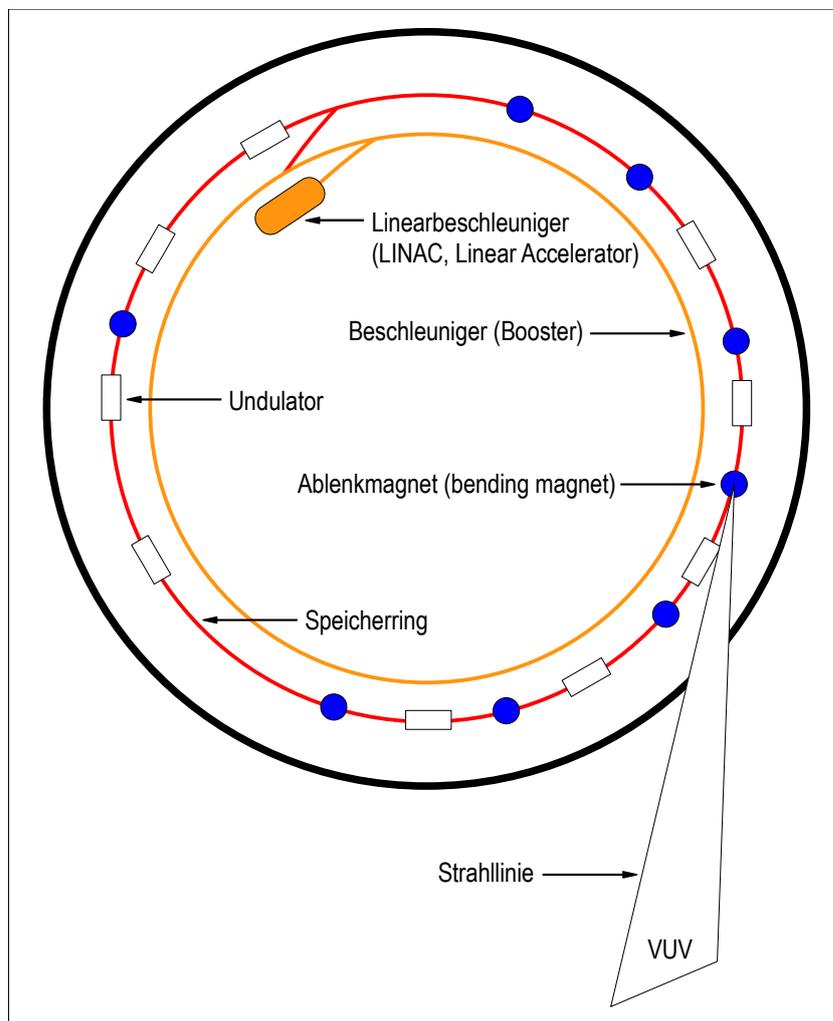


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Synchrotrons am Paul Scherrer Institut (Schweiz): die *Swiss Light Source* (SLS).

Am *Paul Scherrer Institut* (PSI) steht Forschern die *Synchrotron Lichtquelle Schweiz* (*Swiss Light Source*, SLS) zur Verfügung.

Als Synchrotronlicht bezeichnet man elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von Infrarot- bis zur harten Röntgenstrahlung.^[54] Die Synchrotronstrahlung wird von elektrisch geladenen relativistischen Teilchen abgegeben, wenn die Bewegungsrichtung der Teilchen durch ein Magnetfeld geändert wird.^[55] An der VUV-Strahllinie (Beamline) der SLS sind Experimente mit Strahlung im Energiebereich von 5 bis 30 eV möglich.^[56]

An der *Swiss Light Source* wird das Synchrotronlicht durch Elektronen erzeugt, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegen (siehe Abbildung 3.1). Die Elektronen werden von der Elektronenquelle in den Linearbeschleuniger (LINAC, Linear Accelerator) geschossen und auf eine Energie von 100 MeV vorbebeschleunigt.^[57, 58] Anschließend werden die Elektronen vom Beschleuniger (Booster) auf eine Energie von 2.4 GeV beschleunigt und im Speicherring ($\varnothing = 288$ m) mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn gehalten. Die Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe von Ablenkmagneten (Bending Magnets, BM) und Undulatoren erzeugt.

Der schematische Aufbau der VUV-Strahllinie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Synchrotronstrahlung wird im Speicherring von einem Ablenkmagnet (Bending Magnet, BM) erzeugt. Mit motorisierten vertikalen und horizontalen Blenden (Slits, Sv und Sh) kann der Photonenfluss reguliert werden. Um die Wärmebelastung der optischen Bauteile zu verringern und optische Abbildungsfehler zu reduzieren wird die harte Synchrotronstrahlung im Zentrum des Strahls mit einem Röntgenstrahlblocker (X-ray Blocker, XB) herausgefiltert. Mit dem Spiegel M1 wird der Synchrotronstrahl kollimiert und auf den Monochromator gelenkt. Dieser besteht aus einem Gitter mit 600 oder 1200 Linien pro Millimeter und deckt den Photonenenergiebereich von 5 – 30 eV ab. Das Auflösungsvermögen beträgt $E/\Delta E = 10^4$ (z. B. 1 meV bei 10 eV).^[56] Anschließend wird der VUV-Strahl mit dem Spiegel M2 auf die Austrittsblende Sa fokussiert, die sich in der siebten Kammer des Gasfilters befindet. Der Gasfilter besteht insgesamt aus neun Kammern, durch welche verschiedene Edelgase und -mischungen (Argon, Neon) mit unterschiedlichen Gasdrücken gepumpt werden. Mit Hilfe des Gasfilters werden höhere Harmonische der Strahlung unter-

drückt. Bei einem Gasdruck von 10 mbar absorbiert die Mischung aus 75 % Neon und 25 % Argon höhere Harmonische über 15.759 eV. Neongas mit einem Gasdruck von 8 mbar absorbiert ab 21.565 eV.^[56] Alternativ kann für Messungen mit einer Photonenenergie kleiner als 10 eV ein MgF₂-Fenster verwendet werden, welches Licht mit einer Energie größer als 10 eV vollständig absorbiert. Der Photonenfluss wird mit einer Photodiode gemessen und beträgt im Energiebereich von 5 – 15 eV ungefähr 10¹¹ Photonen/s. Die Kalibrierung der Photonenenergie erfolgt auf die autoionisierenden Rydbergzustände von Argon (11s', 15.7639 eV und 12s', 15.7973 eV), Neon (13s', 21.5619 eV und 12d' 21.5665 eV) und Xenon (8s', 12.5752 eV).^[59]

Nach dem Gasfilter gelangt die VUV-Strahlung in die Endstation, die aus zwei Vakuumkammern besteht. Sowohl die Vor- als auch die Hauptkammer wird mit Turbo- und Kryopumpen auf ein Vakuum mit einem Druck kleiner als 5×10^{-7} mbar evakuiert. Als Vorpumpen werden ölfreie Trockenläufer-Pumpen eingesetzt. In der Vorkammer befinden sich die Molekularstrahlquelle und der Skimmer.

Die Substanzen wurden mit Argon als Trägergas kontinuierlich ins Vakuum expandiert. Als Überschallmolekularstrahlquelle wurde ein modifiziertes VCR-T-Stück von *Swagelok*® in der Größe von 1/2 Zoll mit einem Pinhole (*Plano* A0309P, $\varnothing = 3.04$ mm, Loch: $\varnothing = 100 \mu\text{m}$) als Düse verwendet (siehe Abbildung 3.3).^[60] Die Molekularstrahlquelle wurde mit zwei Heizleitern (*Thermocoax* 1NcAc10/50cm/2xCV10) mit einer Länge von je 50 cm beheizt, die an der modifizierten Verschlusskappe der Düse und des Probengefäßes befestigt waren. Die Temperatur wurde mit einem Typ K-Thermokopplungselement (*PeakTech*) am VCR-T-Körper gemessen. Als Gasgegenstrombarriere wurde eine Hülse aus Aluminium in die Trägergasleitung im VCR-T-Stück eingebaut.

In der Hauptkammer kreuzen sich der Molekularstrahl und der VUV-Strahl rechtwinklig. Die Elektronen und Ionen werden nach oben bzw. nach unten hin beschleunigt und mit einem *Roentdek DLD40*-Elektronendetektor bzw. *Jordan C-726*-Detektor nachgewiesen.

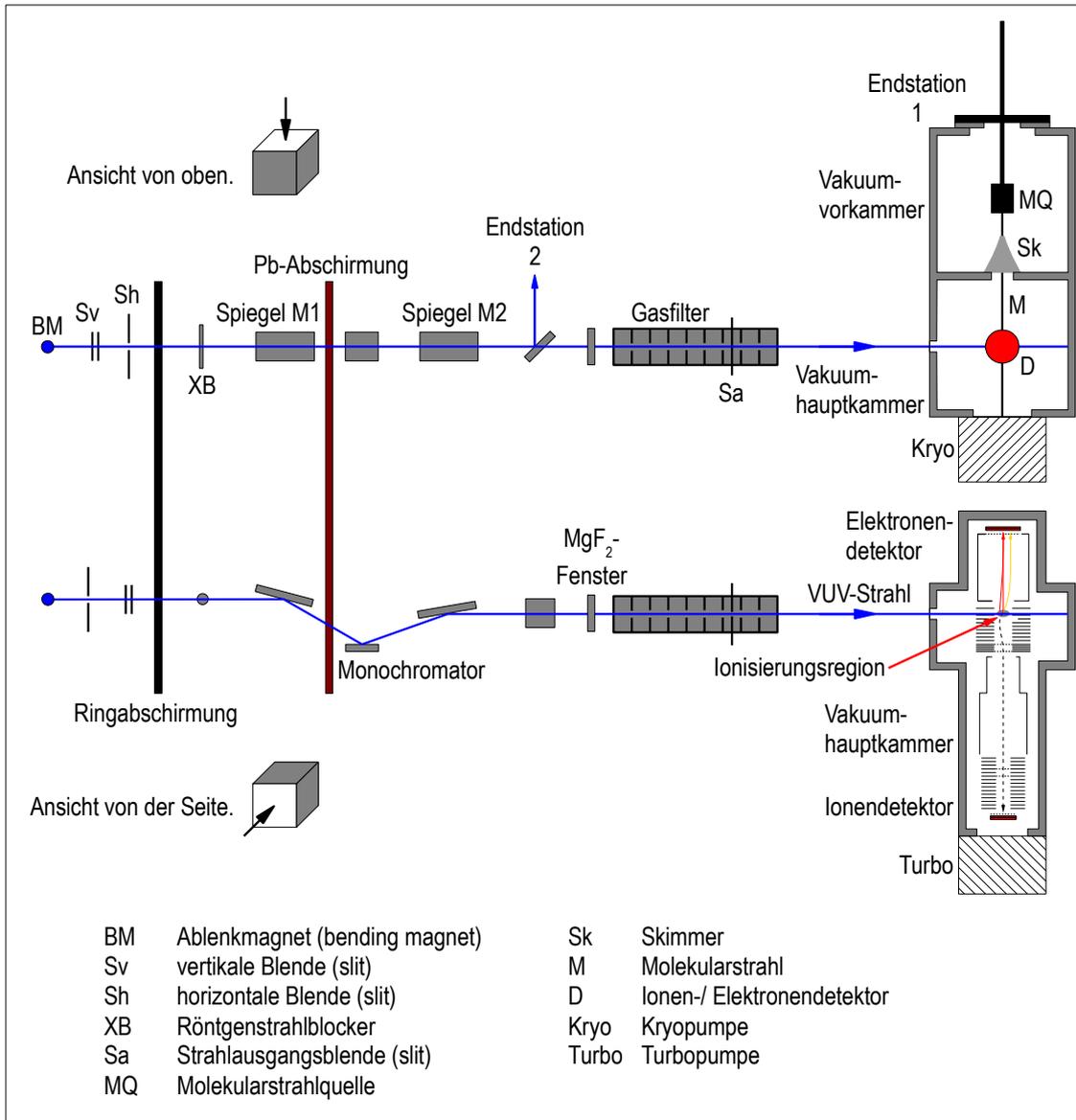


Abbildung 3.2: Die VUV-Strahllinie an der *Swiss Light Source* SLS.

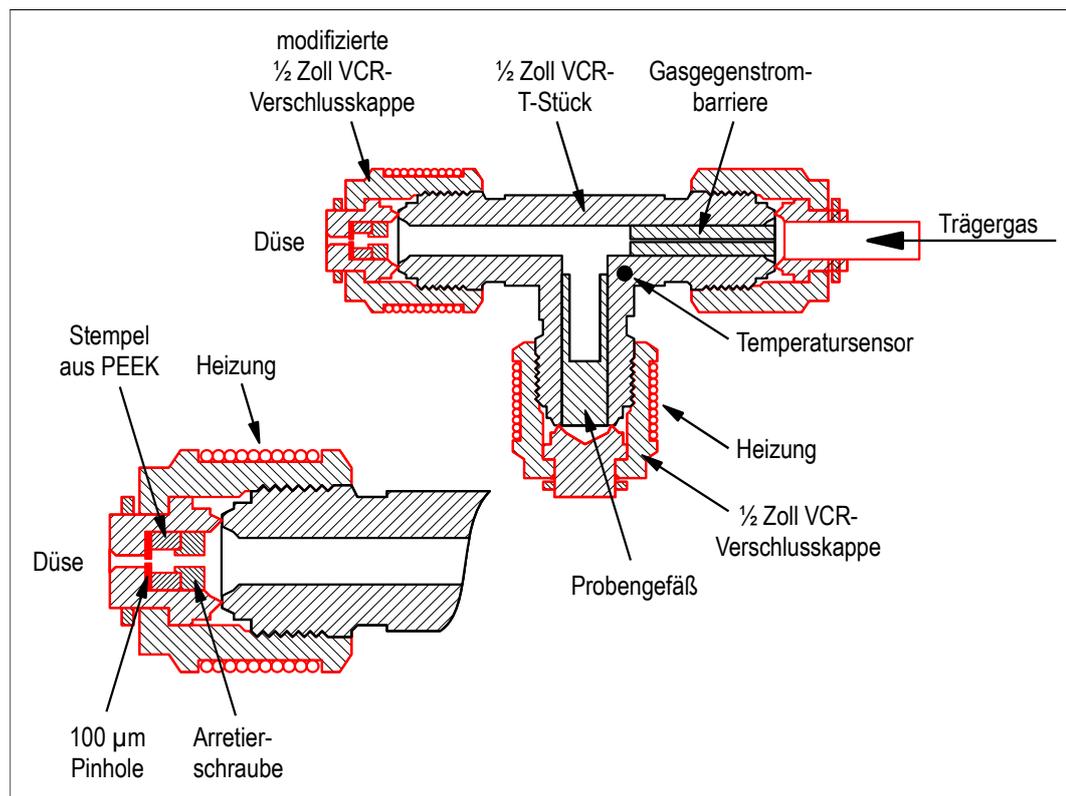
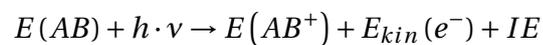


Abbildung 3.3: Skizze von der neu entwickelten Molekularstrahlquelle für kontinuierlichen Gasfluss.

An der VUV-Strahllinie der SLS werden die Elektronen und Ionen mit einem iPEPICO-Spektrometer (imaging photoelectron photoion coincidence, imaging PEPICO) nachgewiesen. Ein Molekül AB mit der inneren Energie $E(AB)$ absorbiert ein Photon mit der Photonenenergie $h \cdot \nu$. Ist die Photonenenergie größer als die Ionisierungsenergie (IE) des Moleküls ($h \cdot \nu > IE$), dann entsteht ein Molekülkation AB^+ mit der inneren Energie $E(AB^+)$ und ein Elektron e^- mit der kinetischen Energie $E_{kin}(e^-)$.



Der Anteil an der Photonenenergie, der nicht für die Ionisierung des Moleküls benötigt wird, wird aufgrund der Impulserhaltung (Impuls $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$) auf das leichtere Teilchen (das Elektron e^-) in Form von kinetischer Energie E_{kin} übertragen.

Wird bei der Photoionisierung auf das Elektron wenig bis keine kinetische Energie (d. h. zwischen 0 bis 5 meV) übertragen, so wird dieses Elektron als Schwellenelektron (*threshold electron*) bezeichnet. Als heißes Elektron (*hot electron*) wird ein Elektron bezeichnet, auf das viel kinetische Energie übertragen wird.

Elektronen mit kinetischer Energie bewegen sich im Vergleich zu Elektronen, die keine kinetische Energie besitzen (*Schwellenelektronen*), mit einer Geschwindigkeit v . Je größer die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen senkrecht zur Detektionsrichtung ist, um so weiter bewegen sie sich vom Ionisationsort weg. Findet die Ionisierung bei einer Vielzahl von Atomen/Molekülen am gleichen Ort statt, so bilden die Elektronen mit kinetischer Energie eine kugelförmige Geschwindigkeitsverteilung um den Reaktionsort. Diese Kugeln im Geschwindigkeitsraum werden als *Newton-Sphären* bezeichnet, d. h. die *Newton-Sphäre* ist eine dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen mit kinetischer Energie.^[61]

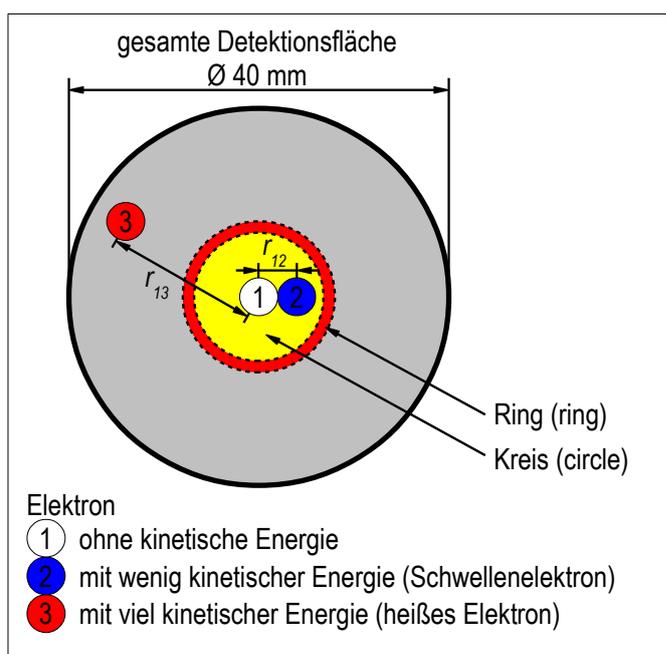


Abbildung 3.4: Darstellung der Elektronendetektorfläche und der Orte, an denen Schwellenelektronen und heiße Elektronen auf dem Detektor auftreffen. Der Spot von Elektronen, die keine kinetische Energie besitzen, liegt (idealerweise) im Zentrum des Detektors. Je größer die kinetische Energie der Elektronen ist, um so größer ist der Abstand (r_{13}) des Signals dieser Elektronen zum Zentrum.

Bei der *Velocity-Map-Imaging*-Methode (VMI) wird eine dreidimensionale *Newton-Shpäre* als zweidimensionales Bild mit dem Detektor aufgenommen.^[62] An der VUV-Beamlinie der *Swiss Light Source* wird der Elektronen-Imaging-Detektor *Roentdek DLD40* verwendet, welcher sowohl senkrecht zur Flugrichtung des Molekularstrahls als auch senkrecht zum Synchrotronstrahl angeordnet ist.^[59] Die Detektionsfläche besteht aus Microchannel plates (MCPs) mit einem Durchmesser von $\varnothing = 40$ mm, welche in Chevron-Anordnung angeordnet sind. Die Position der auftreffenden Elektronen wird mit einer Delayline-Anode bestimmt.^[59] Schwellenelektronen, die keine oder nur eine sehr geringe kinetische Energie besitzen, erscheinen (idealerweise) im Zentrum des Detektors als Spot (siehe Abbildung 3.4) bzw. mit einem kleinen Radius (r_{12}) vom Zentrum entfernt. Elektronen mit kinetischer Energie (*hot electrons*) treten als Spots in einem größeren Radius (r_{13}) vom Zentrum auf. Je mehr kinetische Energie die Elektronen besitzen um so größer ist der Radius r .

Für die Bestimmung der Ionisierungsenergie sind nur Schwellenelektronen interessant. Um die Schwellenelektronen zu ermitteln wird die Detektionsfläche des Elektronendetektors in zwei Bereiche unterteilt: der zentrale Bereich, in dem die Schwellenelektronensignale auftreten, wird kreisförmig ausgewählt (in der Abbildung 3.4 als gelber Kreis markiert). Die Signalintensität ist meist in diesem Bereich sehr hoch. Es treffen jedoch auch Elektronen mit kinetischer Energie (heiße Elektronen), die nur eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Abzugsfeldes haben, auf diesen Teil des Detektors. Deshalb ist es notwendig den Signalbeitrag, der auf heiße Elektronen zurückzuführen ist, vom Gesamtsignal des zentralen Bereichs zu subtrahieren. Dies erfolgt nach einer Methode von *Sztáray* und *Baer*.^[63]

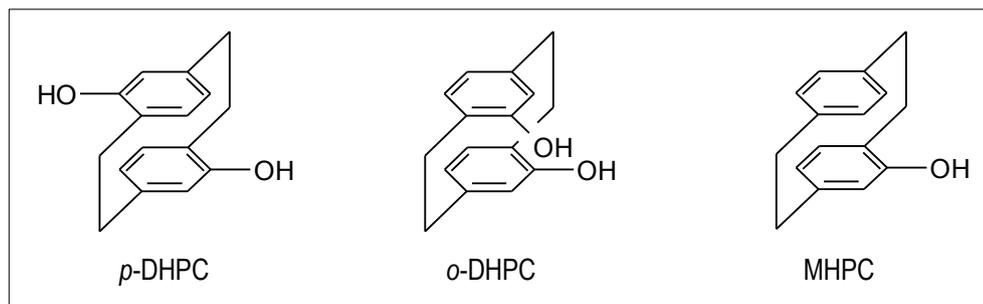
Unter der Annahme, dass Elektronen mit kinetischer Energie überall auf dem Detektor mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, wird ein zweiter Bereich ringförmig um den zentralen Bereich ausgewählt (in Abbildung 3.4 als Ring gekennzeichnet). In diesem Bereich treten nur heiße Elektronen auf, so dass die Differenz der Signale (Kreis minus Ring) dem Schwellenelektronensignal entspricht. Die Größe von Kreis und Ring wird durch eine Kalibrierung mit einer literaturbekannten Verbindung ermittelt. Diese Vorgehensweise bietet gegenüber der *inversen Abel-Transformation* den Vorteil, dass keine Artefakte entstehen, welche auf ein Signalrauschen zurückzuführen wären.^[59]

Beim iPEPICO-Verfahren werden neben den Schwellenelektronen auch die gebildeten Ionen detektiert. Dazu wird an der VUV-Strahllinie der SLS ein Flugzeitmassenspektrometer (*time of flight*, TOF) mit Microchannel plate (MCP)-Detektor (*Jordan C-726*) verwendet. Das gleichzeitige Auftreten des Elektronen- und Ionensignals wird als Koinzidenz bezeichnet. Dabei besteht die Herausforderung darin, das „richtige“ Elektron dem „richtigen“ Ion zuzuordnen. Wird das Elektron dem Ion zugeordnet, welches bei der Ionisierung des Moleküls entstand, so spricht man von einer *wahren Koinzidenz*. Bei dieser ist ein einziger physikalischer Vorgang die Ursache für beide Detektorsignale.^[64] Im Unterschied dazu bezeichnet man die Zuordnung von einem zufällig entstandenen Elektron zu einem Ion als *falsche* oder *zufällige Koinzidenz*. Bei Messungen treten immer beide Koinzidenzereignisse auf und das Spektrum repräsentiert sowohl die wahren als auch die falschen Koinzidenzen. Falsche Koinzidenzen führen meist zu einem konstanten Hintergrundsignal, weil das Elektronensignal zur vermeintlichen Masse gleichmäßig zugeordnet wird.

Alle Elektronen und Ionen werden mit der *multiple-start/multiple-stop* (MM) Methode an der VUV-Strahllinie aufgenommen.^[59,65] Hierbei werden die Elektronen und Ionen durch konstant anliegende elektrische Felder an der Ionenoptik auf die Detektoren beschleunigt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Signalintensität größer ist als bei einem gepulsten Betrieb der Ionenoptik. Dabei sind die Beschleunigungsfelder an der Ionenoptik so gewählt, dass die bei der Ionisation gebildeten Elektronen den Elektronendetektor zeitlich früher erreichen als die Ionen den Ionendetektor. Die Schwellenelektronen, die im kreisförmig auf dem Detektor ausgewählten Bereich auftreffenden, geben das *multiple-start*-Signal für die Ionendetektion. Dies bedeutet, dass die detektierten Schwellenelektronen als Start-Signal für die Ionenflugzeitanalyse verwendet werden. „Heiße“ Elektronen, die ebenfalls im ausgewählten Kreisbereich detektiert werden, werden (wie oben beschrieben) durch Subtraktion eines äußeren Ringbereichs eliminiert. Das Schwellenelektronensignal eignet sich hervorragend als *multiple-start*-Signal, weil diese fokussiert auf einen kleinen Bereich des Detektors auftreffen. Deshalb liegt ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis vor.^[59]

Die Auflösung des beschriebenen imaging-PEPICO-Experiments ist lichtquellenlimitiert. Es können Schwellenelektronen mit einer Auflösung von besser als 1 meV detektiert werden.^[59]

3.2 Massenspektren des *p*-DHPCs, *o*-DHPCs und MHPCs



Die Massenspektren des *p*-DHPCs (siehe Abbildung 3.5) wurden im geskimten Molekularstrahl mit Argon als Trägergas aufgenommen. Dabei wurde die Molekularstrahlquelle (siehe Abbildung 3.3) auf eine Temperatur von ca. 170°C erhitzt. Mit einer Photonenenergie von 7.42 eV wird die Ionisierungsenergie (*IE*) des *p*-DHPCs nicht erreicht, so dass im Massenspektrum keine Signale beobachtet werden. Bei 8.25 eV wird die Ionisierungsenergie überschritten und das Molekülionensignal tritt bei $m/z = 240$ im Spektrum auf. Außerdem wird ein Signal mit der Masse $m/z = 224$ beobachtet, welches auf eine Verunreinigung der Molekularstrahlquelle mit dem zuvor gemessenen MHPC zurückzuführen ist. Bei einer Photonenenergie von 11.25 eV wird neben dem Molekülionensignal („Muttersignal“) auch das Fragmentationensignal („Tochtersignal“) bei der halben Molekülmasse von $m/z = 120$ beobachtet, welches auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen ist. Im Muttermolekülion werden die Bindungen zwischen den aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen der Brücken gebrochen (siehe unten). Hierbei entstehen zwei Fragmente mit der gleichen Masse und Zusammensetzung. Die Massensignale mit niedriger Intensität bei $m/z = 107$, $m/z = 110$ und $m/z = 142$ sind vermutlich auf Verunreinigungen in der Vakuumkammer zurückzuführen.

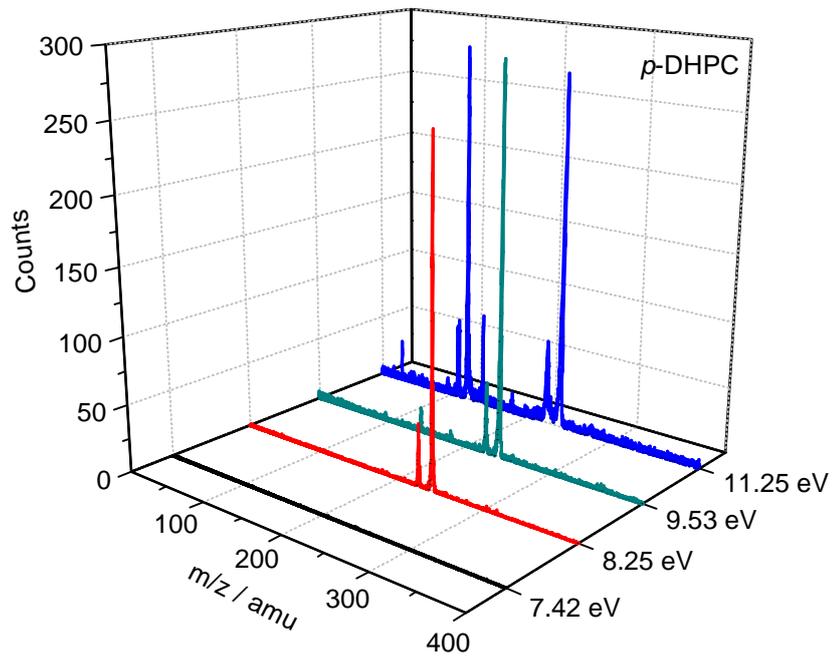


Abbildung 3.5: Massenspektren des *p*-DHPCs (Einphotonenionisation).

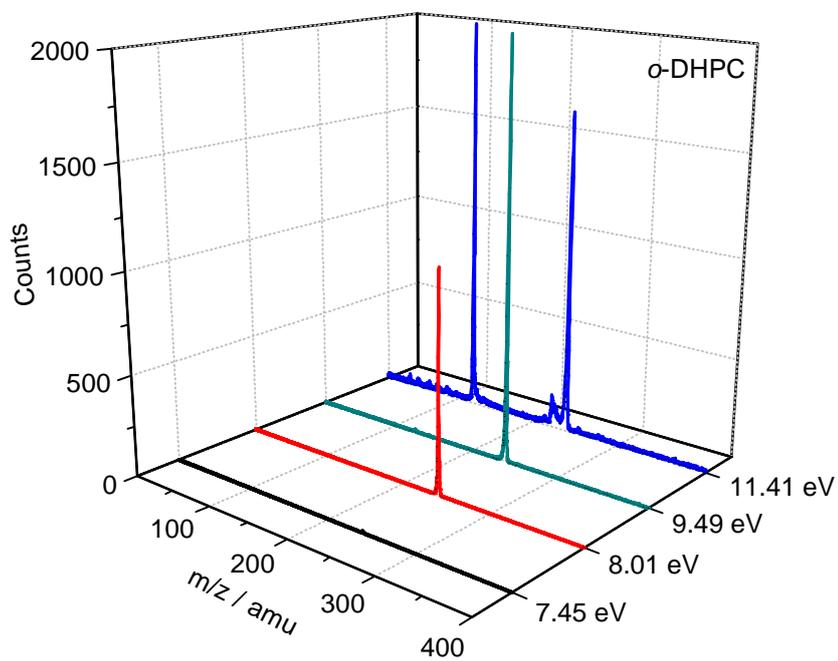


Abbildung 3.6: Massenspektren des *o*-DHPCs (Einphotonenionisation).

Die Massenspektren des *o*-DHPCs (siehe Abbildung 3.6) wurden aufgenommen, indem die Probe effusiv direkt in die Ionisationskammer eingeleitet wurde. Dazu wurde die Probe in einer *Swagelok*® Rohrverschraubung (T-Stück mit einer Öffnung von 1 mm) mit einem Heizband auf eine Temperatur von ca. 180 °C erhitzt. Bei effusiv in die Vakuumkammer eingeleiteten Molekülen entspricht die Temperatur der Ofenquelle näherungsweise der Temperatur der Moleküle in der Gasphase. Im Vergleich mit Molekularstrahlexperimenten ist die Temperatur der effusiv eingeleiteten Moleküle höher, so dass möglicherweise mehr als ein Konformer vorliegt. Die Massenspektren bei 7.45 eV, 8.01 eV und 9.49 eV zeigen ein ansteigendes Molekülionensignal mit der Masse $m/z = 240$. Es werden keine weiteren Signale bei diesen Photonenenergien beobachtet. Bei 11.41 eV tritt dissoziative Photoionisation auf und es wird neben dem Molekülionensignal bei $m/z = 240$ auch das Fragmentionensignal bei $m/z = 120$ beobachtet. Im Vergleich mit den Massenspektren des *p*-DHPCs (siehe Abbildung 3.5) sind die Zählraten des effusiv gemessenen *o*-DHPCs etwa um den Faktor sechs erhöht.

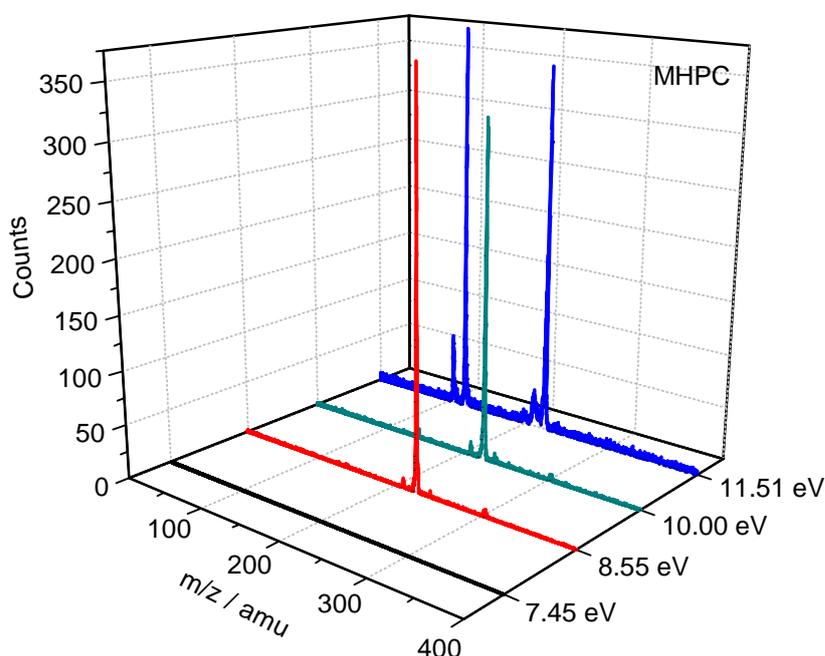


Abbildung 3.7: Massenspektren des MHPCs (Einphotonenionisation).

3.3 Bestimmung der Ionisierungsenergie (IE) des *p*-DHPCs, *o*-DHPCs und MHPCs

Für die Untersuchung von Molekülen mit Hilfe der Flugzeitmassenspektrometrie ist es notwendig, dass die Moleküle ionisiert werden. Soll die Ionisierung durch Mehrphotonenprozesse erfolgen, so ist es von großem Vorteil zu wissen, wie groß die Ionisierungsenergie des Moleküls ist. Insbesondere bei der REMPI-Spektroskopie (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization, siehe Kapitel 4.5.2), mit der der angeregte Zustand eines Moleküls untersucht werden kann, ist die Frage, ob der elektronische Ursprung ($S_1 \leftarrow S_0$) des Moleküls mit einem [1+1]-REMPI-Prozess nachgewiesen werden kann (siehe Abbildung 3.8). Deshalb wurden die Ionisierungsenergien der Moleküle *p*-DHPC, *o*-DHPC und MHPC bestimmt.

Die adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}) wurden an der VUV-Strahllinie der *Swiss Light Source* (SLS) mit Hilfe von Synchrotronstrahlung bestimmt. Die Substanzen wurden in einer Molekularstrahlquelle (siehe Abbildung 3.3) erhitzt und mit Argon als Trägergas ins Vakuum expandiert. Die Temperaturen der Molekularstrahlquelle sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Molekül	Temperatur / °C	IE_{ad} / eV Experiment	IE_{ad} / eV B3LYP	IE_{ad} / eV ω B97X-D
<i>p</i> -DHPC (ee)	170	7.58 ± 0.05	7.08	7.29
<i>o</i> -DHPC (ez)	180	7.56 ± 0.05	7.14	7.34
MHPC (e)	150	7.63 ± 0.05	7.24	7.39

Tabelle 3.2: Experimentelle und berechnete Ionisierungsenergien von *p*-DHPC, *o*-DHPC und MHPC sowie die Temperaturen der Molekularstrahlquelle während des Experiments. Bei den DFT-Rechnungen wurde der Basissatz 6-311G** verwendet.

In den Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11 sind die gemessenen Ionenstromkurven (PIE) von *p*-DHPC, *o*-DHPC und MHPC dargestellt.

Die Ionisierungsenergie (IE) der Moleküle kann mit dem *Schwelligengesetz von Wannier* bestimmt werden. Das Gesetz wurde für die einfache Ionisierung von Atomen oder Ionen durch Elektronenstöße abgeleitet.^[66] Hierbei trifft ein Elektron auf ein Atom oder Ion und schlägt aus diesem ein Elektron heraus. Ob ein Elektron freigesetzt wird ist von der kinetischen Energie des aufschlagenden Elektrons abhängig. Erst ab einer bestimmten Energieschwelle wird ein Elektron aus dem Atom oder Ion

freigesetzt. Das *Wannier-Schwellengesetz* beschreibt die Abhängigkeit der Ionenausbeute im Bereich kurz über der Ionisierungsschwelle und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$y = m \cdot x^{1.127} + b$$

Für Atome gilt: die Ionenausbeute y steigt mit der 1.127-ten Potenz der Überschussenergie x der aufschlagenden Elektronen. Näherungsweise kann das *Schwellengesetz von Wannier* auch für die Photoionisation verwendet werden.

Zur Bestimmung der Ionisierungsenergie der Moleküle wurde jeweils der lineare Teil des Anstiegs der Ionenstromkurve berücksichtigt (ausgefüllte Messpunkte in den Abbildungen).^[67] An diese Punkte wurde nach dem *Schwellengesetz von Wannier* eine Gerade angefitet (rote Linie) deren Schnittpunkt mit der Ursprungsgeraden mit der Steigung 0 (parallel zur x-Achse, schwarze Linie) den Wert für die adiabatische Ionisierungsenergie ergibt. Die ermittelten Ionisierungsenergien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die ermittelten adiabatischen Ionisierungsenergien von *p*-DHPC (7.58 ± 0.05 eV) und *o*-DHPC (7.56 ± 0.05 eV) sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander zu unterscheiden. Außerdem muss folgender experimenteller Aspekt berücksichtigt werden: in REMPI-Experimenten mit *p*-DHPC (siehe Kapitel 5.2.3) wurde das *ortho*-Isomer ebenfalls in der Gasphase nachgewiesen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Probe des *p*-DHPCs entweder mit dem *ortho*-Isomer verunreinigt ist oder dass es unter den experimentellen Bedingungen zu einer Isomerisierung kommt. Diese Fragestellung wird in Kapitel 5.2.3 ausführlich diskutiert. Für die Experimente mit Synchrotronstrahlung bedeutet dies, dass in der Gasphase eventuell ebenfalls ein Isomerengemisch vorlag. Eine experimentelle Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren *p*-DHPC und *o*-DHPC ist nicht möglich, weil in einer Ionenstromkurve lediglich ein massenselektives Signal detektiert wird. Isomere besitzen bekanntlich die gleiche Masse und können im Massenspektrum nicht voneinander unterschieden werden.

3.3 Bestimmung der Ionisierungsenergie (IE) des *p*-DHPCs, *o*-DHPCs und MHPCs

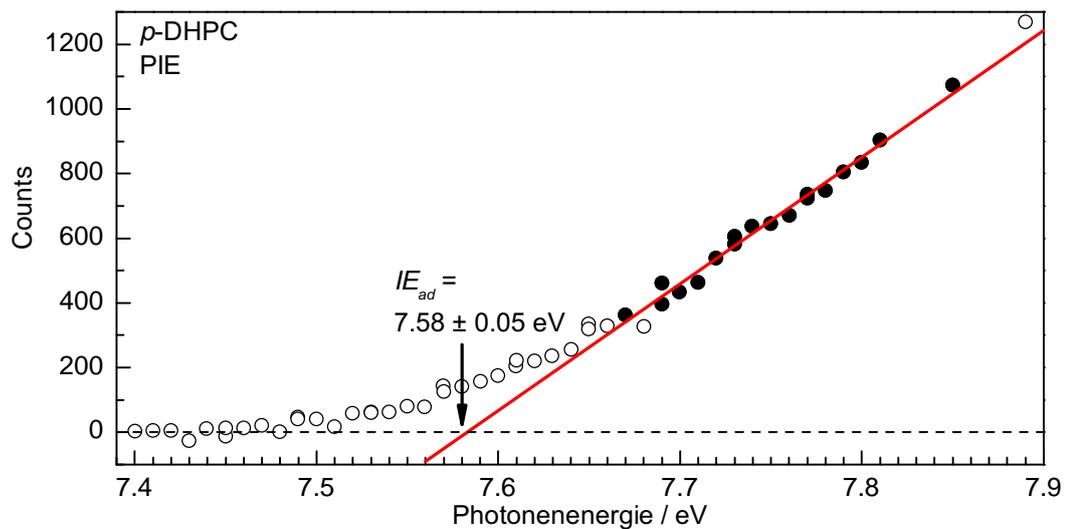


Abbildung 3.9: Ionenstromkurve (PIE) von *p*-DHPC mit Argon als Trägergas. Die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) wurde mit einem Geradenfit ermittelt und beträgt 7.58 ± 0.05 eV. Die ausgefüllten Messpunkte wurden beim Fit berücksichtigt.

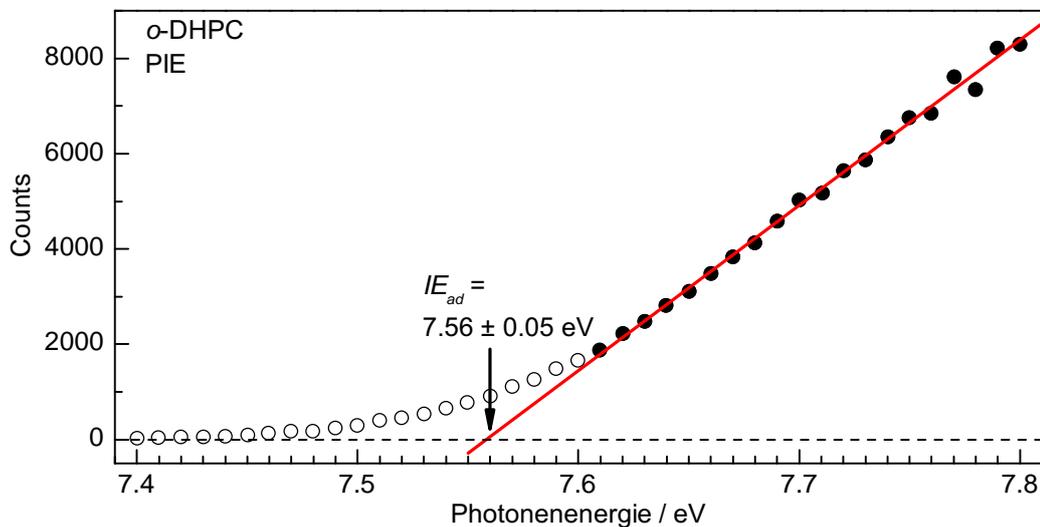


Abbildung 3.10: Ionenstromkurve (PIE) von *o*-DHPC (effusiv). Die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) wurde mit einem Geradenfit ermittelt und beträgt 7.56 ± 0.05 eV. Die ausgefüllten Messpunkte wurden beim Fit berücksichtigt.

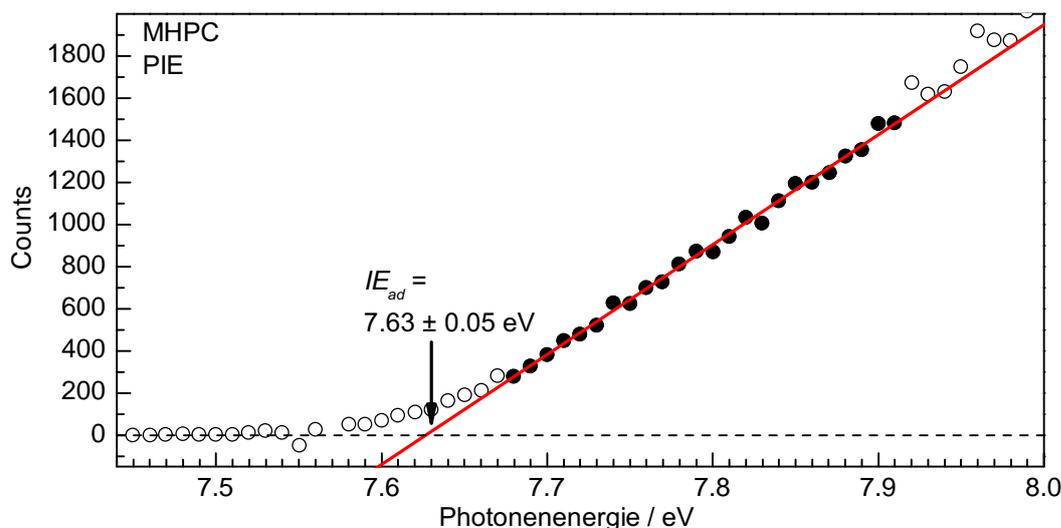


Abbildung 3.11: Ionenstromkurve (PIE) von MHPC mit Ar als Trägergas. Die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) wurde mit einem Geradenfit ermittelt und beträgt 7.63 ± 0.05 eV. Die ausgefüllten Messpunkte wurden beim Fit berücksichtigt.

3.4 Dissoziative Photoionisation (DPI) und Breakdown-Diagramme

In Abbildung 3.12 sind die Energieverhältnisse bei der dissoziativen Photoionisation (DPI) dargestellt. Unter der dissoziativen Photoionisation versteht man die Anregung eines Moleküls AB z. B. vom Grundzustand in den kationischen Zustand $(AB)^+$, wobei die Bindungsenergie im Kation erreicht/überschritten wird und das Molekül in die Fragmente $A^+ + B$ dissoziiert. Als adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) wird der Übergang des Moleküls vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands AB in den Schwingungsgrundzustand des Ions $(AB)^+$ bezeichnet. Unter der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_{vert}) wird der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands AB in den Schwingungszustand des Ions $(AB)^+$ verstanden, bei dem nach der *Franck-Condon-Näherung* das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen am größten ist. Unter der Auftrittsenergie (AE) versteht man die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Zustand des Ions, bei der das Molekül bei einer Temperatur von 0K im Ion dissoziiert,

d. h. die Dissoziationsgrenze im Molekülkation $(AB)^+$ exakt erreicht wird. Sind die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) und die Auftrittsenergie (AE_{0K}) bekannt, so kann die Bindungsenergie im Kation bestimmt werden.

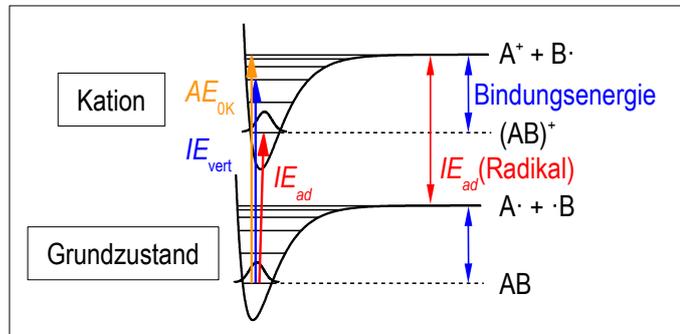


Abbildung 3.12: Skizze zur Bestimmung der Bindungsenergie im Kation.

Bei der dissoziativen Photoionisation zerfällt das Molekül in Fragmente. Das ionisierte Ausgangsmolekül $(AB)^+$ wird als „Mutter“ (parent ion) und das Fragmention A^+ als „Tochter“ (daughter ion) bezeichnet. Ein Muttermolekül kann gegebenenfalls in verschiedene Fragmente zerfallen, so dass diese als verschiedene Tochtermoleküle bezeichnet werden (z. B. Tochter 1, Tochter 2 etc.). In Abbildung 3.13 ist der Idealfall einer dissoziativen Photoionisation und das zu erwartende ideale Breakdown-Diagramm dargestellt. In einem Breakdown-Diagramm wird der (prozentuale) Anteil des Schwellenelektronensignals der Mutter bzw. Tochter zum Gesamtschwellenelektronensignal (Summe aus Mutter- und Tochtorschwellenelektronensignal) gegen die Photonenenergie aufgetragen.^[68] Bei einer idealen Temperatur von 0K befinden sich alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands, höhere Schwingungsniveaus des Moleküls sind im Grundzustand nicht besetzt. Wird die Ionisierungsenergie (IE) des Moleküls AB durch ein Photon mit der Energie $h\nu$ erreicht, erscheint im Massenspektrum das Signal $(AB)^+$ des Muttermolekülions. So lange die Photonenenergie $h\nu$ kleiner als die Summe aus der Ionisierungsenergie und der Bindungsenergie im Kation ist, wird nur das Schwellenelektronensignal der Mutter beobachtet (Mutter: 100%, Tochter: 0%). Die Intensität des Schwellenelektronensignals der Mutter bricht (idealerweise) vollständig zusammen, sobald die Photonenenergie die Bindungsenergie im Mutterion exakt erreicht (Mutter: 0%, Tochter 100%). Der Intensitätsverlauf des Mutter- bzw. Tochtorschwellenelektronensignals

im Breakdowndiagramm ist idealerweise eine Stufenfunktion. Die Auftrittsenergie (AE) entspricht im Breakdowndiagramm der Energie, bei der das Schwellenelektro-nensignal der Mutter die Intensität 0% bzw. der Tochter die Intensität 100% besitzt. Dieser Idealfall wäre bei einer Temperatur von 0K mit einer unendlich schmalbandigen Lichtquelle theoretisch möglich, wenn kein *kinetischer Shift* auftritt (siehe unten).

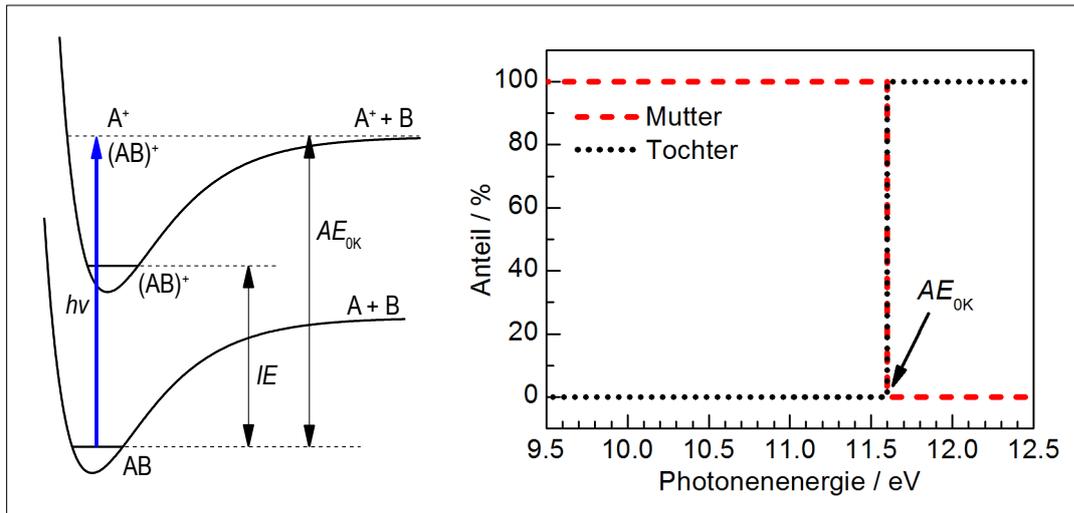


Abbildung 3.13: Skizze zur dissoziativen Photoionisation bei einer Temperatur von 0K (Idealfall).

Idealerweise findet die dissoziative Photoionisation sofort statt, wenn das Molekül ein Photon mit der Auftrittsenergie $h\nu = AE$ absorbiert hat. Die Ratenkonstante für die Dissoziation ist sehr groß. Dies ist bei kleinen Molekülen der Fall, weil durch die gesamte absorbierte Energie direkt eine dissoziative Mode angeregt werden kann. Das sofort gebildete Fragmentation wird durch elektrische Felder in Richtung des Detektors beschleunigt. Jedes Molekül besitzt $3n$ Freiheitsgrade, wobei n die Anzahl der Atome des Moleküls ist. Bei großen Molekülen kann die hohe Anzahl der Freiheitsgrade dazu führen, dass die Ratenkonstante für die Dissoziation sehr klein wird. Ein großes Molekülion kann eine vergleichsweise lange Lebensdauer besitzen, d. h. die dissoziative Photoionisation findet nicht sofort statt, wenn das Molekül ein Photon mit der Auftrittsenergie $h\nu = AE$ absorbiert hat, weil die absorbierte Energie im Molekül auf mehrere Moden verteilt wird. Das Fragmentation bildet sich erst in der Be-

schleunigungsregion der Ionenoptik. Dies führt dazu, dass der Peak des Fragmentionensignals im Flugzeitmassenspektrum asymmetrisch ist und einen quasi-exponentiellen Abfall in Richtung des Mutterionensignals aufweist.^[69] Wird die Rate so langsam, dass sich das Fragmention aus dem Molekülion erst in der feldfreien Driftregion des Flugzeitmassenspektrometers bildet, dann wird das Fragmention im Massenkanal des Molekülions detektiert. In diesem Fall ist eine Unterscheidung zwischen den beiden Ionenmassen nur möglich, wenn mit einem elektrischen Verzögerungsfeld vor dem Ionendetektor gearbeitet wird. Bei einer langsamen Dissoziation können die Tochterionen erst bei höheren Photonenenergien beobachtet werden, weil erst dann die Dissoziationsrate groß genug ist, damit die Dissoziation schon in der Beschleunigungsregion der Ionenoptik stattfindet. Dies bedeutet, dass die Photonenenergie $h\nu$ größer ist als die Energie, die zur Dissoziation der Bindung notwendig ist. Dieser Effekt wird als *kinetischer Shift* bezeichnet.^[59, 69]

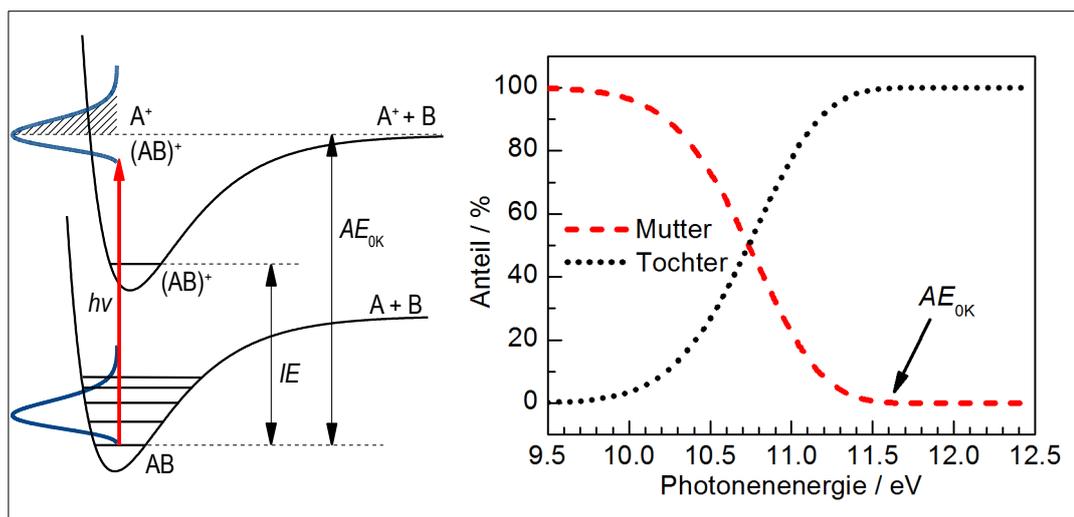


Abbildung 3.14: Skizze zur dissoziativen Photoionisation bei höheren Temperaturen (T größer als $0K$).

Praktisch entspricht der Signalverlauf des Mutter- bzw. Tochtterschwellenelektronensignals im Breakdown-Diagramm nicht einer Stufenfunktion, sondern das Schwellenelektronensignal der Mutter fällt langsam auf eine Intensität von 0% ab während das Schwellenelektronensignal der Tochter langsam auf 100% ansteigt (siehe Abbildung 3.14). Der Grund für diesen experimentell ermittelten Signalverlauf liegt in

der thermischen Energieverteilung (thermal energy distribution, TED). Experimentell kann ein Molekül nicht auf eine Temperatur von 0 K abgekühlt werden, so dass das Molekül immer einen thermischen Energiebetrag besitzt. Dies führt dazu, dass im Grundzustand mehrere Schwingungsniveaus des Moleküls besetzt sind. Es wird angenommen, dass die thermische Energie des Moleküls im Grundzustand bei der Anregung ohne Veränderung in den ionischen Zustand transferiert werden kann.^[63] Obwohl die Photonenenergie $h\nu$ kleiner ist als die Auftrittsenergie (AE) bei 0 K, können bereits Schwellenelektronen der Tochter beobachtet werden, weil ein Teil der thermischen Energieverteilung über dem Dissoziationslimit liegt (schraffierter Bereich in Abbildung 3.14). Daraus resultiert, dass massenselektive Schwellenelektronen sowohl von der Mutter als auch von der Tochter beobachtet werden, die der Masse des Mutterions $(AB)^+$ und des Tochterions A^+ zugeordnet werden. Die Auftrittsenergie (AE) bei der Temperatur 0 K entspricht dem Wert im realen Breakdown-diagramm, bei dem die Kurve des Schwellenelektronensignals der Mutter vollständig abgeklungen ist.

Die Größe des Bereichs, in dem das massenselektive Schwellenelektronensignal abklingt bzw. ansteigt, ist von der internen (thermischen) Energieverteilung im Molekül abhängig. Die thermische Energieverteilung wiederum hängt mit der Molekülgröße zusammen: je größer das Molekül ist, desto mehr Schwingungsfreiheitsgrade F besitzt das Molekül ($F = 3n - 5$ für lineare bzw. $F = 3n - 6$ für nicht lineare Moleküle, wobei n die Anzahl der Atome im Molekül ist) und um so mehr Schwingungsniveaus sind bei großen Molekülen im Grundzustand bei Temperaturen $T > 0$ K (z. B. Raumtemperatur) besetzt. Während bei kleinen Molekülen das Signal im Breakdown-diagramm eher stufenförmig „zusammenbricht“, wird bei großen Molekülen ein asymptotischer Signalabfall beobachtet.^[70]

3.4.1 pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC)

In Abbildung 3.15 ist oben die gesamte Ionenstromkurve (PIE) und unten das Schwellenelektronenspektrum (TPES) vom Muttermolekül (*o*-DHPC, $m/z = 240$) und vom Tochtermolekül ($m/z = 120$) gezeigt. Die Spektren geben Aufschluss über den ionischen Zustand bzw. die angeregten Zustände im Kation. Berechnungen des Grund- und angeregten Zustands von (substituierten) Paracyclophanen (siehe Kapitel 2) ha-

ben ergeben, dass zuverlässige Ergebnisse nur mit den sehr kosten- und zeitintensiven Methoden SCS-MP2 bzw. SCS-CC2 erhalten werden. Für den ionischen Zustand der Paracyclophane liegen zur Zeit (noch) keine Resultate von Rechnungen auf diesem Niveau vor. Deshalb können die Spektren an dieser Stelle nur qualitativ beschrieben bzw. mit Hilfe der Ergebnisse der DFT-Rechnungen interpretiert werden.

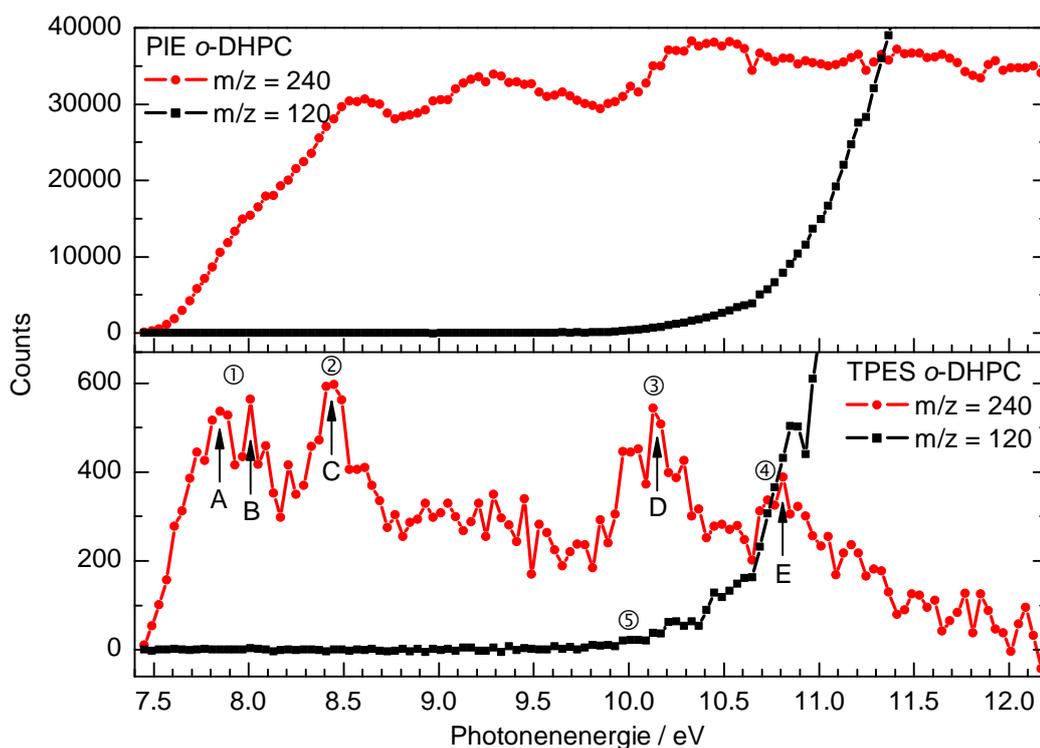


Abbildung 3.15: Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum (TPES) des *o*-DHPCs.

Aus dem Anstieg des Mutterionensignals der Ionenstromkurve (PIE) wurde die adiabatische Ionisierungsenergie des Moleküls zu $IE_{ad} = 7.56 \pm 0.05 \text{ eV}$ bestimmt (siehe Abbildung 3.10).

Im Schwellenelektronenspektrum (TPES) des *o*-DHPCs werden im gemessenen Energiebereich von ca. 7.5 eV bis 12.2 eV vier Banden beobachtet. Die Banden sind verhältnismäßig breit und werden in folgenden Photonenenergiebereichen beobachtet: ① 7.6 eV - 8.2 eV, ② 8.3 eV - 8.5 eV, ③ 9.9 eV - 10.3 eV und ④ 10.7 eV - 11.0 eV. Insbesondere die energetisch am niedrigsten liegende Bande ① ist sehr breit. Dies ist ein

Hinweis darauf, dass mehrere dicht nebeneinanderliegende Übergänge miteinander überlagern. Deshalb ist es schwierig die Bandenmaxima, welche den vertikalen Ionisierungsenergien (IE_{vert}) entsprechen, zu bestimmen. Die vertikalen Ionisierungsenergien entsprechen wiederum der Ionisierung des Moleküls aus einem bestimmten Orbital.

Das Photoelektronenspektrum (PES) des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans (PC) ist literaturbekannt und wurde sehr intensiv untersucht.^[35,71,72] Im niederenergetischen Bereich des PES treten mehrere Banden auf. Die energetisch niedrigste Bande im Spektrum des PCs ist (wie beim *o*-DHPC) ebenfalls sehr breit. In der Literatur werden dieser Bande im PES drei Maxima zugeordnet: das erste Maximum liegt bei 8.1 eV, das zweite ebenfalls bei 8.1 eV und das dritte bei 8.4 eV.^[72] Den Maxima werden die π -Orbitale b_{2g} (HOMO), b_{3g} (HOMO-1) und b_{3u} (HOMO-2) des PCs zugeordnet.^[35,71] Das π -Orbital b_{2u} (HOMO-3) wird dem Maximum der zweiten Bande bei 9.6 eV zugeordnet und das fünfte Maximum, welches bei 10.3 eV liegt, wird der Ionisierung aus einem σ -Orbital zugeschrieben.^[71] Die energetische Reihenfolge der Orbitale im PC-Molekül entspricht demnach einer Sequenz aus vier π -Orbitalen, gefolgt von einem σ -Orbital.

Dies bedeutet für die Interpretation des TPES vom *o*-DHPC, dass es sich bei den beobachteten Banden ebenfalls um angeregte Zustände im Kation handelt. Beim *o*-DHPC ist aufgrund der Ergebnisse aus Photoelektronenspektren anderer Cyclophane ebenfalls davon auszugehen, dass unter der energetisch am niedrigsten liegenden Bande ① bereits mehrere angeregte Zustände überlagert sind. Das erste Maximum liegt bei ca. 7.8 eV (in Abbildung 3.15 mit Pfeil A gekennzeichnet). Dieser Wert wird der vertikalen ersten Ionisierungsenergie (IE_{vert}) des *o*-DHPCs zugeordnet ($D_0 \leftarrow S_0$ -Übergang). Ein zweites Maximum wird ebenfalls im Bereich der ersten Bande bei ca. 8.0 eV beobachtet (Pfeil B). Hierbei handelt es sich entweder um einen schwingungsangeregten Zustand im Grundzustand des Ions, oder um einen weiteren ionischen Zustand. Außerdem könnte die Wechselwirkung zwischen einer geladenen und einer ungeladenen „Phenol-Einheit“ im *o*-DHPC-Molekül zu einer Signalaufspaltung führen. Diese Signalaufspaltung kann näherungsweise als Linearkombination zwischen den Wellenfunktionen der beiden Phenoleinheiten beschrieben werden. $\psi_{ges} = \psi_a \psi_b^+ \pm \psi_a^+ \psi_b$ (siehe Abbildung 3.16). Hierbei sind ψ_a bzw. ψ_b die Grund-

zustandswellenfunktion der Phenoleinheit a bzw. b und ψ_a^+ bzw. ψ_b^+ die Wellenfunktion im Ion. Die Gesamtwellenfunktion setzt sich aus der positiven und negativen Linearkombination zusammen. Dies führt zu einer Energieaufspaltung im Ion, welche möglicherweise im TPES-Spektrum des *o*-DHPCs als zweites Maximum (Pfeil B) beobachtet wird.

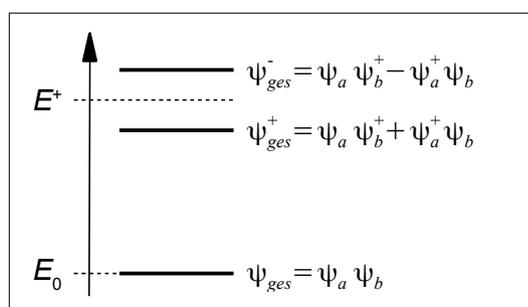


Abbildung 3.16: Energieaufspaltung im ionischen Zustand eines Dimers. Die Gesamtwellenfunktion ψ_{ges} setzt sich aus den Wellenfunktionen der beiden Monomere (ψ_a und ψ_b) zusammen. Im ionischen Zustand führen die Linearkombinationen zur Energieaufspaltung.

An den Positionen ②, ③ und ④ bei ca. 8.4 eV, 10.1 eV und 10.7 eV werden im TPES weitere Signalmaxima (Pfeile C, D und E in Abbildung 3.15) beobachtet, welche auf weitere angeregte Zustände im Ion hindeuten.

Die erste vertikale Ionisierungsenergie (IE_{vert}) von Phenol liegt zum Vergleich bei 8.56 eV (siehe Tabelle 3.3).^[73] Die Ionisierung erfolgt aus dem höchsten besetzten π -Orbital, welches b_1 -Symmetrie besitzt.^[74,75] Dies bedeutet, dass der $D_0 \leftarrow S_0$ -Übergang des *o*-DHPCs im Vergleich mit Phenol rotverschoben ist. Der erste angeregte Zustand im Phenolion liegt bei 9.28 eV.^[73] Dies entspricht einer Ionisierung des Phenols aus dem HOMO-1, d. h. aus dem a_2 -symmetrischen π -Orbital. Der $D_1 \leftarrow S_0$ -Übergang ist beim *o*-DHPC demnach ebenfalls rotverschoben im Vergleich mit Phenol.

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen könnten die Banden im TPES eventuell den Zuständen im Ion explizit zugeordnet werden. Allerdings sind Radikalkationen schwierig zu berechnen, weil es sich um offenschalige Systeme (open-shell systems) handelt. Die Rechnungen lagen außerhalb der Möglichkeiten dieser Dissertation.

IE_{vert} / eV	
Benzol ^[76]	Phenol ^[73]
9.45	8.56
11.7	9.28
12.3	11.52
14.0	11.93
14.47	12.58

Tabelle 3.3: Die energetisch am niedrigsten liegenden ersten fünf vertikalen Ionisierungsenergien von Benzol und Phenol. Die Werte wurden aus der Literatur entnommen und basieren auf Photoelektronenspektren (PES).^[73,76]

In der Ionenstromkurve und im Schwellenelektronenspektrum des *o*-DHPCs wird ab einer Photonenenergie von ca. 10 eV (siehe Position ⑤ im Spektrum) ein Fragment-signal beobachtet. Dieses Tochtersignal ist auf ein Fragment mit der halben Molekülmasse von $m/z = 120$ zurückzuführen. Die Photonenenergie reicht aus, um die Bindungsenergie im Kation zu erreichen. Das Molekül dissoziiert. Hierbei stellt sich die Frage, welches Fragment bei der dissoziativen Photoionisation gebildet wird.

[2.2]Paracyclophane sind aufgrund der kurzen aliphatischen Brückenlänge stark gespannte Systeme. Durch Ringöffnung wird die Spannungsenergie abgebaut. In der Literatur ist die thermische und photochemische Spaltung von [2.2]Paracyclophanen intensiv untersucht worden.^[35,77] Insbesondere stellt sich die Frage, ob die Ringöffnung konzertiert, d. h. durch eine [6+6]-Cycloreversion, oder sequenziell über eine diradikalische Zwischenstufe (Intermediat) stattfindet.

Bei der Thermolyse des [2.2]Paracyclophans wurde von *Roth et al.* festgestellt, dass bei Temperaturen von 200 °C das *p,p'*-Dimethyldibenzylradikal (Verbindung A in Abbildung 3.17) als Intermediat gebildet wird.^[35,78] Die Rekombination zum Ausgangsprodukt verläuft jedoch wesentlich schneller als der Zerfall zum enthalpisch höherliegenden *p*-Chinodimethan (B bzw. C).^[78] Bis 300 °C wurde in der Gasphase kein Massenverlust beobachtet. Allerdings kam es in Gegenwart von NO zur Abnahme des Substrats, was auf ein gebildetes Diradikal hinweist.^[78] Bei hohen Temperaturen (ca. 870 °C) wird PC qualitativ in *para*-Chinodimethan gespalten (vgl. *Gorham-Prozess* zur Polymerisation).^[79] Diese Beobachtungen können durch die durchgeführten REMPI-Experimente an hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen (siehe

Kapitel 5.2.2, 5.2.3 und 5.2.4) bestätigt werden: bei niedrigen Temperaturen (kleiner als 200°C) wurde keine thermische Ringöffnung beobachtet, die eine Umlagerung vom *ortho*- zum *para*-Isomer bzw. vice versa zur Folge hätte.

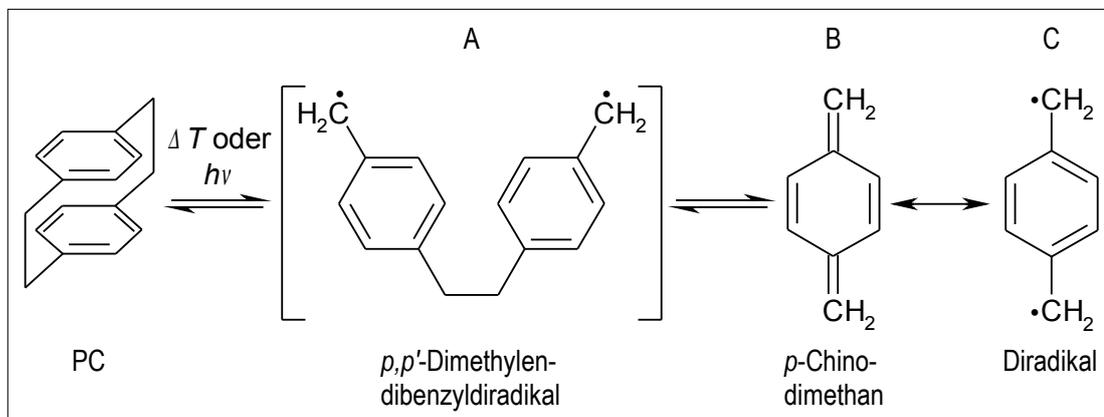


Abbildung 3.17: Die Thermolyse und Photolyse des [2.2]Paracyclophans verläuft über eine diradikalische Zwischenstufe.

Die photochemische Spaltung des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans wurde von Kaupp in Lösung untersucht.^[80] Unter geeigneten experimentellen Bedingungen war es möglich die photochemische [6+6]-Cycloreversion auf der Stufe des 1,4-Diradikals A anzuhalten.^[81] Dies weist darauf hin, dass die Cycloreversion nicht konzertiert sondern stufenweise über ein intermediär gebildetes Diradikal erfolgt.^[35] Sowohl in kryogenen Matrizen als auch in glasartigen Lösungen wurde ebenfalls beobachtet, dass das [2.2]Paracyclophan bei Bestrahlung dissoziiert und eine Spezies gebildet wird, in der zwei Benzylradikale in *para*-Position mit einer Ethylenbrücke miteinander verbunden sind.^[77, 82]

Die photochemische Spaltung des [2.2]Paracyclophans im neutralen Zustand wurde von Shimizu *et al.* in der Gasphase mit VUV-Licht (193 nm) untersucht.^[79] Durch Zweiphotonenabsorption wird *para*-Chinodimethan B bzw. C als primäres Photoprodukt gebildet. Bei den Experimenten wurden weder Triplettzustände noch Fluoreszenz oder Kationenradikale beobachtet.^[83] In der Literatur wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: das PC-Molekül wird mit dem ersten Photon in einen Zustand S_n^* angeregt. Durch schnelle innere Umwandlung (internal conversion, IC) wird das Molekül deaktiviert und gelangt in einen angeregten Zustand des Grundzustands

S_0^{**} , d. h. es bildet sich ein heißes Molekül (Intermediat). Durch Absorption eines zweiten Photons wird eine aliphatische C–C-Bindung gebrochen und es bildet sich intermediär das *p,p'*-Dimethyldibenzylradikal A, welches spontan zum *para*-Chinodimethan B bzw. C zerfällt.^[79]

Die in der Literatur zu findenden Beispiele legen den Schluss nahe, dass der Bindungsbruch in [2.2]Paracyclophanen über eine diradikalische Zwischenstufe (Intermediat) verläuft (siehe Abbildung 3.17).

Neben einem symmetrischen Bindungsbruch zwischen den C–C-Brückenbindungen des *o*-DHPCs in zwei 2,5-Dimethylphenolgerüstfragmente¹ ist es theoretisch auch möglich, dass ein unsymmetrischer Bindungsbruch in zwei Ethylphenolgerüstfragmente stattfindet (siehe Abbildung 3.18). Um diese Frage beantworten zu können wurden die Energien aller möglichen Fragmente mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311G** berechnet (siehe Tabelle 3.5). Die Rechnungen liefern das Ergebnis, dass das *p*-Xylolgerüstfragment bzw. das entsprechende Diradikal energetisch am günstigsten ist, d. h. dass ein symmetrischer Bindungsbruch stattfindet.

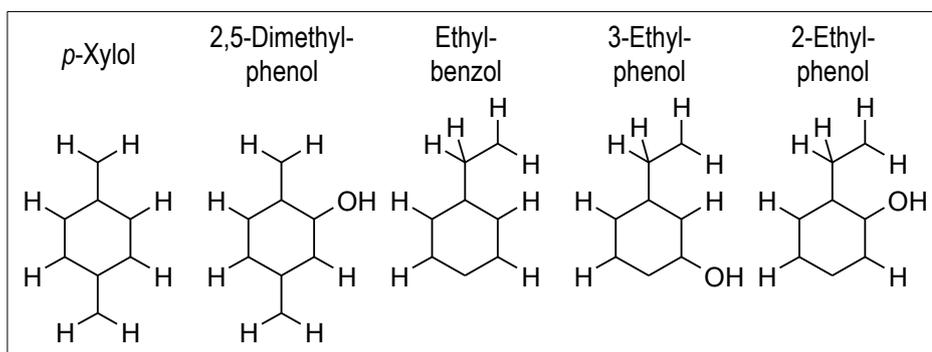


Abbildung 3.18: Gerüstfragmente, die beim symmetrischen und unsymmetrischen Bindungsbruch der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane theoretisch möglich sind.

¹Unter Gerüstfragment ist jeweils die Konnektivität der Kohlenstoffatome zu verstehen, die dieser Verbindung entspricht. Die Fragmente besitzen jeweils zwei Wasserstoffatome weniger als die eigentliche Verbindung.

Um die Auftrittsenergien (AE) der Fragmente aus den Cyclophanmuttermolekülen berechnen zu können, wurden die Energien der stabilsten (wahrscheinlichsten) Fragmente zusätzlich mit ω B97X-D/6-311G** berechnet. Diese Vorgehensweise ist notwendig, weil die Geometrien der Paracyclophanmoleküle mit dem Funktional B3LYP im Grundzustand nur unzureichend beschrieben werden (siehe Kapitel 2). Die Auftrittsenergie (AE) berechnet sich aus der Differenz zwischen der Energie des Cyclophanmuttermoleküls (Tabelle 3.4) und der Summe der Energien der beiden gebildeten Fragmente (Tabelle 3.5).

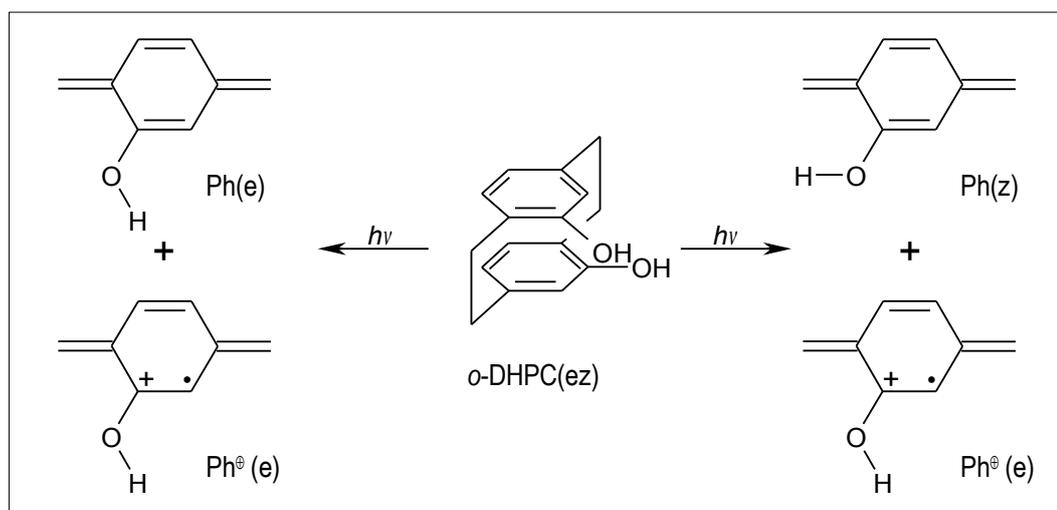


Abbildung 3.19: Fragmentierungsmuster bei der dissoziativen Photoionisation (DPI) des *o*-DHPCs. In der stabilsten Grundzustandskonfiguration des *o*-DHPCs sind die Wasserstoffatome der beiden OH-Gruppen in e- bzw. z-Orientierung angeordnet. Bei der DPI resultieren daraus die Fragmente $\text{Ph}^\oplus(\text{e})$ und $\text{Ph}(\text{z})$. Die lediglich 0.4kJ mol^{-1} energetisch ungünstigere ee-Konfiguration des *o*-DHPCs führt bei der DPI zu den ca. 7kJ mol^{-1} stabileren Fragmenten $\text{Ph}^\oplus(\text{e})$ und $\text{Ph}(\text{e})$.

Im Grundzustand ist laut Rechnungen die ez-Konfiguration des *o*-DHPCs am stabilsten (siehe Tabelle 2.2).^[44, 47] Im Experiment wurden die *o*-DHPC-Moleküle effusiv durch Erhitzen auf ca. 180°C in die Gasphase gebracht, d. h. die Moleküle besitzen eine thermische Energie von ca. 450K . Nach den Berechnungen auf SCS-MP2-Level ist die ee-Konfiguration nur 0.4kJ mol^{-1} energetisch ungünstiger als die ez-Konfiguration. Deshalb kann bei den experimentellen Bedingungen sowohl das ez-

als auch das ee-Isomer vorliegen. Neue IR-Experimente in unserem Arbeitskreis geben Hinweise darauf, dass in der Gasphase mehrere Isomere des *o*-DHPCs vorliegen.^[84] In Abbildung 3.19 sind die beiden stabilsten Fragmentierungsmöglichkeiten dargestellt. Die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(e) sind energetisch am günstigsten. Diese Fragmente werden durch dissoziative Photoionisation gebildet, wenn das *o*-DHPC-Molekül vorher thermisch von der ez-Konformation in die ee-Konformation isomerisiert. Bei der zweiten Fragmentierungsmöglichkeit werden die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(z) gebildet. Dies entspricht der stabilsten Konfiguration des *o*-DHPCs im Grundzustand. Die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(z) sind ca. 0.07 eV (ca. 7 kJ mol⁻¹) instabiler als die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(e). Die berechnete Auftrittenergie für das *o*-DHPC-Molekül in ez-Konformation in die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(e) beträgt ca. 9.85 eV (ω B97X-D, 6-311G**) bzw. ca. 9.92 eV in die Fragmente Ph[⊕](e) und Ph(z).

Molekül	Ladung	Multiplizität	OH-Gruppenorientierung	B3LYP SEZPE / H	ω B97X-D SEZPE / H
<i>o</i> -DHPC	0	1	ez	-769.658809	-769.415164
<i>p</i> -DHPC	0	1	ee	-769.658904	-769.415172
MHPC	0	1	e	-694.417687	-694.19461

Tabelle 3.4: Berechnete Energien der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane im Grundzustand. Es wurden die Hybridfunktionale B3LYP bzw. ω B97X-D und der Basissatz 6-311G** verwendet.

Molekülgerüst	Abkürzung	Ladung	Multiplizität	OH-Gruppenorientierung	B3LYP SEZPE / H	ω B97X-D SEZPE / H
<i>p</i> -Xylol	Bz	0	1	—	-309.564471	-309.440316
		0	3	—	-309.517563	
	Bz [⊕]	1	2	—	-309.292073	-309.167828
		1	4	—	-309.197638	
2,5-Di-methyl-phenol	Ph(e)	0	1	e	-384.804806	-384.659418
	Ph(z)	0	1	z	-384.802574	-384.656764
		0	3	e	-384.757211	
		0	3	z	-384.756592	
	Ph [⊕] (e)	1	2	e	-384.539247	-384.393694
		1	2	z	-384.534216	
		1	4	z	-384.460394	
	1	4	e	-384.459933		
Ethyl-benzol		0	3	—	-309.468742	
		1	4	—	-309.151981	
3-Ethyl-phenol		0	3	z	-384.707414	
		0	3	e	-384.704564	
		1	4	z	-384.409812	
		1	4	e	-384.407214	
2-Ethyl-phenol		0	3	z	-384.710653	
		0	3	e	-384.70841	
		1	4	z	-384.413776	
		1	4	e	-384.410293	

Tabelle 3.5: Mit den Hybridfunktionalen B3LYP bzw. ω B97X-D und dem Basissatz 6-311G** berechnete Energien der möglichen Fragmente, die bei der dissoziativen Photoionisation von *o*-DHPC, *p*-DHPC und MHPC entstehen können. Unter dem Molekülgerüst ist jeweils nur die Konnektivität der Kohlenstoffatome zu verstehen, die z. B. einem *p*-Xylolmolekül entspricht (siehe Abbildung 3.18). Jedes Fragment besitzt 2 Wasserstoffatome weniger als das jeweilige Molekül. Die Orientierung des H-Atoms der OH-Gruppe bezieht sich immer auf die zuvor gebrochene Brücke im Paracyclophan. SEZPE (Sum of electronic and zero-point Energies). $1 \text{ H} = 2625.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.2114 \text{ eV}$.

In Abbildung 3.20 ist das Breakdowndiagramm von *o*-DHPC dargestellt. Ab einer Photonenenergie von ca. 10 eV fällt die Intensität des Schwellenelektronensignals der Mutter langsam ab, während das Schwellenelektronensignal der Tochter langsam ansteigt.

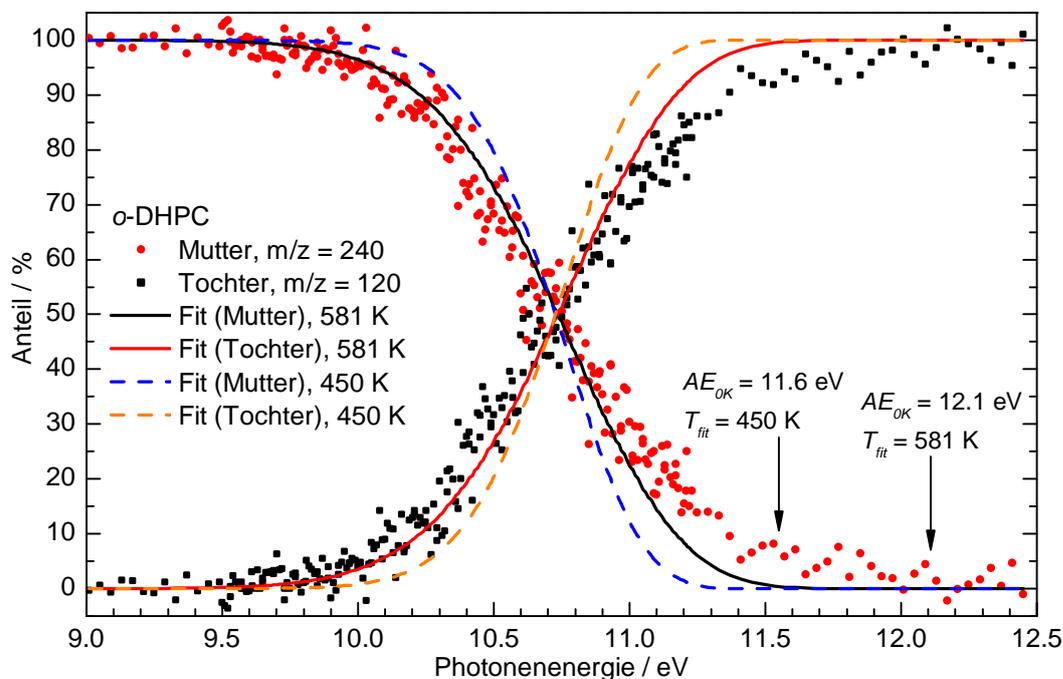


Abbildung 3.20: Breakdowndiagramm des *o*-DHPCs. Die experimentellen Daten wurden bei zwei Temperaturen gefittet. Der Fit bei einer Temperatur von 450 K stimmt mit den experimentellen Daten befriedigend überein. Dieser Fit ist jedoch unrealistisch, weil die Temperatur der Moleküle 581 K betrug. Die unbefriedigende Übereinstimmung des Fits bei einer Temperatur von 581 K wird auf einen *kinetischen Shift* zurückgeführt.

Der Signalverlauf im Breakdowndiagramm kann durch eine Kurve angefitet werden.^[70,85] Dazu wird die thermische Energieverteilung (thermal energy distribution, TED) des Moleküls im Grundzustand mit der Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\text{TED}(E) = \frac{\text{DOS}(E) e^{-E/k_B T}}{\int_0^{\infty} \text{DOS}(E) e^{-E/k_B T}}$$

Hierbei ist $DOS(E)$ die Zustandsdichte (density of states, DOS) der neutralen Moleküle bei der Temperatur T . Die thermische Energieverteilung ist normiert. Der Kurvenverlauf des Mutter- (B_M) und Tochterschwellenelektronensignals (B_T) im Breakdowndiagramm kann mit folgenden Formeln berechnet werden:

<p>Anteil (Mutter) / %</p> $B_M(h\nu) = \int_0^{AE-h\nu} TED(E) dE \cdot 100$ <p>$h\nu < AE: B_M = B_M(h\nu)$</p> <p>$h\nu > AE: B_M = 0$</p>	<p>Anteil (Tochter) / %</p> $B_T(h\nu) = \int_{AE-h\nu}^{\infty} TED(E) dE \cdot 100$ <p>$h\nu < AE: B_T = B_T(h\nu)$</p> <p>$h\nu > AE: B_T = 100$</p>
---	---

Das Schwellenelektronensignal der Mutter B_M ist bei Photonenenergien $h\nu$, die kleiner als die Auftrittenergie (AE) sind, eine Funktion von der Photonenenergie $h\nu$. Ist die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Auftrittenergie (AE), so nimmt das Schwellenelektronensignal der Mutter den Wert 0% an. Das Schwellenelektronensignal der Tochter B_T ist bei Photonenenergien, die kleiner als die Auftrittenergie AE sind, ebenfalls eine Funktion von der Photonenenergie $h\nu$. Ist die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Auftrittenergie (AE), so nimmt das Schwellenelektronensignal der Tochter den Wert 100% an.

Das Breakdowndiagramm des *o*-DHPCs (Abbildung 3.20) wurde aus einem Schwellenelektronenspektrum (TPES) berechnet. Bei der Messung des TPES wurde das Molekül bei ca. 180 °C effusiv in die Ionisationsvakuumkammer eingeleitet, d. h. die Moleküle besitzen schätzungsweise eine thermische Energie von ca. 450 K. Die thermische Energieverteilung TED des *o*-DHPCs wurde mit den berechneten Schwingungszuständen und Rotationskonstanten des Grundzustands (SCS-MP2-Niveau) ermittelt. Dazu wurde das Programm *rovib_den* von R. G. Ranz verwendet.^[86,87] Das Breakdowndiagramm wurde aus der thermischen Energieverteilung TED mit dem Programm *breakdownfitnumv2* von Patrick Hemberger berechnet.^[88] Die Übereinstimmung des berechneten Breakdowndiagramms mit den experimentellen Messwerten ist bei einer Temperatur der Moleküle von 450 K unzufriedenstellend (blaue und orange Kurve in Abbildung 3.20). Die beste Übereinstimmung wird mit einer thermischen Energieverteilung TED von 581 K gefunden (schwarze und rote Kurve). Dieser Fit beschreibt das gemessene Breakdowndiagramm zwar mathematisch besser, kann

aber aufgrund der experimentellen Bedingungen nicht zutreffend sein, weil die Moleküle nur eine thermische Energie von maximal 450 K besitzen können. Die mit der DFT-Methode berechnete Auftrittsenergie von ca. 9.9 eV liegt deutlich unter den Werten der beiden Fits (11.5 eV bei 450 K bzw. 12.1 eV bei 581 K).

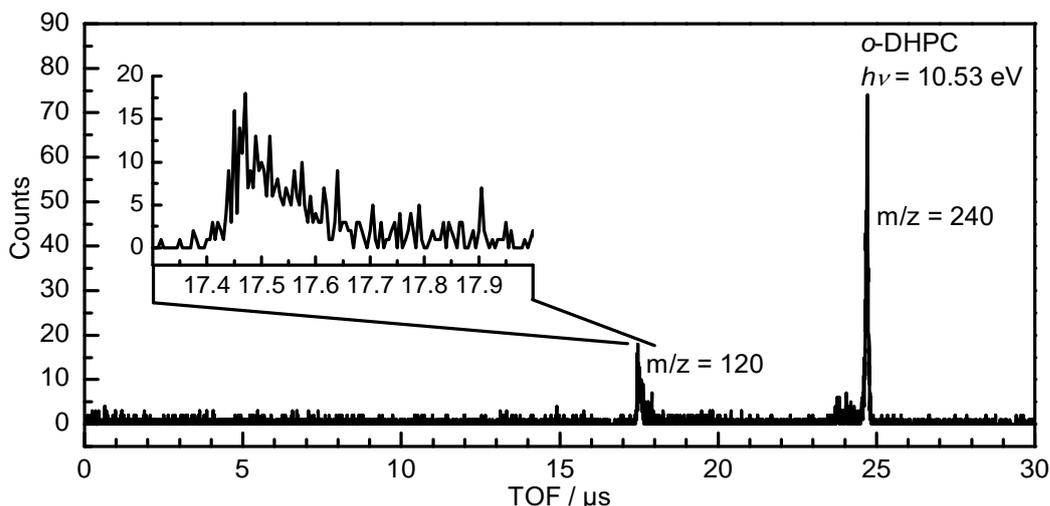


Abbildung 3.21: TOF des *o*-DHPCs bei einer Photonenenergie von 10.53 eV. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses des schwelenelektronenselektiven Signals („circle“ minus „ring“) ist das TOF dargestellt, bei dem alle Elektronen berücksichtigt wurden („ring“). Der asymmetrische Peak des Tochterionensignals mit quasi-exponentiellem Abfall in Richtung des Mutterionensignals ist ein Hinweis darauf, dass ein *kinetischer Shift* stattfindet.

Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann durch zwei mögliche Ursachen erklärt werden: zum einen kann es möglich sein, dass die untersuchten Moleküle mit dem verwendeten DFT-Ansatz nur schlecht beschrieben werden. Zum anderen kann die Abweichung ein Hinweis darauf sein, dass die Dissoziation im Kation über eine Barriere verläuft. Die Berechnung der Potenzialfläche im Kation mit *high-level* Methoden lag außerhalb der Möglichkeiten dieser Arbeit. Zu Abweichungen zwischen dem experimentellen und berechneten Breakdowndiagramm kann es ebenfalls kommen, wenn ein *kinetischer Shift* auftritt. Aufschluss darüber, ob ein *kinetischer Shift* stattfindet, gibt das Flugzeitspektrum (time of flight, TOF). In Abbildung 3.21 ist das Flugzeitspektrum von *o*-DHPC in der Nähe der Schwelle (10.53 eV) dargestellt. Der Peak des Fragmentationensignals bei $m/z = 120$ ist unsymmetrisch

und weist einen quasi-exponentiellen Signalabfall in Richtung längerer Flugzeiten auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei der dissoziativen Photoionisation des *o*-DHPCs ein *kinetischen Shift* stattfindet, der im Fit nicht berücksichtigt wird.

3.4.2 pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC)

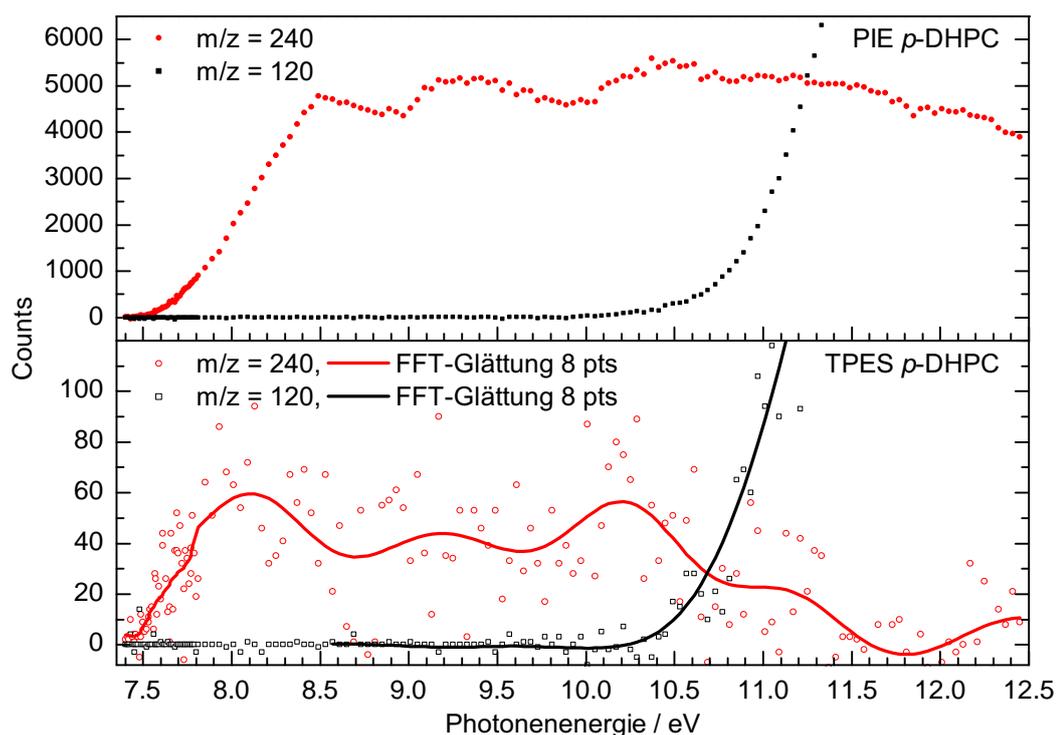


Abbildung 3.22: Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum (TPES) des *p*-DHPCs.

In Abbildung 3.22 ist oben die gesamte Ionenstromkurve (PIE) und unten das Schwellenelektronenspektrum (TPES) des *p*-DHPCs dargestellt. Im Vergleich mit den Spektren des *o*-DHPCs (siehe Abbildung 3.15) ist die Signalintensität um den Faktor sechs geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das *p*-DHPC im Molekularstrahl (ohne Skimmer) gemessen wurde, während das *o*-DHPC effusiv in die Apparatur eingeleitet wurde. Messungen im Molekularstrahl haben den Vorteil, dass die Moleküle aufgrund des Abkühlungseffekts bei der Expansion ins Vakuum eine niedrige thermische Energie besitzen. Als nachteilig wirkt sich die niedrigere Probenkonzentration in

der Gasphase auf die Zählrate (Counts) aus. Aus dem Beginn des PIE-Signalanstiegs wurde die adiabatische Ionisierungsenergie des *p*-DHPCs zu 7.58 ± 0.05 eV bestimmt (siehe Abbildung 3.9). Das Schwellenelektronensignal der Mutter zeigt, dass die vertikale Ionisierungsenergie um 7.8 eV liegt. Das Signal streut sehr stark, so dass keine genauen Angaben zu angeregten ionischen Zuständen gemacht werden können.

Abbildung 3.23 zeigt das Breakdowndiagramm des *p*-DHPCs. Ebenfalls dargestellt sind die auf der Grundlage einer thermischen Energieverteilung angefitzten Kurven. Die beste Übereinstimmung des Fits mit den gemessenen Daten wird bei einer Temperatur von 500 K gefunden. Diese Temperatur ist, wie beim *o*-DHPC, unrealistisch, weil die Probe in der Molekularstrahlquelle lediglich auf ca. 170 °C (ca. 440 K) geheizt wurde. Hinzu kommt, dass die Moleküle durch die Expansion ins Vakuum abgekühlt werden, so dass die thermische Energie geringer sein sollte als die Temperatur der Molekularstrahlquelle. Die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Breakdownspektrum (Fit) ist ein Hinweis darauf, dass beim *p*-DHPC ebenfalls ein *kinetischer Shift* stattfindet, so dass das Fragmentsignal erst bei höheren Photonenenergien beobachtet wird als eigentlich für die Dissoziation benötigt wird. Der *kinetische Shift* wird im Fit nicht berücksichtigt. Auf Grundlage der DFT-Rechnungen (ω B97X-D/6-311G**) wird eine Auftrittsenergie der Fragmente Ph^{\oplus} (e) und $\text{Ph}(e)$ von 9.85 eV erwartet (siehe Abbildung 3.24). Im Vergleich dazu liefert der Fit eine Auftrittsenergie von 11.8 eV. Auch beim *p*-DHPC ist die Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen Auftrittsenergie ein Hinweis darauf, dass die Dissoziation im Kation möglicherweise über eine Barriere verläuft, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

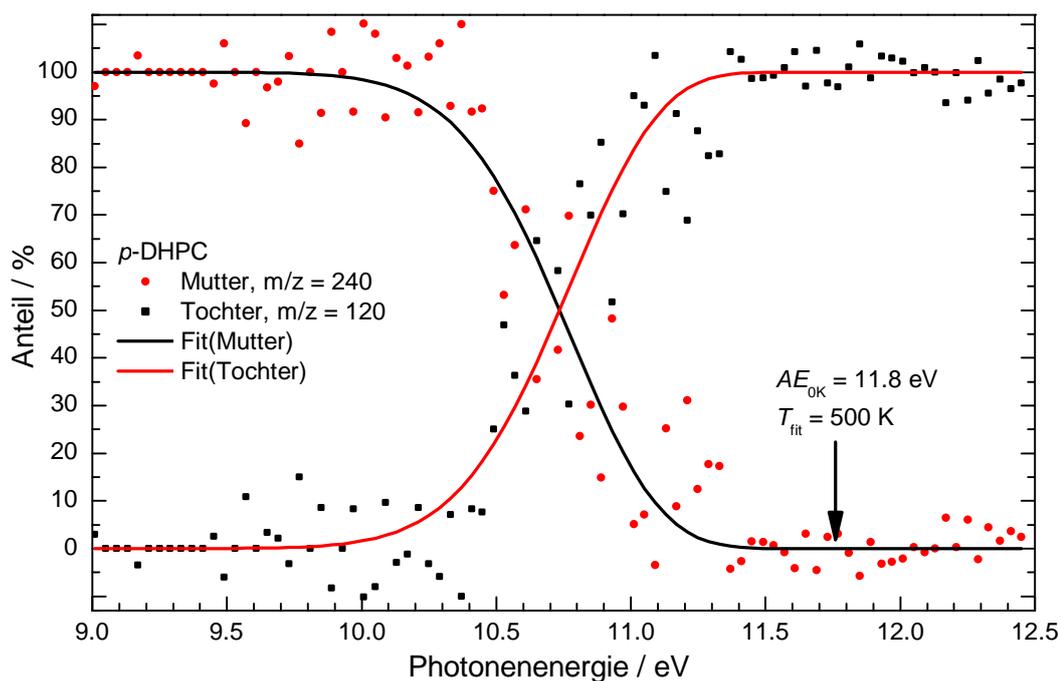


Abbildung 3.23: Breakdowndiagramm von der dissoziativen Photoionisation des p -DHPCs.

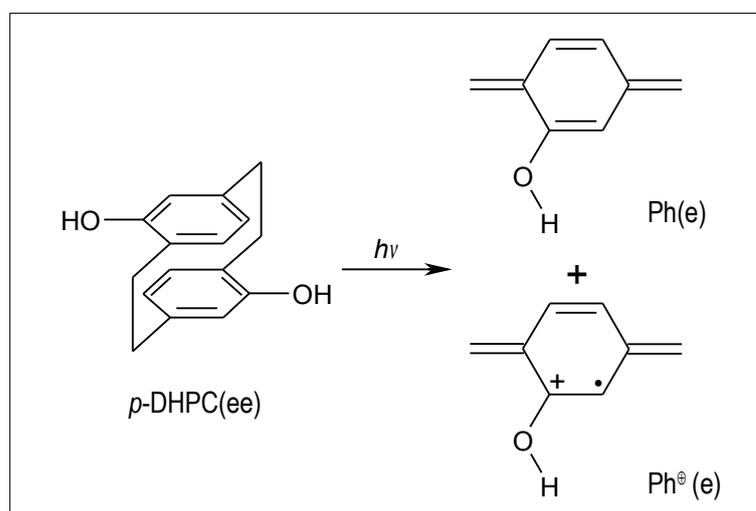


Abbildung 3.24: Bei der dissoziativen Photoionisation von p -DHPC sind die Fragmente Ph⁺(e) und Ph(e) am stabilsten (DFT-Rechnung).

3.4.3 Monohydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC)

Abbildung 3.25 zeigt oben die Ionenstromkurve (PIE). Der erste Anstiegsbereich der Ionenstromkurve des Mutterions wurde zur Bestimmung der Ionisierungsenergie verwendet (siehe Kapitel 3.3). Mit Hilfe des *Wannier-Schwellengesetzes* wurde eine Ionisierungsenergie von 7.63 ± 0.05 eV für das MHPC ermittelt.

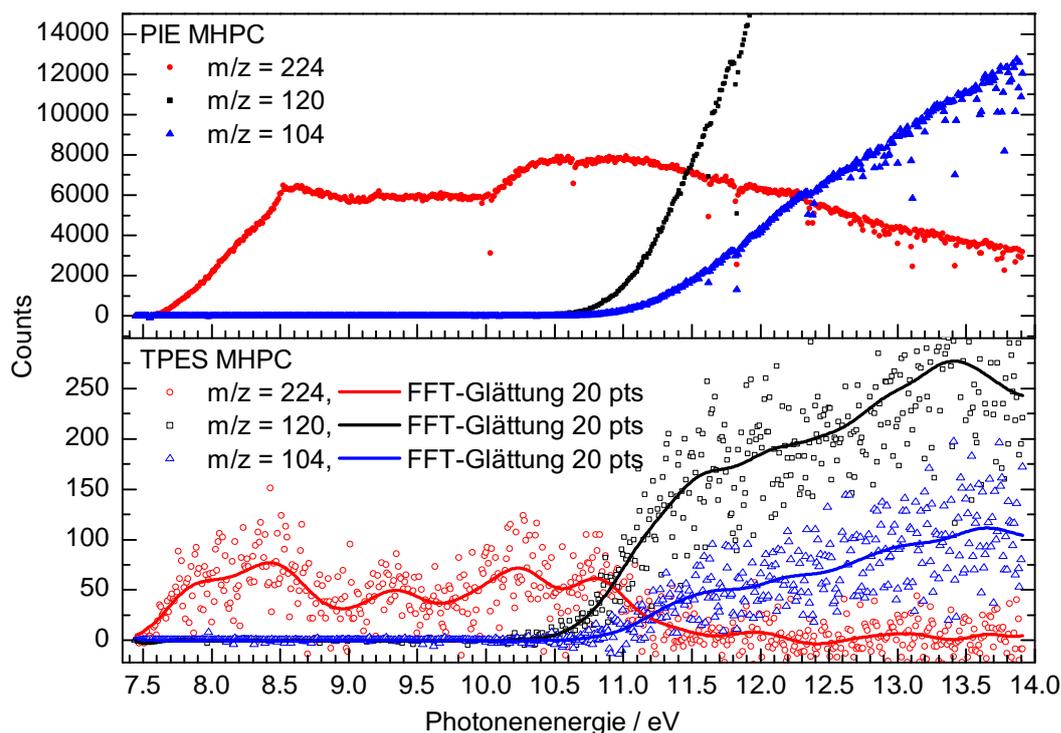


Abbildung 3.25: Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum (TPES) des MHPCs.

Das Schwellenelektronenspektrum (TPES) des MHPCs ist in Abbildung 3.25 unten dargestellt. Die starke Streuung des Schwellenelektronensignals der Mutter erschwert die Bestimmung der vertikalen Ionisierungsenergie. Das Maximum des ersten Anstiegs, welches der vertikalen Ionisierungsenergie entspricht, liegt ungefähr bei 7.8 eV. Die Modulationen im weiteren Signalverlauf deuten auf angeregte Zustände im Kation hin.

3.4 Dissoziative Photoionisation (DPI) und Breakdown-Diagramme

Das MHPC-Molekül ist ein unsymmetrisch substituiertes Paracyclophan. Bei der dissoziativen Photoionisation zerfällt das MHPC-Molekül in zwei unterschiedliche Fragmente mit den Massen $m/z = 120$ und $m/z = 104$ (siehe Abbildung 3.25), deren Auftrettsenergien sehr ähnlich sind. Die Intensität des Signals mit der Masse $m/z = 120$ steigt ab einer Photonenenergie von ca. 10.5 eV an. Der Signalanstieg des Fragments mit der Masse $m/z = 104$ beginnt bei einer etwas höheren Photonenenergie von ca. 10.7 eV. Die beiden Fragmentierungskanäle sind in Abbildung 3.26 dargestellt.

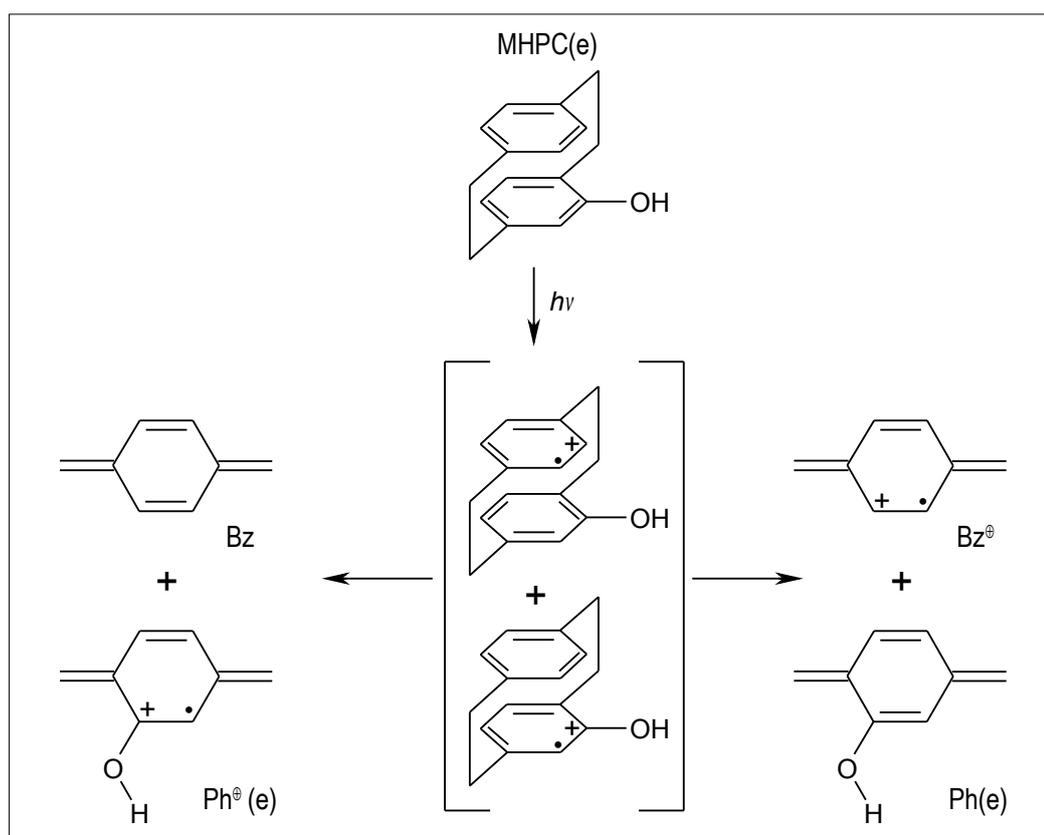


Abbildung 3.26: Fragmentierungsmuster des MHPCs. Aufgrund des unsymmetrischen Molekülaufbaus werden die unterschiedlichen Fragmentationen $\text{Ph}^+(e)$ und Bz^+ bei der dissoziativen Photoionisation beobachtet.

Je nachdem, an welchem aromatischen Ring die positive Ladung vor der Dissoziation lokalisiert ist, zerfällt das MHPC entweder in die Fragmente Ph^\oplus (e) und Bz oder $\text{Ph}(\text{e})$ und Bz^\oplus . Dies geschieht unter der Annahme, dass die Dissoziationsbarriere zu den stabilsten Fragmenten energetisch ebenfalls am günstigsten ist. Nach DFT-Rechnungen (siehe Tabelle 3.5) sind die Fragmente Ph^\oplus (e) ($m/z = 120$) und Bz ($m/z = 104$) um ca. 0.19eV energetisch günstiger als die Fragmente $\text{Ph}(\text{e})$ und Bz^\oplus . Dieses Resultat aus Rechnungen wird experimentell durch den unterschiedlichen Signalanstieg der Fragmentsignale in der Ionenstromkurve und im TPES bestätigt. Die Signalintensität des Fragments mit der Masse $m/z = 120$ steigt mit steigender Photonenenergie stärker an, als die Signalintensität des Fragments mit der Masse $m/z = 104$. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die positive Ladung von der Phenoleinheit des MHPCs besser stabilisiert wird als von der Benzoleinheit. Das prozentuale Intensitätsverhältnis des Signals vom Fragment Ph^\oplus (e) zum Signal des Fragments Bz^\oplus beträgt im Schwellenelektronenspektrum (TPES) ca. $80 : 20$, d. h. die Ladung ist vor der Dissoziation zu ca. 80% am Phenolring und zu ca. 20% am Benzolring im MHPC lokalisiert.

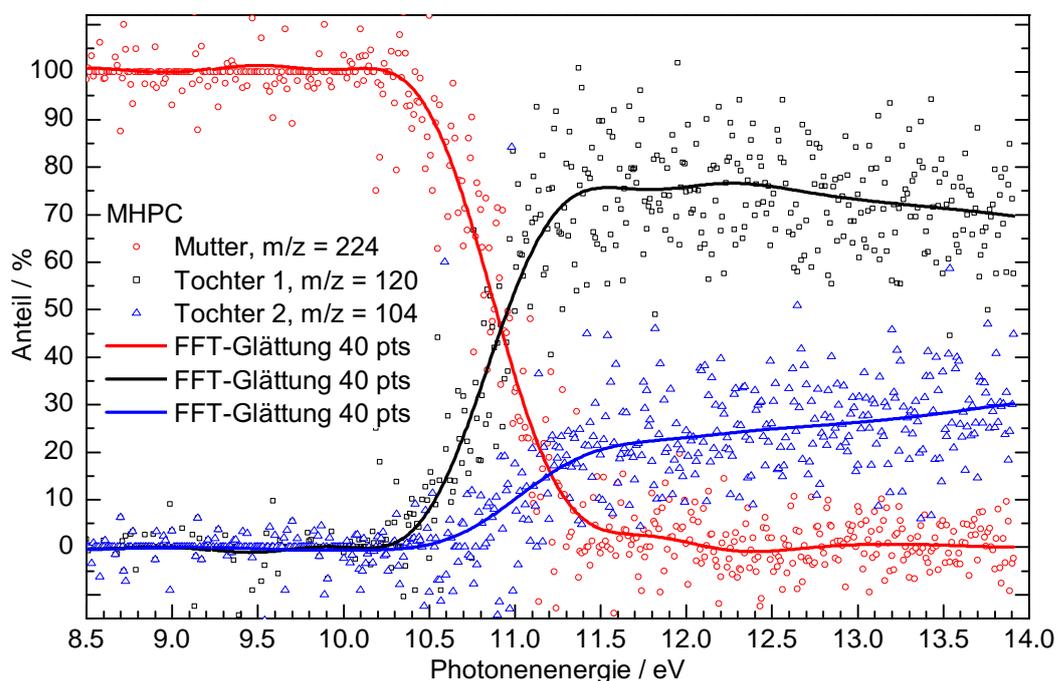


Abbildung 3.27: Breakdowndiagramm von der dissoziativen Photoionisation (DPI) des MHPCs. Es werden zwei Tochttersignale beobachtet.

Das Breakdowndiagramm des MHPCs (siehe Abbildung 3.27) ist schwieriger zu fitte als z. B. das Diagramm des *o*-DHPCs, weil zwei Reaktionskanäle miteinander konkurrieren. Eine genaue Interpretation der Spektren, insbesondere des Breakdown-diagramms, erfordert Informationen über die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten des Moleküls im ionischen Zustand. Quantenchemische Rechnungen könnten Informationen über die Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten des Molekülions liefern und Aufschluss über die Übergangszustände geben. Mit Hilfe der RRKM-Theorie wäre es möglich, die Ratenkonstanten für die Dissoziation zu berechnen. In der Literatur wird die dissoziative Photoionisation des Dichlorethylenions,^[89] des Cyclopentadienyl-Mangan-Tricarbonyl-Ions^[69] und von Metallocenionen^[90] beschrieben, wobei in allen Fällen die Breakdowndiagramme nur mit Hilfe von Ergebnissen aus aufwendigen quantenchemischen Rechnungen gefittet werden konnten.^[70,91] Die Berechnungen des Grund- und ersten angeregten Zustands von Paracyclophanen haben gezeigt, dass die Methoden SCS-MP2 bzw. SCS-CC2 zuverlässige Ergebnisse für substituierte [2.2]Paracyclophane liefern.^[45] Allerdings handelt es sich hierbei um sehr teure Berechnungsmethoden, weil ein großer Rechenaufwand notwendig ist, so dass Ergebnisse in absehbarer Zeit nicht zur Verfügung stehen.

4 REMPI-, LIF- und SHB-Spektroskopie

4.1 Allgemeines

Bei der elektronischen Spektroskopie wird ein Molekül, welches sich im Grundzustand befindet, in ein Schwingungsniveau eines elektronisch angeregten Zustands angeregt. Da sowohl ein Schwingungsübergang (engl. *vibration*, „Schwingung“) als auch ein elektronischer Übergang stattfindet, spricht man von einem vibronischen Übergang. Die vibronischen Übergänge werden auch von Rotationsübergängen begleitet. Diese werden als rovibronische Übergänge bezeichnet und verursachen die Banden im elektronischen Spektrum. Als Schwingungsprogression wird eine Serie von Banden bezeichnet, die einen gemeinsamen Zustand besitzen (z. B. den Schwingungsgrundzustand im elektronischen Grundzustand). Die Besetzung der Zustände eines Molekül wird im thermischen Gleichgewicht durch die *Boltzmann-Verteilung* beschrieben.^[92] Mit Hilfe der experimentellen Methode, Moleküle in Überschallstrahlen zu untersuchen, ist es möglich, die Besetzungsverteilung auf die energetisch tiefsten Schwingungs- und Rotationsniveaus zu komprimieren.^[93] Dadurch werden die Spektren einfacher zu interpretieren, weil z. B. „heißen Banden“ (siehe unten) unterdrückt werden. Im Düsenstrahl ist der Schwingungsgrundzustand idealerweise am stärksten besetzt, so dass die Anregung des Moleküls aus diesem Zustand erfolgt. Die Intensität eines vibronischen Übergangs wird durch das *Franck-Condon-Prinzip* bestimmt. Ein elektronischer Übergang in einem Molekül geht wesentlich schneller vonstatten als ein Vibrationsübergang, weil beim elektronischen Übergang lediglich ein Elektron in ein anderes Orbital angeregt wird, während bei einem Schwingungsübergang die Energie im gesamten Molekül umverteilt wird. Näherungsweise ändert sich bei einem vibronischen Übergang die Lage und Geschwindigkeit der Kerne nur

gerinfügig, so dass die Position der Kerne als konstant angesehen werden kann. Im Allgemeinen vergrößert sich der Gleichgewichtsabstand eines Moleküls im angeregten Zustand, da ein Elektron aus einem bindenden Orbital in ein weniger- bzw. anti-bindendes Orbital angeregt wird (Ausnahme z. B. O₂).

Die Intensität (I) eines Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat der Übergangswahrscheinlichkeit (W):

$$I = |W|^2$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit (W) ist definiert als:

$$W = \int \psi' \hat{\mu} \psi'' d\tau$$

ψ' ist die Wellenfunktion des oberen und ψ'' die Wellenfunktion des unteren Zustands. Die Integration erfolgt über Kern-, Elektronen- und Spinkoordinaten ($d\tau = dRdrds$). $\hat{\mu}$ ist der Dipolmomentoperator. Dieser ist definiert als $\hat{\mu} = e \sum_i Z_i \mathbf{x}_i$.^[94] Hierbei ist e die Elementarladung, Z_i die Anzahl der Ladungen und \mathbf{x}_i der Positionsvektor des jeweiligen Teilchens (\mathbf{r}_i bei Elektronen bzw. \mathbf{R}_j bei Kernen). Der Dipoloperator setzt sich aus dem Dipoloperator der Elektronen $\hat{\mu}_e$ und Kerne $\hat{\mu}_K$ zusammen:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_K = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_j Z_j \mathbf{R}_j$$

Unter der Annahme, dass die *Born-Oppenheimer-Näherung* bei einem elektronischen Übergang gilt, kann die Wellenfunktion ψ separiert werden:

$$\psi = \psi_e(r_i) \psi_v(R_j) \psi_s(s)$$

Hiermit ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit (W) für einen elektronischen Übergang:

$$W = \int \psi_e' \psi_v' \psi_s' (\hat{\mu}_e + \hat{\mu}_K) \psi_e'' \psi_v'' \psi_s'' d\tau$$

$$W = \int \psi_e' \psi_v' \psi_s' \hat{\mu}_e \psi_e'' \psi_v'' \psi_s'' d\tau + \int \psi_e' \psi_v' \psi_s' \hat{\mu}_K \psi_e'' \psi_v'' \psi_s'' d\tau$$

$$W = \int \psi_v' \psi_v'' dR \int \psi_e' \hat{\mu}_e \psi_e'' dr \int \psi_s' \psi_s'' ds + \underbrace{\int \psi_e' \psi_e'' dr}_0 \int \psi_v' \hat{\mu}_K \psi_v'' dR \int \psi_s' \psi_s'' ds$$

Der zweite Term in der Gleichung nimmt den Wert null an, weil die Elektronenwellenfunktionen verschiedener Zustände zueinander orthogonal sind. Für die Übergangswahrscheinlichkeit (W) ergibt sich:

$$W = \underbrace{\int \psi_v' \psi_v'' dR}_{1. \text{ Term}} \underbrace{\int \psi_e' \hat{\mu}_e \psi_e'' dr}_{2. \text{ Term}} \underbrace{\int \psi_s' \psi_s'' ds}_{3. \text{ Term}}$$

Der erste Term in der Gleichung wird als *Überlappungsintegral* (S) der Schwingungswellenfunktionen bezeichnet. Das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals $S^2 = \left| \int \psi_v' \psi_v'' dR \right|^2$ wird als *Franck-Condon-Faktor* (FC -Faktor) bezeichnet. Die Orbital- und Spinauswahlregeln bestimmen die Größe des zweiten und dritten Terms in der Gleichung. Das Integral $\int \psi_e' \hat{\mu}_e \psi_e'' dr$ (zweiter Term) wird als *elektronisches Übergangsmoment* bezeichnet.

Die Intensität eines vibronischen Übergangs hängt nach dem *Franck-Condon-Prinzip* vom Überlappungsintegral der beim Übergang beteiligten Schwingungswellenfunktionen ab. In Abbildung 4.1 sind die eindimensionalen Morsepotenzialkurven eines Moleküls AB vom Grund- und angeregten Zustand sowie als Näherung die harmonischen Schwingungswellenfunktionen skizziert. Der Gleichgewichtsabstand (R) des Moleküls AB ist im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ($R_e' > R_e''$). Nach dem FC -Prinzip besitzt der vertikale Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Grundzustands $v'' = 0$ in den Schwingungszustand $v' = 2$ des elektronisch angeregten Zustands die höchste Intensität, weil der Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen am größten ist (roter Pfeil). Die Kerngeometrie verändert sich beim vertikalen Übergang nicht. Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Grundzustands $v'' = 0$ in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands $v' = 0$ wird als *adiabatischer Übergang* (Bandenursprung) bezeichnet. Die In-

tensität des adiabatischen Übergangs ist aufgrund der geringeren Überlappung der Schwingungswellenfunktionen geringer als beim vertikalen Übergang.

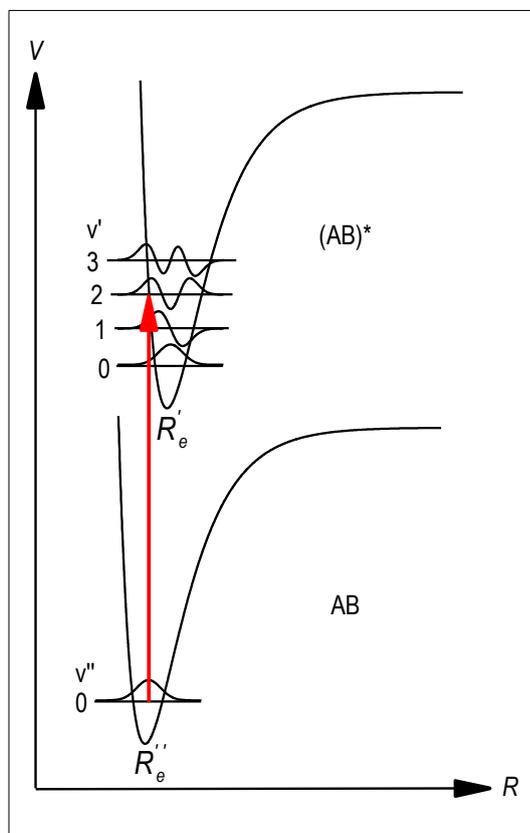


Abbildung 4.1: Skizze des Morsepotenzials vom Grund- und angeregten Zustand des Moleküls AB. Der Gleichgewichtsabstand (R) sei im angeregten Zustand $(AB)^*$ größer als im Grundzustand AB. Näherungsweise sind die harmonischen Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus eingezeichnet. Nach dem *Franck-Condon-Prinzip* findet der intensivste Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des Grundzustands in den vertikal darüberliegenden Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands statt.^[92] Die Kerngeometrie ändert sich beim elektronischen Übergang nicht. Der Überlapp der Wellenfunktionen ist in diesem Fall am größten. In diesem Beispiel ist der Übergang von $v'' = 0$ nach $v' = 2$ am wahrscheinlichsten. Als *vertikale Anregungsenergie* bezeichnet man die Energiedifferenz des Übergangs, der dem *Franck-Condon-Prinzip* entspricht. Im Vergleich dazu wird die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Grundzustands und dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands als *adiabatische Anregungsenergie* $(0-0, 0_0^0)$ bezeichnet.

4.2 REMPI-Spektroskopie (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization)

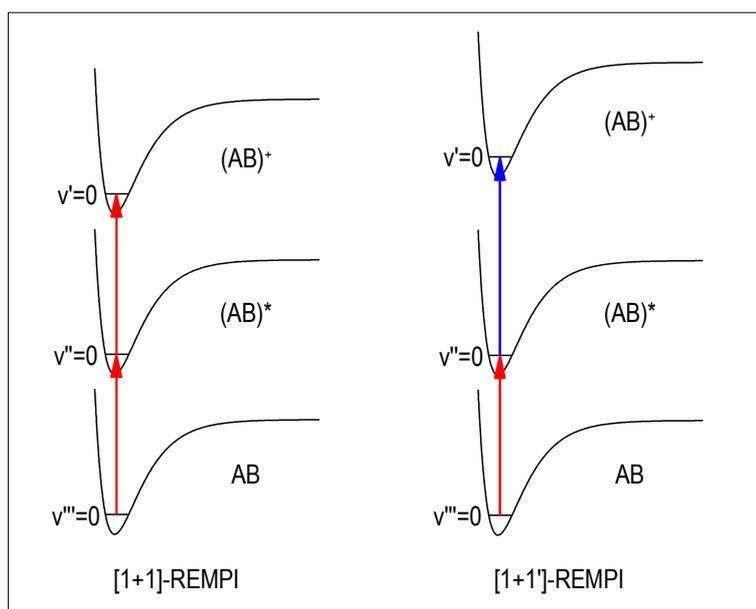


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen [1+1]-REMPI und [1+1']-REMPI. Bei einem [1+1]-REMPI-Prozess erfolgt die Anregung und Ionisierung mit der gleichen Anregungsenergie. Unter Umständen kann die Ionisierungsenergie des Moleküls nur mit einem [1+1']-REMPI-Prozess erreicht werden. Hierbei besitzt das zweite Photon eine höhere Energie $E = h \cdot \nu$ als das erste.

Die REMPI-Spektroskopie ist eine massenselektive Methode, die Informationen über die Schwingungen des angeregten Zustands eines Moleküls liefert. In einem REMPI-Prozess werden von einem Molekül zwei oder mehr Photonen absorbiert. Zu Beginn des Prozesses befindet sich das Molekül AB im Grundzustand. Bei den meisten Molekülen ist der Grundzustand ein Singulett (S_0), weil alle Elektronen gepaart sind. Ausnahmen sind z. B. Radikale mit einem ungepaarten Elektron (Dublett-Grundzustand, D_0) oder Biradikale mit zwei ungepaarten Elektronen (Triplet-Grundzustand, T_0). Das Molekül AB absorbiert ein Photon mit der Energie $E = h \cdot \nu$. Bei diesem Prozess wird das Molekül AB vom Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Zustand $(AB)^*$ resonant angeregt. Das angeregte Molekül $(AB)^*$ absorbiert ein zweites Photon und wird ionisiert $(AB)^+$. Besitzen beide absorbierten Photonen die gleiche Ener-

gie $E = h \cdot \nu$, so wird dies als [1+1]-REMPI-Prozess bezeichnet (siehe Abbildung 3.8 links) und man spricht von einem Einfarbenexperiment. Ist die Ionisierungsenergie des Moleküls größer als die doppelte Photonenenergie, so kann das Molekül nicht in einem [1+1]-REMPI-Prozess ionisiert werden. Allerdings besteht die Möglichkeit, das Molekül mit einem [1+1']-REMPI-Prozess nachzuweisen. Bei diesem sogenannten Zweifarbenexperiment besitzt das zweite Photon eine höhere Energie als das erste und die Ionisierungsenergie des Moleküls kann erreicht werden (Abbildung 4.2 rechts). Sowohl beim [1+1] als auch im [1+1']-REMPI-Prozess wird das Molekül resonant angeregt und ionisiert. Da jeweils zwei Photonen absorbiert werden, bezeichnet man diese Prozesse als resonante Zweiphotonenionisation (R2PI) oder resonante Multiphotonenionisation (REMPI). Wird die Anregungsenergie durchgescannt, so erhält man im REMPI-Spektrum einen Peak, wenn ein Schwingungsniveau im angeregten Zustand getroffen wird.

Der Übergang eines Moleküls vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands wird als Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs bezeichnet und mit $0,0$ oder 0_0^0 gekennzeichnet. Die Annahme, dass sich die Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, ist durch die experimentellen Bedingungen gegeben. Dazu werden die Moleküle in einem Molekularstrahl zusammen mit einem Trägergas (z. B. Argon, oder Helium) ins Vakuum expandiert. Dabei tritt ein starker Abkühlungseffekt ein. Im gepulsten Molekularstrahl liegen isolierte Moleküle im Grundzustand vor. Befindet sich ein Molekül vor der Anregung in einem schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands, so spricht man von einem „heißen“ Molekül. Die Anregungsenergie eines „heißen“ Moleküls in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands ist geringer als eines Moleküls, welches aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands angeregt wird. Schwingungsbanden von „heißen“ Molekülen sind im REMPI-Spektrum rotverschoben im Vergleich zum elektronischen Ursprung und werden als „heiße Banden“ bezeichnet (Abbildung 4.3 links). Von einer Sequenzbande spricht man, wenn der Übergang aus einem schwingungsangeregten Zustand des Grundzustands in den entsprechenden schwingungsangeregten Zustand des angeregten Zustands stattfindet (Abbildung 4.3 rechts).

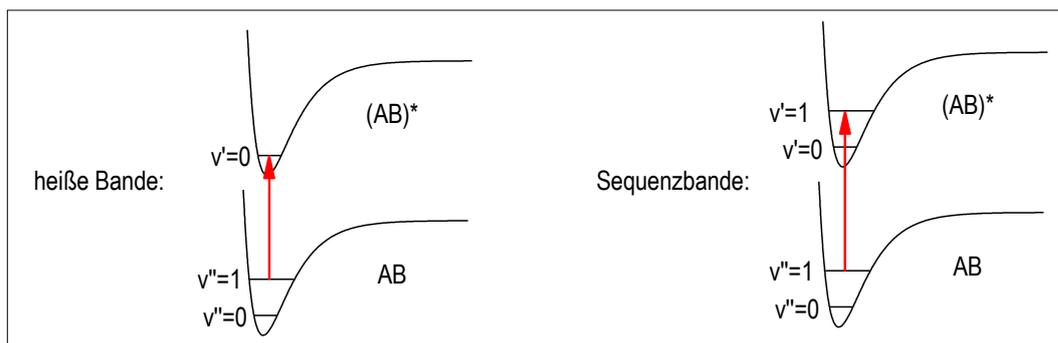


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen einer heißen Bande und einer Sequenzbande. Als heiße Bande wird der Übergang von einem schwingungsangeregten Zustand des Moleküls im Grundzustand in ein Schwingungsniveau des angeregten Zustands mit niedrigerer Schwingungsquantenzahl bezeichnet (z. B. $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$). Als Sequenzbande wird der Übergang von einem angeregten Schwingungsniveau des Grundzustands in das entsprechende Schwingungsniveau des angeregten Zustands bezeichnet (z. B. $v' = 1 \leftarrow v'' = 1$).

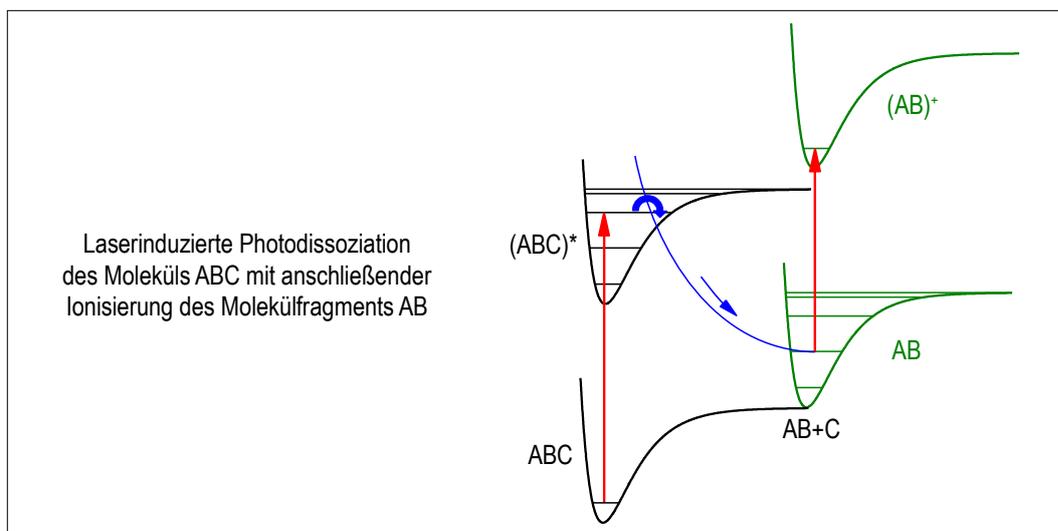


Abbildung 4.4: Bei der laserinduzierten Photodissoziation erfolgt die Anregung entweder in einen angeregten Zustand $(ABC)^*$, von welchem ein Übergang in einen nichtbindenden Zustand (durch ISC oder IC) möglich ist, oder direkt in einen nichtbindenden Zustand (direkte Photodissoziation). Eines der gebildeten (meist schwingungsangeregten) Fragmente (hier AB) wird durch Absorption eines zweiten Photons ionisiert. Relaxationseffekte werden in diesem Schema nicht berücksichtigt.

Bei der laserinduzierten Photodissoziation wird ein Molekül ABC aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand $(ABC)^*$ angeregt, von dem aus das Molekül durch Intersystem Crossing oder Internal Conversion in einen nichtbindenden Zustand übergeht (siehe Abbildung 4.4), so dass die Fragmente AB und C gebildet werden.^[95] Eines der entstandenen Fragmente (hier AB) wird durch Absorption eines weiteren Photons ionisiert. Alternativ kann das Molekül ABC direkt in einen nichtbindenden Zustand angeregt werden (direkte Photodissoziation), wobei die Fragmente AB und C entstehen.

4.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (Laser-Induced Fluorescence, LIF)

Neben der REMPI-Spektroskopie (siehe Abschnitt 4.2) bietet die laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF) ebenfalls die Möglichkeit, den ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) spektroskopisch zu untersuchen. Dazu wird der Anregungslaser durchgestimmt und das gesamte emittierte Fluoreszenzlicht detektiert. Dies ist in Abbildung 4.5 skizziert. Arbeitet man mit einem kollimierten Überschallmolekularstrahl, so liegen die Moleküle in der Gasphase isoliert vor und es findet keine Stoßrelaxation statt. Mit Hilfe eines schmalbandigen Lasers werden die Moleküle in ein Schwingungsniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) angeregt (z. B. $v' = 2$). Die Desaktivierung erfolgt aus diesem angeregten Schwingungsniveau durch spontane Emission. Die emittierten Photonen können z. B. mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert werden. Nur wenn ein Schwingungsniveau im S_1 -Zustand mit dem durchstimmbaren Anregungslaser getroffen wird kommt es zur Emission von Fluoreszenzlicht. Diese Methode wird als LIF-Anregungsspektroskopie bezeichnet.

Alternativ können mit Hilfe der LIF-Spektroskopie Informationen über die Schwingungsniveaus des Grundzustands erhalten werden, indem bei konstanter Anregungswellenlänge die Fluoreszenzstrahlung spektral zerlegt wird (dispergierte Fluoreszenz). Diese Methode wurde in dieser Arbeit nicht verwendet, so dass für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen wird.^[93]

Die LIF-Spektroskopie hat gegenüber der REMPI-Spektroskopie den Nachteil, dass es sich um eine nicht-massenselektive Methode handelt.

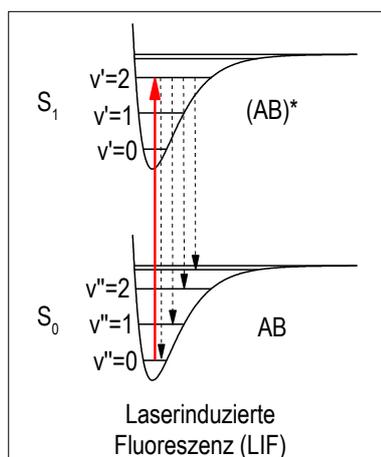


Abbildung 4.5: Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Die isoliert vorliegenden Moleküle werden mit einem schmalbandigen, durchstimmbaren Laser beispielsweise in das Schwingungsniveau $v' = 2$ des elektronisch angeregten Zustands S_1 überführt. Die angeregten Moleküle werden unter Emission von Fluoreszenzlicht desaktiviert. Nur wenn ein Schwingungszustand des S_1 -Zustands erreicht wird kann Fluoreszenzemission beobachtet werden.

4.4 UV-UV-Lochbrennspektroskopie (Spectral Hole Burning, SHB)

Bei der Lochbrennspektroskopie (Spectral Hole Burning, SHB) sind die UV-UV- und die IR-UV-Doppelresonanztechnik bekannt. Die IR-UV-Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet. Deshalb wird für nähere Informationen auf die Literatur verwiesen.^[96–101] Mit Hilfe der UV-UV-Doppelresonanztechnik ist es möglich, zwischen verschiedenen Isomeren zu unterscheiden, wenn eines der Isomere selektiv mit einem Laser angeregt werden kann.^[96] Hierbei macht man sich die Eigenschaft zu Nutze, dass sich die Schwingungsniveaus von Isomeren energetisch unterscheiden. Ein spezifisches Isomer, welches sich idealerweise im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands befindet, wird mit Hilfe eines Laserpulses des Signallasers (Signal Laser, SL) in einem REMPI-Prozess angeregt und ionisiert (siehe Abbildung 4.6). Der Signallaser wird konstant auf die Frequenz ν_{SL} des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs eines Isomers eingestellt. Die Intensität des Ionensignals ist pro-

portional zur Besetzung des Schwingungsgrundzustands im elektronischen Grundzustand (S_0).^[102] Der Molekularstrahl wird vom Lochbrennlaser (Hole Burn Laser, HBL) zeitlich früher getroffen als vom Signallaser. Zwischen dem Laserpuls des Lochbrennlasers und dem Laserpuls des Signallasers ist eine zeitliche Differenz Δt in der Größenordnung von ~ 100 ns.^[96] Die Frequenz ν_{HBL} des Lochbrennlasers wird über die Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands des Isomers durchgestimmt. Die Intensität des Ionensignals des Signallasers nimmt ab, wenn die Frequenz des Lochbrennlasers mit der Frequenz eines $S_1 \leftarrow S_0$ -Schwingungsübergangs des gleichen Isomers übereinstimmt. In diesem Fall wird der S_0 -Zustand des Isomers bereits durch den Lochbrennlaser depopuliert, so dass mit dem Signallaser lediglich die Restpopulation im S_0 -Zustand „abgefragt“ werden kann.^[101] Im SHB-Spektrum wird eine Signalabnahme („Loch“) beobachtet, wenn sowohl vom Lochbrennlaser als auch vom Signallaser das gleiche Isomer angeregt wird. Es wird keine Signalabnahme („Loch“) im SHB-Spektrum beobachtet, wenn der Lochbrennlaser ein anderes Isomer resonant anregt als der Signallaser. Mit Hilfe der SHB-Spektroskopie ist es möglich, einzelne Schwingungsbanden im REMPI-Spektrum den entsprechenden Isomeren zuzuordnen.

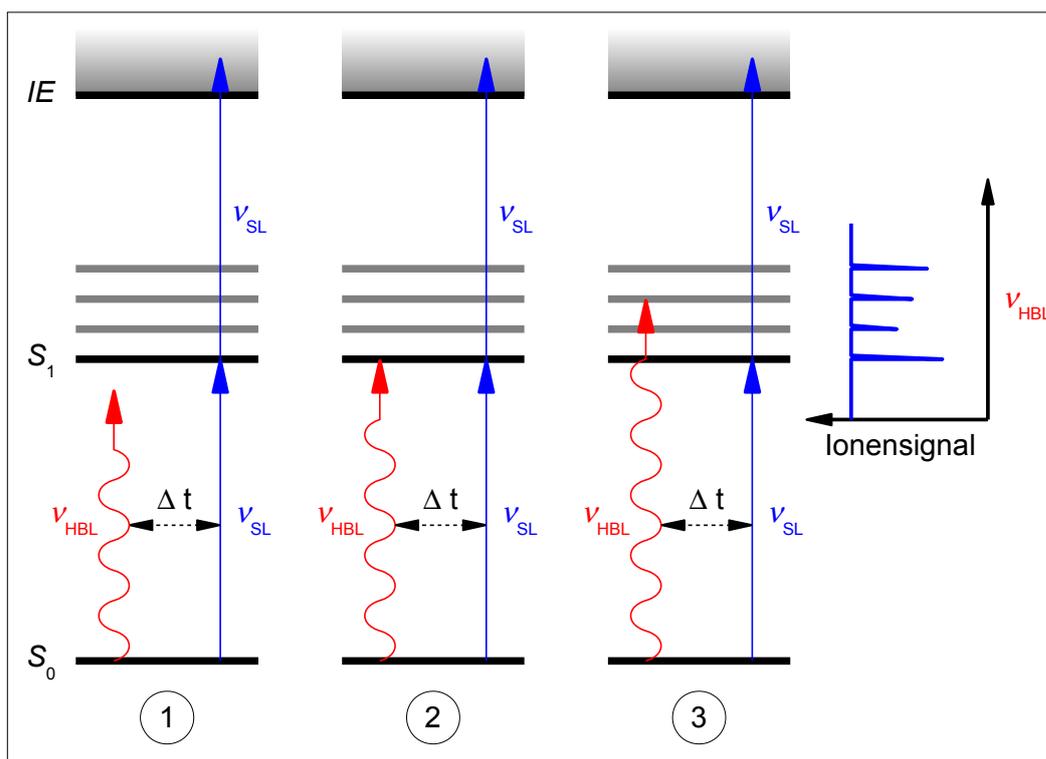


Abbildung 4.6: Skizze zum Prinzip der SHB-Spektroskopie. Der Signallaser (SL) steht konstant auf einem $S_1 \leftarrow S_0$ -Schwingungsübergang eines spezifischen Isomers. In einem REMPI-Prozess wird das spezifische Isomer ionisiert (als blaue Pfeile dargestellt). Mit Hilfe eines durchstimmbaren Lochbrennlasers (HBL) wird über die Schwingungszustände des S_1 -Zustands gescannt (als rote Pfeile dargestellt). Der Lochbrennlasers (HBL) trifft den Molekularstrahl zeitlich früher als der Signallaser (SL). Die Intensität des Ionensignals fällt ab, wenn der Lochbrennlasers (HBL) den Grundzustand des gleichen Isomers depopuliert wie der Signallaser (SL) (Fall ② und ③).^[96, 101, 102]

4.5 Experimenteller Aufbau

Die REMPI-, SHB- und LIF-Experimente wurden mit Molekülen in der Gasphase in einer Vakuumapparatur durchgeführt. Die Anregung und Ionisierung der Moleküle erfolgte mit ns-Laserpulsen. Die Ionen wurden mit einem *Wiley-McLaren*-Flugzeitmassenspektrometer mit MCP-Detektor (Microchannel Plate, MCP) nachgewiesen.

4.5.1 Laser/Lasersysteme

Zur Anregung und Ionisierung standen zwei ns-Lasersysteme zur Verfügung. Jedes Lasersystem war aus einem Nd:YAG-Laser aufgebaut, welcher als Pumplaser für einen durchstimmbaren Farbstofflaser (*Sirah Cobra* bzw. *Sirah PrecisionScan*) verwendet wurde. Die Farbstofflaser konnten sowohl mit 355 nm als auch mit 532 nm gepumpt werden. Die Pulsfrequenz der Laser betrug 10 Hz. Die Linienbreiten der Farbstofflaser werden mit $< 0.14 \text{ cm}^{-1}$ (*Sirah Cobra*) und $< 0.12 \text{ cm}^{-1}$ (*Sirah PrecisionScan*) spezifiziert.^[103,104]

Außerdem stand ein Nd:YAG-Laser (*Continuum Surelite SLI-10*) für spektroskopische Untersuchungen bei fixen Wellenlängen zur Verfügung. Neben den höheren Harmonischen von 532 nm, 355 nm und 266 nm bestand die Möglichkeit aus 355 nm durch Frequenzverdreifachung in einer mit Xenon gefüllten Gaszelle VUV-Strahlung mit der Wellenlänge 118 nm zu erzeugen.^[105] Dieser Effekt beruht auf der nichtlinearen Frequenzmischung.^[93,106] Mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaserstrahl mit einer Wellenlänge von 365 nm konnte in einer mit Krypton gefüllten Gaszelle durch Frequenzverdreifachung Licht mit einer Wellenlänge von 121 nm erzeugt werden.^[107] Mit Strahlung im VUV-Bereich (200 – 100 nm) können Moleküle direkt in einem Einphotonenprozess ionisiert werden. Die Einphotonenionisation bietet gegenüber der Zweiphotonenionisation folgende Vorteile: das Molekül kann nachgewiesen werden, ohne dass ein resonanter Übergang in den angeregten Zustand erreicht werden muss. Außerdem wird die Ionisierungsenergie sowohl des Moleküls als auch möglicher Fragmente durch die Absorption von VUV-Strahlung erreicht.

4.5.2 Das REMPI- und SHB-Experiment

Der experimentelle Aufbau für REMPI- und SHB-Messungen ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Aufbau der Vakuumkammer wurde bereits in meiner Diplomarbeit detailliert beschrieben und wird an dieser Stelle nur kurz erläutert.^[108] Die Vakuumkammer bestand aus einer Vorkammer und einer Hauptkammer. Beide Kammern konnten mit einem Zugschieber (Gate valve) voneinander getrennt werden. Vor dem Zugschieber war der Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von $\varnothing = 1 \text{ mm}$ angebracht. In der Vorkammer befand sich die Molekularstrahlquelle. Die Molekular-

strahlquelle war aus einem modifizierten Pulsventil (*General Valve Series 9*) und einer Ofenquelle aufgebaut, die bis ca. 250°C beheizt werden konnte (siehe Abbildung 4.8 oben). Die Probenmoleküle wurden durch Erwärmen in die Gasphase überführt und zusammen mit einem Trägergas (Argon oder Helium) durch eine Düse ins Vakuum expandiert.^[109] Die Probenmoleküle geben ihre thermische Energie durch Stöße mit den Trägergasmolekülen an diese ab. Bei der Überschallexpansion eines Molekularstrahls besetzen die Probenmoleküle idealerweise nur den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands. Während der Messung herrschte ein Druck von ca. 1×10^{-4} mbar in der Vorkammer. In der Hauptkammer befand sich das Flugzeitmassenspektrometer bestehend aus der Ionenoptik, einer 0.4 m langen Flugstrecke und dem MCP-Detektor (microchannel plate, MCP). Der schematische Aufbau der Ionenoptik/des Detektors ist in Abbildung 4.8 (unten) dargestellt. Die Ionenoptik ist in der *Wiley-McLaren*-Anordnung aufgebaut.^[110] Der Detektor bestand aus 2 MCP-Platten (Lieferant *TOPAG Lasertechnik*, Typ *MCP-46-12*), welche in Chevron-Anordnung betrieben wurden. Der effektive Durchmesser betrug $\varnothing = 40$ mm (Außendurchmesser $\varnothing = 46$ mm). Die Spannung am Detektor betrug -2.7 kV, was einer Spannung von -844 V pro MCP-Platte entsprach (Spezifikation des Herstellers: 700 – 1000 V). Der geskimmte Molekularstrahl wurde vom Laserstrahl rechtwinklig zwischen dem Repeller und Extractor gekreuzt. Die Ionen wurden mit elektrischen Feldern von ca. 360 und 820 Vcm⁻¹ beschleunigt.

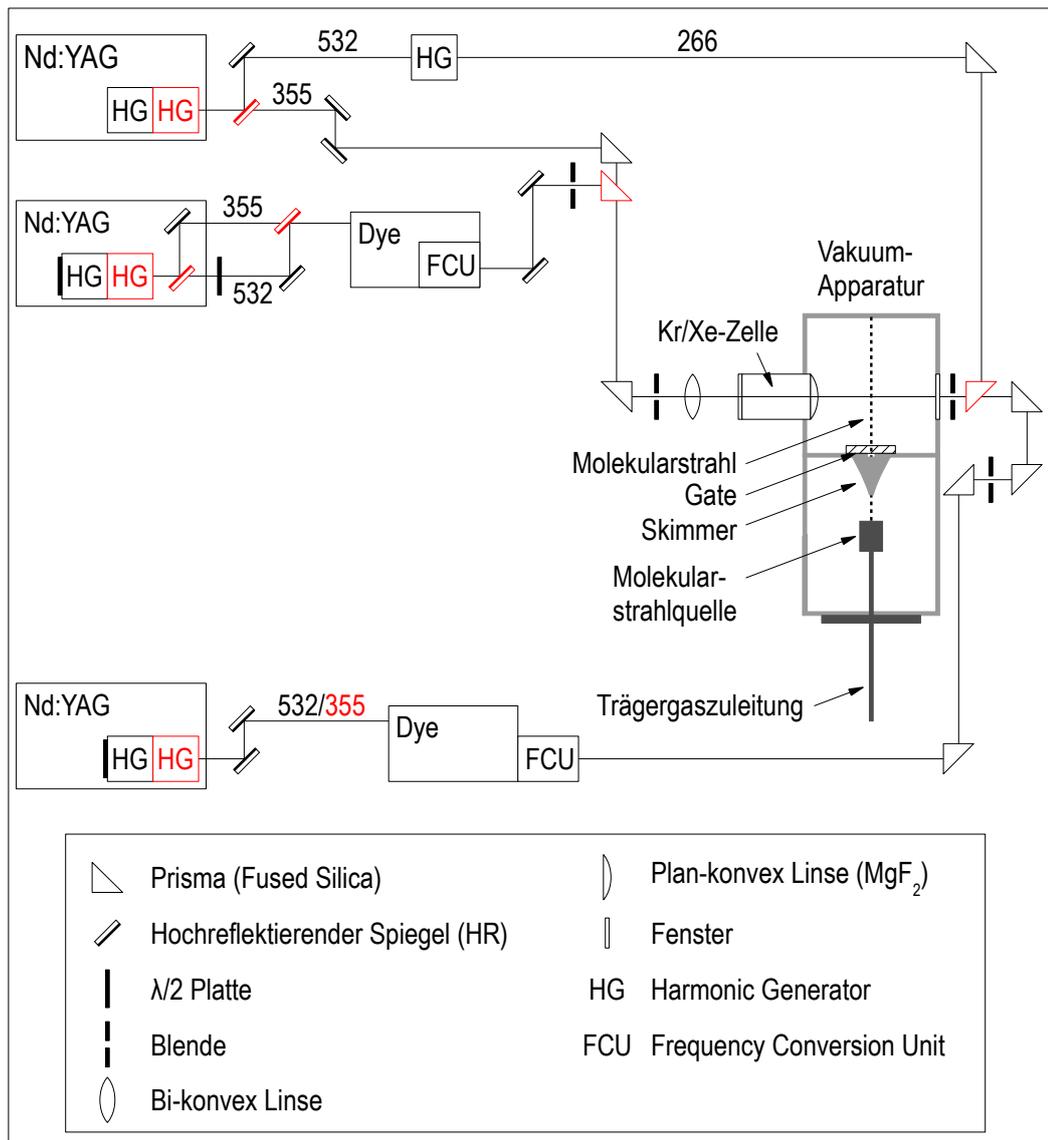


Abbildung 4.7: Experimenteller Aufbau des REMPI- bzw. SHB-Experiments. Die Moleküle wurden in der Vorkammer der Vakuumapparatur durch Erhitzen in die Gasphase überführt. Der geskimmerte Molekularstrahl wurde in der Hauptkammer vom Laserstrahl rechtwinklig gekreuzt. Zur Anregung der Moleküle standen drei Lasersysteme (1 Nd:YAG-Laser und 2 Farbstofflaser) zur Verfügung, die sehr flexibel eingesetzt werden konnten. Die rot dargestellten optischen Bauteile waren je nach Bedarf einzusetzen.

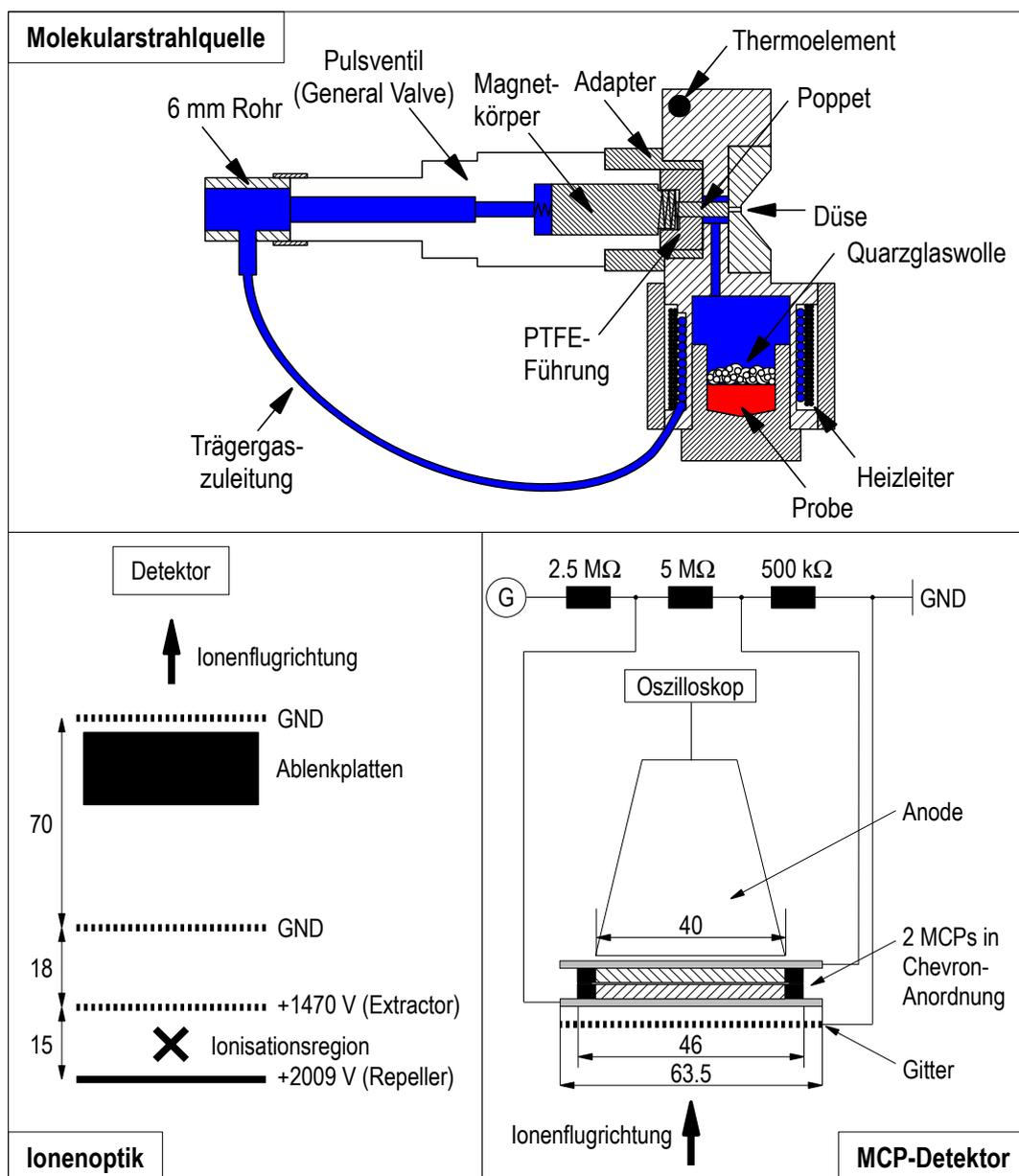


Abbildung 4.8: Oben: Schnittzeichnung von der gepulsten Molekularstrahlquelle. Als Pulsventil wird ein Pulsventil von *General Valve* (Serie 9) mit modifiziertem Poppet verwendet. Das Trägergas wird über einen Bypass über die Probe geführt. Die Quelle kann bis ca. 250°C beheizt werden. **Unten:** Aufbau der Ionenoptik (links) und des MCP-Detektors (rechts). Die an der Ionenoptik anliegenden Spannungen von 2009 V (Repeller) und 1470 V (Extractor) verursachen elektrische Felder mit 360 und 820 V cm⁻¹. Dadurch wurden die Ionen auf den Detektor beschleunigt. Am Detektor lag eine Spannung von -2.7 kV an, was einer Spannung von -844 V pro MCP-Platte entspricht. Alle Distanzangaben in der Abbildung sind in mm angegeben.

4.5.3 Das Laserinduzierte-Fluoreszenz-Experiment (LIF)

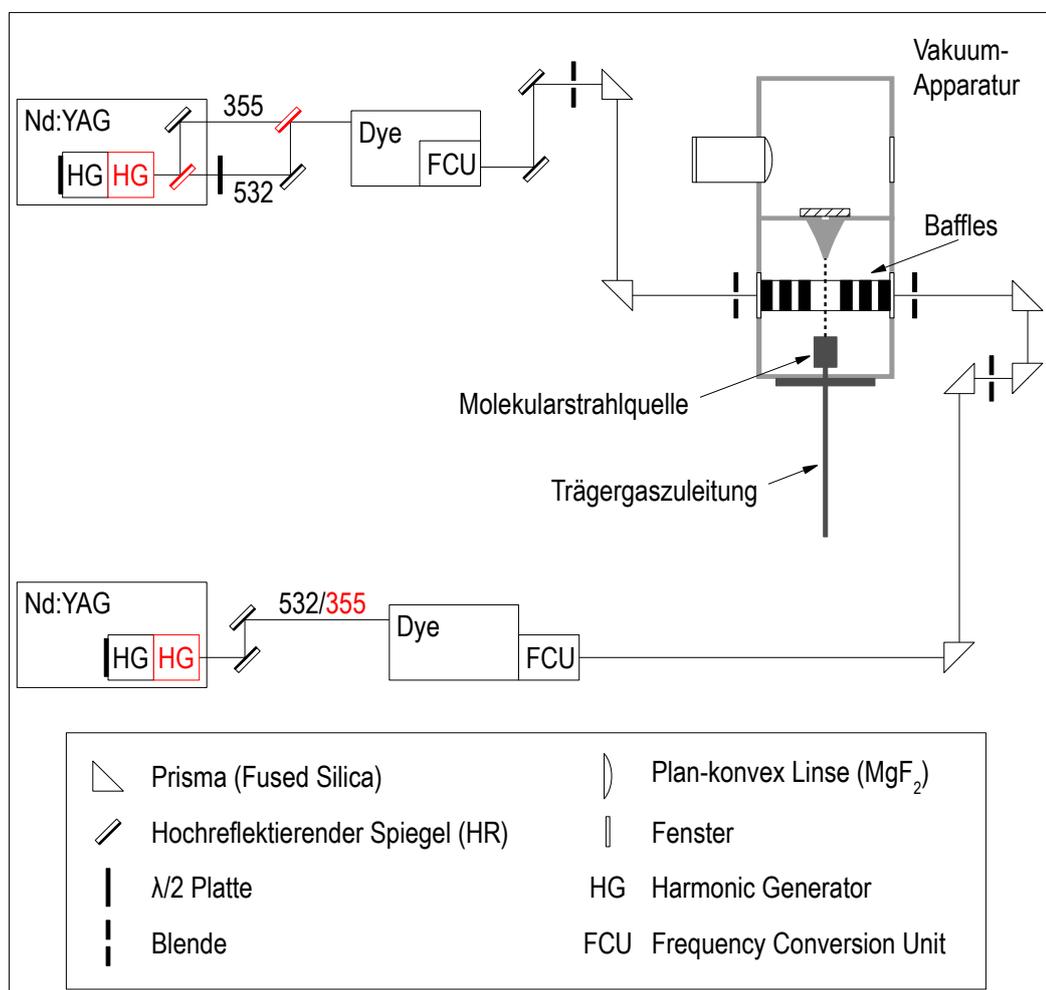


Abbildung 4.9: Experimenteller Aufbau des LIF-Experiments (Draufsicht).

Die laserinduzierte Fluoreszenz von Molekülen konnte in der Vorkammer der Vakuumapparatur gemessen werden, die ebenfalls für die REMPI-Experimente verwendet wurde. Dazu waren einige Umbaumaßnahmen im Vergleich zum REMPI-Experiment (siehe Kapitel 4.5.2) notwendig. Der experimentelle Aufbau ist in den Abbildungen 4.9 und 4.10 skizziert. Mit Hilfe eines Linsensystems wurden die Fluoreszenzphotonen, die in der Anregungsregion entstanden sind, auf den Photomultiplier (Modell *RCA 1P28A*) gelenkt. Um möglichst wenig Streulicht auf dem Detektor zu sehen,

wurden zum einen „Baffles“ im Strahlengang des Laserlichts und zum anderen eine Blende im Strahlengang des Fluoreszenzlichts eingebaut. Zusätzlich wurden Blenden vor der Vakuumapparatur eingebaut, um das Laserprofil zu verkleinern.

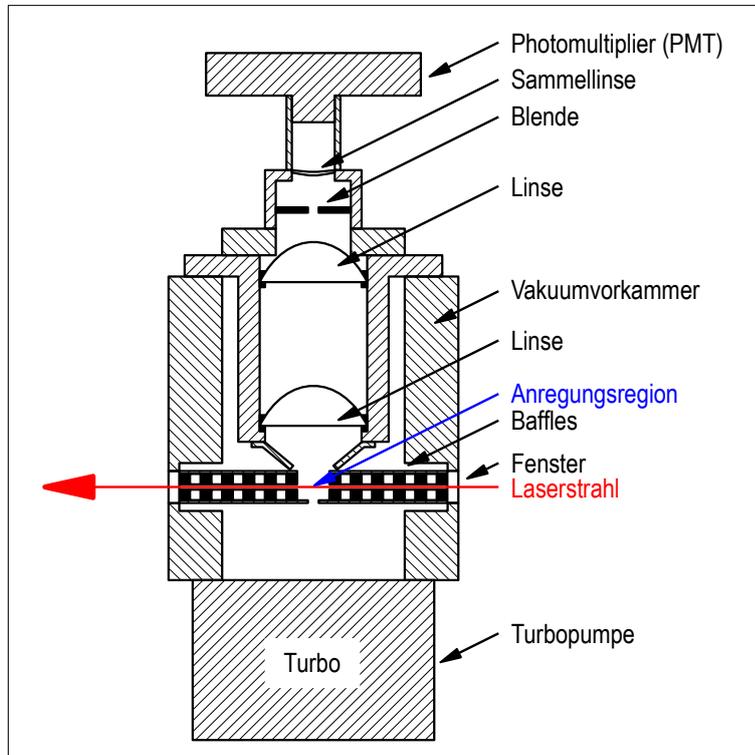
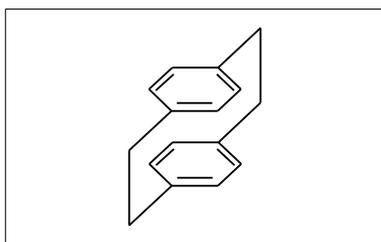


Abbildung 4.10: Experimenteller Aufbau des LIF-Experiments (Schnittzeichnung entlang des Molekularstrahls).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 [2.2]Paracyclophan (PC)



Die Experimente wurden mit [2.2]Paracyclophan (PC) vom Lieferanten *Carbosynth Limited* mit einer Reinheit von mindestens 99% ohne weitere Aufreinigung durchgeführt. In Abbildung 5.1 ist ein Ausschnitt des LIF-Spektrums des PCs gezeigt. In der Literatur werden die beobachteten Banden dem vierten Oberton der Atmungsmode (Breathing-Mode, B_0^4) bzw. Kombinationsbanden von der Breathing-Mode mit der Twist-Mode (B_0^4T) zugeordnet.^[111]

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist in den LIF-Spektren deutlich schlechter im Vergleich mit den REMPI-Spektren (siehe unten). Deshalb wurden alle weiteren Untersuchungen des ersten angeregten Zustands substituierter [2.2]Paracyclophane mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie durchgeführt.

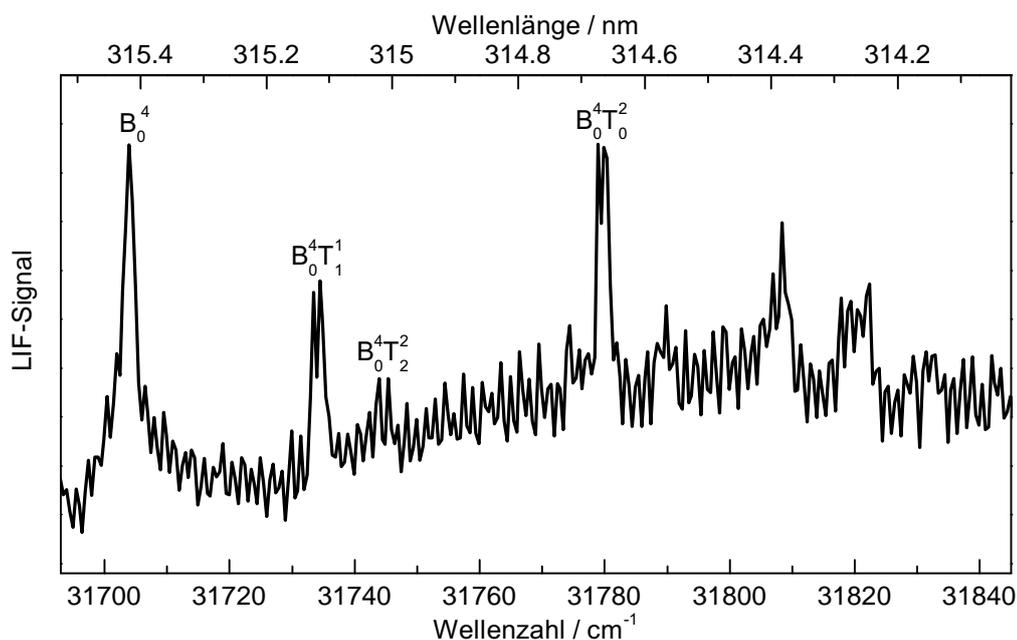


Abbildung 5.1: LIF-Spektrum des [2.2]Paracyclophans (PC). Die Zuordnung der Banden wurde entsprechend der Literatur vorgenommen.^[111] B = Breathing-Mode, T = Twist-Mode.

In Abbildung 5.2 ist das [1+1]- und [1+1']-REMPI-Spektrum des PCs abgebildet. Die gemessenen Bandenpositionen der Spektren sind im Anhang auf Seite 160 angegeben. Als Trägergas wurde Argon verwendet und die Ofentemperatur betrug ca. 140°C. Das erste Signal im Einfarben-REMPI wird bei 31469 cm^{-1} beobachtet. Im Zweifarbenrempi treten weitere Peaks im roten Spektralbereich auf (in Abbildung 5.2 mit einem * markiert). Die Wellenlänge des Ionisierungslasers betrug im Zweifarben-REMPI-Experiment 266 nm (37594 cm^{-1}). Dies bedeutet, dass im [1+1]-REMPI-Spektrum die Ionisierungsenergie des PCs erst ab Wellenzahlen von größer als 31469 cm^{-1} erreicht wird, der elektronische Ursprung des Moleküls jedoch weiter im roten Spektralbereich liegt. Aufgrund der Ergebnisse von Ein- und Zweifarben-REMPI-Experimenten, welche von *R. Zimmermann* publiziert wurden, liegt der elektronische Ursprung des PCs vermutlich um 30760 cm^{-1} .^[112] *Shen et al.* haben PC mit Hilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht und ein Signal bei 30772 cm^{-1} dem elektronischen Ursprung zugeordnet.^[111] Zwischen den Übergängen, die von *Shen et al.* veröffentlicht wurden und den selbst gemessenen Banden, liegt eine Differenz

Sowohl *Zimmermann* als auch *Shen et al.* beobachten in ihren Spektren eine umfangreiche Schwingungsstruktur, die hauptsächlich auf zwei Molekülschwingungen zurückgeführt wird. Zum einen wird im Spektrum eine Schwingungsprogression mit sehr intensiven Signalen im Abstand von $235 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die einer Atmungs-mode (Breathing-Mode, B) zugeordnet wird.^[111, 112] Hierbei handelt es sich um eine Schwingung, bei der sich die Benzolringe im PC-Molekül einander nähern und wieder entfernen, d. h. der Abstand zwischen den aromatischen Ringen verändert sich. In der Literatur wird diese ziehharmonika-artige Bewegung auch als „*concertina movement*“ bezeichnet (siehe Abbildung 5.3).^[28, 113] Der Abstand zwischen den aromatischen Ringen ist laut SCS-MP2/CC2-Rechnungen im S_1 -Zustand geringer als im S_0 -Zustand (257 pm versus 276 pm), so dass die Atmungs-mode im Spektrum in einer langen Progression beobachtet wird (im Spektrum von *Zimmermann* bis zum achten Oberton).^[45, 47, 111, 112] Zum anderen ist im PC eine Twist-Mode (T) aktiv, die im Spektrum auch als Kombinationsbanden mit der Atmungs-mode auftritt (z. B. $B_0^3 T_0^2$, siehe Abbildung 5.2). Bei der Twist-Schwingung handelt es sich um eine Bewegung, bei der die beiden Benzolringe im PC-Molekül gegeneinander verdreht werden (siehe Abbildung 5.3). Außerdem werden im REMPI-Spektrum des PCs heiße Banden beobachtet (z. B. $B_0^3 T_1^1$).

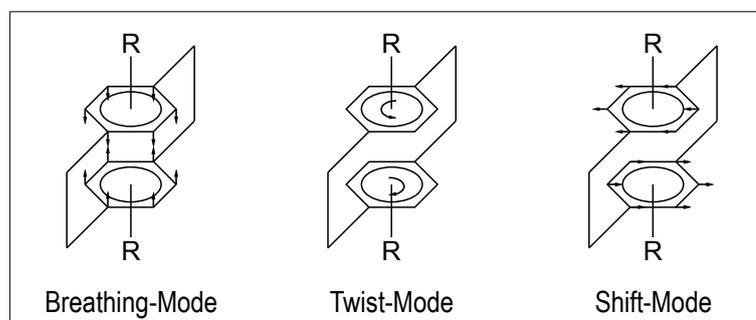


Abbildung 5.3: Relative Verschiebung der Atome in substituierten [2.2]Paracyclophanen bei der Atmungs-mode (Breathing-Mode, B), Twist-Mode (T) und Shift-Mode (S) im S_1 -Zustand. Bei der Atmungsschwingung bewegen sich die aromatischen Ringe aufeinander zu/voneinander weg. Die Twist-Mode entspricht einer entgegengesetzten Rotationsbewegung der aromatischen Ringe. Die Shift-Mode stellt eine Verschiebung der aromatischen Ringe gegeneinander dar. Im PC wird die Atmungs- und Twist-Mode beobachtet, bei hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen zusätzlich die Shift-Mode.

5.2 Untersuchungen von hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen

Es wurden die mono- und dihydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane

- *racemisches* 4,12-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC),
- 4,16-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC) und
- *racemisches* 4-Hydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC)

spektroskopisch untersucht. Die gemessenen Spektren wurden mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen interpretiert.

5.2.1 UV/Vis-Spektren des *o*-DHPCs, *p*-DHPCs und MHPCs

In Abbildung 5.4 sind die UV-Vis-Spektren der Verbindungen *o*-DHPC, *p*-DHPC und MHPC dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan (CH_2Cl_2) verwendet. Zum Vergleich wurde das UV/Vis-Spektrum des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans (PC) ebenfalls aufgenommen.

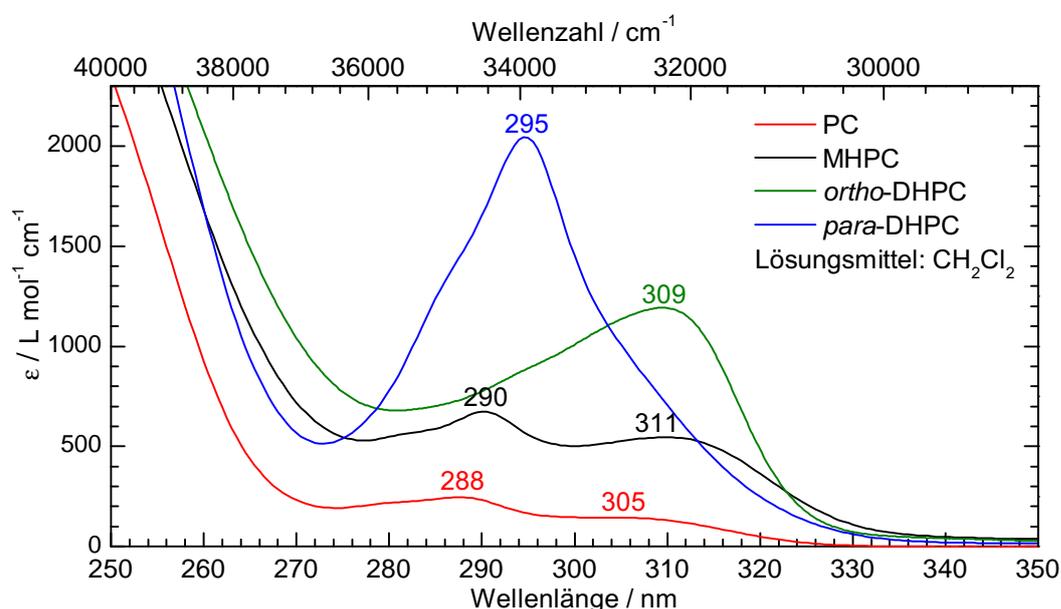


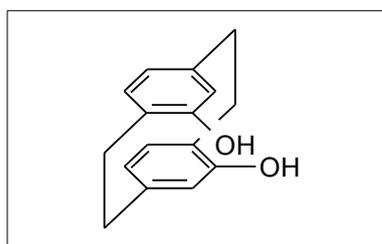
Abbildung 5.4: UV/Vis-Spektren des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans und der mono- und dihydroxysubstituierten Verbindungen. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan (CH_2Cl_2) verwendet.

Die UV/Vis-Spektren von [2.2]Paracyclophanen sind wesentlich komplexer, als man für Moleküle mit kurzem aromatischen Ringabstand und einer boot-ähnlichen Verzerrung der Ringe erwarten würde.^[114,115] Theoretische Beschreibungen der Banden haben zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt, so dass einzelne Banden nur schwer zugeordnet werden können.^[35]

Im UV/Vis-Spektrum des PCs in Dichlormethan (CH_2Cl_2) werden zwei Absorptionsmaxima bei 305 nm und 288 nm beobachtet. Im Vergleich mit Banden von Alkylbenzol-Derivaten liegt die Bande bei 305 nm energetisch sehr niedrig. Die Bande ist charakteristisch für Cyclophane und wird als „Cyclophan-Bande“ bezeichnet.^[35] Hierbei ist die Anregung zwischen beiden aromatischen Ringen delokalisiert, d. h. es finden Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen „durch den Raum“ statt.^[116] Die Absorptionsmaxima des [2.2]Paracyclophans in Ethanol liegen (zum Vergleich) bei 302 nm, 286 nm, 244 nm und 225 nm.^[117]

Aus den UV/Vis-Spektren der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane ergibt sich folgendes Bild: das MHPC-Molekül besitzt zwei Absorptionsmaxima bei 311 nm und 290 nm. In den Spektren der dihydroxysubstituierten Moleküle wird jeweils nur ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}(p\text{-DHPC}) = 295 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{max}}(o\text{-DHPC}) = 309 \text{ nm}$ beobachtet, d. h. das Maximum des *p*-DHPCs ist blauverschoben. Das Absorptionssignal des *p*-DHPCs steigt langsamer an als das Signal des *o*-DHPCs. Die Banden des *p*-DHPCs und *o*-DHPCs sind im Vergleich mit denen des PCs und MHPCs deutlich breiter.

5.2.2 pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC)



Für die Experimente wurde pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC) vom Lieferanten ABCR GmbH mit einer Reinheit von 97% ohne weitere Aufreinigung verwendet.

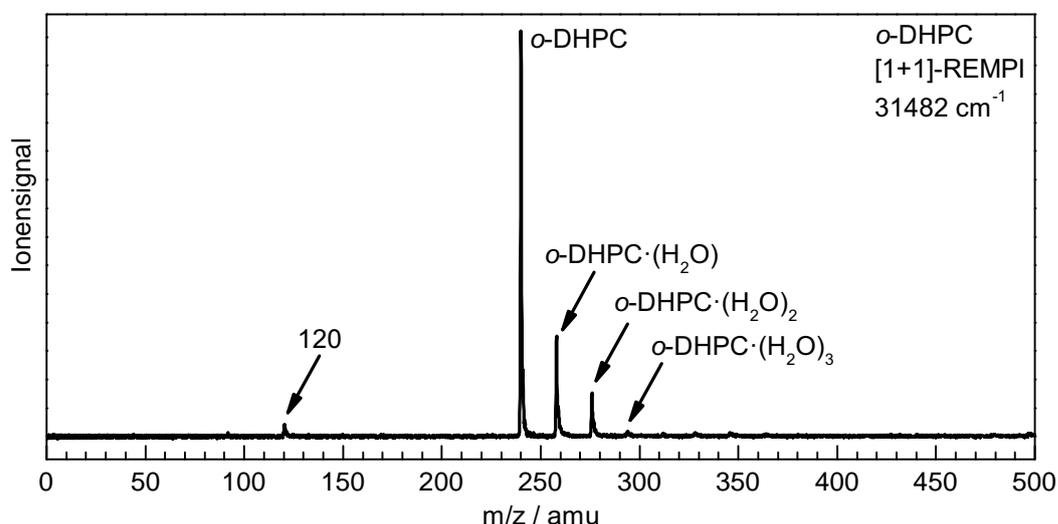


Abbildung 5.5: Massenspektrum des *o*-DHPCs. Die Anregung und Ionisierung erfolgte bei 30482 cm^{-1} . Das Molekülionensignal wird bei der Masse $m/z = 240$ beobachtet. Im Abstand von 18 Masseneinheiten treten weitere Peaks auf, die Clustern von *o*-DHPC mit Wasser ($o\text{-DHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_x$) zugeordnet werden. Das Fragmentsignal bei der halben Molekülmasse ($m/z = 120$) ist auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen.

In Abbildung 5.5 ist das Massenspektrum des pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophans (*o*-DHPC) abgebildet. Die Substanz wurde bei einer Ofentemperatur von ca. 150°C in die Gasphase überführt und bei einem Argon-Hintergrundgasdruck von ca. 1.1 bar ins Vakuum expandiert. Angeregt und ionisiert wurden die Moleküle in einem [1+1]-REMPI-Prozeß bei 31482 cm^{-1} . Das Signal des Molekülions wird bei der Masse $m/z = 240$ mit der höchsten Intensität beobachtet. Es treten weitere Peaks im Abstand von 18 Masseneinheiten zum Molekülion auf. Aufgrund von Feuchtigkeit in der Trägergaszuleitung bzw. des Wassergehalts im Trägergas (Argon 4.6) werden unter den experimentellen Bedingungen Cluster von *o*-DHPC mit Wasser gebildet ($m/z(\text{Wasser}) = 18$). Die Signale bei den Massen $m/z = 258$, $m/z = 276$ und $m/z = 294$ werden den Clustern $o\text{-DHPC}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $o\text{-DHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ und $o\text{-DHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ zugeordnet. Bei der halben Molekülmasse ($m/z = 120$) wird ein Signal mit niedriger Intensität

beobachtet, welches auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen ist. Die Experimente mit Synchrotronstrahlung im VUV-Bereich zeigen, dass beim *o*-DHPC ab einer Photonenenergie von ca. 10 eV (80665 cm^{-1}) dissoziative Photoionisation auftritt (siehe Kapitel 3.4.1). Dies bedeutet, dass das Fragmentensignal mit der Masse $m/z = 120$ bei einer Photonenenergie von 31482 cm^{-1} auf einen Dreiphotonenprozess zurückzuführen ist. Aufgrund der niedrigen Intensität des Fragmentensignals können höhere Photonenprozesse in den REMPI-Experimenten vernachlässigt werden. Im Massenspektrum werden keine weiteren Signale beobachtet, die auf eine Fragmentierung des Moleküls unter den experimentellen Bedingungen hindeuten.

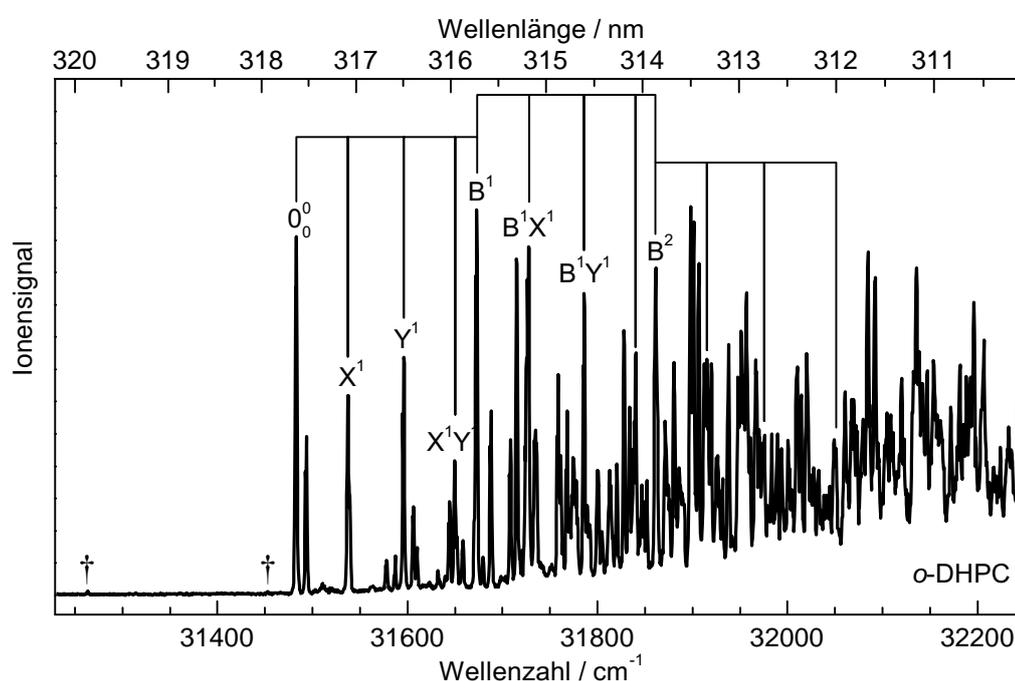


Abbildung 5.6: [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs mit Argon als Trägergas. Der Ursprung 0_0^0 liegt bei 31483 cm^{-1} . Neben der Atmungsschwingung B (Breathing-Mode) wurden die Schwingungen X und Y sowie Kombinationsbanden (z. B. B^1X^1) zugeordnet (siehe Text). Die mit einem † gekennzeichneten Signale sind auf Fragmentation des Clusters mit Wasser zurückzuführen.

Das [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs ist in Abbildung 5.6 abgebildet. Im Spektrum wird eine hohe Modendichte beobachtet. Alle Banden sowie deren Zuordnung sind im Anhang auf Seite 164 angegeben. Das Hintergrundsignal wächst mit steigen-

den Wellenzahlen an. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sehr viele Übergänge angeregt werden, so dass viele Banden im Spektrum auftreten. Die Banden liegen sehr nahe nebeneinander und überlappen miteinander. Dies führt zu einem breiten Hintergrund im Spektrum. Ab Wellenzahlen größer als 32000 cm^{-1} ist es in Folge der hohen Zustandsdichte schwierig, einzelne Übergänge zu unterscheiden und zuzuordnen. Das REMPI-Spektrum ist bei einem Hintergrundgasdruck von 1.1 bar Argon 5.0 bestimmt worden. Durch Variation des Hintergrundgasdrucks konnten keine Unterschiede im Signalverlauf des REMPI-Spektrums festgestellt werden, d. h. es wurden keine heißen Banden beobachtet. Das erste Signal mit hoher Intensität im [1+1]-REMPI-Spektrum liegt bei 31483 cm^{-1} . Die Signale mit niedriger Intensität, die in Abbildung 5.6 mit einem Kreuz (†) markiert sind, sind auf Fragmentierung des Clusters mit Wasser zurückzuführen (Erläuterungen siehe im Text weiter unten). Im [1+1']-REMPI-Spektrum werden keine zusätzlichen Banden weiter im roten Spektralbereich gefunden. Deshalb wird das Signal bei 31483 cm^{-1} dem elektronischen Ursprung 0_0^0 des *o*-DHPCs zugeordnet. Der elektronische Ursprung vom unsubstituierten Paracyclophan (PC) liegt bei 30761 cm^{-1} (siehe Kapitel 5.1). Somit ist der elektronische Ursprung 0_0^0 des *o*-DHPCs um $+722\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben im Vergleich zum PC.

<i>o</i> -DHPC	GZ (S_0) experimentell	GZ (S_0) SCS-MP2	AZ (S_1) SCS-CC2
R(C ₁ -C ₂)	157	159	157
R(C ₃ -C ₁₄)	277	274	258
R(C ₄ -C ₁₃)	302	296	280
R(C ₈ -C ₁₅)	308	311	286
θ_{twist}	9	16	13
θ_{shift}	-6	0	0

Tabelle 5.1: Auf SCS-MP2 bzw. SCS-CC2-Niveau berechnete Strukturparameter vom Grundzustand (GZ) und angeregten Zustand (AZ) des *o*-DHPCs.^[44,47] Alle Abstände sind in pm und alle Winkel in ° angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome erfolgte wie in Abbildung 1.4 rechts angegeben.

Im [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs wird eine Schwingungsprogression im Abstand von 190 cm^{-1} beobachtet, welche einer Atmungsmode (Breathing-Mode) zugeordnet wird. Alternativ kann diese Mode auch als „*Concertina Mode*“ bezeichnet

werden. Die Schwingungsbanden besitzen eine hohe Intensität und treten im Spektrum bei 31673 cm^{-1} , 31861 cm^{-1} und 32051 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 5.6). Die Banden sind im Spektrum mit B^1 , B^2 und B^3 ($B = \text{„breathing“}$ - Atmung) gekennzeichnet. Bei der Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand (S_0) in den ersten angeregten Zustand (S_1) verringert sich der Abstand zwischen den aromatischen Ringen. Die berechneten Strukturparameter vom Grund- und ersten angeregten Zustand sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Schwingungsrechnung auf SCS-CC2-Niveau liefert einen Wert von 185 cm^{-1} für eine Bewegung mit Atmungscharakter.^[44,47] Im REMPI- und LIF-Spektrum des unsubstituierten PCs wird eine Progression mit einem Peakabstand von 235 cm^{-1} einer ähnlichen Molekülbewegung zugeordnet.^[111,112]

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs werden weitere Peaks im Abstand von $+54\text{ cm}^{-1}$, $+113\text{ cm}^{-1}$ und $+167\text{ cm}^{-1}$ zum elektronischen Ursprung beobachtet. Die Schwingungsrechnung liefert für die energetisch niedrigste Bande des *o*-DHPCs eine Wellenzahl von $+75\text{ cm}^{-1}$. Hierbei handelt es sich um eine Drehbewegung (Twist) der aromatischen Ringe im Molekül. Ferner wird aufgrund der Rechnungen eine Bande bei einer Wellenzahl von $+118\text{ cm}^{-1}$ erwartet, die einer Kippbewegung (Tilt) der aromatischen Ringe entspricht. Im Vergleich mit den gemessenen Banden ist die Übereinstimmung nicht so eindeutig wie bei der Progression von 190 cm^{-1} (siehe oben). Vermutlich handelt es sich bei der REMPI-Bande bei $+54\text{ cm}^{-1}$ um die Twist-Mode (in Abbildung 5.6 mit X^1 markiert) und bei der Bande bei $+113\text{ cm}^{-1}$ um die Tilt-Mode (mit X^2 gekennzeichnet). Die Bande bei $+167\text{ cm}^{-1}$ wird einer Kombinationsbande aus Twist- und Tilt-Schwingung zugeordnet (X^1Y^1). Alternativ könnte es sich bei diesen drei Banden auch um eine Schwingungsprogression mit inverser Anharmonizität handeln. Aufgrund der berechneten Potenzialkurven ist aber ein inverses Anharmonizitätsverhalten nicht zu erwarten, weil sowohl für den Grund- als auch für den angeregten Zustand ein einfaches Minimum berechnet wurde.

Ein weiteres Signal mit vergleichsweise kleiner Wellenzahl wird bei $0_0^0 + 11\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Quantenchemische Rechnungen geben keinen Hinweis auf eine Schwingungsbande in dieser Größenordnung. Der Peak wird ebenfalls im REMPI-Spektrum beobachtet, wenn Argon als Trägergas durch Helium ersetzt wird (siehe Abbildung 5.7). Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Bande um einen DHPC·Ar-Cluster handelt, der im REMPI-Prozess fragmentiert. Das REMPI-Spektrum

mit Helium als Trägergas weist ein deutlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis auf im Vergleich mit Argon als Trägergas. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Probenmoleküle im Überschallstrahl durch Helium schlechter gekühlt werden.

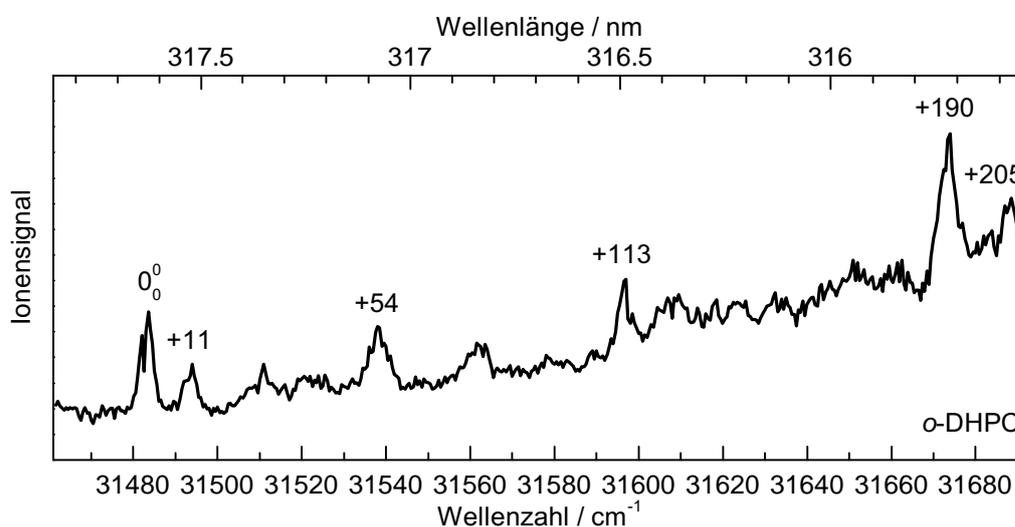


Abbildung 5.7: REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs mit 1 bar He als Hintergrundgasdruck.

Um die Frage zu klären, ob das Signal bei $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ auf ein anderes Isomer im Grundzustand zurückzuführen ist (z. B. auf ein Rotationsisomer der OH-Gruppe), wurden Lochbrennexperimente (Spectral Hole Burning, SHB) durchgeführt.

Es wurden SHB-Spektren aufgenommen, bei denen der Signallaser auf verschiedenen REMPI-Banden des *o*-DHPCs stand (0_0^0 , $+54 \text{ cm}^{-1}$ und $+190 \text{ cm}^{-1}$). In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die SHB-Spektren gezeigt, bei denen der Signallaser auf dem 0_0^0 -Übergang bzw. $0_0^0 + 190 \text{ cm}^{-1}$ stand. Von jedem SHB-Experiment ist ein Flugzeitspektrum ebenfalls in Abbildung 5.8 und 5.9 dargestellt. In den Flugzeitspektren werden die Signale des *o*-DHPCs und des *o*-DHPC·H₂O-Clusters mit dem Lochbrennlaser (Hole Burn Laser, HBL) und mit dem Signallaser (Signal Laser, SL) beobachtet. Der zeitliche Abstand zwischen dem Signal des Lochbrenn- und Signallasers wurde so gewählt, dass das Signal des Signallasers nicht vom Brennlaser beeinflusst wurde. Insbesondere der langsame Signalabfall des Brennlasers musste berücksichtigt werden. Das Delay zwischen beiden Signalen beträgt beim Experiment mit dem Signallaser auf dem 0_0^0 -Übergang 276 ns und mit dem Signallaser auf dem $0_0^0 + 190 \text{ cm}^{-1}$ -Übergang 266 ns.

Die SHB-Spektren des *o*-DHPCs zeigen Signaleinbrüche („Löcher“), wenn der Brennlaser einen resonanten Übergang mit mittlerer bis hoher Intensität trifft. Allerdings werden im SHB-Spektrum des *o*-DHPC-Kanals ebenfalls „Löcher“ beobachtet, wenn der 0_0^0 -Übergang des *o*-DHPCs durch den Signallaser angeregt wird und der Brennlaser einen Übergang des *o*-DHPC·H₂O-Clusters anregt (siehe Abbildung 5.8). Diese Beobachtung könnte damit erklärt werden, dass sowohl das *o*-DHPC als auch der *o*-DHPC·H₂O-Cluster durch den Signallaser angeregt werden, wenn der Signallaser auf dem 0_0^0 -Übergang des *o*-DHPCs steht. Der Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des *o*-DHPCs liegt bei 31483 cm^{-1} . Ein Schwingungsübergang des *o*-DHPC·H₂O-Clusters liegt bei 31485 cm^{-1} , d. h. die Differenz beträgt lediglich 2 cm^{-1} . Im SHB-Spektrum des *o*-DHPCs wird jedoch bei 31465 cm^{-1} ebenfalls eine Signalabnahme beobachtet. Bei dieser Photonenenergie wird eine Clusterbande angeregt, die energetisch unterhalb des 0_0^0 -Übergangs des *o*-DHPCs liegt. Umgekehrt weisen die SHB-Spektren des *o*-DHPC·H₂O-Clusterkanals ebenfalls „Löcher“ auf, wenn der Brennlaser einen Übergang des *o*-DHPCs oder des *o*-DHPC·H₂O-Clusters trifft. Dies deutet darauf hin, dass möglicherweise an den Multichannelplates (MCPs) des Detektors ein Sättigungseffekt auftrat. Bei den SHB-Experimenten war die Leistung des Lochbrennlasers (HBL) ungefähr um den Faktor fünf höher als die Leistung des Signallasers (SL). Beispielsweise wurden die in Abbildung 5.8 dargestellten SHB-Spektren mit einer Laserleistung von ca. 4.6 mJ (HBL) und ca. 0.9 mJ (SL) aufgenommen. Die Intensitäten der resonanten Signale des Lochbrennlasers waren deutlich höher als die Signalintensitäten des Signallasers (siehe Abbildung 5.8 und 5.9 unten). Dies führte möglicherweise dazu, dass der Detektor durch das resonante HBL-Signal gesättigt wurde und das SL-Signal, welches zeitlich später detektiert wurde, nicht mehr in vollem Umfang verstärkt wurde. Dieser Sättigungseffekt kann ebenfalls zu Signaleinbrüchen im SHB-Spektrum führen. Mit Hilfe der SHB-Experimente kann nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob nur ein Isomer des *o*-DHPCs im Molekularstrahl vorliegt. Neue IR-Experimente in unserem Arbeitskreis deuten darauf hin, dass mehr als ein Isomer des *o*-DHPCs vorliegt, wenn die Substanz effusiv in die Gasphase überführt wird.^[84]

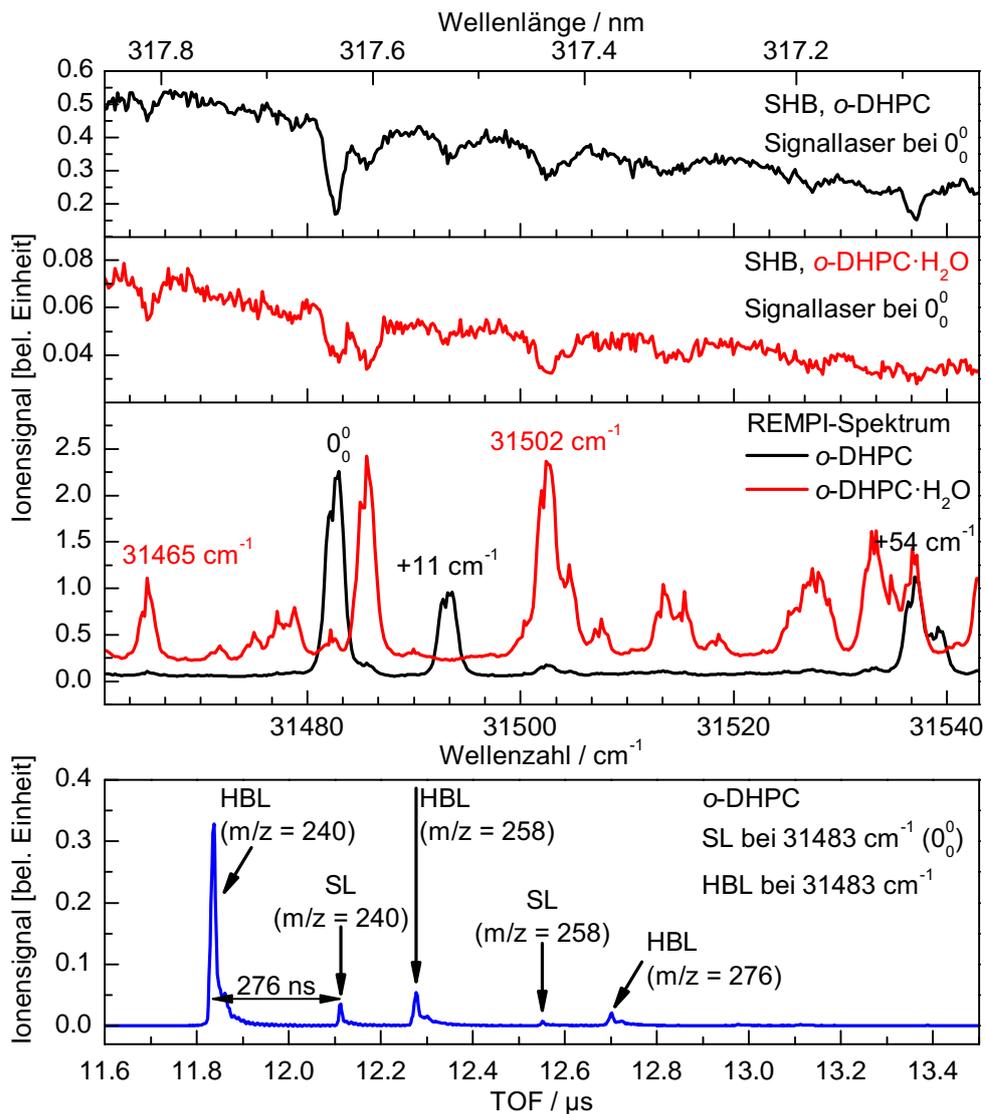


Abbildung 5.8: Oben: SHB-Spektren (oben und mitte) und dazugehörige REMPI-Spektren (unten) des Lochbrennlasers (Hole Burn Laser, HBL) von α -DHPC und α -DHPC·H₂O. Der Signallaser (SL) stand auf der Bande bei 31483 cm^{-1} (0_0^0). Die Spektren wurden mit einer Laserleistung von ca. 4.6 mJ (HBL) und ca. 0.9 mJ (SL) aufgenommen. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Unten: TOF-Massenspektrum der Signale des α -DHPCs beim SHB-Experiment. Es sind die Ionensignale des Moleküls (α -DHPC, $m/z = 240$) und des Clusters mit Wasser (α -DHPC·H₂O, $m/z = 258$) sowohl vom Lochbrennlaser (HBL) als auch vom Signallaser (SL) zu sehen. Sowohl der Signal- als auch der Brennlaser standen bei 31483 cm^{-1} . Die zeitliche Differenz zwischen dem Signal des Lochbrennlasers (HBL) und des Signallasers (SL) betrug 276 ns .

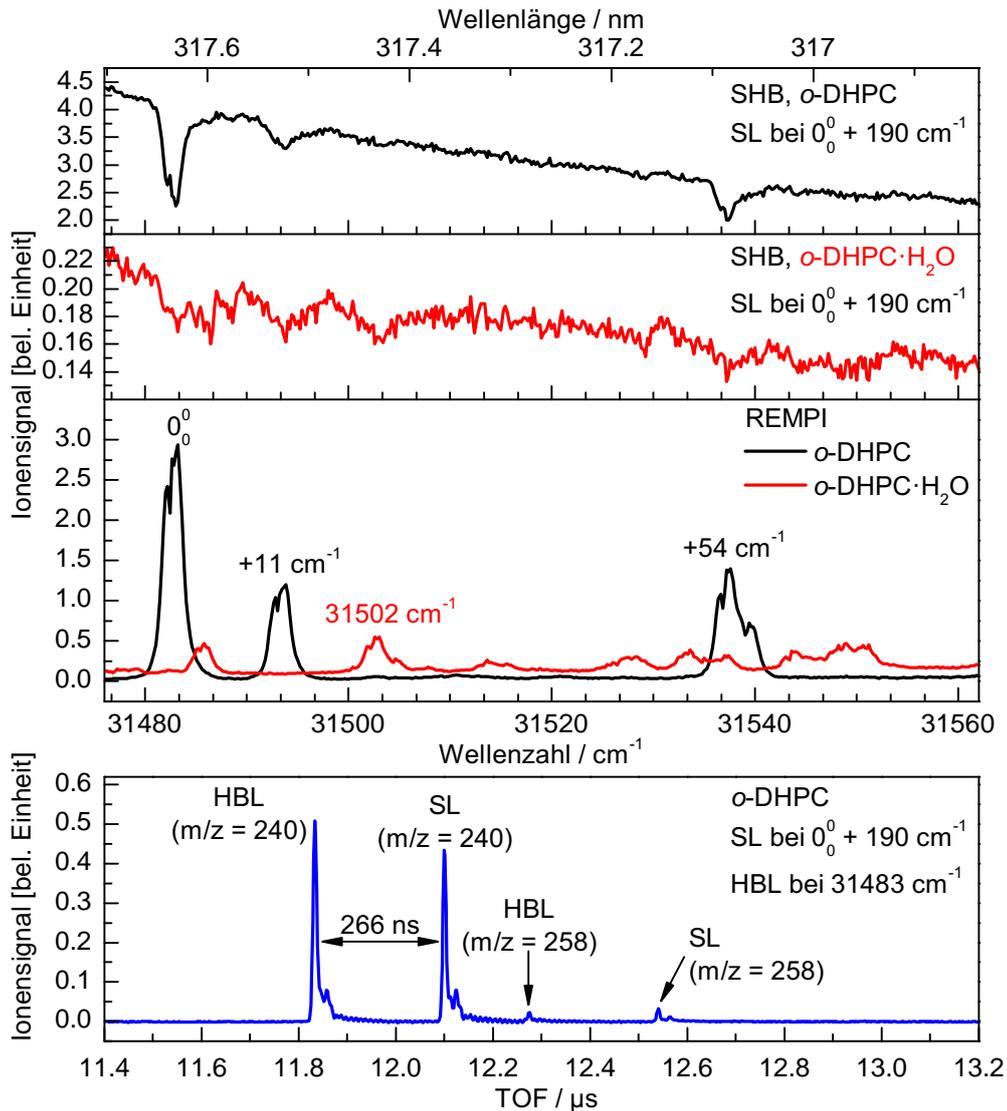


Abbildung 5.9: Oben: SHB-Spektren (oben und mitte) und dazugehörige REMPI-Spektren (unten) des Lochbrennlasers (Hole Burn Laser, HBL) von *o*-DHPC und *o*-DHPC·H₂O. Der Signallaser (SL) stand auf der Bande bei 31673 cm⁻¹ ($0_0^0 + 190\text{ cm}^{-1}$). Die Spektren wurden mit einer Laserleistung von ca. 2.2 mJ (HBL) und ca. 0.4 mJ (SL) aufgenommen. Als Trägergas wurde Argon verwendet. **Unten:** TOF-Massenspektrum der Signale des *o*-DHPCs beim SHB-Experiment. Es sind die Ionensignale des Moleküls (*o*-DHPC, $m/z = 240$) und des Clusters mit Wasser (*o*-DHPC·H₂O, $m/z = 258$) sowohl vom Lochbrennlaser (HBL) als auch vom Signallaser (SL) zu sehen. Die zeitliche Differenz zwischen dem Signal des Lochbrennlasers (HBL) und des Signallasers (SL) betrug 266 ns.

Weitere mögliche Hinweise für die Zuordnung des Signals bei $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ geben die REMPI-Spektren der Cluster von *o*-DHPC mit Wasser. Aufgrund von Feuchtigkeit in der Trägergasleitung bzw. des Restwassergehalts im Trägergas bilden sich während der Expansion des Molekularstrahls ins Vakuum Cluster von *o*-DHPC mit Wasser.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, wie ein sogenanntes Solvensmolekül (z. B. Wasser, Argon, Stickstoff) im Cluster an ein π -konjugiertes Monomermolekül mit einer OH-Gruppe (z. B. Phenol, Naphthol, Catechol) gebunden werden kann. Zum einen kann ein Solvensmolekül über eine π -Bindung (*Van-der-Waals-Bindung*) an das Monomer gebunden sein. Ein Literaturbeispiel hierfür sind Phenol- Ar_n ($n = 1, 2$) Cluster.^[102] Zum anderen kann das Solvensmolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Monomer gebunden sein, indem die OH-Gruppe des Monomers als Protonendonator oder Protonenakzeptor dient. *o*-DHPC besitzt zwei polare OH-Gruppen, an die sich Wassermoleküle anlagern können.

Allerdings ist die geometrische Anordnung von mehreren Wassermolekülen an das *o*-DHPC-Molekül schwierig zu bestimmen. Es muss berücksichtigt werden, dass mehrere Wassermoleküle sowohl linear als auch cyclisch über Wasserstoffbrückenbindungen an das *o*-DHPC koordiniert sein können. Bei Phenol· $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n > 2$ wurden beispielsweise Isomere nachgewiesen, in denen mehrere Wassermoleküle ringartig um die OH-Gruppe des Phenols angeordnet sind.^[118,119]

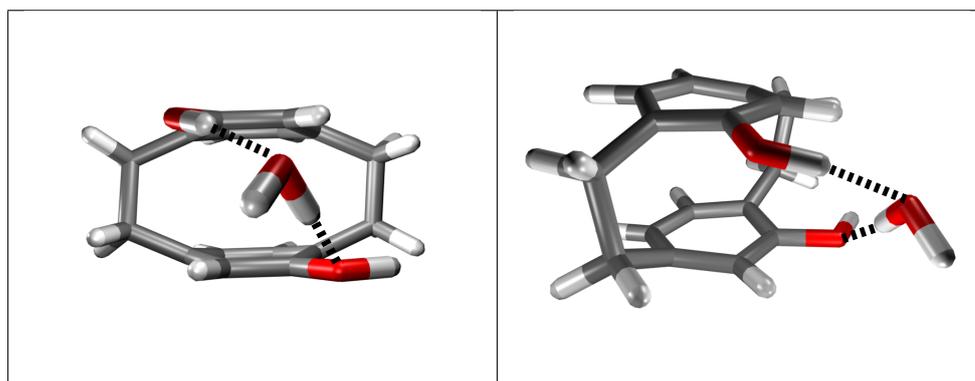
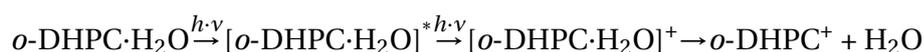


Abbildung 5.10: Optimierte Struktur des *o*-DHPC· H_2O -Clusters. Das Wassermolekül wird durch Wasserstoffbrücken im Cluster gebunden. Die eine OH-Gruppe des *o*-DHPCs dient als Protonendonator und die andere OH-Gruppe als Protonenakzeptor. Die berechnete Bindungsenergie des Clusters beträgt 48.7 kJ mol^{-1} .^[44,47]

Die Struktur des *o*-DHPC·H₂O-Clusters konnte mit Hilfe von SCS-MP2-Rechnungen vergleichsweise einfach bestimmt werden (siehe Abbildung 5.10).^[44,47] Das Wassermolekül wird über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Hydroxygruppen des *o*-DHPCs in *ez*-Konfiguration koordiniert. Die berechnete Bindungsenergie ist besonders stark und beträgt 48.7 kJ mol⁻¹. Im Vergleich dazu liegt die Bindungsenergie des *o*-DHPC·H₂O-Clusters in *zz*-Konfiguration nur bei 31.8 kJ mol⁻¹. Für die *ee*-Konfiguration konnte keine stabile Struktur berechnet werden.

Die Clusterbildung ist von den Expansionsbedingungen des Molekularstrahls abhängig. Der Hintergrundgasdruck und die Pulsventileinstellungen wurden so gewählt, dass die Signalintensitäten der Cluster mit zwei oder mehr Wassermolekülen möglichst klein waren. In Abbildung 5.12 ist das [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters zu sehen. Alle Banden sowie deren Zuordnung sind im Anhang auf Seite 167 tabelliert.

Die intensiven Banden, die im niederenergetischen Bereich des Clusterspektrums liegen, treten ebenfalls mit geringer Intensität im Spektrum des Monomers auf (in Abbildung 5.6 mit einem † markiert). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Cluster fragmentiert. Die Ionisierungsenergie (*IE*) des Clusters ist im Vergleich mit dem Monomer deutlich abgesenkt (z. B. Phenol·(H₂O)_{*n*}-Cluster).^[120,121] Die Bindungsenergie im Clusterion wird bei einem [1+1]-REMPI-Prozess überschritten, so dass dissoziative Photoionisation auftritt.



Der elektronische Ursprung 0_0^0 des Clusters von *o*-DHPC mit einem Wassermolekül (*o*-DHPC·H₂O) liegt bei 31263 cm⁻¹, da keine weiteren Banden weiter im roten Spektralbereich beobachtet werden. Der S₁ ← S₀-Übergang des Clusters ist um -220 cm⁻¹ rotverschoben im Vergleich zum Monomer. In der Literatur werden viele Beispiele von Molekülclustern erwähnt, in denen der S₁ ← S₀-Übergang im Vergleich zum Ursprung des Monomers energetisch verschoben ist.^[102,118,122–125] In Tabelle 5.2 sind die Verschiebungen der Cluster mit Wasser von Phenol, Naphthol und Catechol zum Vergleich aufgelistet.

Molekül	Clustergröße	ν_0^0 / cm^{-1}	Verschiebung zum ν_0^0 / cm^{-1}
o-DHPC·(H ₂ O) _n	n = 0	31483	0
	n = 1	31263	-220
	n = 2	31095	-388
	n = 3	31237 (*)	-246 (*)
Phenol·(H ₂ O) _n ^[126]	n = 0	36349	0
	n = 1	35996	-353
	n = 2	36228	-121
	n = 3	36259	-89.8
<i>trans</i> -1-Naphthol·(H ₂ O) _n ^[125, 127]	n = 0	31456	0
	n = 1	31314	-142
	n = 2	31374	-82
	n = 3	31320	-136
<i>trans</i> -2-Naphthol·(H ₂ O) _n ^[123, 128]	n = 0	30585	0
	n = 1	30253	-332
	n = 2	30376	-109
	n = 3	30578	-7
Catechol·(H ₂ O) _n ^[129]	n = 0	35649	0
	n = 1	35493	-156

Tabelle 5.2: Verschiebung der elektronischen Ursprünge (ν_0^0) von *o*-DHPC-, Phenol-, *trans*-1-Naphthol-, *trans*-2-Naphthol- und Catechol-Clustern mit Wasser. Die Werte für Phenol, Naphthol und Catechol sind aus der Literatur entnommen worden.^[123, 126-129] Die mit einem Stern (*) markierte Zuordnung ist vorläufig.

In Phenol-Wasserclustern wird die Koordination über Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet.^[130] Die energetische Verschiebung des Clusterursprungs im Vergleich mit dem Ursprung des Monomers wird auf verschiedene Molekülparameter zurückgeführt. Hierbei spielen das Dipolmoment, die Polarisierbarkeit, die Molekülgeometrie und die Acidität im Grund- und angeregten Zustand eine wichtige Rolle.^[130, 131] Phenol ist im angeregten Zustand deutlich acider als im Grundzustand ($\text{pK}_S(S_1) = 4$ versus $\text{pK}_S(S_0) = 10$),^[132] d. h. Phenol ist im angeregten Zustand ein guter Protonendonator.^[133] Die Wasserstoff-Sauerstoffbindung der OH-Gruppe des Phenols wird durch die Anregung in den S_1 -Zustand geschwächt, indem Ladungsdichte vom Sauerstoffatom in den aromatischen Ring verschoben wird. Ein Solvensmolekül kann den

S_1 -Zustand des Phenols stabilisieren, indem Elektronendichte vom Solvensmolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung auf den Sauerstoff des Phenols übertragen wird. Phenol übernimmt hierbei die Funktion einer Lewis-Säure und Wasser die einer Lewis-Base. Als Lewis-Säure wird ein Elektronenpaarakzeptor und als Lewis-Base ein Elektronenpaardonor bezeichnet.^[42] Aufgrund der stärkeren Wechselwirkung im angeregten Zustand zwischen dem Solvensmolekül und dem Monomer (Ursache: Acidität) wird der S_1 -Zustand im Vergleich zum Grundzustand besser stabilisiert (siehe Abbildung 5.11). Dies führt zu einer Rotverschiebung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs im Cluster. Andererseits kommt es zu einer Blauverschiebung, wenn die Elektronendichte am Phenol-Sauerstoffatom durch das Solvensmolekül erniedrigt wird, weil Phenol im angeregten Zustand ein schlechter Protonenakzeptor (Elektronenpaardonor) ist. In diesem Fall wird der Grundzustand des Clusters besser stabilisiert als der angeregte Zustand.

Im *o*-DHPC·H₂O-Cluster wird das Wassermolekül über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden OH-Gruppen des Monomers fixiert. Im Vergleich mit dem Phenol·H₂O-Cluster, dessen Ursprung um -353 cm^{-1} zum Phenol-Ursprung rotverschoben ist, wird im *o*-DHPC·H₂O-Cluster eine um 133 cm^{-1} geringere Rotverschiebung beobachtet.^[126] Das Wassermolekül wirkt im *o*-DHPC·H₂O-Cluster sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base. Dies führt beim *o*-DHPC·H₂O-Cluster in der Summe zu einer geringeren Rotverschiebung als beim Phenol·H₂O-Cluster.

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters wird ebenfalls sowohl die Atmungs-mode B als auch die Schwingungs-mode X beobachtet. Die Abstände der Moden zum Ursprung betragen 190 cm^{-1} bzw. 50 cm^{-1} und sind mit den Abständen im Monomerspektrum vergleichbar. Dies bestätigt die Zuordnung im Spektrum des *o*-DHPCs. Die Schwingungs-mode X tritt im Spektrum des Clusters in einer langen Progression bis zum dritten Oberton auf (in Abbildung 5.12 mit X^1 bis X^3 gekennzeichnet). Dies bedeutet, dass diese Gerüstschwingung des Cyclophanmoleküls durch die Clusterbildung mit Wasser kaum beeinflusst wird. Die Kombinationsbanden der Schwingungs-mode X mit der Atmungs-mode B werden im Spektrum des Clusters ebenfalls beobachtet (z. B. B^1X^1 , B^1X^2 , B^2X^1).

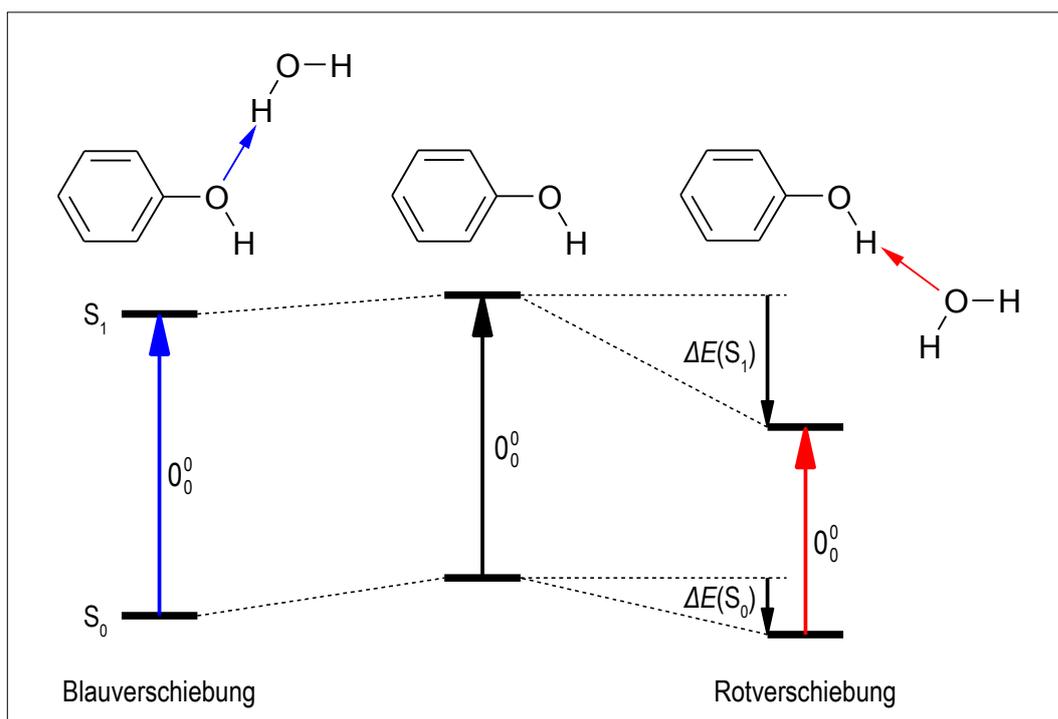


Abbildung 5.11: Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung von Phenol bzw. Phenol-H₂O. Phenol ist aufgrund der höheren Acidität im angeregten Zustand (S_1) ein besserer Protonendonator als im Grundzustand. Der S_1 -Zustand des Phenols wird stabilisiert, wenn durch das Solvensmolekül die Elektronendichte am phenolischen Sauerstoffatom erhöht wird. Dies führt zu einer Rotverschiebung des 0_0^0 -Übergangs. Wird die Elektronendichte am phenolischen Sauerstoffatom durch das Solvensmolekül erniedrigt, führt dies zu einer Blauverschiebung. Beim Phenol-H₂O-Cluster wird experimentell eine Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs beobachtet, weil der S_1 -Zustand im Cluster besser stabilisiert wird als der S_0 -Zustand ($\Delta E(S_1) > \Delta E(S_0)$).^[126,134]

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC-H₂O-Clusters werden zusätzliche Schwingungsbanden beobachtet, die im Massenkanal des Monomers nicht auftreten. Die Banden bei $0_0^0 + 77 \text{ cm}^{-1}$ und $0_0^0 + 137 \text{ cm}^{-1}$ (in Abbildung 5.12 mit einem * markiert) können intermolekularen Schwingungen der Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet werden. *Schmitt et al.* haben zum Vergleich im S_1 -Zustand des Phenol-H₂O-Clusters die intermolekulare Biegeschwingung β_1 bei $0_0^0 + 67 \text{ cm}^{-1}$ und die intermolekulare Streckschwingung σ bei $0_0^0 + 156 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.^[135] Hierbei muss aber berücksichtigt

werden, dass im Phenol·H₂O-Cluster das Wassermolekül nur über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Monomer gebunden ist, während im *ortho*-DHPC·H₂O-Cluster zwei Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Deshalb wäre der Vergleich mit dem Brenzcatechin·H₂O-Cluster besser, weil Brenzcatechin (auch als 1,2-Dihydroxybenzol oder Catechol bezeichnet) ebenfalls zwei OH-Gruppen besitzt. Allerdings weisen alle spektroskopischen Untersuchungen darauf hin, dass der Brenzcatechin·H₂O-Cluster *trans*-linear aufgebaut ist und keine cyclische Struktur (wie der *o*-DHPC·H₂O-Cluster) aufweist.^[129] Der direkte experimentelle Vergleich ist deshalb nicht zulässig. Die Berechnungen von *Gerhards et al.* lieferten für die Streckschwingungen σ des cyclischen Brenzcatechin·H₂O-Clusters Werte von 48, 107 und 170 cm⁻¹.^[129]

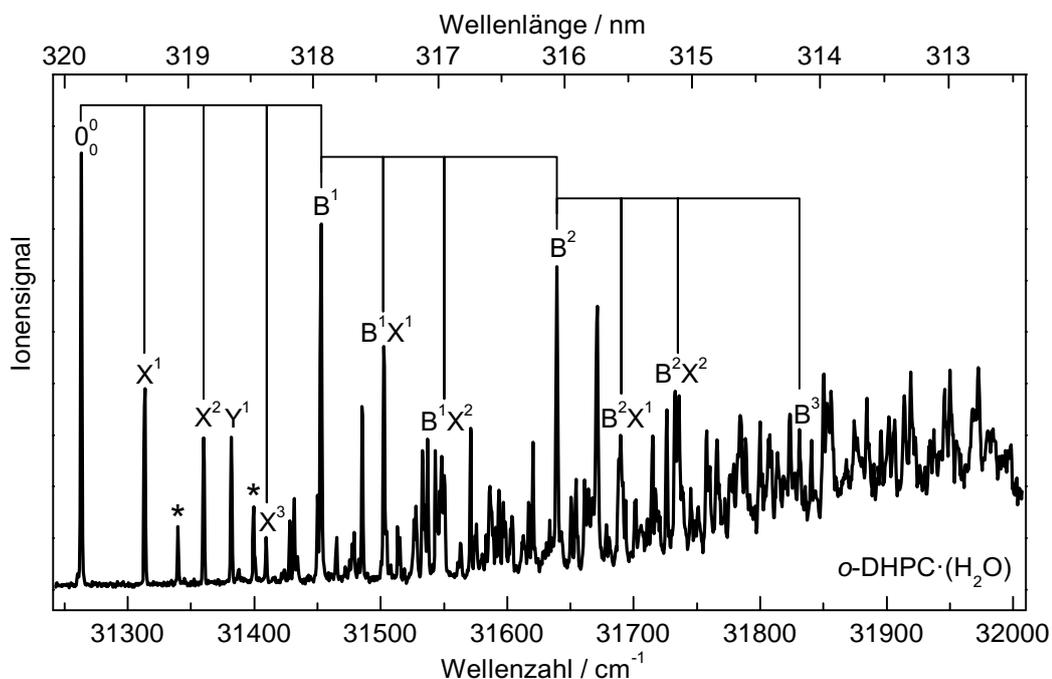


Abbildung 5.12: [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters. Der Ursprung O_0^0 liegt bei 31263 cm⁻¹. Es werden mehrere Schwingungsprogressionen beobachtet (mit X, Y und B gekennzeichnet). Die mit einem * markierten Banden haben kein Äquivalent im Monomerspektrum und sind auf die intermolekulare Schwingung der Wasserstoffbindung zwischen dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe des *o*-DHPCs und dem Wassermolekül zurückzuführen.

Die im Monomerspektrum beobachtete Bande bei $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ wird im Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters nicht beobachtet. Dies bedeutet, dass die Schwingung bei $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ für das Monomer charakteristisch ist und durch das Wassermolekül im Cluster unterdrückt wird. Möglicherweise nimmt das Wassermolekül im Cluster die Rolle eines Ankers ein, so dass die Bewegungsmöglichkeit einzelner Schwingungsmoden (z. B. der Tilt- oder Twist-Bewegung) des *o*-DHPCs stark eingeschränkt werden. Diese Moden können im Cluster nicht angeregt werden und treten im Spektrum des Clusters nicht auf.

Die Clusterbildung von *o*-DHPC mit Wasser ist (wie bereits erwähnt) stark von den Expansionsbedingungen des Molekularstrahls abhängig und wird verstärkt, wenn sich ein T-Stück gefüllt mit Wasser in der Trägergaszuleitung befindet. Allerdings ist unbekannt, wie mehrere Wassermoleküle an das *o*-DHPC-Molekül geometrisch anlagert sind. Beispielsweise sind von Phenol- und Naphthol-Wasserclustern Strukturen bekannt, in denen die Wassermoleküle *trans*-linear oder cyclisch koordiniert sind.^[118, 123, 125, 135–137] Bei *o*-DHPC-Wasserclustern ist die Zuordnung von Schwingungsbanden schwierig, da zahlreiche Isomere denkbar sind.

In Abbildung 5.13 sind die [1+1]-REMPI-Spektren der höheren Wassercluster gezeigt (*o*-DHPC·(H₂O)_n mit n = 2, 3). Es war eine außerordentlich große Herausforderung, experimentelle Bedingungen zu finden, bei denen die Banden in den REMPI-Spektren der höheren Wassercluster aufgelöst werden konnten. In den meisten Versuchen wurde lediglich ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet.

Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters liegt bei 31095 cm^{-1} . Der elektronische Ursprung ist um -388 cm^{-1} rotverschoben im Vergleich mit dem Monomer. Die Verschiebung entspricht nahezu dem doppelten Wert des *o*-DHPC·H₂O-Clusters, dessen Ursprung um -220 cm^{-1} rotverschoben ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der S_1 -Zustand des *o*-DHPCs durch das zweite Wassermolekül im Cluster ebenfalls stabilisiert wird, indem die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen der OH-Gruppen des *o*-DHPCs über Wasserstoffbrückenbindungen erhöht wird. Beide OH-Gruppen des *o*-DHPCs wirken im *o*-DHPC·(H₂O)₂-Cluster als Protonendonoren. Dies ist nur möglich, wenn an jeder der OH-Gruppen des *o*-DHPCs ein Wassermolekül koordiniert ist. Dementsprechend liegt im *o*-DHPC·(H₂O)₂-Cluster vermutlich keine cyclische Struktur vor, weil in einer ringartigen Anordnung eine OH-Gruppe

des *o*-DHPCs die Rolle eines Protonenakzeptors einnehmen müsste.

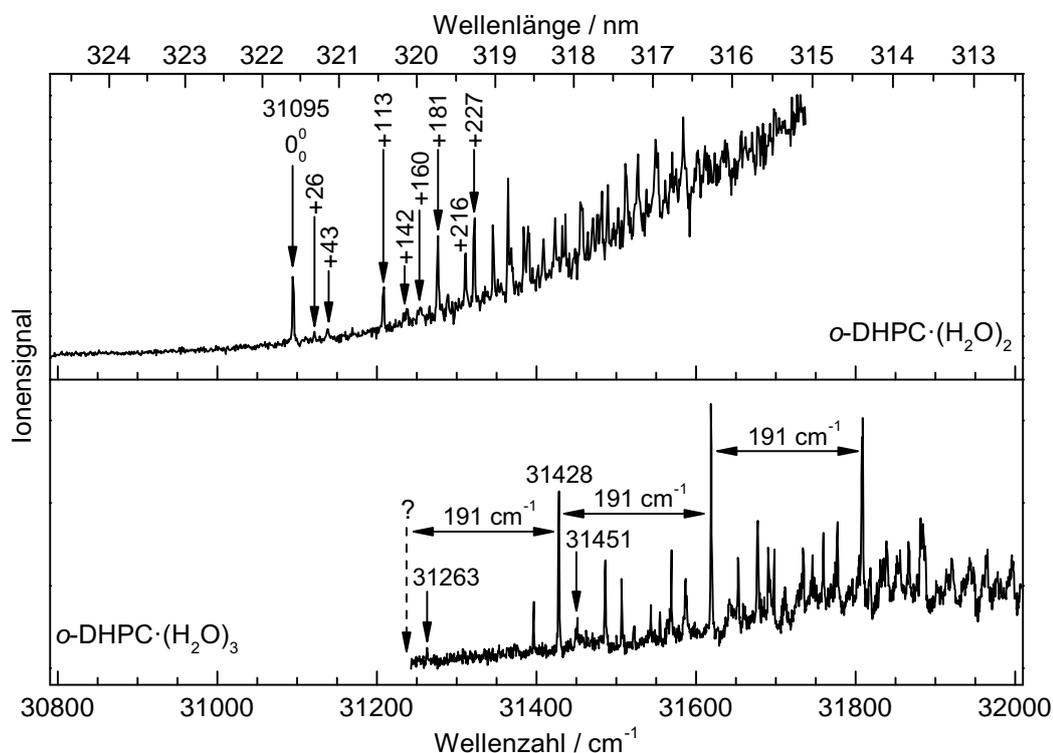


Abbildung 5.13: Oben: [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters. Der Ursprung 0₀⁰ liegt bei 31095 cm⁻¹. Unten: [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₃-Clusters. Es ist deutlich ein wiederkehrendes Peakmuster im Abstand von 191 cm⁻¹ zu erkennen. Der elektronische Ursprung 0₀⁰ liegt (vermutlich) bei 31237 cm⁻¹.

Im Vergleich dazu ist zum Beispiel der Phenol·(H₂O)₂-Cluster cyclisch aufgebaut.^[138] In der ringartigen Clusterstruktur wirkt das eine Wassermolekül als Protonendonator und das andere Wassermolekül als Protonenakzeptor. Der Phenol·(H₂O)_n-Cluster mit n = 2 verhält sich im Vergleich mit den Clustern mit n = 1 und n = 3 spektroskopisch deutlich unterschiedlich. Der S₁ ← S₀-Übergang des cyclischen Phenol·(H₂O)₂-Clusters tritt z. B. in LIF oder REMPI-Spektren als breite Bande mit niedriger Intensität auf (siehe Abbildung 9.1), d.h. die cyclische Struktur ist im S₁-Zustand instabil.^[118, 136] Der elektronische Ursprung des Phenol·(H₂O)₂-Clusters ist deutlich geringer rotverschoben im Vergleich mit dem Phenol·H₂O-Cluster (siehe Tabelle 5.2). Ähnliche Beobachtungen wurden bei 2-Naphthol·(H₂O)_n-Clustern mit n = 1 – 3 gemacht.^[137]

Auffällig ist, dass im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters keine Progression im Abstand von 190 cm⁻¹ beobachtet wird. In den REMPI-Spektren des Monomers und der *o*-DHPC·(H₂O)_n-Cluster mit n = 1 (und n = 3, siehe unten) treten sehr intensive Banden im Abstand von 190 cm⁻¹ auf, welche der Atmungsmode zugeordnet wurden (siehe oben). Dies bedeutet, dass die Atmungsschwingung durch die beiden angelagerten Wassermoleküle im *o*-DHPC·(H₂O)₂-Cluster entweder unterdrückt oder energetisch verschoben wird. Im energetischen Bereich der Atmungsmode werden im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters Banden bei 0₀⁰ + 142 cm⁻¹, +160 cm⁻¹, +181 cm⁻¹, +216 cm⁻¹ und +227 cm⁻¹ beobachtet. Die Bande im Abstand von 0₀⁰ + 181 cm⁻¹ tritt als Progression im Spektrum auf, so dass es sich hierbei möglicherweise um die Atmungsmode handeln könnte. Die anderen genannten Banden liegen im energetischen Bereich der Streckschwingungen von Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie beispielsweise in Phenol·(H₂O)_n-Clustern beobachtet wurden.^[118]

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters wird eine Bande bei 0₀⁰ + 113 cm⁻¹ beobachtet. An dieser Position wird im Monomerspektrum ebenfalls eine Bande beobachtet, die einer Schwingungsmode Y¹ zugeordnet wurde (siehe Abbildung 5.6).

Im niederenergetischen Bereich des Spektrums treten bei 0₀⁰ + 26 cm⁻¹ und +43 cm⁻¹ Banden mit niedriger Intensität auf. In diesem energetischen Bereich werden bei Phenol·(H₂O)_n-Clustern Biegeschwingungen zwischen dem Phenolring und der wasserstoffbrückengebundenen Wasserclustereinheit beobachtet.^[118]

Der 0₀⁰-Übergang des *o*-DHPC·(H₂O)₃-Clusters wurde experimentell nicht bestimmt, aber das Peakmuster im REMPI-Spektrum des Clusters gibt Hinweise darauf, dass der S₁ ← S₀-Übergang vermutlich um -246 cm⁻¹ rotverschoben ist und bei 31237 cm⁻¹ liegt (siehe Abbildung 5.13 unten). Im Vergleich mit dem Monomer ist der elektronische Ursprung um -246 cm⁻¹ rotverschoben. Hierbei gibt die geringere Rotverschiebung im Vergleich mit dem *o*-DHPC·(H₂O)₂-Cluster einen Hinweis auf eine *o*-DHPC-Protonenakzeptor-Wasser-Protonendonator-Wechselwirkung im Cluster. Das REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·(H₂O)₃-Clusters weist eine Progression mit sehr intensiven Peaks im Abstand von 191 cm⁻¹ auf. Hierbei handelt es sich vermutlich um die Atmungsmode.

Quantenchemische Rechnungen könnten Hinweise über die Strukturen und Schwingungen der *o*-DHPC·(H₂O)_n-Cluster mit $n > 2$ geben, so dass die Spektren besser interpretiert werden könnten. Allerdings sind die betrachteten Cluster sehr komplex, so dass die Berechnungen außerhalb der Möglichkeiten dieser Arbeit lagen.

5.2.3 pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC)

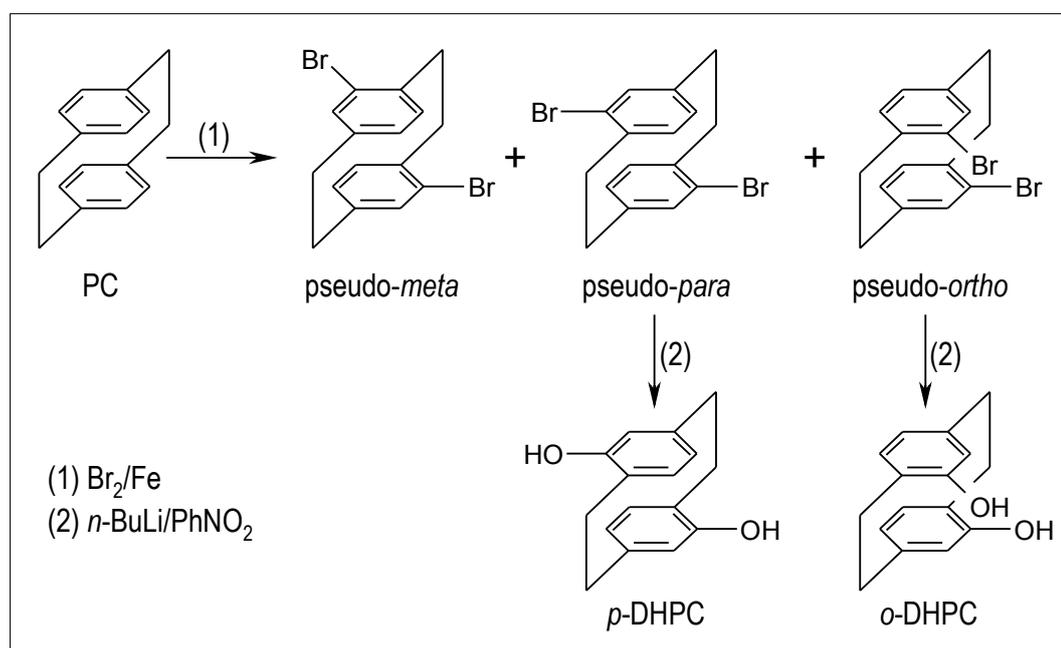
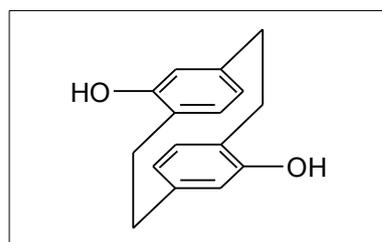


Abbildung 5.14: Synthese von *p*-DHPC wie in der Literatur beschrieben.^[37, 139]

Die Verbindung pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC) wurde im Arbeitskreis von Prof. Lambert (Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie, Universität Würzburg) von Diplomchemiker Conrad Kaiser wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.^[37,139,140] [2.2]Paracyclophan (PC) wurde mit Brom (Br₂) und katalytischen Mengen Eisen (Fe) zu Dibrom[2.2]paracyclophan umgesetzt. Die Mischung aus pseudo-*meta*-, pseudo-*para*- und pseudo-*ortho*-Dibrom[2.2]paracyclophan wurde durch Umkristallisation getrennt. Im weiteren Verlauf der Synthese wurde pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) umgesetzt. Durch oxidative Aufarbeitung („Quenching“) mit Nitrophenol (PhNO₂) wurde pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan erhalten (siehe Abbildung 5.14).

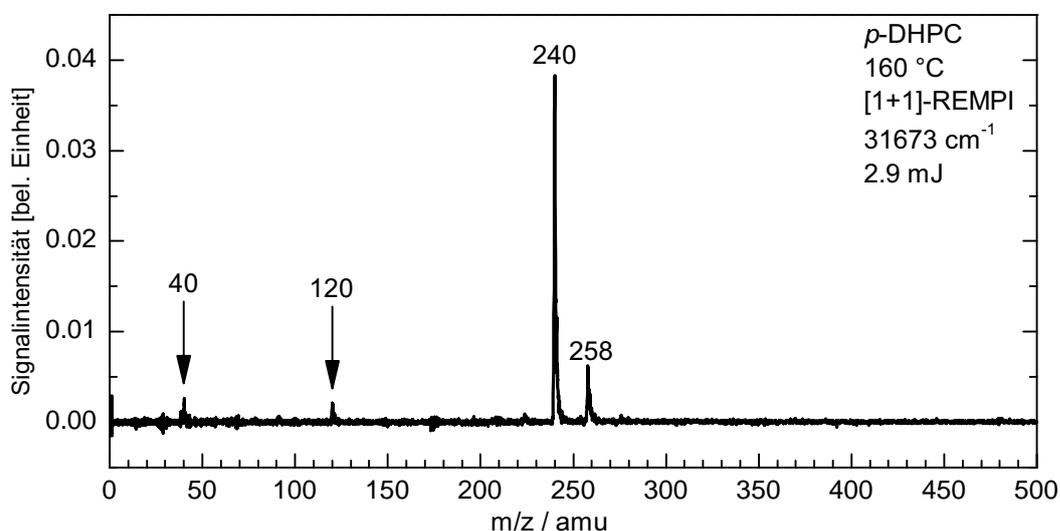


Abbildung 5.15: Massenspektrum des *p*-DHPCs bei einer Zweiphotonenionisation mit 31673 cm⁻¹.

In Abbildung 5.15 ist das Massenspektrum des *p*-DHPCs bei einer Zweiphotonenionisation mit 31673 cm⁻¹ gezeigt. Neben der Masse des Moleküls bei $m/z = 240$ wird der Cluster mit Wasser (*p*-DHPC·H₂O) beobachtet. Das Signal bei der Masse $m/z = 120$ entspricht der halben Molekülmasse und ist auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.4.2). Aufgrund der geringen Intensität dieses Signals können Photonenprozesse höherer Ordnung vernachlässigt werden. Das Signal mit der Masse $m/z = 40$ wird dem Trägergas Argon zugeordnet und ist vermutlich auf Elektronenstoßionisation zurückzuführen. Diese kann auftreten, wenn der

Laserstrahl in der Vakuumapparatur auf Metall trifft und Elektronen freisetzt. Die Intensität des Argon-Signals ist sehr gering, so dass der Einfluss der Elektronenstoßionisation vernachlässigt werden kann.

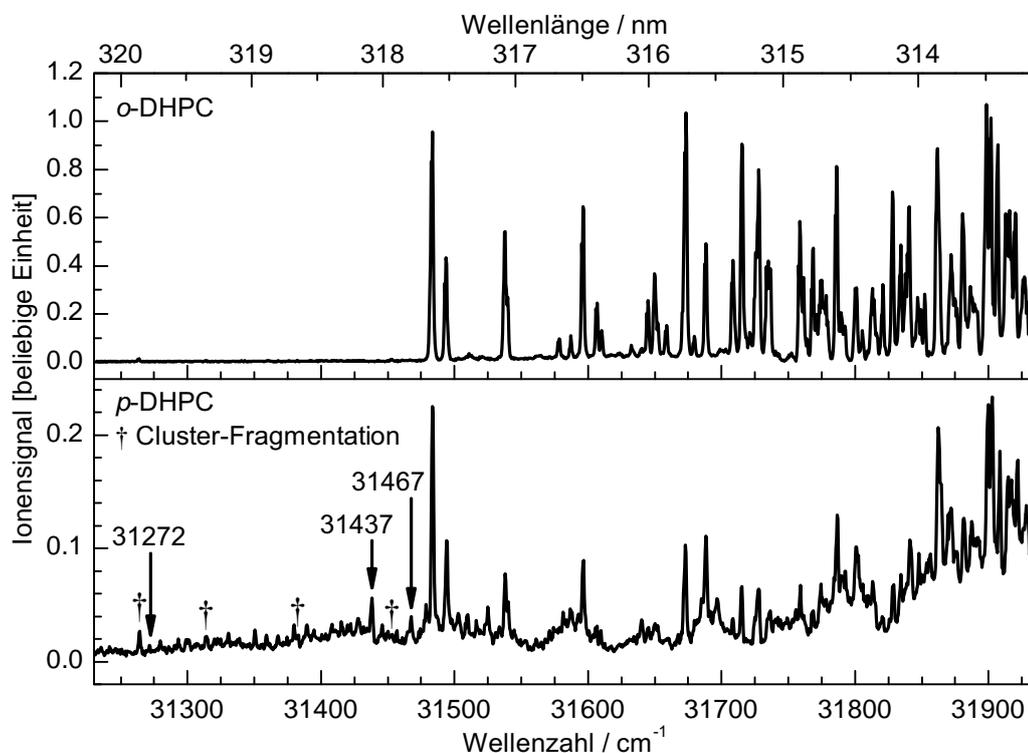


Abbildung 5.16: Vergleich der [1+1]-REMPI-Spektren von *o*-DHPC (oben) und *p*-DHPC (unten). Alle intensiveren Banden im Spektrum des *p*-DHPCs sind dem *ortho*-Isomer zuzuordnen, welches entweder als Verunreinigung in der Probe vorliegt oder sich bei den experimentellen Bedingungen durch Umlagerung bildet. Die mit einem † markierten Banden sind auf Fragmentation des Clusters mit Wasser zurückzuführen.

Die [1+1]-REMPI-Spektren des *o*-DHPCs und *p*-DHPCs sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Das experimentelle Spektrum des *p*-DHPCs sieht sehr ähnlich aus wie das Spektrum des *o*-DHPCs. Zahlreiche Peaks, welche auf das *o*-DHPC zurückzuführen sind, werden auch im Spektrum des *p*-DHPCs beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Peaks mit relativ großer Intensität im *p*-DHPC-Spektrum nicht dem *p*-DHPC zuzuordnen sind, sondern auf eine sehr geringe Menge an *ortho*-Isomer in der *p*-DHPC-Probe zurückzuführen sind. Für die Herkunft des *o*-DHPCs in der *p*-DHPC-

Probe gibt es zwei Möglichkeiten: entweder ist die *p*-DHPC-Probe mit dem *ortho*-Isomer verunreinigt oder es kommt unter den experimentellen Bedingungen zur *para/ortho*-Isomerisierung.

Die Reinheit der Probe wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten bestimmt.^[140] Alle NMR-Experimente wurden mit d_6 -DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. *o*-DHPC konnte bei einer Massenkonzentration von $\beta > 1.2 \mu\text{g/mL}$ nachgewiesen werden. Das NMR-Experiment mit *p*-DHPC in einer Konzentration von $\beta = 1.5 \text{ mg/mL}$ liefert keinen Hinweis auf eine Verunreinigung der Probe mit dem *ortho*-Isomer. Dies bedeutet, dass die Menge an *o*-DHPC in der Probe des *p*-DHPCs weniger als 1 ‰ beträgt.

Zur Überprüfung, ob die Probe während des Experiments thermisch isomerisiert, wurde nach einem REMPI-Experiment vom Rest der Probe im Probengefäß ein NMR-Spektrum gemessen. Es wurden keine Hinweise auf eine *para/ortho*-Isomerisierung gefunden.

Beim weiteren Vergleich der REMPI-Spektren des *p*-DHPCs und *o*-DHPCs (siehe Abbildung 5.16) werden im Bereich niedriger Wellenzahlen (ca. $31250 - 31480 \text{ cm}^{-1}$) geringfügige Unterschiede festgestellt. Während im *o*-DHPC-Spektrum in diesem Energiebereich keine Peaks beobachtet werden, treten im Spektrum des *para*-Isomers viele eng nebeneinanderliegende Peaks mit vergleichsweise geringer Intensität auf. Diese Beobachtung legt die Hypothese nahe, dass die Peaks mit größerer Intensität im REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs auf das *ortho*-Isomer zurückzuführen sind und nur die eng nebeneinanderliegenden Signale mit niedriger Intensität am Beginn des Spektrums dem *p*-DHPC zuzuordnen sind. Mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie (SHB) ist es prinzipiell möglich, die beiden Isomere *o*-DHPC und *p*-DHPC experimentell zu unterscheiden. Allerdings ist die Intensität der REMPI-Banden, welche im Bereich von $31250 - 31480 \text{ cm}^{-1}$ vermutlich auf das *p*-DHPC zurückzuführen sind, zu gering, um ein SHB-Experiment durchführen zu können. Deshalb wurde ein Mischungsexperiment durchgeführt.

Beim Mischungsexperiment wurde das [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs aufgenommen. Anschließend wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche Laserleistung, gleicher Hintergrundgasdruck) das [1+1]-REMPI-Spektrum einer Mischung aus *p*-DHPC und *o*-DHPC im Massenverhältnis 6:1 aufgenommen. Die Intensität der Peaks, die im REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs vermutlich auf das *o*-

DHPC zurückzuführen sind, steigt um den Faktor 25 an, wenn 16% des *ortho*-Isomers in der Mischung enthalten sind (siehe Abbildung 5.17). Das Experiment bestätigt die Hypothese: die intensiveren Banden im *p*-DHPC-Spektrum stammen von einer sehr geringen Menge an *o*-DHPC, die NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann.

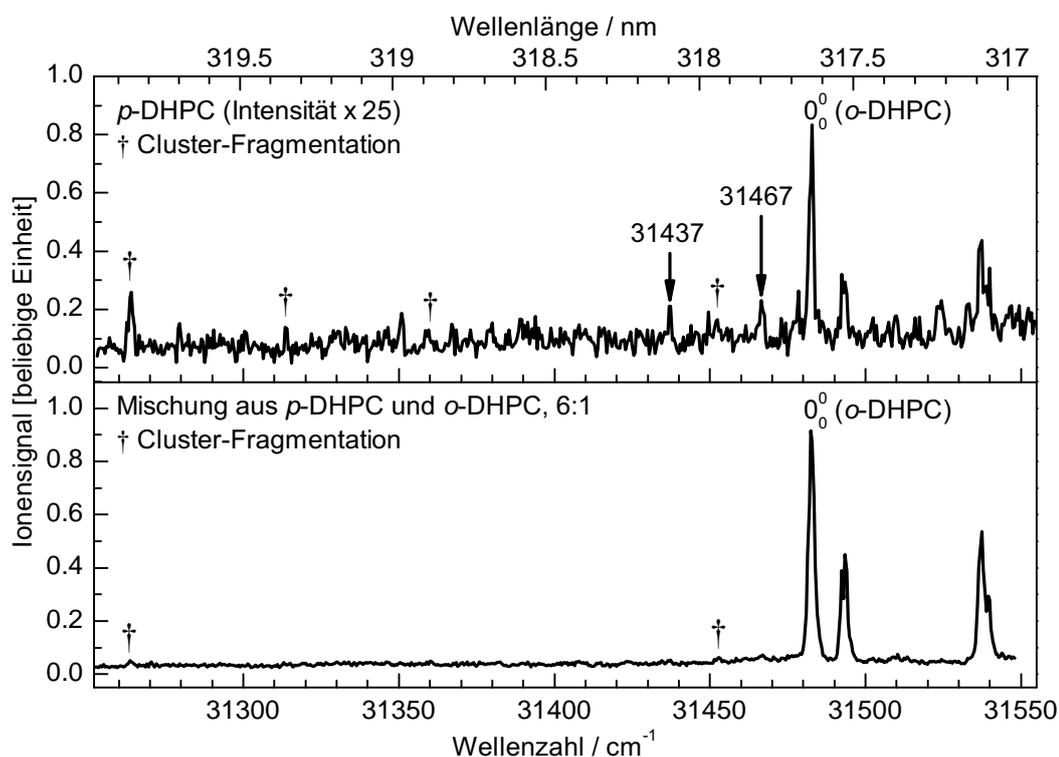


Abbildung 5.17: Mischungsexperiment: [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs (oben) und einer Mischung aus *p*-DHPC mit *o*-DHPC im Verhältnis 6:1 (unten).

Die Konzentration an *o*-DHPC im REMPI-Experiment mit der *p*-DHPC-Probe kann abgeschätzt werden, indem man die Intensität der 0_0^0 -Bande des *o*-DHPCs in den Spektren, die unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, miteinander vergleicht. Demnach beträgt die Konzentration an *o*-DHPC maximal 0.5% im REMPI-Experiment mit der *p*-DHPC-Probe. Die Peaks, die im *p*-DHPC-Spektrum dem *p*-DHPC zuzuordnen sind, verschwinden im Spektrum der Mischung im Hintergrundrauschen. Das REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs wird nicht durch eine Verunreinigung mit *p*-DHPC beeinflusst.

Das Mischungsexperiment zeigt, dass mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie sehr kleine Mengenanteile einer Verbindung nachweisen werden können. Deshalb wird die REMPI-Spektroskopie beispielsweise in der Spurengasanalytik eingesetzt.^[141–143]

<i>p</i> -DHPC	GZ (S_0) experimentell	GZ (S_0) SCS-MP2	AZ (S_1) SCS-CC2
R(C ₁ -C ₂)	159	159	157
R(C ₃ -C ₁₄)	276	274	256
R(C ₄ -C ₁₃)	305	302	281
R(C ₈ -C ₁₅)	305	301	286
θ_{twist}	0	0	12
θ_{shift}	13	20	-2

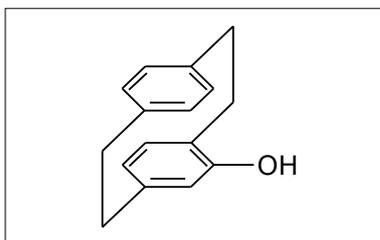
Tabelle 5.3: Geometrieparameter des Grundzustands (GZ) und angeregten Zustands (AZ) des *p*-DHPCs. Alle Abstände sind in pm und alle Winkel in Grad (°) angegeben.^[44,45]

Das REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs liefert nur wenige Informationen über das Molekül, weil die Signale zum einen nur mit sehr geringer Intensität auftreten und zum anderen vom *ortho*-Isomer überlagert werden. Die Intensität der Banden ist (abgesehen von den experimentellen Bedingungen wie z. B. der Teilchenanzahl in der Gasphase) von den *Franck-Condon-Faktoren* für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang abhängig. Die geringe Intensität der beobachteten Banden ist ein Hinweis auf eine starke Geometrieänderung während der Anregung des *p*-DHPCs. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen auf SCS-MP2/CC2-Niveau bestätigt.^[44,45] Während im Grundzustand das *p*-DHPC-Molekül eine Geometrie einnimmt, in der die Brücken zueinander ekliptisch stehen (vgl. Abbildung 2.3), sind im angeregten Zustand die Brücken zueinander gestaffelt angeordnet. Starke Strukturunterschiede zwischen dem Grund- und angeregten Zustand wurden in der Twist- und Shift-Koordinate berechnet (siehe Tabelle 5.3). Aufgrund der starken Geometrieänderung des *p*-DHPCs sind die *Franck-Condon-Faktoren* für die adiabatische Anregung sehr viel kleiner als beim *o*-DHPC. Das Verhältnis zwischen den berechneten *Franck-Condon-Faktoren* des *p*-DHPCs und des *o*-DHPCs beträgt $1 : 10^7$.^[144] Dies bedeutet, dass die *Franck-Condon-Faktoren* für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des *p*-DHPCs ungünstig sind und das Molekül in einem REMPI-Prozess nur schlecht nachgewiesen werden kann. Das *o*-DHPC kann bereits

in sehr geringen Mengen spektroskopisch nachgewiesen werden, weil die *Franck-Condon-Faktoren* sehr groß sind.

Der erste Peak mit geringer Intensität, welcher nicht auf Cluster-Fragmentation zurückgeführt sondern dem *p*-DHPC zugeordnet werden kann, wird bei 31272 cm^{-1} (3.88 eV) beobachtet. Der elektronische Ursprung 0_0^0 des *p*-DHPCs liegt sehr wahrscheinlich noch weiter im roten Spektralbereich, so dass dieser Wert nur als obere Grenze angesehen werden kann. Die Banden mit mittlerer Intensität bei 31437 cm^{-1} und 31467 cm^{-1} sind ebenfalls dem *para*-Isomer zuzuordnen. Dies bedeutet, dass der Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des *p*-DHPCs rotverschoben ist im Vergleich zum *ortho*-Isomer ($0_0^0 = 31483\text{ cm}^{-1}$). Im Bereich höherer Wellenzahlen des REMPI-Spektrums wird ein kontinuierlicher Anstieg des Hintergrundsignals beobachtet. Dies deutet auf viele, sehr dicht nebeneinanderliegende Übergänge hin.

5.2.4 Monohydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC)



Für die Experimente wurde *racemisches* 4-Hydroxy[2.2]paracyclophan (Monohydroxy[2.2]paracyclophan, MHPC) vom Lieferanten ABCR GmbH ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Die Substanz wurde im Probengefäß auf Glaswolle ausgebreitet und auf ca. 150°C erhitzt. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 1.2 bar verwendet.

In Abbildung 5.18 ist oben das Massenspektrum des MHPCs bei 118 nm gezeigt. Die Ionisierung erfolgte hierbei in einem 1-Photonen-Prozess. Das Massensignal mit der höchsten Intensität wird bei $m/z = 224$ beobachtet. Es wird dem MHPC-Molekülion

zugeordnet. Im Abstand von $m/z = 18$ treten weitere Peaks auf, welche auf die Bildung von Clustern mit Wassermolekülen hindeuten ($\text{MHPC}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{MHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$). Bei der Masse $m/z = 448$ wird das Signal des MHPC-Dimers mit geringer Intensität beobachtet (MHPC)₂.

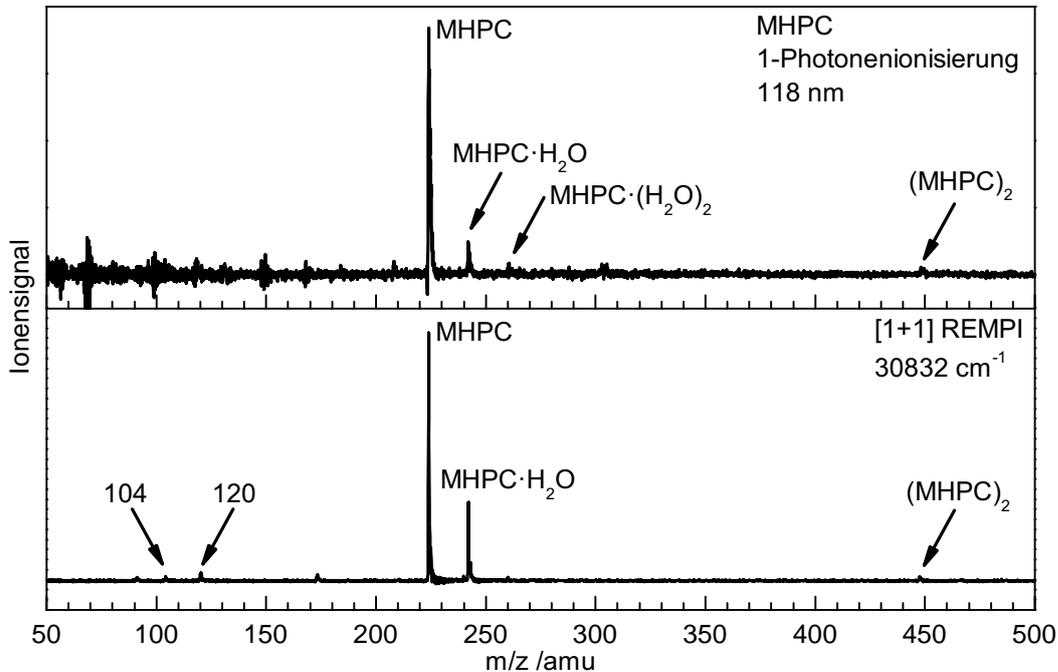


Abbildung 5.18: Massenspektren des MHPCs bei 118 nm und 30832 cm⁻¹.

Das Massenspektrum des MHPCs bei 30832 cm⁻¹ ist in Abbildung 5.18 unten dargestellt. Hierbei wurde das Molekül mit einem [1+1]-REMPI-Prozess angeregt und ionisiert. Das Spektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 224$ und das Signal des Clusters mit Wasser bei $m/z = 242$. Signale mit sehr niedriger Intensität bei $m/z = 104$ und $m/z = 120$ sind auf dissoziative Photoionisation des MHPCs zurückzuführen. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der aliphatischen Brücken werden bei der dissoziativen Photoionisation gebrochen und es entstehen zwei unterschiedliche Fragmente:

- ein substituiertes Benzolfragment ($\cdot\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\cdot$) und
- ein substituiertes Phenolfragment ($\cdot\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{OH-CH}_2\cdot$).

Die Experimente mit Synchrotronstrahlung im VUV-Bereich (siehe Kapitel 3.4.3) zeigen, dass MHPC ab einer Photonenenergie von ca. 10.5 eV ($\sim 84700 \text{ cm}^{-1}$) dissoziiert. Dies bedeutet, dass die Fragmentensignale im Massenspektrum bei 30832 cm^{-1} durch einen Dreiphotonenprozess entstanden sind. Die niedrige Intensität der Fragmentensignale zeigt, dass Photonenprozesse höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Außerdem werden im Massenspektrum keine weiteren Fragmente beobachtet.

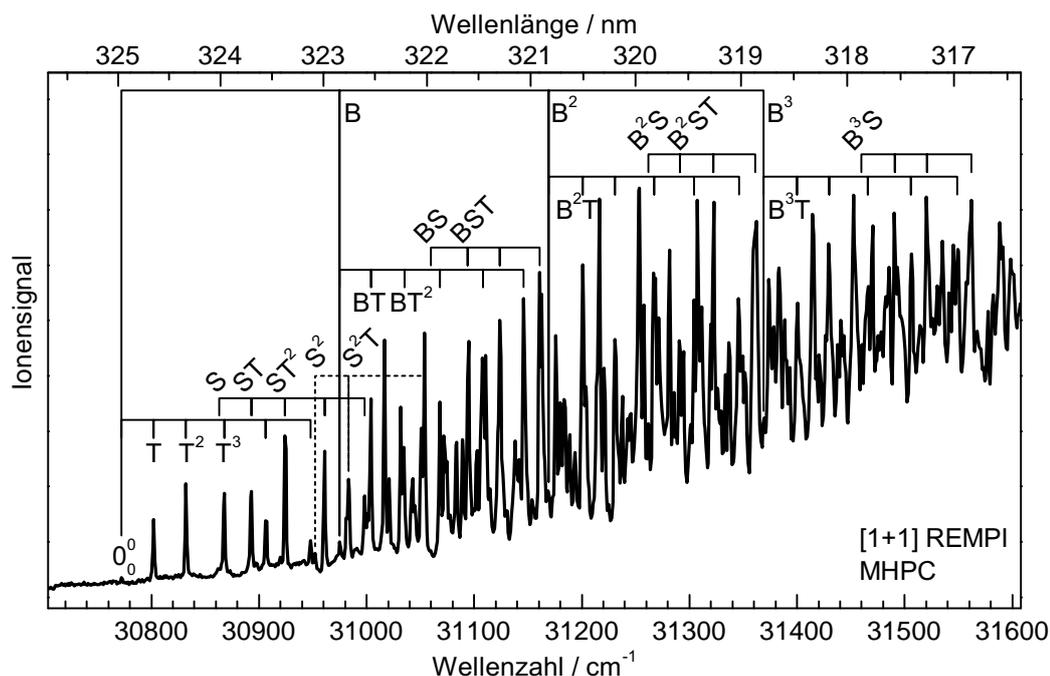


Abbildung 5.19: [1+1]-REMPI-Spektrum des MHPCs. Der Ursprung S_1-S_0 liegt bei 30772 cm^{-1} . Es werden eine Vielzahl von Schwingungsbanden beobachtet, die der B = Breathing-Mode, T = Twist-Mode und S = Shift-Mode zugeordnet werden.

Das [1+1]-REMPI-Spektrum des MHPCs ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Es werden eine Vielzahl von Banden beobachtet. Der erste Peak tritt bei 30772 cm^{-1} (3.82 eV) mit niedriger Intensität auf. Die Intensität der Banden wächst mit größer werdenden Wellenzahlen kontinuierlich immer weiter an. Dies ist ein Hinweis auf eine Geometrieänderung während der Ionisierung des Moleküls. Die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) des MHPCs wurde zu 7.63 eV bestimmt (siehe Kapitel 3.3). Dies bedeutet, dass die IE_{ad} sehr nahe bei der zweifachen Anregungsenergie des Moleküls liegt.

Um auszuschließen, dass der elektronische Ursprung des Moleküls in einem [1+1]-REMPI-Prozess nicht ionisiert werden kann (weil die IE nicht erreicht wird), wurde ein [1+1']-REMPI-Experiment durchgeführt.

Das [1+1']-REMPI-Spektrum ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Die erste Bande wird ebenfalls bei 30772 cm^{-1} (3.82 eV) beobachtet. Dies bedeutet, dass keine weiteren Banden weiter im roten Spektralbereich auftreten und dass das Signal bei 30772 cm^{-1} dem $S_1 \leftarrow S_0$ Bandenursprung (0_0^0) zugeordnet werden kann. Der quantenchemisch berechnete Bandenursprung stimmt sehr gut mit dem experimentellen überein und liegt bei 3.79 eV .^[44]

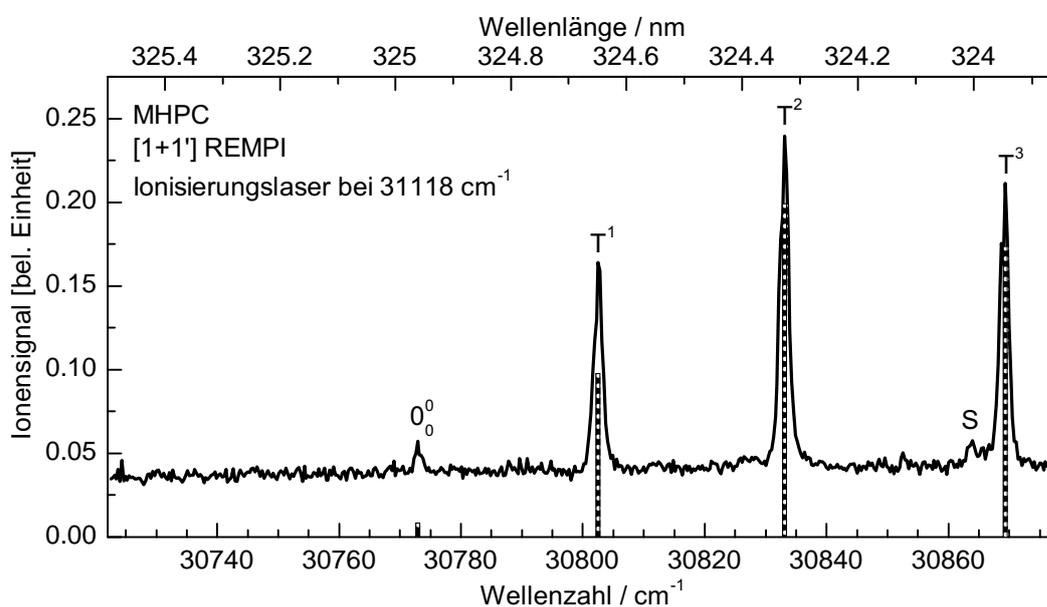


Abbildung 5.20: [1+1']-REMPI-Spektrum des MHPCs. Der erste Peak wird (wie im [1+1]-REMPI-Spektrum) bei 30772 cm^{-1} beobachtet. Diese Bande wird dem 0_0^0 -Übergang zugeordnet. Die auf der Grundlage der SCS-CC2/TZV(2df,p)-Rechnungen angefitzten *Franck-Condon-Faktoren* sind als Säulen dargestellt (siehe Tabelle 5.5).

Im [1+1]-REMPI-Spektrum des MHPCs werden sehr viele Schwingungsbanden beobachtet. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe des MHPCs kann prinzipiell die Positionen e oder z zur aliphatischen Brücke einnehmen. Die quantenchemisch berechnete Energiedifferenz zwischen dem e- und z-Isomer beträgt laut SCS-MP2-Rechnungen 2.5 kJ mol^{-1} (vgl. Kapitel 2).^[44,46] Um auszuschließen, dass die hohe Modendichte im

[1+1]-REMPI-Spektrum auf verschiedene OH-Rotamere zurückzuführen sind, wurden spektrale Lochbrennexperimente (SHB) durchgeführt.

In Abbildung 5.21 ist das SHB-Spektrum des MHPCs gezeigt. Das MHPC-Molekül wurde mit dem Signallaser (SL) bei 30802 cm^{-1} (T^1 -Bande, siehe unten) resonant angeregt und ionisiert. In den SHB-Spektren werden im Massenkanal des MHPCs und des MHPC·H₂O-Clusters Signaleinbrüche beobachtet, wenn vom Lochbrennlaser (Hole-Burn Laser, HBL) ein resonanter $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Moleküls, der mit hoher Intensität im REMPI-Spektrum auftritt, angeregt wurde. Der MHPC·H₂O-Cluster wurde ebenfalls mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie untersucht (siehe unten). In allen REMPI-Spektren des MHPC·H₂O-Clusters wird ein kontinuierlicher Anstieg des Clustersignals beobachtet (siehe Abbildung 5.24). Im Fall des SHB-Experiments werden allerdings im REMPI-Spektrum des MHPC·H₂O-Clusters ebenfalls Signaleinbrüche beobachtet, wenn MHPC resonant angeregt wurde (Abb. 5.21 rotes Signal). Dies ist ein Hinweis darauf, dass möglicherweise ein Sättigungseffekt an den MCPs des Detektors auftrat. Ein TOF-Spektrum, bei dem das MHPC-Molekül mit dem Lochbrennlaser (HBL) bei 30832 cm^{-1} resonant angeregt wurde und der Signallaser konstant auf der Bande bei 30802 cm^{-1} stand, ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Intensität des resonanten HBL-Lasersignals ($m/z = 224$) war im Vergleich mit allen anderen Signalen sehr hoch, so dass der Detektor eventuell gesättigt war. Dies führte möglicherweise dazu, dass die Signale der Ionen, die den Detektor zeitlich später erreichten, bei resonanter Anregung durch den Signallaser nicht mehr im gleichen Maße verstärkt wurden, als im nichtresonanten Fall. In den SHB-Spektren werden Signaleinbrüche beobachtet, die vermutlich nicht auf dem Messprinzip der SHB-Spektroskopie beruhen, sondern vom experimentellen Aufbau abhängig waren. Anhand der vorliegenden SHB-Spektren kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass ein zweites Isomer im Grundzustand vorliegt. Neue IR-Experimente in unserem Arbeitskreis haben gezeigt, dass sowohl das e- als auch das z-Rotamer in der Gasphase vorliegen, wenn die Substanz effusiv gemessen wurde.^[84] Im Vergleich dazu tritt bei der Überschallexpansion eines Molekularstrahls ein Abkühlungseffekt auf.^[109] Deshalb wird bei der nun folgenden Interpretation der REMPI-Spektren davon ausgegangen, dass hauptsächlich das stabilere e-Isomer im Molekularstrahl vorlag.

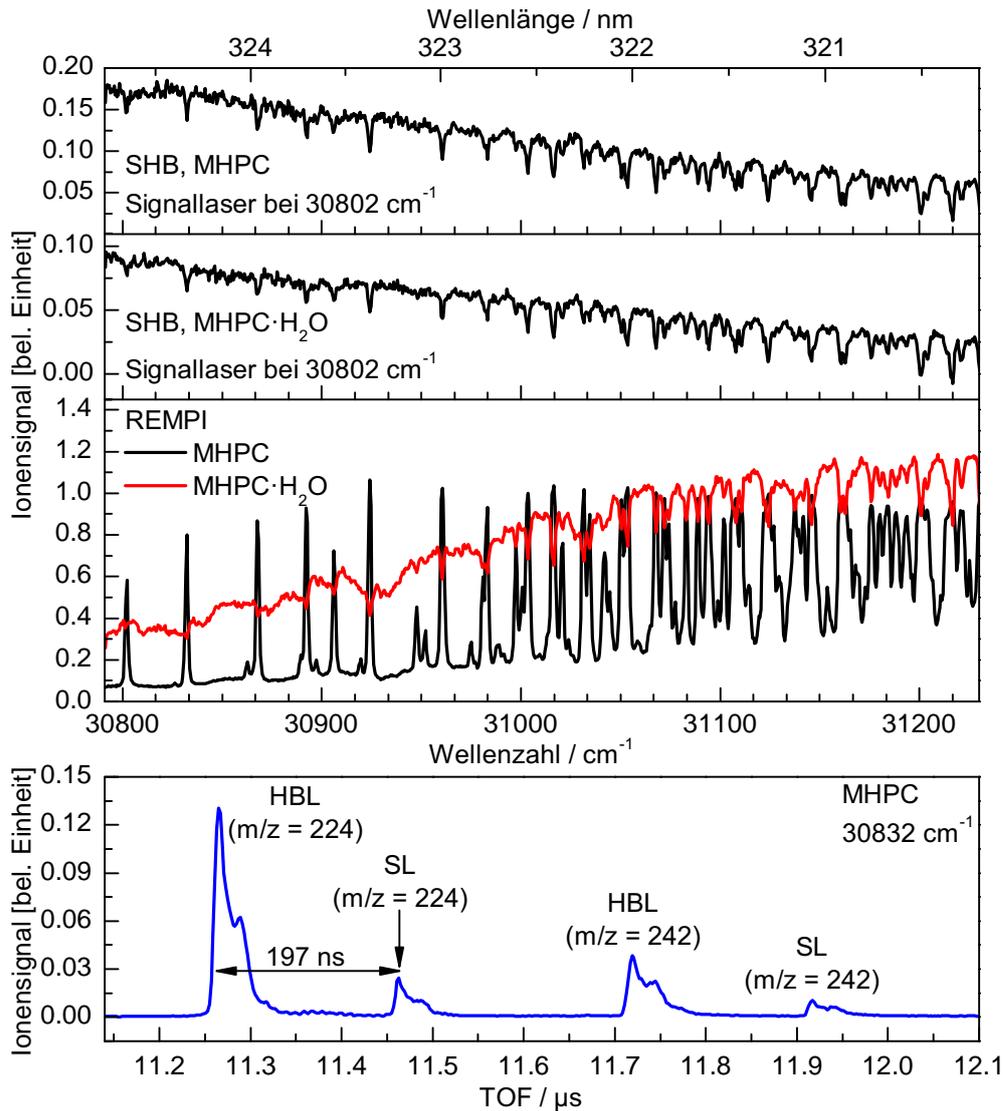


Abbildung 5.21: Oben: SHB-Spektrum des MHPCs (oben) sowie des MHPC·H₂O-Clusters (mitte) und die dazugehörigen REMPI-Spektren des Lochbrennlasers (unten). Die Signalabnahmen im SHB- und REMPI-Spektrum des MHPC·H₂O-Clusters deuten darauf hin, dass ein Sättigungseffekt am Detektor aufgetreten ist. **Unten:** TOF-Massenspektrum der Signale des MHPCs beim SHB-Experiment. Es sind die Ionensignale des Moleküls (MHPC, $m/z = 224$) und des Clusters mit Wasser (MHPC·H₂O, $m/z = 242$) sowohl vom Lochbrennlaser (Hole Burn Laser, HBL) als auch vom Signallaser (Signal Laser, SL) zu sehen. Die zeitliche Differenz zwischen dem Signal des Lochbrennlasers (HBL) und des Signallasers (SL) betrug 197 ns.

Im [1+1]-REMPI-Spektrum werden relativ viele Banden beobachtet (siehe Abbildung 5.19). Beim Vergleich der Geometrieparameter vom Grund- und angeregten Zustand des MHPCs wird eine Verringerung des Abstands zwischen den aromatischen Ringen und Änderungen in der Twist- und Shift-Koordinate durch die Rechnungen beschrieben (siehe Tabelle 5.4). Der Abstand zwischen den aromatischen Ringen verringert sich beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang um 20 pm. Auf dieser Koordinate liegt die Atmungs-mode des MHPCs. Der Twist-Winkel (θ_{twist}) ändert sich von -10° im Grundzustand auf $+11^\circ$ im angeregten Zustand. Deshalb wird eine Schwingungsbewegung mit Twist-Mode-Charakter im REMPI-Spektrum erwartet. Bei der Anregung kommt es in der Shift-Koordinate ebenfalls zu einer großen Änderung von $\Delta\theta_{shift} = 14^\circ$, so dass eine Schwingung entlang dieser Koordinaten im Spektrum auftreten sollte.

MHPC	GZ (S_0) SCS-MP2	AZ (S_1) SCS-CC2
R(C ₁ -C ₂)	159	157
R(C ₃ -C ₁₄)	274	257
R(C ₄ -C ₁₃)	301	281
R(C ₈ -C ₁₅)	306	288
θ_{twist}	-10	+11
θ_{shift}	-11	3

Tabelle 5.4: Berechnete Geometrieparameter vom Grundzustand (GZ) und angeregten Zustand (AZ) des MHPCs. Alle Abstände sind in pm und alle Winkel in Grad ($^\circ$) angegeben.^[44,46]

Die Rechnungen auf SCS-CC2/TZV(2df,p)-Niveau liefern für die niedrigste Schwingungsbande des MHPCs eine fundamentale Wellenzahl von $+28\text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.5). Die Schwingung entspricht einer Drehbewegung (Twist, T) der beiden aromatischen Ringe im MHPC-Molekül. Experimentell wird die erste Bande im REMPI-Spektrum bei 30802 cm^{-1} ($0_0^0 + 30\text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Diese Bande wird der Twist-Mode zugeordnet. Der Abstand zwischen den Banden dieser Schwingungsprogression vergrößert sich im Spektrum von Bande zu Bande. Dies ist ein Hinweis auf eine Schwingung mit inverser Anharmonizität.

Hierbei handelt es sich um eine Schwingungsbewegung, bei der es zu einer großen Auslenkung der Atome im Molekül kommt (*large-amplitude motion/vibration*). Ein

sehr bekanntes Beispiel ist die Inversionsschwingung (*umbrella motion*) des Ammoniak-Moleküls. Die Potenzialkurve des Ammoniaks ist symmetrisch und besitzt ein Doppelminimum mit einer Energiebarriere zwischen beiden Minima.^[145] Eine *large-amplitude motion* tritt auf, wenn das Molekül genügend Überschussenergie besitzt um die Barriere zu überwinden.^[146] Allerdings kann ein quantenmechanisches System die Barriere auch durch Tunneln überwinden. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist abhängig von der Energie und Masse des Teilchens sowie von der Barrierenhöhe und -breite. Die Wechselwirkung der Schwingungsniveaus der beiden Potenzialmulden führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus.^[147] Dies führt dazu, dass die Abstände zwischen den Schwingungsniveaus unregelmäßig sind. Beispielsweise wird bei der Ring-Buckelschwingung (*out-of-plane*-Biegeschwingung) des Pyridins eine inverse Anharmonizität beobachtet.^[148] Für die *ring-puckering*-Schwingung verschiedener vier- und fünfgliedriger Ringe (z. B. Cyclopenten oder Oxetan) wurden unterschiedlich große Abstände zwischen benachbarten Schwingungsniveaus berechnet.^[149]

Für den angeregten Zustand (S_1) des MHPCs wurde mit der SCS-CC2-Methode und dem Basissatz TZV(2df,p) ein unsymmetrisches Doppelminimumpotenzial mit einer Barriere von 64 cm^{-1} berechnet (siehe Abbildung 5.22).^[44,46] Das globale Minimum des S_1 -Zustands liegt bei einem Twist-Winkel von $+11^\circ$ und ein zweites Minimum wurde bei -10° berechnet. Die Abstände der Energieniveaus im S_1 -Zustand weichen stark vom harmonischen Verhalten ab und der Abstand der berechneten Schwingungsniveaus besitzt inverse Anharmonizität.

Weitere Berechnungen des MHPCs haben gezeigt, dass die Barriere zwischen den Minima im S_1 -Zustand stark vom verwendeten Basissatz abhängig ist (siehe Abbildung 5.23).^[44,46] Deshalb kann anhand der Berechnungen nicht exakt gesagt werden, ob die Potenzialkurve des MHPCs im S_1 -Zustand eine Barriere besitzt oder nicht. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind stark vom Verlauf der Potenzialkurve abhängig. Deshalb kann eine kleine Änderung des Kurvenverlaufs bereits einen größeren Einfluss auf die berechneten Schwingungsfrequenzen haben.

Weitere Schwingungsbanden werden im [1+1]-REMPI-Spektrum des MHPCs bei 30802 cm^{-1} ($+30\text{ cm}^{-1}$), 30832 cm^{-1} ($+60\text{ cm}^{-1}$), 30868 cm^{-1} ($+96\text{ cm}^{-1}$), 30906 cm^{-1} ($+134\text{ cm}^{-1}$) und 30948 cm^{-1} ($+176\text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Diese werden den Obertönen der Twist-Bewegung zugeordnet (in Abbildung 5.19 mit T^1 bis T^5 markiert). Aller-

dings kommt es bei den Obertönen nur zu einer schlechten Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für die Schwingungswellenzahlen und Intensitäten (siehe Tabelle 5.5). Deshalb wurde die Form der Potenzialkurve des S_1 -Zustands an die experimentellen Daten durch einen Fit angepasst (siehe Tabelle 5.5).^[44,46] Die gefittete Kurve zeigt eine flache, unsymmetrische Potenzialkurve mit einem einfachen Minimum (siehe Abbildung 5.23). Der Fit zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Insbesondere der experimentell beobachtete Verlauf der Bandenintensitäten wird durch den Fit sehr gut beschrieben (siehe Abbildung 5.20). Die Intensität der Banden steigt bis zur Bande T^2 an und fällt anschließend wieder ab. Das Progressionsmuster wiederholt sich im REMPI-Spektrum bei höheren Energien in Kombinationsbanden (in Abbildung 5.19 mit ST, BT, B^2T usw. gekennzeichnet).

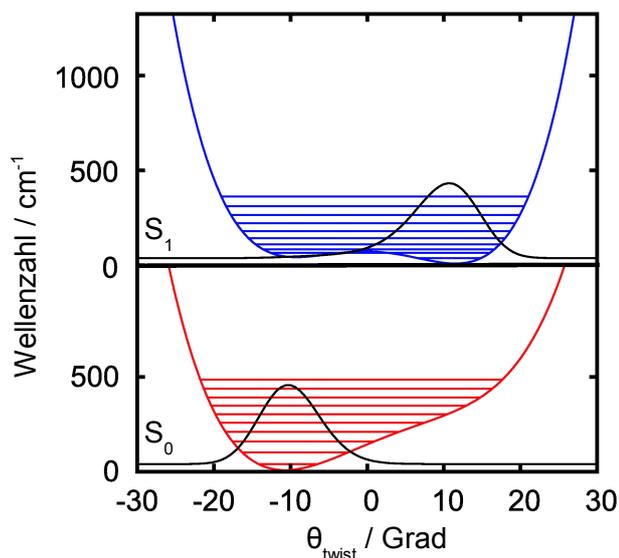


Abbildung 5.22: Potenzialenergiekurve des Grund- (rot) und ersten angeregten Zustands (blau) des MHPCs in Abhängigkeit von der Twist-Koordinate. Es sind die Schwingungszustände der Twist-Bewegung eingezeichnet. Die Wellenfunktionen der jeweiligen Schwingungsgrundzustände sind ebenfalls dargestellt. Der angeregte Zustand weist ein Doppelminimum mit inverser Anharmonizität auf. Die Berechnungen/Abbildung wurden im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 vom Kooperationspartner durchgeführt/erstellt.^[44,46] Der Grundzustand wurde mit SCS-MP2/TZV(2df,p) und der angeregte Zustand mit SCS-CC2/TZV(2df,p) berechnet.

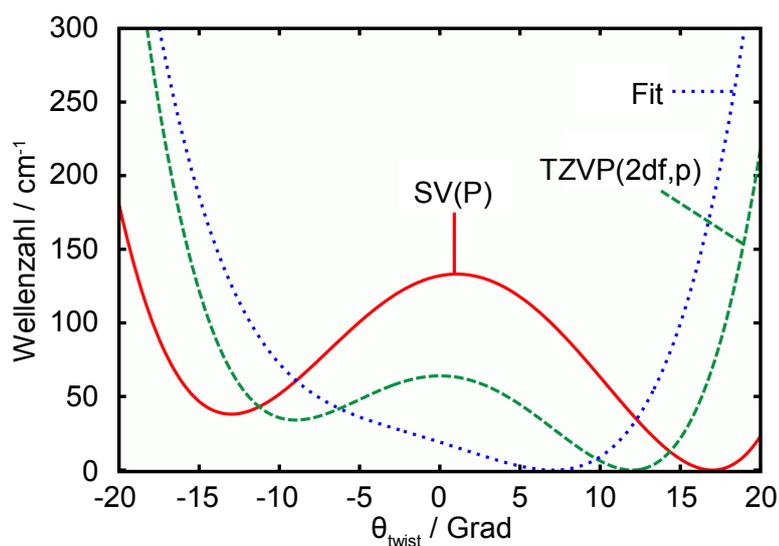


Abbildung 5.23: Potenzialenergiekurven des angeregten Zustands (S_1) des MHPCs. Die Molekülstruktur wurde bei vorgegebenen θ_{twist} -Winkeln optimiert. Die rote und grüne Kurve wurde auf SCS-CC2-Niveau berechnet. Der Kurvenverlauf ist abhängig vom verwendeten Basissatz (SV(P) bzw. TZVP(2df,p)). Insbesondere die Barrierenhöhe unterscheidet sich deutlich. Die blaue Kurve ist ein Fit an die experimentellen Daten mit einem Polynom vierter Ordnung. Die Berechnungen und der Fit wurden vom Kooperationspartner durchgeführt/erstellt.^[44,46]

ν'	Bande	Wellenzahl / cm^{-1}			Intensität / %		
		TZV(2df,p)	Fit	Exp.	TZV(2df,p)	Fit	Exp.
0	0_0^0	0	0	0	0	1	2
1	T^1	28	30	30	80	16	20
2	T^2	46	60	60	13	33	31
3	T^3	73	96	96	5	29	23
4	T^4	104	134	134	0	15	16
5	T^5	141	176	176	0	5	8

Tabelle 5.5: Wellenzahlen und Intensitäten der Twist-Schwingungsbanden beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des MHPCs mit $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$. Die Werte wurden auf SCS-CC2/TZVP(2df,p)-Niveau berechnet. Zusätzlich sind die Werte eines Fits angegeben, bei dem die Form der Potenzialenergiekurve des S_1 -Zustands an das experimentelle Spektrum angepasst wurde. Alle berechneten/gefitteten Werte wurden vom Kooperationspartner ermittelt.^[44,46]

Eine weitere Schwingung, die man sich als Verschiebung (Shift, S) der aromatischen Ringe im Molekül vorstellen kann (vgl. Abbildung 5.3), tritt beim MHPC-Molekül bei den Wellenzahlen 30863 cm^{-1} ($+91\text{ cm}^{-1}$) und 30952 cm^{-1} ($+180\text{ cm}^{-1}$) auf (in Abbildung 5.19 mit S und S^2 gekennzeichnet). Der Abstand zwischen den Banden von ungefähr 90 cm^{-1} stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert von 85 cm^{-1} überein.^[44,46] Kombinationsbanden sowohl von der Shift-Mode S als auch vom ersten Oberton der Shift-Mode S^2 mit der Twist-Mode T werden ebenfalls beobachtet und sind mit ST, ST^2 , S^2T , S^2T^2 usw. im Spektrum gekennzeichnet. Die Intensität der Kombinationsbanden ist deutlich erhöht im Vergleich zur Bande der Shift-Mode (S).

Beim unsubstituierten [2.2]Paracyclophan (PC) mit der Masse $m/z = 208$ und beim disubstituierten *ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC) mit der Masse $m/z = 240$ wird eine Atmungsschwingung (Breathing-Mode, B) beobachtet, bei der sich die aromatischen Ringe aufeinander zu und voneinander wegbewegen. Diese Ringatmung wird beim MHPC-Molekül ebenfalls erwartet, weil sich der Abstand zwischen den Ringen bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung laut quantenchemischen Rechnungen verringert. Eine Schwingungsmode mit Atmungscharakter wurde für das MHPC-Molekül bei 197 cm^{-1} berechnet.^[44,46] Die Molekülmasse des MHPCs ($m/z = 224$) liegt zwischen der Masse des PC- und *o*-DHPC-Moleküls. Deshalb wird eine Progression für die Atmungsschwingung des MHPCs zwischen $+235\text{ cm}^{-1}$ (PC) und $+190\text{ cm}^{-1}$ (*o*-DHPC) erwartet. Im REMPI-Spektrum wird eine Progression mit Peaks bei 30975 cm^{-1} ($0_0^0 + 203\text{ cm}^{-1}$), 31169 cm^{-1} ($+397\text{ cm}^{-1}$) und 31369 cm^{-1} ($+597\text{ cm}^{-1}$) beobachtet (in Abbildung 5.19 mit B, B^2 und B^3 markiert). Diese Banden besitzen nur eine sehr geringe Intensität, so dass die Zuordnung zur Atmungsschwingung (Breathing-Mode, B) nur vorläufig erfolgen kann. Die Intensitäten der Banden der Atmungsmode steigen in Kombination mit der Twist-Mode signifikant an. Diese Intensitätserhöhung wurde auch bei Kombinationsbanden der Shift-Mode beobachtet (siehe oben).

Im Spektrum wird eine Vielzahl weiterer Kombinationsbanden von der Breathing-Mode (B) mit der Shift-Mode (S) sowie mit der Shift- und Twist-Mode (ST) beobachtet (in Abbildung 5.19 mit BT, BT^2 , BS, BST, usw. gekennzeichnet).

Die [1+1]-REMPI-Spektren der $\text{MHPC} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 0, 1, 2$ sind in Abbildung 5.24 zu sehen. Die Intensität der Cluster-Signale steigt mit größer werdenden Wellenzahlen fast kontinuierlich an. Die energetisch sehr dicht nebeneinanderlie-

genden Übergänge konnten nicht besser aufgelöst werden. Die hohe Modendichte ist ein Hinweis darauf, dass die MHPC-Cluster mit Wasser wenig stabil sind. Während im *o*-DHPC·H₂O-Cluster zwei OH-Gruppen für die Koordination zur Verfügung stehen, besitzt MHPC nur eine OH-Gruppe, an die sich das Wassermolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung anlagern kann. Alternativ könnte das Wassermolekül über eine π -Bindung koordiniert sein. Insgesamt sind die Koordinationsmöglichkeiten der MHPC-Wassercluster mit denen von Phenol-Wasserclustern vergleichbar. Im REMPI-Spektrum des Phenol·(H₂O)₂-Clusters wird ebenfalls eine breite Bande beobachtet.^[118,136] Im MHPC·H₂O-Cluster ist das Wassermolekül weniger stark gebunden als z. B. im *o*-DHPC·H₂O-Cluster. Aufgrund der schwächeren Bindung zwischen dem MHPC- und Wassermolekül kann der Cluster leichter fragmentieren. Die Kombination von Monomer- und Clusterschwingungen ist eine weitere mögliche Ursache dafür, dass viele Moden in den REMPI-Spektren auftreten. Der Signalanstieg des MHPC·H₂O-Clusters ist um ca. -180 cm^{-1} rotverschoben im Vergleich mit dem elektronischen Ursprung (0_0^0) des MHPCs, der bei 30772 cm^{-1} liegt. Die Rotverschiebung liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie beim *o*-DHPC·H₂O-Cluster (-220 cm^{-1}). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die OH-Gruppe des MHPCs (wie im *o*-DHPC-Cluster) die Rolle des Protonendonors und das angelagerte Wassermolekül die Rolle des Protonenakzeptors einnimmt. Das REMPI-Signal des MHPC-Clusters mit zwei Wassermolekülen steigt ab ca. -290 cm^{-1} weiter im roten Spektralbereich kontinuierlich an im Vergleich zum Ursprung des Monomers. Dies bedeutet, dass das zweite Wassermolekül den S_1 -Zustand des Clusters ebenfalls stabilisiert. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Wassermoleküle im MHPC·(H₂O)₂-Cluster möglicherweise linear angeordnet sind. Bei einer cyclischen Struktur würde man eine Blauverschiebung im Vergleich mit dem MHPC·H₂O-Cluster erwarten. Beispielsweise ist der 0_0^0 -Übergang des cyclischen Phenol·(H₂O)₂-Clusters deutlich weniger rotverschoben als der Ursprung des Phenol·H₂O-Clusters (siehe Tabelle 5.2).

Quantenchemische Rechnungen könnten für eine genauere Interpretation der Wasserclusterspektren des MHPCs hilfreich sein. Die Berechnungen des Monomers haben jedoch gezeigt, dass das betrachtete Molekül nur durch high-level *ab initio*-Methoden gut beschrieben wird. Die Berechnungen der Cluster mit Wasser lagen außerhalb der Möglichkeiten dieser Arbeit.

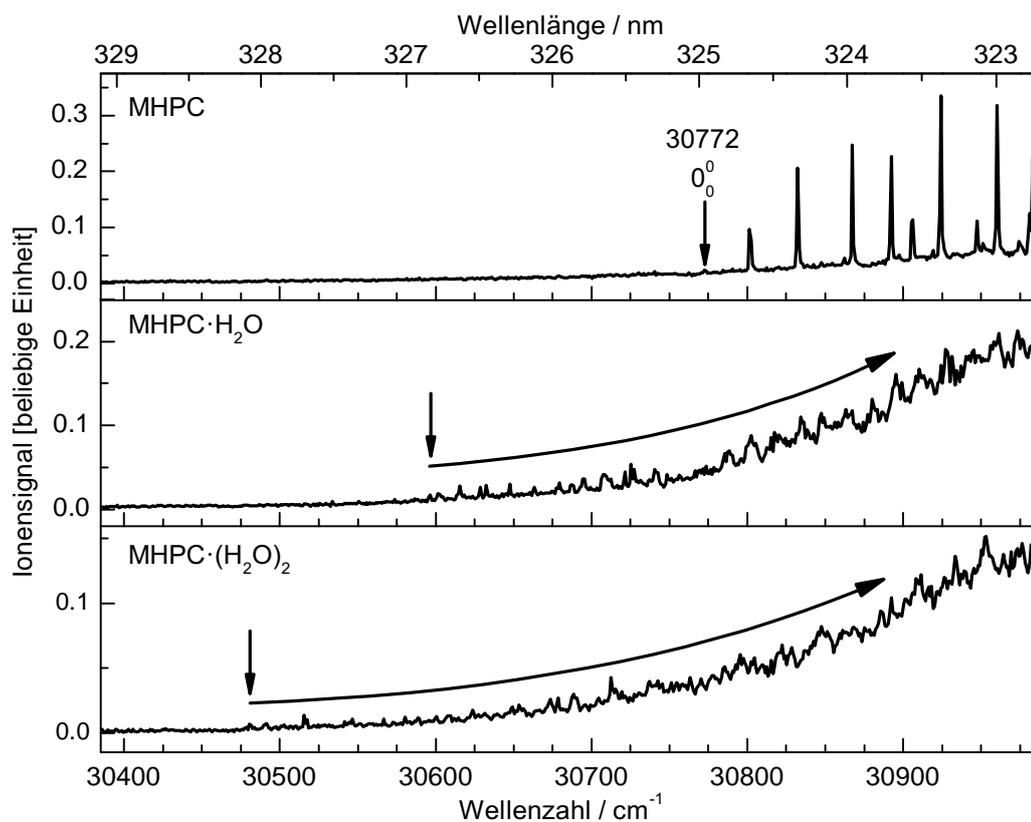


Abbildung 5.24: REMPI-Spektren des MHPCs und der $\text{MHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_x$ -Cluster. Der Ursprung der Cluster mit Wasser ist um ca. 180 cm^{-1} ($\text{MHPC}\cdot\text{H}_2\text{O}$) bzw. 290 cm^{-1} ($\text{MHPC}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$) rotverschoben im Vergleich zum Ursprung des Monomers.

5.3 Unbekanntes Molekül mit der Masse $m/z = 180$

Die Massenspektren der Verbindungen MHPC und *o*-DHPC, welche vom Lieferanten ABCR GmbH bezogen wurden, weisen im Massenskanal $m/z = 180$ ein strukturiertes [1+1]-REMPI-Spektrum auf. Vom Lieferanten wurden keine Informationen über die Synthese der Verbindungen erhalten, so dass auf diesem Weg keine Rückschlüsse auf die Ursache des Signals gezogen werden konnten.

In Abbildung 5.25 ist das REMPI-Spektrum des Massenkanals $m/z = 180$ dargestellt, welches bei der Messung des *o*-DHPCs erhalten wurde. Das erste Signal wird bei 30797 cm^{-1} beobachtet. Alle Banden des Spektrums sind im Anhang auf Seite 175 aufgelistet.

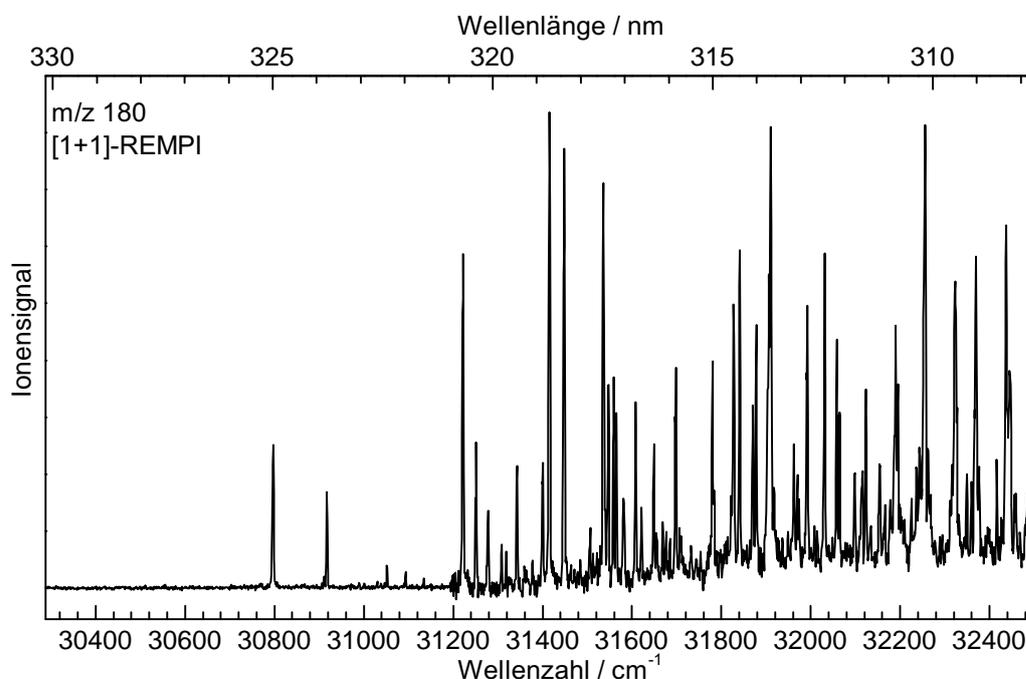


Abbildung 5.25: [1+1]-REMPI-Spektrum des Signals mit der Masse $m/z = 180$. Der erste Peak wird bei 30797 cm^{-1} beobachtet.

Um zu überprüfen, ob das Signal mit der Masse $m/z = 180$ auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen ist, wurde das *o*-DHPC mit Hilfe der massenspektrometrischen Methoden LDI (Laser Desorption Ionization), MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization), ESI (Electrospray Ionisation) und EI (Electron Ionization) untersucht. Als Matrix wurde DCTB ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$) verwendet. Mit keiner der oben genannten massenspektroskopischen Methoden wurde ein positiv geladenes Ion mit der Masse $m/z = 180$ nachgewiesen. Lediglich im MALDI-Spektrum mit negativer Polarität wurde ein Signal bei der Masse $m/z = 181$ beobachtet (der Massenunterschied von 1 amu liegt durchaus im Rahmen der Messungenauigkeit des REMPI-Experiments). Allerdings wurden im REMPI-Experiment positiv geladene Ionen detektiert, d. h. es handelt sich um ein anderes Ion. Mit Hilfe der massenspektrometri-

schen Methoden konnten keine Rückschlüsse auf ein plausibles Molekül mit der Masse $m/z = 180$ gezogen werden.

Um zu überprüfen, ob Azobenzol ($m/z = 182$) als Ursache für das unbekannte Molekülsignal in Frage kommt, wurden [1+1]-REMPI-Experimente mit Azobenzol im relevanten Photonenenergiebereich durchgeführt. Das Molekül konnte im Bereich von 31760 cm^{-1} bis 31900 cm^{-1} nicht durch einen [1+1]-REMPI-Prozess nachgewiesen werden. Somit scheidet Azobenzol als mögliche Ursache aus.

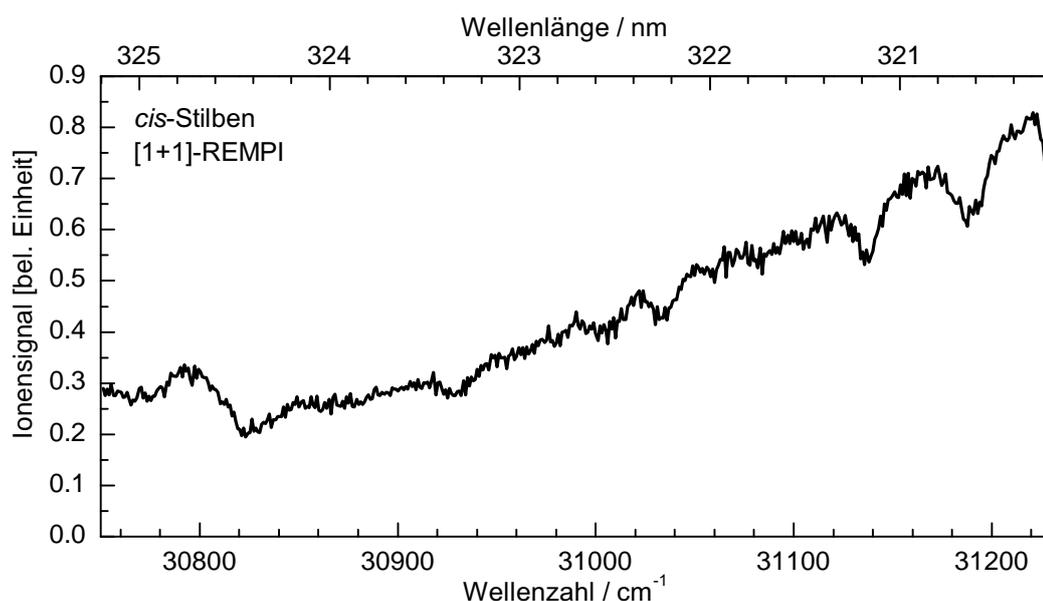


Abbildung 5.26: [1+1]-REMPI-Spektrum des *cis*-Stilbens. Im Spektrum wird ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Es gibt keine Übereinstimmung mit dem Spektrum in Abbildung 5.25. Deshalb kann *cis*-Stilben als Ursache für das REMPI-Spektrum von der Verbindung mit der Masse $m/z = 180$ ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen *cis*-Stilben und *trans*-Stilben ($m/z = 180$) können ebenfalls ausgeschlossen werden. Das REMPI-Spektrum des *cis*-Isomers wurde selbst gemessen (siehe Abbildung 5.26) und weist keine Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum der Masse $m/z = 180$ auf. Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des *trans*-Stilbens ist literaturbekannt und liegt bei 32234.7 cm^{-1} .^[150]

Eine weitere Möglichkeit, auf die das REMPI-Spektrum in Abbildung 5.25 zurückgeführt werden könnte, ist die Verbindung 9-Fluorenol ($m/z = 180$). Der $S_1 \leftarrow S_0$ -

Übergang wurde im Fluoreszenzanregungsspektrum in der Gasphase bei 23212 cm^{-1} beobachtet.^[151] In der Literatur wird eine weitere Absorption des 9-Fluorens bei ca. 31000 cm^{-1} erwähnt (in Paraffinmatrix gemessen).^[152] Möglicherweise handelt es sich bei dem gemessenen REMPI-Spektrum um die energetisch höherliegende Absorption des 9-Fluorens. Allerdings muss diese Hypothese durch weitere Experimente bestätigt werden.

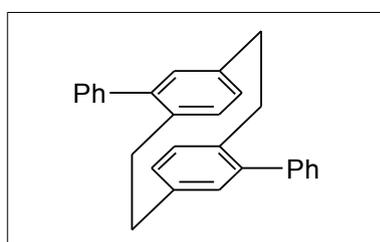
5.4 Spektroskopische Untersuchungen von weiteren substituierten [2.2]Paracyclophanen

Neben hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen wurden außerdem folgende Cyclophane synthetisiert/spektroskopisch untersucht:

- pseudo-*para*-Diphenyl[2.2]paracyclophan (*p*-DPhPC),
- pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan (*p*-DBrPC),
- pseudo-*ortho*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*o*-DCNPC),
- pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*p*-DCNPC) und
- pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan (*p*-DSiMe₃PC).

In den Massenspektren aller fünf Verbindungen konnte der Molekülpeak beobachtet werden. Die [1+1]-REMPI-Scans zeigen jedoch keine scharfen Banden von Schwingungsübergängen.

5.4.1 pseudo-*para*-Diphenyl[2.2]paracyclophan (*p*-DPhPC)



Die Verbindung pseudo-*para*-Diphenyl[2.2]paracyclophan (*p*-DPhPC) wurde von *Dr. Stephan Amthor* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Lambert* (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[153,154]

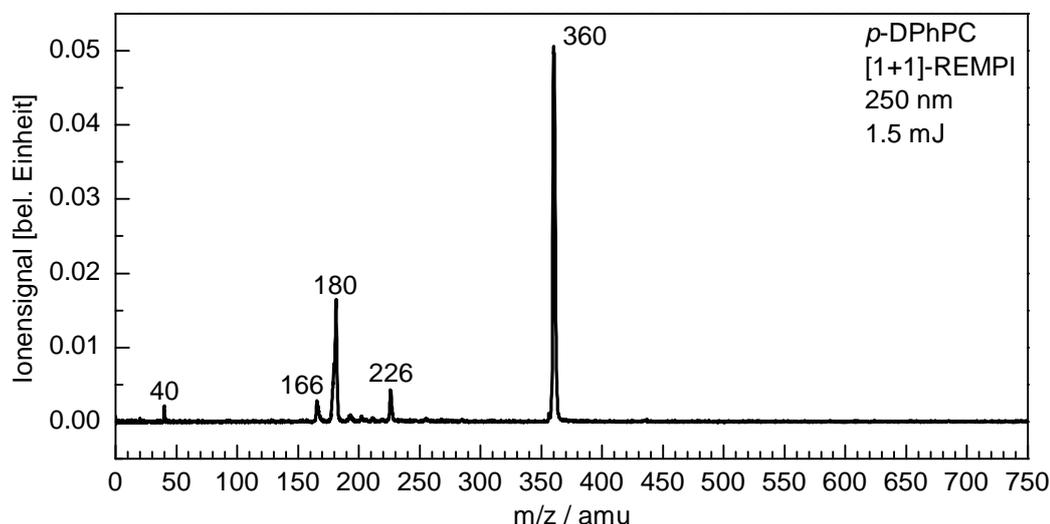


Abbildung 5.27: Massenspektrum des *p*-DPhPCs. Die Anregung und Ionisierung erfolgte bei 250 nm. Die Leistung des Lasers betrug 1.5 mJ. Das Molekülsignal wird bei der Masse $m/z = 360$ beobachtet.

In Abbildung 5.27 ist das Massenspektrum des *p*-DPhPCs bei einer Photonenenergie von 250 nm abgebildet. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 1.1 bar verwendet. Die Ofentemperatur betrug ca. 180°C. Das Molekül wird bei der Masse $m/z = 360$ beobachtet. Bei der halben Molekülmasse ($m/z = 180$) wird ein relativ starkes Signal beobachtet, welches auf einen dissoziativen Photoionisationsprozess zurückzuführen ist. Die Massensignale bei $m/z = 166$ und $m/z = 226$ konnten nicht zugeordnet werden. Bei der Masse $m/z = 40$ wird das Signal des Trägergases Argon beobachtet. Das Signal ist auf einen Stoßionisationsprozess zurückzuführen.

Es wurden REMPI-Experimente mit Argon und Helium als Trägergas durchgeführt. Ziel war es, einzelne Schwingungsbanden aufzulösen. In Abbildung 5.28 ist ein typisches REMPI-Spektrum abgebildet. Die Signalmodulationen sind in diesem Fall auf Schwankungen in der Laserleistung zurückzuführen. In allen REMPI-Spektren wurde im Bereich von ca. 30800 cm^{-1} bis 32200 cm^{-1} lediglich ein kontinuierlicher Si-

gnalanstieg beobachtet. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden. Das *p*-DPhPC-Molekül besitzt zwei große und sehr flexible Phenylsubstituenten. Dies führt dazu, dass die Übergänge des Moleküls sehr dicht nebeneinander liegen. Im Spektrum kommt es zur Überlappung der einzelnen Banden, so dass ein breiter Signalanstieg beobachtet wird.

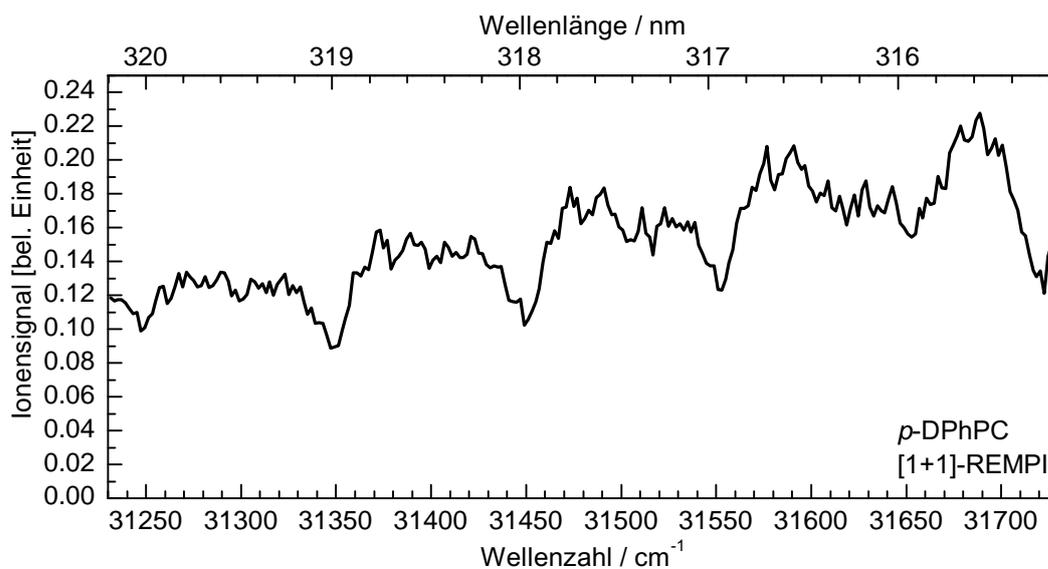
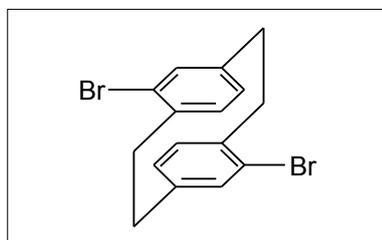


Abbildung 5.28: [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DPhPCs. Die Ofentemperatur betrug 170°C. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 1.2 bar verwendet. Die Signalmodulationen sind auf Schwankungen in der Laserleistung zurückzuführen.

5.4.2 pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan (*p*-DBrPC)



Die Verbindung pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan (*p*-DBrPC) wurde von *Conrad Kaiser* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Lambert* (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) nach der Literatur synthetisiert.^[139]

In Abbildung 5.29 ist das Massenspektrum des *p*-DBrPCs bei 266 nm (1.5 mJ) dargestellt. Das Molekülsignal wird bei $m/z = 366$ beobachtet. Aufgrund der beiden Isotope des Broms (79 und 81) beträgt das Intensitätsverhältnis des zweifach mit Brom substituierten Paracyclophanmoleküls ungefähr 1:2:1. Bei den Massen $m/z = 184$ und $m/z = 186$ werden die Signale des Fragmentions beobachtet, welches nur ein Bromatom enthält. Das Fragment entsteht aufgrund dissoziativer Photoionisation.

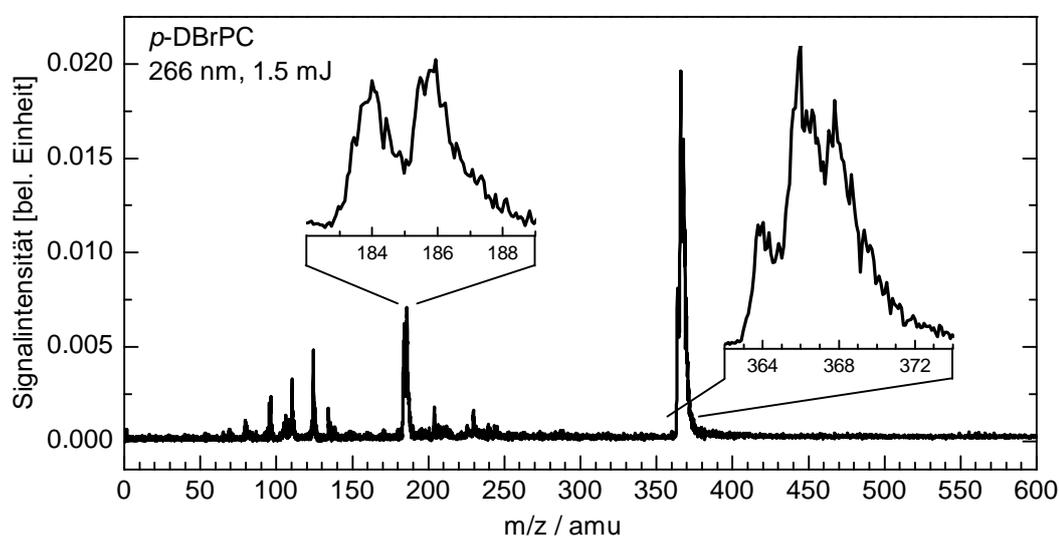


Abbildung 5.29: Massenspektrum des pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophans bei 266 nm und ca. 1.5 mJ. Das Molekülsignal zeigt deutlich das Isotopenmuster des Broms.

Das Massenspektrum des *p*-DBrPCs zeigt, dass das Molekülion bei einer Temperatur von 195 °C in der Gasphase beobachtet werden kann. Im REMPI-Spektrum des *p*-DBrPCs wird im Bereich von $32780 - 34500 \text{ cm}^{-1}$ ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Ein typisches REMPI-Spektrum ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Einzelne Schwingungsübergänge konnten nicht aufgelöst werden. Die Schwingungsübergänge liegen energetisch sehr dicht nebeneinander, so dass die Banden im Spektrum miteinander überlappen.

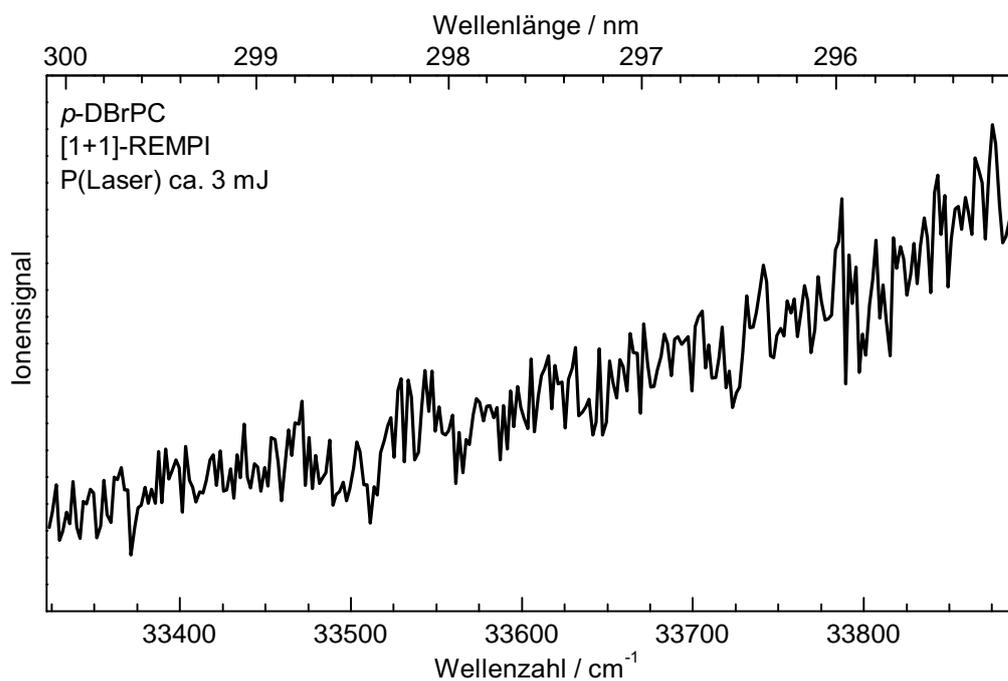
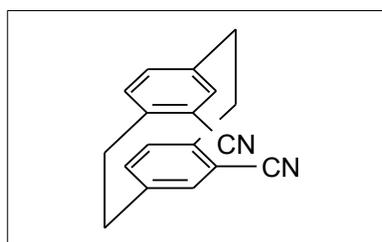


Abbildung 5.30: [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DBrPCs. Die Ofentemperatur betrug 193 °C. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 1.1 bar verwendet. Im Spektrum wird ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf viele, sehr dicht nebeneinanderliegende Übergänge.

5.4.3 pseudo-*ortho*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*o*-DCNPC)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur (siehe Seite 158 im Anhang).^[155] In Abbildung 5.31 sind die UV/Vis-Spektren von *o*-DCNPC und *p*-DCNPC im Lösungsmittel Toluol dargestellt. Der Signalanstieg des *para*-Isomers ist deutlich flacher im Vergleich mit dem *ortho*-Isomer. Beide Isomere besitzen ein Absorptionsmaximum im gleichen energetischen Bereich bei 302 nm bzw. 304 nm. Hierbei handelt es sich vermutlich um die charakteristische „Cyclophan-Bande“ (vgl. Kapitel 5.2.1).^[35] Im Spektrum des *para*-Isomers wird ein zweites Maximum bei 286 nm beobachtet. Das *ortho*-Isomer besitzt weitere Absorptionsmaxima bei 321 nm und 285 nm.

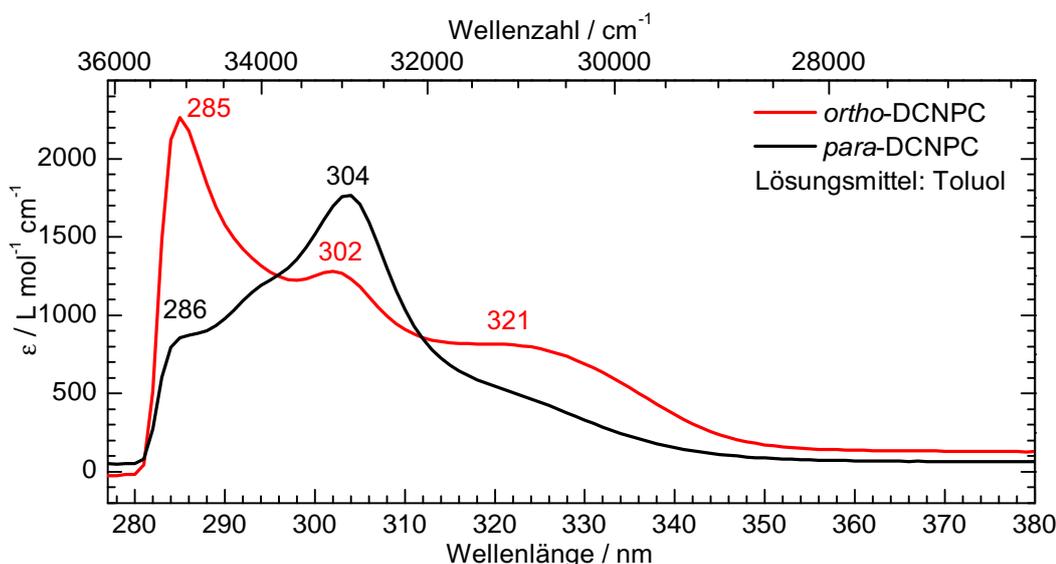


Abbildung 5.31: UV/Vis-Spektren des *o*-DCNPCs und *p*-DCNPCs in Toluol.

In Abbildung 5.32 ist das Massenspektrum des *o*-DCNPCs dargestellt. Die Ofentemperatur betrug ca. 200 °C. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Die Ionisierung erfolgte in einem Einphotonenprozess mit 118 nm. Das Molekülsignal wird bei $m/z = 258$ beobachtet. Bei $m/z = 276$ ist das Signal des Clusters mit Wasser (*o*-DCNPC·H₂O) mit niedriger Intensität sichtbar. Das Signal des Moleküldimers (*o*-DCNPC)₂ wird bei $m/z = 516$ mit geringer Intensität beobachtet. Das Signal bei $m/z = 129$ (entspricht der halben Molekülmasse) ist auf dissoziative Photoionisation des Monomers zurückzuführen. Die geringe Intensität des Signals deutet darauf hin, dass Mehrphotonenprozesse vernachlässigt werden können. Das Signal mit der Masse $m/z = 40$ ist dem Trägergas Argon zuzuordnen (Stoßionisationsprozess).

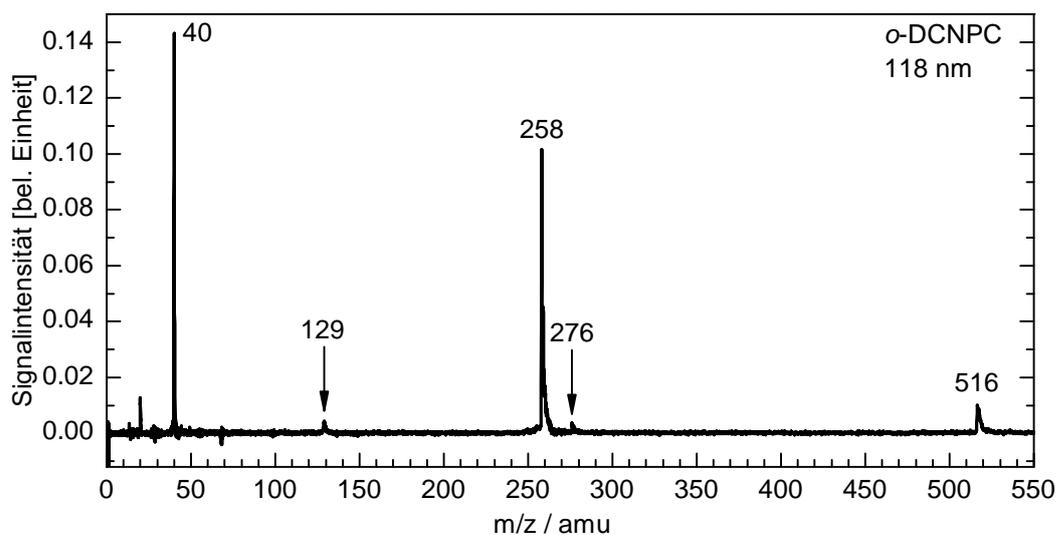


Abbildung 5.32: Massenspektrum des Pseudo-*ortho*-dicyano[2.2]paracyclophans bei 118 nm. Das Hintergrundsignal wurde berücksichtigt.

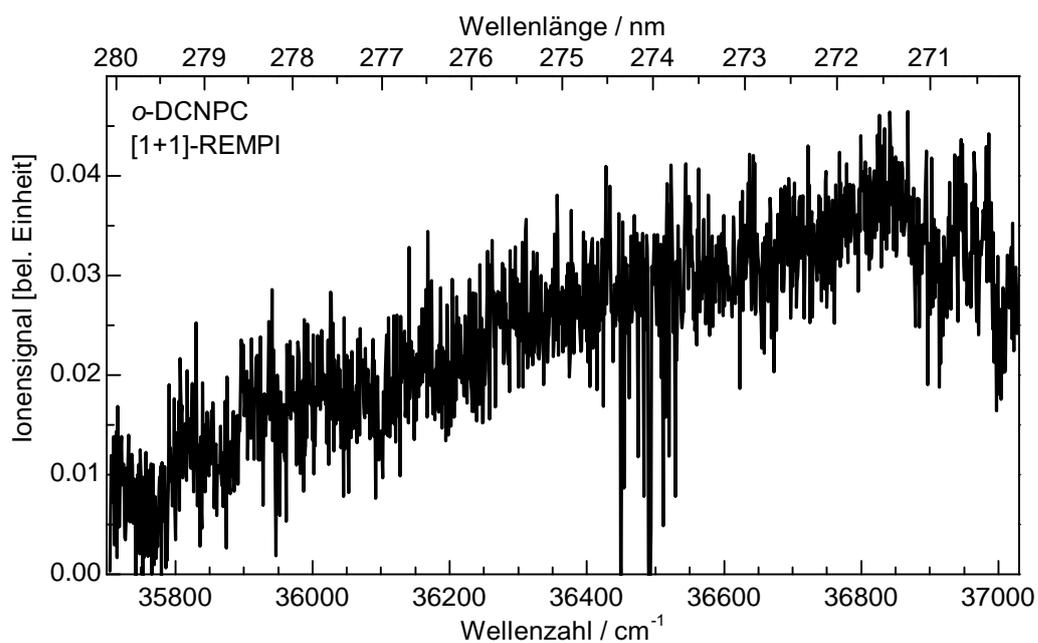
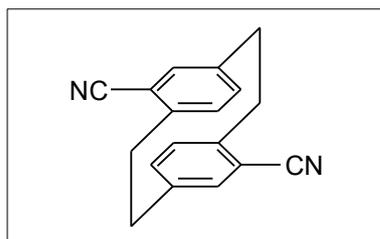


Abbildung 5.33: [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DCNPCs. Die Ofentemperatur betrug 172°C. Als Trägergas wurde Helium mit einem Hintergrundgasdruck von 1.3 bar verwendet. Die Signalmodulationen im Bereich von 31450 cm⁻¹ bis 31550 cm⁻¹ sind auf Schwankungen in der Laserleistung zurückzuführen.

Von einer *ortho*-DCNPC-Probe, die während des Gasphasenexperiments in der Molekularstrahlquelle auf ca. 180 °C erhitzt wurde, wurde ein NMR-Experiment durchgeführt. Das ^1H NMR-Spektrum gibt Hinweise darauf, dass die *ortho*-DCNPC-Probe unter den experimentellen Bedingungen des Gasphasenexperiments teilweise zum *para*-Isomer umlagert.

Das [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DCNPCs ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Es wird ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei *o*-DCNPC die Schwingungsbanden sehr dicht nebeneinanderliegen und im Spektrum miteinander überlagern. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Probe teilweise zum *para*-Isomer umlagert, so dass die Schwingungsbanden beider Isomere miteinander überlagern. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden.

5.4.4 pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*p*-DCNPC)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur (siehe Seite 159 im Anhang).^[155]

Das UV/Vis-Spektrum des *p*-DCNPCs ist in Abbildung 5.31 dargestellt und wird im Zusammenhang mit dem *ortho*-Isomer im Kapitel 5.4.3 erläutert.

Abbildung 5.34 zeigt das Massenspektrum des *p*-DCNPCs bei einer Ofentemperatur von 187 °C. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 1.1 bar verwendet. Die Ionisierung erfolgte bei 118 nm. Das Molekülsignal wird bei $m/z = 258$ mit kleiner Intensität beobachtet. Der Cluster mit Wasser (*p*-DCNPC·H₂O) tritt bei $m/z = 276$ mit sehr geringer Intensität im Spektrum auf. Bei der halben Molekülmasse mit $m/z = 129$ wird das Fragmentationensignal beobachtet, welches auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen ist. Das Trägergas Argon wird bei $m/z = 40$

beobachtet. Das Trägergassignal ist auf einen Elektronenstoßionisationsprozess zurückzuführen.

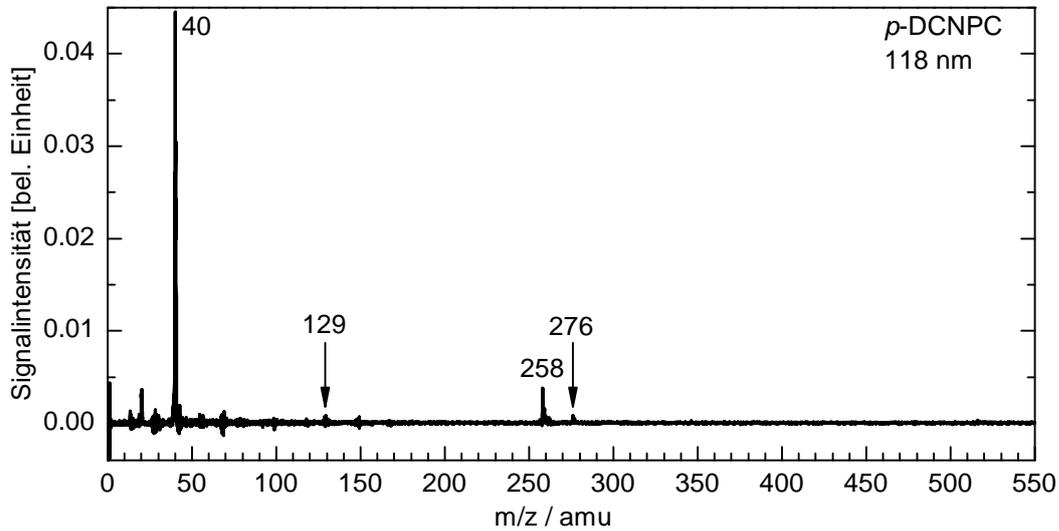


Abbildung 5.34: Massenspektrum des pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophans bei 118 nm. Das Hintergrundsignal wurde berücksichtigt.

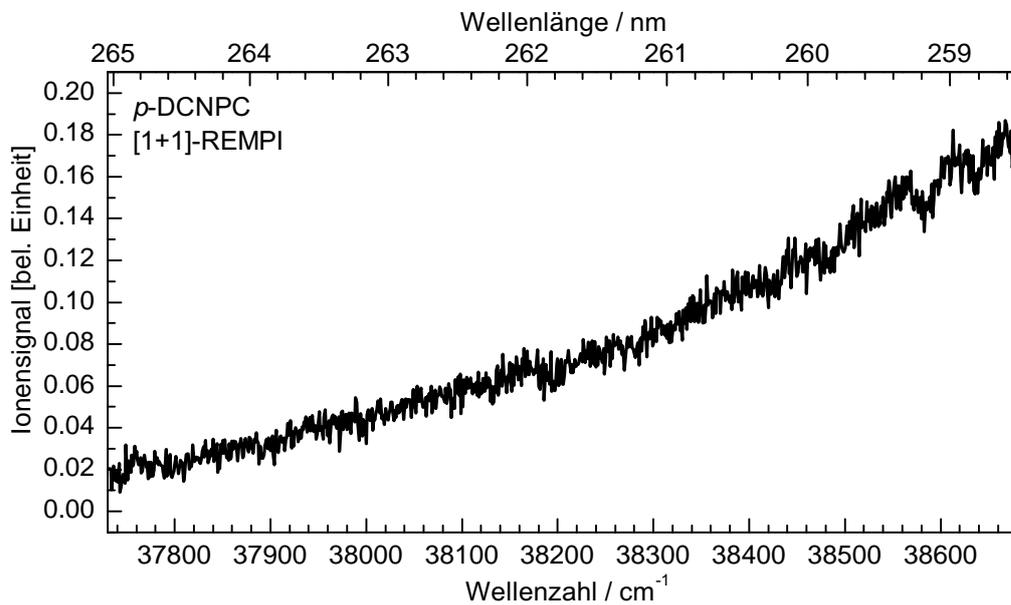
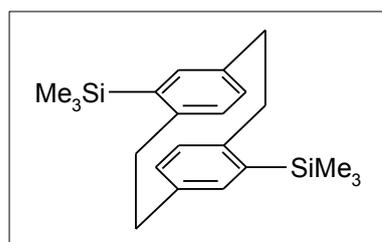


Abbildung 5.35: [1+1]-REMPI-Spektrum von p -DCNPC. Die Temperatur der Ofenquelle betrug 187°C. Als Trägergas wurde Helium mit einem Hintergrundgasdruck von 2.1 bar verwendet.

Das NMR-Spektrum einer *p*-DCNPC-Probe, die im Gasphasenexperiment in der Molekularstrahlquelle auf ca. 193 °C erhitzt wurde, gibt keine Hinweise darauf, dass die Substanz umlagert.

Das [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DCNPCs ist in Abbildung 5.35 dargestellt. Im Spektrum wird ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden.

5.4.5 pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan (*p*-DSiMe₃PC)



Die Verbindung pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan wurde von *Conrad Kaiser* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Lambert* (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) nach der Literatur synthetisiert.^[156]

In Abbildung 5.36 ist das Massenspektrum des *p*-DSiMe₃PCs bei einer Photonenenergie von 118 nm (oben) und 312.5 nm (unten) dargestellt. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Temperatur der Molekularstrahlquelle betrug 154 °C bzw. 171 °C. In beiden Massenspektren wird das Molekülionensignal bei der Masse $m/z = 352$ beobachtet. Bei $m/z = 178$ wird in beiden Spektren das Fragmentensignal mit der halben Molekülmasse beobachtet, welches auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen ist. Das Fragmentensignal mit der Masse $m/z = 163$ deutet darauf hin, dass eine CH₃-Gruppe vom Fragment mit der halben Molekülmasse abgespalten wird.

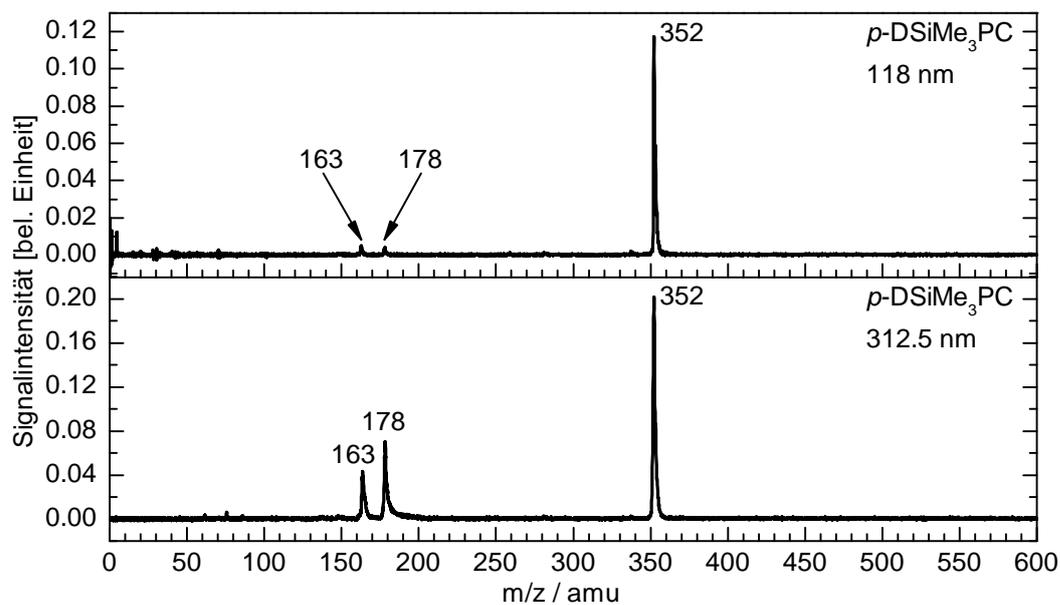


Abbildung 5.36: Massenspektren des pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophans bei 118 nm (oben) und 312.5 nm (unten).

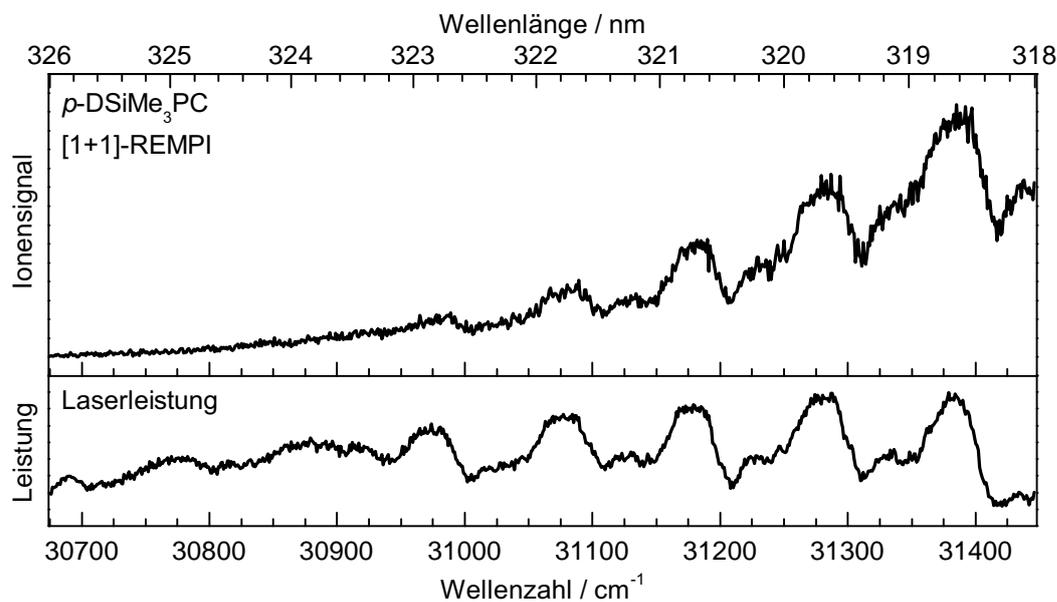


Abbildung 5.37: Oben: [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DSiMe₃PCs. Die Molekularstrahlquelle wurde auf eine Temperatur von 172 °C geheizt. Als Trägergas wurde Argon mit einem Hintergrundgasdruck von 2.1 bar verwendet. Unten: Intensitätsverlauf der Laserleistung während des REMPI-Scans.

Das [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DSiMe₃PCs ist in Abbildung 5.37 (oben) zu sehen. Die Signalmodulationen sind auf Schwankungen in der Laserleistung zurückzuführen (siehe Abbildung 5.37 unten). Der kontinuierliche Signalanstieg deutet darauf hin, dass die Schwingungsbanden sehr dicht nebeneinanderliegen und im Spektrum miteinander überlagern. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden.

6 Gesamtdiskussion

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die Untersuchungen der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane

- *rac.* pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC),
- pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC) und
- *rac.* Monohydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC).

Außerdem wurden folgende [2.2]Paracyclophane mit Brom-, Cyano-, Phenyl- und Trimethylsilylsubstituenten spektroskopisch untersucht:

- pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan (*p*-DBrPC),
- *rac.* pseudo-*ortho*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*o*-DCNPC),
- pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*p*-DCNPC),
- pseudo-*para*-Diphenyl[2.2]paracyclophan (*p*-DPhPC) und
- pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan (*p*-DSiMe₃PC).

Die Verbindungen *p*-DBrPC, *o*-DCNPC, *p*-DCNPC, *p*-DPhPC und *p*-DSiMe₃PC wurden in der Gasphase mit Hilfe der Flugzeitmassenspektroskopie durch einen Ein- bzw. Zweiphotonenprozess nachgewiesen. Die [1+1]-REMPI-Spektren der Verbindungen sind unstrukturiert. Es wurde lediglich ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden. Dies ist ein Hinweis auf eine hohe Anzahl von Schwingungsniveaus im angeregten Zustand. Aufgrund dessen, dass der energetische Abstand zwischen den Schwingungsniveaus sehr klein ist, kommt es zur Überlagerung der Schwingungsbanden. Dies führt zu einem kontinuierlichen Signal im REMPI-Spektrum. Insbesondere bei den Verbindungen *p*-DPhPC und *p*-DSiMe₃PC sind die Substituenten (jeweils zwei Phenyl- bzw. Trimethylsilylsubstituenten) sehr groß und flexibel, so dass wahrscheinlich mehrere Iso-

mere vorliegen und die Modendichte hoch ist. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde ein Hinweis dafür gefunden, dass das *o*-DCNPC unter den experimentellen Bedingungen des REMPI-Experiments teilweise zum *para*-Isomer umlagert. Somit werden die Schwingungsbanden im REMPI-Spektrum des *o*-DCNPCs von den Banden des *p*-DCNPCs überlagert.

Um die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften der [2.2]Paracyclophane besser verstehen zu lernen, wurde das monohydroxysubstituierte [2.2]Paracyclophan (MHPC) und die dihydroxysubstituierten Verbindungen, in denen die Hydroxygruppen in pseudo-*para*- bzw. pseudo-*ortho*-Stellung angeordnet sind (*p*-DHPC und *o*-DHPC), untersucht.

Aufgrund der freien Drehbarkeit des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe sind bei hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen verschiedene Rotamere möglich. Die sterische Wechselwirkung ist wahrscheinlich zwischen dem H-Atom der OH-Gruppe und dem H-Atom der benachbarten aliphatischen Brücke am größten. Das H-Atom der OH-Gruppe kann entweder zur benachbarten Brücke orientiert sein (*z*-Isomer, *z* = zusammen) oder die Position entgegengesetzt zur benachbarten Brücke einnehmen (*e*-Isomer, *e* = entgegen). Die verschiedenen Rotamere wurden quantenchemisch berechnet. Sowohl DFT- als auch SCS-MP2-Rechnungen haben ergeben, dass im Grundzustand das *e*-Isomer des MHPCs um ca. 2.5 kJ mol^{-1} stabiler ist als das *z*-Isomer.^[44] Bei dihydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen sind drei Orientierungsmöglichkeiten denkbar. Die OH-Gruppen können in *ee*-, *ez*- oder *zz*-Orientierung angeordnet sein. Das *ez*-Isomer des *o*-DHPCs ist um 0.4 kJ mol^{-1} stabiler als das *ee*-Isomer und um 4.8 kJ mol^{-1} als das *zz*-Isomer.^[44] Im *p*-DHPC ist die Stabilitätsreihenfolge anders: das *ee*-Isomer ist um 3 kJ mol^{-1} stabiler als das *ez*-Isomer und um 6 kJ mol^{-1} als das *zz*-Isomer.^[44] Alle Experimente wurden im Molekularstrahl durchgeführt. Insbesondere bei der Überschallexpansion eines gepulst betriebenen Molekularstrahls tritt ein Abkühlungseffekt auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass im Molekularstrahl das jeweils stabilste Rotamer vorliegt.

Um die elektronischen Eigenschaften der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane zu charakterisieren wurde der S_1 -Zustand mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie sowie der Übergang ins Ion mit Hilfe der Schwellenphotoelektronenspektroskopie untersucht.

Bei der REMPI-Spektroskopie erfolgt die Anregung der Moleküle aus dem Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 . Die Berechnungen des S_0 und S_1 -Zustands der [2.2]Paracyclophane zeigen, dass der Abstand zwischen den aromatischen Ringen im angeregten Zustand deutlich geringer ist als im Grundzustand. Der Abstand zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen, die mit der aliphatischen Brücke verbunden sind ($R(C_3-C_{14})$), verringert sich beim unsubstituierten [2.2]Paracyclophan (PC) um 19 pm, beim *o*-DHPC um 16 pm und beim MHPC um 17 pm (SCS-CC2-Rechnungen).^[44] Bei der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung der Moleküle spielt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) eine wichtige Rolle. Die Grenzorbitale des PCs in ekliptischer Konformation (D_{2h}) sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Bei der Anregung wird ein Elektron aus dem antibindenden HOMO ins bindende LUMO übertragen. Die bindende Wechselwirkung im LUMO führt dazu, dass der Abstand zwischen den aromatischen Ringen im angeregten Zustand kleiner ist als im Grundzustand.

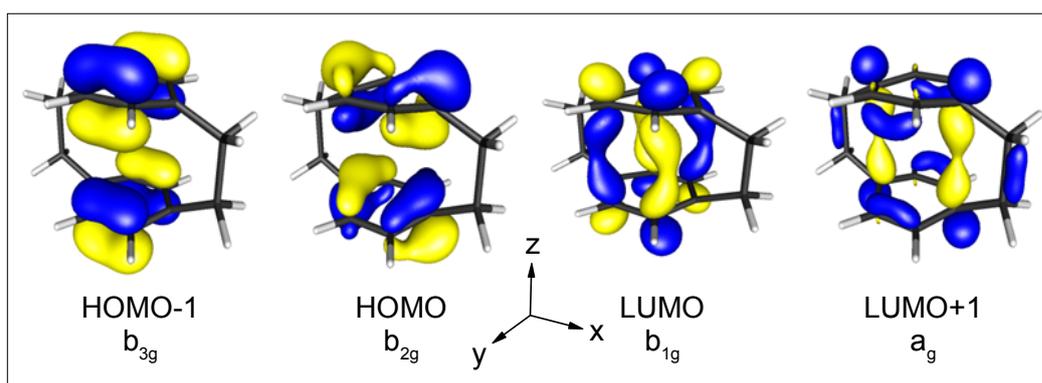


Abbildung 6.1: Dargestellt sind jeweils die beiden höchsten HOMOs und niedrigsten LUMOs des PCs (D_{2h} -Symmetrie). Im LUMO und LUMO+1 wird eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Benzolringen beobachtet. Dies führt dazu, dass der Abstand zwischen den aromatischen Ringen im angeregten Zustand geringer ist als im Grundzustand. Die Abbildungen der Moleküle wurden vom Kooperationspartner erstellt.^[44]

Die untersuchten [2.2]Paracyclophane sind im Prinzip aus zwei miteinander verbrückten aromatischen Einheiten (Benzol bzw. Phenol) aufgebaut. Aufgrund der kurzen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brückenlänge kommt es zwischen beiden aromatischen Einheiten zu starken π -Wechselwirkungen. In Kristallen aus organischen molekularen Festkörpern

wurden in Elektronen- oder Schwingungsspektren Linienverschiebungen und Linienaufspaltungen beobachtet, welche unter dem Namen *Davydov-Aufspaltung* (*Davydov Splitting*) oder Excitonenaufspaltung bekannt sind.^[157,158]

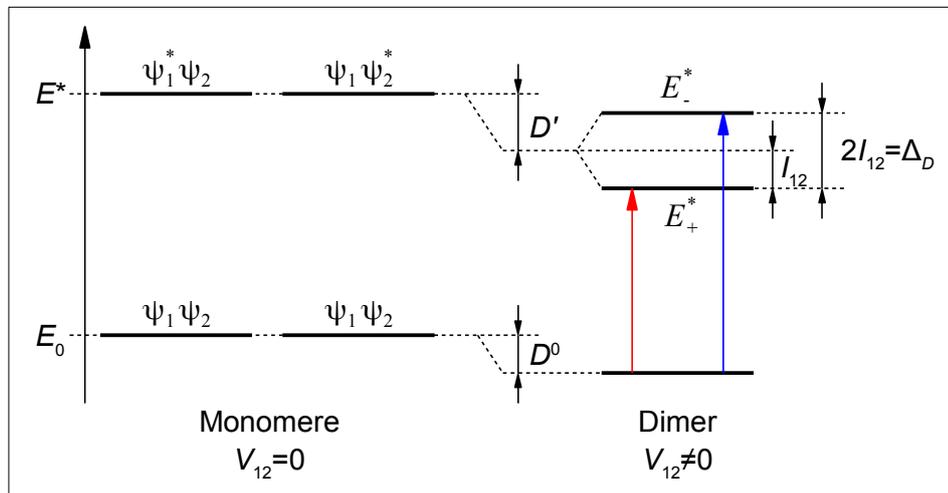


Abbildung 6.2: Skizze zur *Davydov-Aufspaltung*. ψ_1 und ψ_2 sind die Wellenfunktionen der beiden ungekoppelten Monomere. E_0 bzw. E^* sind die Energien der beiden ungekoppelten Monomere im Grund- bzw. angeregten Zustand. V_{12} ist der Hamiltonoperator. D^0 ist die Coulomb-Wechselwirkungsenergie im Grundzustand und D' im angeregten Zustand. I_{12} ist die Resonanzwechselwirkungsenergie. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den beiden Monomeren wird die Entartung im angeregten Zustand aufgehoben. Der Energieunterschied zwischen E_+ und E_- wird als *Davydov-Aufspaltung* ($\Delta_D = 2I_{12}$) bezeichnet.^[157]

Die Excitonenaufspaltung kann mit Hilfe des Dimer-Modells erklärt werden. Aufgrund von Resonanz- und Coulomb-Wechselwirkungen kommt es zwischen zwei äquivalenten Moleküleinheiten zur Aufspaltung der Energieniveaus, wenn sich eines der Monomer-Moleküle im angeregten Zustand befindet.

$$E_{\pm} = E^* + E_0 + D' \pm I_{12}$$

Hierbei ist I_{12} die Resonanz-Wechselwirkungsenergie, D' die Coulomb-Wechselwirkungsenergie und E_0 bzw. E^* die Energie des Monomers im Grund- bzw. angeregten Zustand (siehe Abbildung 6.2). Als *Davydov-Aufspaltung* Δ_D bezeichnet man die

Größe $2I_{12}$, d. h. der Energieunterschied zwischen den Niveaus des Dimers im angeregten Zustand. Die *Davydov-Aufspaltung* findet in Kristallen zwischen schwach miteinander wechselwirkenden Molekülen statt und wurde beispielsweise bei den π -konjugierten Verbindungen Naphthalin, Pyren und Pentacen beobachtet.^[159–161] Die Berechnungen der Molekülorbitale des [2.2]Paracyclophans zeigen, dass es im angeregten Zustand zu einer deutlichen Orbitalüberlappung zwischen beiden Benzolringen kommt (siehe Abbildung 6.1).^[44,45,47] Wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO oder LUMO + 1 angeregt, so kommt es zu einer bindenden Orbitalwechselwirkung. Starke Orbitalwechselwirkungen werden beim oben beschriebenen Dimer-Modell nicht berücksichtigt, so dass [2.2]Paracyclophane mit diesem Modell nur unzureichend beschrieben werden.

Der direkte Vergleich der Wechselwirkungen, die im *o*-DHPC und im Phenol-Dimer auftreten, ist aus zweierlei Gründen nicht möglich. Zum einen spielen die Monomere im Phenoldimer unterschiedliche Rollen: das eine Phenolmolekül ist ein Protonendonator und das andere ein Protonenakzeptor. *Fuke et al.* begründen mit der unterschiedlichen Rollenverteilung zwischen den beiden Monomeren, dass eine *Davydov-Aufspaltung* im REMPI-Spektrum des Phenol-Dimers unwahrscheinlich ist.^[162] Zum anderen wurde experimentell beobachtet, dass die Phenolmoleküle im Dimer nicht *face-to-face* sondern V-förmig (V-Shaped) angeordnet sind.^[163,164] Im Phenoldimer ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydroxygruppen die dominierende Wechselwirkung und nicht die π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen.

Die adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}) der hydroxysubstituierten Moleküle waren nicht literaturbekannt. Deshalb wurden von den Verbindungen die Ionenstromkurven (Photoionization Efficiency Curve, PIE) mit Synchrotronstrahlung im VUV-Bereich aufgenommen. Aus dem Signalanstieg der Ionenstromkurven wurden die Ionisierungsenergien der Moleküle mit Hilfe eines *Wannier*-Fits bestimmt.^[66] In Tabelle 6.1 sind die berechneten und gemessenen adiabatischen Ionisierungsenergien (IE_{ad}) zusammengestellt. Die Ionisierungsenergien des *o*-DHPCs und *p*-DHPCs liegen experimentell sehr nahe beieinander (7.56 ± 0.05 eV versus 7.58 ± 0.05 eV). Das REMPI-Experiment des *p*-DHPCs lieferte Hinweise darauf, dass in der Probe eine sehr geringe Menge ($< 1\%$) an *ortho*-Isomer enthalten ist. Deshalb kann nicht aus-

geschlossen werden, dass die Ionenstromkurve des *p*-DHPCs ebenfalls von einem sehr kleinen Anteil an *o*-DHPC beeinflusst wird. Außerdem muss der Aspekt berücksichtigt werden, dass die DFT-Rechnungen eine starke Geometrieänderung bei der $D_0 \leftarrow S_0$ -Anregung vorhersagen (siehe Abbildung 6.3). Zwischen dem Grund- und ionischen Zustand beträgt die Änderung entlang der Shift-Koordinate $\Delta\theta_{shift} = 26^\circ$ und entlang der Twist-Koordinate $\Delta\theta_{twist} = 8^\circ$. Berechnungen der *Franck-Condon-Faktoren* für den $D_0 \leftarrow S_0$ -Übergang könnten weitere Hinweise auf die Intensität des Ionensignals im Spektrum geben. Unter Berücksichtigung der genannten Gesichtspunkte kann der ermittelte Wert für die Ionisierungsenergie des *p*-DHPC-Moleküls nur als vorläufig betrachtet werden. Im Vergleich mit dem unsubstituierten [2.2]Paracyclophan, welches eine Ionisierungsenergie von 7.8 eV hat, sind die Ionisierungsenergien der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane rotverschoben.^[165] Die Rotverschiebung ist bei den disubstituierten [2.2]Paracyclophanen größer als beim monosubstituierten Molekül.

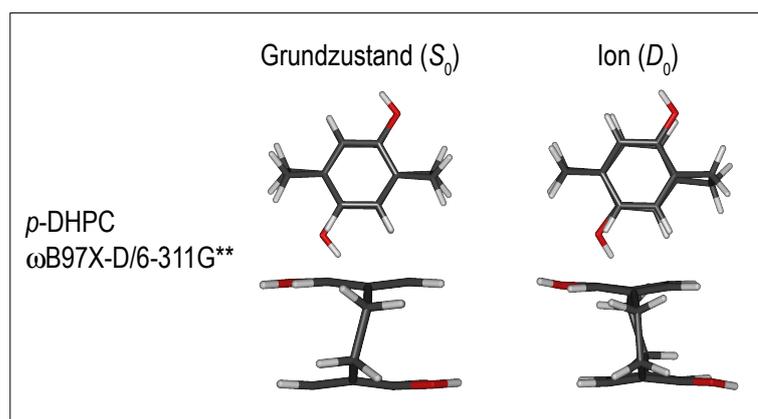


Abbildung 6.3: Struktur des *p*-DHPCs im Grundzustand und ionischen Zustand (ω B97X-D/6-311G**).

Die mit dem Hybridfunktional ω B97X-D berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien liegen im Vergleich mit den gemessenen Werten um ca. 0.2 eV niedriger. Die experimentell beobachtete Tendenz wird durch die Rechnungen bestätigt. Das PC besitzt die höchste adiabatische Ionisierungsenergie, gefolgt von MHPC. Die Ionisierungsenergien der beiden Isomere des Dihydroxyparacyclophans liegen sowohl experimentell als auch rechnerisch sehr nahe beieinander. Die berechneten Ionisie-

rungsenergien geben daher keinen Aufschluss darüber, ob der Signalanstieg im *p*-DHPC-Experiment evtl. auf das *o*-DHPC als Verunreinigung/Umlagerungsprodukt zurückzuführen ist.

	PC	<i>o</i> -DHPC (ez)	<i>p</i> -DHPC (ee)	MHPC (e)
ω B97X-D/6-311G** / eV	7.63	7.34	7.29	7.39
Experiment / eV	7.8 ^[165]	7.56±0.05	7.58±0.05	7.63±0.05

Tabelle 6.1: Berechnete und experimentell bestimmte adiabatische Ionisierungsenergien (IE_{ad}) der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane.

Neben den Ionenstromkurven (PIE) wurden auch die Schwellenelektronenspektren (Threshold Photoelectron Spectrum, TPES) der hydroxysubstituierten Verbindungen aufgenommen. Aufgrund der niedrigen Zählraten, welche mit den geringen Teilchenzahlen in der Gasphase zusammenhängen, streuen die Signale im Schwellenelektronenspektrum sehr stark. Das Schwellenelektronensignal steigt zunächst kontinuierlich an, bis ein Maximum erreicht wird, welches der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_{vert}) entspricht. Dieses liegt bei den hydroxysubstituierten Paracyclophanen 0.2 bis 0.3 eV über der adiabatischen Ionisierungsenergie (IE_{ad}). Im weiteren Verlauf werden bei höherer Photonenenergie Signalmodulationen beobachtet, welche auf angeregte Zustände im Kation der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane hindeuten. Die Banden sind sehr breit und werden im Energiebereich von ca. 7.8 bis 11.0 eV beobachtet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Ergebnissen aus Photoelektronenspektren des PCs oder 4-Amino[2.2]paracyclophans.^[72] Sowohl beim unsubstituierten PC als auch bei der aminosubstituierten Verbindung wurden ebenfalls breite Banden in diesem Energiebereich beobachtet.^[35,72] Die Zuordnung der Banden zu Molekülorbitalen ist aufgrund der Überlappung der Banden schwierig und wird in der Literatur kontrovers diskutiert.^[35]

Ab einer Photonenenergie von ca. 10 eV wird sowohl in der Ionenstromkurve (PIE) als auch im Schwellenelektronenspektrum (TPES) neben dem Muttersignal zusätzlich das Fragmentensignal (Tochter) beobachtet. Bei den Verbindungen *o*-DHPC und *p*-DHPC handelt es sich um ein Signal mit der Masse $m/z = 120$, im Spektrum der Verbindung MHPC wird außerdem ein zweites Fragmentensignal mit der Masse $m/z = 104$ beobachtet. Experimentell wird lediglich die Masse der Fragmentionen festge-

stellt. Deshalb stellt sich die Frage, um welche Molekülfragmente es sich handelt. Die Photospaltung des unsubstituierten [2.2]Paracyclophans verläuft sequenziell über eine Diradikalzwischenstufe.^[35, 77–79, 81, 82] Beide C–C-Bindungen der aliphatischen Brücken werden gespalten. Deshalb kann bei hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Spaltung zwischen den Brückenkohlenstoffatomen stattfindet. Quantenchemische Rechnungen bestätigen dies.

Die Fragmentschwellenelektronensignale sind auf dissoziative Photoionisation zurückzuführen, d. h. die Dissoziation findet im kationischen Zustand statt. Um den Spaltungsmechanismus aufzuklären und weitere Schlussfolgerungen aus den Spektren ziehen zu können sind high-level *ab initio*-Rechnungen auf der Potenzialfläche des (Radikal-)Kations notwendig. Insbesondere wäre es interessant zu wissen, ob die Spaltung im Kation über eine Barriere verläuft. Radikalkationen sind offenschalige Systeme (*open-shell-systems*), d. h. sehr schwer zu berechnen. Hinzu kommt der experimentelle Aspekt, dass die untersuchten Paracyclophane so groß sind, so dass ein *kinetischer Shift* stattfinden kann, d. h. die Dissoziation wird erst bei einer höheren Photonenenergie beobachtet als eigentlich notwendig wäre. Hinweise darauf, dass ein *kinetischer Shift* stattfindet, liefern die gemessenen Massenspektren. Das Fragmentensignal ist im Bereich der Energieschwelle unsymmetrisch. Ein weiteres Indiz dafür, dass ein *kinetischer Shift* auftritt, ist die Diskrepanz zwischen dem gemessenen und dem auf der Basis einer thermischen Energieverteilung berechneten Breakdown-Diagramm ($T_{Fit} > T_{Probe}$). Von *Sztáray et al.* wurde eine Software entwickelt, mit der unimolekulare Reaktionen in PEPICO-Experimenten modelliert werden können.^[85] Mit Hilfe dieses sehr komplexen Programms könnte der *kinetische Shift* berücksichtigt werden.

	Benzol	Phenol	PC	<i>o</i> -DHPC (ez)	<i>p</i> -DHPC (ee)	MHPC (e)
SCS-CC2 / eV	4.79	4.56	3.78	3.87	3.71	3.79
Experiment / eV	4.72 ^[166]	4.51 ^[167]	3.81	3.90	<3.88	3.82

Tabelle 6.2: Berechnete und experimentell bestimmte adiabatische Anregungsenergien (IE_{ad}).^[44]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung des angeregten Zustands (S_1) von hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen. Deshalb wurden die REMPI-Spektren der Verbindungen *o*-DHPC, *p*-DHPC und MHPC gemessen. Der 0_0^0 -Übergang des *o*-DHPCs wurde im [1+1]-REMPI-Spektrum bei 31483 cm^{-1} (3.90 eV) beobachtet (siehe Tabelle 6.2). Im Vergleich mit dem unsubstituierten PC, dessen elektronischer Ursprung bei 30761 cm^{-1} (3.81 eV) liegt, ist der Ursprung des *o*-DHPCs um $+722\text{ cm}^{-1}$ (+0.09 eV) blauverschoben. Vernachlässigt man die aliphatischen Brücken, so ist *o*-DHPC aus zwei Phenol- und PC aus zwei Benzoleinheiten aufgebaut. Im Vergleich dazu wurde zwischen Phenol und Benzol eine deutliche Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs von -1741 cm^{-1} (-0.21 eV) beobachtet.^[166]

Bei MHPC ist die Situation anders: der 0_0^0 -Übergang des MHPCs tritt bei 30772 cm^{-1} im [1+1]-REMPI-Spektrum auf. Im Vergleich mit dem unsubstituierten PC ist der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des MHPCs nur um $+11\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben. Dies zeigt, dass der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang durch das Substitutionsmuster der aromatischen Ringe stark beeinflusst wird. Eine Korrelation zwischen der Anzahl der OH-Gruppen und der Verschiebung des 0_0^0 -Übergangs ist nicht gegeben. Bei [2.2]Paracyclophanen spielen Korrelations- und Dispersionseffekte eine wichtige Rolle, die von Molekül zu Molekül unterschiedlich sind. Diese Unterschiede werden auch in den UV-Vis-Spektren der Verbindungen in Lösung beobachtet. Sowohl der Signalanstieg als auch die Positionen der Bandenmaxima sind stark vom Substitutionsmuster abhängig.

	PC ^[111]	<i>o</i> -DHPC	<i>p</i> -DHPC	MHPC
elektronischer Ursprung 0_0^0	30761	31483	< 31272	30772
Shift-Mode	n. b.	n. b.	k. A.	+91
Twist-Mode	+81 [*]	+75	k. A.	+54 [#]
Tilt-Mode	n. b.	+113	k. A.	n. b.
Atmungsmode	+235	+190	k. A.	+203 [§]

Tabelle 6.3: Experimentell beobachtete Schwingungen verschiedener [2.2]Paracyclophane. Es ist jeweils die fundamentale Schwingungsbande angegeben. Die Werte des PCs sind aus der Literatur entnommen worden.^[111] Zeichenerklärung: ^{*} = erster Oberton, n. b. = nicht beobachtet, k. A. = keine Angabe möglich, [#] = Progression mit inverser Anharmonizität, [§] nur mit sehr niedriger Intensität beobachtet.

In den [1+1]-REMPI-Spektren des *o*-DHPCs und MHPCs werden eine Vielzahl von Schwingungsbanden beobachtet. Die Wellenzahlen der experimentell beobachteten fundamentalen Schwingungsbanden sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Ähnliche Beobachtungen wurden im REMPI- und LIF-Spektrum des PCs gemacht.^[111,112] Der elektronische Ursprung und die niederenergetischen Banden des PCs konnten allerdings nur durch einen [1+1']-REMPI-Prozess nachgewiesen werden. Die Banden in den Spektren der [2.2]Paracyclophane können auf einige wenige Molekülschwingungen zurückgeführt werden, die in Progressionen und Kombinationsbanden auftreten. Eine Progression in der Größenordnung von $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ist auf die Atmungsschwingung (B, Breathing-Mode) der Moleküle zurückzuführen. Bei dieser Schwingung verändert sich der Abstand zwischen den aromatischen Ringen im Molekül zueinander, die Bewegung ist ziehharmonikaähnlich („concertina movement“).

Die Atmungsschwingung des PCs wird im REMPI- und LIF-Spektrum in einer langen Progression im Abstand von 235 cm^{-1} beobachtet.^[111,112] Im Vergleich dazu besitzt *o*-DHPC eine deutlich höhere Molekülmasse, so dass die Atmungsmode im Spektrum bei $0_0^0 + 190 \text{ cm}^{-1}$ auftritt (berechnet: $0_0^0 + 185 \text{ cm}^{-1}$).^[44,47] Die Masse des MHPCs liegt zwischen der Masse des unsubstituierten PCs und des dihydroxysubstituierten *o*-DHPCs. Deshalb wird bei MHPC erwartet, dass die Schwingungswellenzahl der Atmungsmode zwischen dem Wert des unsubstituierten und disubstituierten Moleküls liegt. Diese Hypothese wird durch das Spektrum bestätigt. Die Atmungsmode des MHPCs wird bei $0_0^0 + 203 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet (berechnet: $0_0^0 + 197 \text{ cm}^{-1}$). Allerdings tritt die Atmungsmode erst mit hoher Intensität in Kombination mit der Twist-Mode auf (siehe unten).

Neben der Atmungsbewegung spielt die Twist-Bewegung (T) in [2.2]Paracyclophanen eine wichtige Rolle. Bei dieser Schwingungsbewegung werden die aromatischen Ringe gegeneinander verdreht. In den Spektren des PCs wird die zweifache Twist-Anregung bei $0_0^0 + 81 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.^[111,112] Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs wird die Bande bei $0_0^0 + 54 \text{ cm}^{-1}$ der Twist-Mode zugeordnet. Die niedrigste berechnete Bande liegt bei $0_0^0 + 75 \text{ cm}^{-1}$.^[44,46] Die Kombinationsbanden von der Twist- und Atmungsmode werden ebenfalls beobachtet. Im REMPI-Spektrum des MHPCs tritt die Twist-Mode bei $0_0^0 + 30 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Twist-Mode tritt bis zum fünften Oberton im Spektrum auf. Interessanterweise vergrößert sich der Abstand zwischen den Ban-

den der Twist-Mode im Verlauf der Progression von $\Delta_{T^2-T^1} = 30 \text{ cm}^{-1}$ auf $\Delta_{T^5-T^4} = 42 \text{ cm}^{-1}$, d. h. es wird eine inverse Anharmonizität beobachtet. Quantenchemische Rechnungen auf SCS-CC2-Niveau liefern für den S_0 -Zustand des unsymmetrisch aufgebauten MHPCs ein Potenzial mit einem einfachen Minimum, für den S_1 -Zustand jedoch ein Potenzial mit Doppelminimum.^[44,46] Die Höhe der Barriere zwischen den Minima im angeregten Zustand ist abhängig vom verwendeten Basissatz. Ob der S_1 -Zustand des MHPCs tatsächlich ein Doppelminimum besitzt oder die Potenzialkurve im Bereich eines „einfachen“ Minimums sehr flach verläuft, kann anhand der vorliegenden *ab initio*-Rechnungen nicht festgestellt werden. Deshalb wurde das berechnete Potenzial an die experimentell beobachteten Banden angefügt. Im angeregten Zustand weichen die berechneten Abstände der Energielevels stark vom harmonischen Verhalten ab (inverse Anharmonizität). Mit Hilfe des angefügteten Potenzials werden die experimentell gemessenen Intensitäten der Twist-Banden sehr gut beschrieben.

Neben der Atmungs- und Twist-Schwingung tritt die Shift-Mode im Spektrum des MHPCs bei $0_0^0 + 91 \text{ cm}^{-1}$ auf. Hierbei handelt es sich um eine Schwingungsbewegung, bei der es zu einer Verschiebung der aromatischen Ringe kommt. Der berechnete Wert stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert überein und liegt bei $0_0^0 + 85 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der Shift-Banden ist im Spektrum nur sehr gering. Erst in Kombination mit der Twist-Mode erscheinen die Banden der Shift-Mode mit hoher Intensität. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der Atmungs- und Shift-Mode gemacht. Offensichtlich sind die *Franck-Condon-Faktoren* für die Atmungs- und Shift-Mode im Vergleich mit der Twist-Mode sehr klein. Erst in der Kombination mit der Twist-Mode steigt die Intensität der Banden der Atmungs- und Shift-Mode.

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs tritt neben der Atmungs- und Twist-Mode als dritte Schwingung eine Tilt-Mode bei $0_0^0 + 113 \text{ cm}^{-1}$ auf. Bei dieser Schwingungsbewegung werden die aromatischen Ringe verkippt. Die Berechnungen liefern für eine Tilt-Mode einen Wert von $0_0^0 + 118 \text{ cm}^{-1}$.^[44,47]

Insgesamt können die Banden, die in den Schwingungsspektren des PCs, *o*-DHPCs und MHPCs beobachtet werden, auf wenige Molekülschwingungen zurückgeführt werden. Beim unsubstituierten PC sind dies eine Atmungs- und Twist-Schwingung, bei *o*-DHPC wird zusätzlich eine Tilt-Mode beobachtet.^[111,112] Die Banden im Spek-

trum des MHPCs werden einer Atmungs-, Twist- und Shift-Mode zugeordnet, wobei bei der Twist-Mode eine inverse Anharmonizität beobachtet wurde.

Während bei den Molekülen PC, *o*-DHPC und MHPC eine Vielzahl von Schwingungsbanden im REMPI-Spektrum aufgelöst werden konnten, war dies beim *p*-DHPC nicht möglich. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen wird das REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs von den Schwingungsbanden des *o*-DHPCs, welches als Umlagerungsprodukt oder Verunreinigung in sehr geringer Menge in der Gasphase vorlag, überlagert. Zum anderen kommt es bei der Anregung des *p*-DHPCs zu einer großen Geometrieänderung, so dass die *Franck-Condon-Faktoren* für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang sehr klein sind und die Banden nur mit sehr geringer Intensität im Spektrum beobachtet werden können. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die *Franck-Condon-Faktoren* des *p*-DHPCs im Vergleich mit dem *ortho*-Isomer um den Faktor 10^7 kleiner sind.^[44] Die berechnete Anregungsenergie des *p*-DHPCs liegt bei 3.71 eV (siehe Tabelle 6.2). Im Vergleich mit dem *ortho*-Isomer ($IE_{theo} = 3.87$ eV) ist die berechnete Anregungsenergie des *p*-DHPCs deutlich rotverschoben. Dies wird ansatzweise durch das REMPI-Experiment bestätigt. Im [1+1]-REMPI-Spektrum des *p*-DHPCs werden Signalmodulationen im Bereich kleiner als 31483 cm^{-1} (0_0^0 -Übergang des *o*-DHPCs) beobachtet, die auf das *para*-Isomer zurückzuführen sind.

Im REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs wird ein Peak bei einer ungewöhnlich niedrigen Wellenzahl von $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die quantenchemischen Rechnungen beschreiben keine Schwingung in dieser Größenordnung. In den REMPI-Spektren der *o*-DHPC-Cluster mit Wasser wird keine vergleichbare Bande beobachtet. Aufgrund der SHB-Spektren kann nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, dass das Signal auf ein zweites Isomer zurückzuführen ist, weil bei den SHB-Experimenten vermutlich ein Sättigungseffekt am Detektor aufgetreten ist. Möglicherweise liegt die Ursache dieser Bande aber auch in einem Doppelminimumpotenzial begründet. Aufgrund der Rotationsmöglichkeit des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe könnte es möglich sein, dass die Barriere zwischen dem *ez*- und *ee*-Isomer im angeregten Zustand sehr klein ist. Dies führt möglicherweise zu einer Tunnelaufspaltung, welche im Spektrum in Form einer Bande bei $0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Um diese Hypothese zu überprüfen sind weitere quantenchemische Rechnungen notwendig, die allerdings außerhalb der Möglichkeiten dieser Arbeit lagen. Alternativ könnte die Bande bei

$0_0^0 + 11 \text{ cm}^{-1}$ möglicherweise auf ein vollständig fragmentierendes Clustersignal zurückzuführen sein. In den Clusterspektren wird hierfür jedoch kein Hinweis gefunden, weil bei dieser Wellenzahl auch nicht ansatzweise eine Bande beobachtet wird.

Bei Experimenten, die im gepulsten Molekularstrahl durchgeführt wurden, traten in den Massenspektren Molekülcluster mit Wasser auf. Die Anzahl der gebildeten Wassercluster war stark von den experimentellen Bedingungen wie z. B. Hintergrundgasdruck und Pulsventilöffnungszeit abhängig. Eine große experimentelle Herausforderung bestand darin, die Schwingungsbanden der Cluster mit Wasser (insbesondere der Cluster mit mehr als einem Wassermolekül) aufzulösen. Während dies bei den *o*-DHPC-Wasser-Clustern gelang, wird in den REMPI-Spektren der MHPC-Cluster mit Wasser lediglich ein kontinuierlicher Signalanstieg beobachtet.

Die wenig strukturierten REMPI-Spektren der MHPC-Wassercluster sind ein Hinweis auf eine hohe Modendichte. Eine hohe Modendichte liegt darin begründet, dass viele niederfrequente Schwingungen auftreten, die auf sehr flexible Clusterstrukturen und eine schwache Clusterbindung zurückzuführen sind. Im Vergleich mit *o*-DHPC steht im MHPC-Molekül nur eine OH-Gruppe für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung, so dass das Wassermolekül im MHPC-Cluster relativ flexibel gebunden ist. Die elektronischen Ursprünge der Cluster sind im Vergleich mit dem Ursprung des jeweiligen Monomers rotverschoben. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der S_1 -Zustand des Clusters im Vergleich mit dem Monomer durch ein angelagertes Wassermolekül stabilisiert wird. Eine Stabilisierung des S_1 -Zustands erfolgt, wenn die Hydroxygruppe des Cyclophans als Protonendonator und das Wassermolekül als Protonenakzeptor wirkt (Phenol ist im angeregten Zustand ein besserer Protonendonator als im Grundzustand).^[132,133] In diesem Fall wird die Elektronendichte am Sauerstoffatom des Cyclophans durch das Wassermolekül erhöht. Die Verschiebung des *o*-DHPC·H₂O-Clusters ist im Vergleich mit dem Phenol·H₂O-Cluster weniger rotverschoben in Bezug zum jeweiligen Monomer (-220 cm^{-1} versus -353 cm^{-1}).^[126] Im *o*-DHPC·H₂O-Cluster ist die cyclische Struktur, in der das Wassermolekül zwischen den beiden OH-Gruppen des Cyclophans fixiert ist, energetisch am günstigsten (SCS-MP2-Rechnung).^[44,47] Dies bedeutet, dass das Wassermolekül im *o*-DHPC·H₂O-Cluster sowohl die Rolle des Protonendonators als auch des Protonenakzeptors einnimmt. Insgesamt führt dies zu einer geringeren Rotverschiebung als im Phenol·H₂O-Cluster.

Im letztgenannten Fall tritt nur eine Protonenakzeptor-Wechselwirkung auf. Der 0_0^0 -Übergang des *o*-DHPC·(H₂O)₂-Clusters ist nochmals weiter rotverschoben im Vergleich mit dem *o*-DHPC·H₂O-Cluster. Dies ist ein Hinweis darauf, dass beide Wassermoleküle als Protonenakzeptoren wirken, indem an jeder OH-Gruppe des Cyclophans ein Wassermolekül koordiniert ist. D. h. es liegt vermutlich keine cyclische Struktur vor. Bei MHPC-Clustern mit Wasser ist es ähnlich. Der Cluster mit zwei Wassermolekülen ist ebenfalls nochmals deutlich weiter rotverschoben als der Cluster mit einem Wassermolekül (-290 cm^{-1} versus -180 cm^{-1}). Aufgrund dieser Beobachtungen sind die beiden Wassermoleküle im MHPC·(H₂O)₂-Cluster möglicherweise linear angeordnet.

Die Clusterspektren können bei der Interpretation des Monomerspektrums hilfreich sein. Die Rotverschiebung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Clusterübergangs bestätigt die Zuordnung des Monomerursprungs. Außerdem wurden im REMPI-Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters Schwingungsprogressionen in vergleichbarer Größenordnung wie im Monomer gefunden. Zusätzliche Banden im Spektrum des *o*-DHPC·H₂O-Clusters können auf die intermolekulare Biege- ($0_0^0 + 77\text{ cm}^{-1}$) und Streckschwingung ($0_0^0 + 137\text{ cm}^{-1}$) der Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden.

Insgesamt besitzen Cyclophane aufgrund ihrer photophysikalischen und optoelektronischen Eigenschaften sowohl als Modellverbindung in der Grundlagenforschung als auch in Anwendungen großes Potenzial. Um Materialien für materialwissenschaftliche und optoelektronische Anwendungen zielorientiert entwickeln zu können ist es wichtig, die spektroskopischen Eigenschaften von π -konjugierten Systemen auf molekularer Ebene zu verstehen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Art des/der Substituenten als auch die Position(en), die im aromatischen Ring substituiert wurde(n), einen großen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften haben. Große Phenyl- oder Trimethylsilylreste an den aromatischen Ringen des Cyclophans führen dazu, dass sehr viele Schwingungsübergänge vorhanden sind, die energetisch sehr nah nebeneinanderliegen (Beispiele: *p*-DPhPC und *p*-DSiMe₃PC). Die Untersuchungen der dihydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane haben gezeigt, dass die Position der Substituenten am aromatischen Ring maßgeblich die strukturellen Eigenschaften beeinflusst. Eine große Strukturänderung führt bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung dazu, dass die *Franck-Condon-Faktoren* sehr

klein sind und das Molekül mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie nicht oder nur sehr schlecht untersucht werden kann (Beispiel: *p*-DHPC). Die quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass die Eigenschaften substituierter [2.2]Paracyclophane sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand mit high-level *ab initio*-Berechnungen gut beschrieben werden können.^[44] Hierbei muss die Dispersionswechselwirkung berücksichtigt werden.

In weiterführenden Arbeiten könnte der Abstand zwischen den π -Systemen vergrößert werden, indem die Anzahl der Brückenatome erhöht wird. Darüber hinaus könnte der Einfluss von konjugierten Brücken auf die Wechselwirkung zwischen den π -Systemen spektroskopisch untersucht werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass z. B. die Brücken des [3.3]Paracyclophans in *cis*- oder *trans*-Konfiguration zueinander angeordnet sein können. Dies bedeutet, dass bei höheren Temperaturen (~ 210 K) eine *cis-trans*-Umwandlung stattfindet.^[168, 169] Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die aromatischen Ringe bei längeren aliphatischen Brücken (ab [4.4]Paracyclophanen) drehbar sind.^[30, 170] Möglicherweise können spektroskopische Experimente im gepulsten Molekularstrahl aufgrund des Abkühlungseffekts bei der Expansion Aufschluss über den angeregten Zustand dieser Verbindungen liefern.

7 Zusammenfassung

[2.2]Paracyclophane sind hervorragende Modellsysteme, um Wechselwirkungen zwischen π -konjugierten Systemen zu studieren, weil zwei aromatische Ringe räumlich nahe zueinander durch aliphatische Brücken fixiert sind. Deshalb wurde von unterschiedlich substituierten [2.2]Paracyclophanen der erste angeregte Zustand mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie und der ionische Zustand mit VUV-Synchrotronstrahlung untersucht. Die Experimente wurden im Überschallmolekularstrahl durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Moleküle mit quantenchemischen Methoden berechnet.^[44]

In den [1+1]-REMPI-Spektren der Verbindungen pseudo-*para*-Dibrom[2.2]paracyclophan, pseudo-*ortho*-Dicyano[2.2]paracyclophan, pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophan, pseudo-*para*-Diphenyl[2.2]paracyclophan und pseudo-*para*-Di(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan wurde ein konstanter Signalanstieg beobachtet. Einzelne Schwingungsbanden konnten nicht aufgelöst werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Schwingungsübergänge bei den Molekülen energetisch sehr nah beieinanderliegen. Bei den cyanosubstituierten Verbindungen wurde eine Umlagerung vom *ortho*-Isomer zum *para*-Isomer unter den Bedingungen des REMPI-Experiments festgestellt.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung der OH-substituierten [2.2]Paracyclophane pseudo-*ortho*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*o*-DHPC), pseudo-*para*-Dihydroxy[2.2]paracyclophan (*p*-DHPC) und *racemisches* 4-Hydroxy[2.2]paracyclophan (MHPC).

Bei *o*-DHPC sind die OH-Gruppen in pseudo-*ortho*-Position zueinander angeordnet. Das *ez*-Rotamer ist energetisch am günstigsten. Die adiabatische Ionisierungsenergie des Moleküls wurde mit Hilfe eines *Wannier*-Fits^[66] aus der Ionenstromkurve bestimmt und liegt bei 7.56 ± 0.05 eV (DFT-Rechnung: 7.34 eV). Der elektronische Ur-

sprung des *o*-DHPCs wird im [1+1]-REMPI-Spektrum bei 31483 cm^{-1} (3.903 eV) beobachtet (SCS-CC2-Rechnung: 3.87 eV),^[44] d. h. der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang ist im Vergleich mit dem unsubstituierten [2.2]Paracyclophan (PC) um $+722\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben. Im [1+1]-REMPI-Spektrum wird eine Schwingungsbande mit hoher Intensität bei $0_0^0 + 190\text{ cm}^{-1}$ beobachtet (berechnet: 185 cm^{-1}), welche einer Atmungsmode (bzw. „*concertina-mode*“) zugeordnet wurde. Bei dieser Schwingung verändert sich der Abstand zwischen den aromatischen Ringen. Der berechnete Abstand zwischen den aromatischen Ringen ist im angeregten Zustand S_1 geringer als im Grundzustand S_0 . Dies ist auf eine bindende Wechselwirkung im LUMO bzw. LUMO+1 zwischen den aromatischen Ringen zurückzuführen. Weitere Schwingungen werden bei $+54\text{ cm}^{-1}$ (Twist-Mode) und $+113\text{ cm}^{-1}$ (Tilt-Mode) beobachtet. Im Vergleich mit PC, welches ein Doppelminimumpotenzial besitzt, wurde sowohl für den Grund- als auch für den elektronisch angeregten Zustand des *o*-DHPCs eine Potenzialfläche mit einfachem Minimum berechnet. Der elektronische Ursprung des *o*-DHPC-Clusters mit Wasser (*o*-DHPC·H₂O) ist rotverschoben im Vergleich zum Monomer und liegt bei 31263 cm^{-1} . Das Wassermolekül wird im Cluster über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden OH-Gruppen des *o*-DHPCs fixiert. Im [1+1]-REMPI-Spektrum des *o*-DHPCs tritt eine Bande bei einer ungewöhnlich niedrigen Wellenzahl von $0_0^0 + 11\text{ cm}^{-1}$ auf. Aufgrund der quantenchemischen Rechnungen wird keine Schwingung in dieser Größenordnung erwartet. Weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen sind notwendig, um dieses Signal zuzuordnen.

Im *p*-DHPC-Molekül stehen die beiden OH-Gruppen in pseudo-*para*-Position zueinander. Im stabilsten Rotamer sind die OH-Gruppen in ee-Konformation angeordnet. Im Vergleich zum *o*-DHPC bewirkt die Positionsänderung der OH-Gruppen, dass es beim *p*-DHPC-Molekül während der Anregung zu einer starken Geometrieänderung kommt. Im Grundzustand sind die aliphatischen Brücken ekliptisch und im angeregten Zustand gestaffelt angeordnet. Die starke Geometrieänderung führt dazu, dass die *Franck-Condon-Faktoren* für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang klein sind und die Banden im [1+1]-REMPI-Spektrum nur mit geringer Intensität beobachtet werden können. Die berechneten *FC-Faktoren* des *p*-DHPCs sind um den Faktor 10^7 kleiner im Vergleich zum *ortho*-Isomer.^[44] Der Anstieg des *p*-DHPC-Signals beginnt ca. -211 cm^{-1} weiter im roten Spektralbereich im Vergleich zum Ursprung des *o*-DHPCs,

d. h. der 0_0^0 -Übergang ist rotverschoben. Aufgrund der SCS-CC2-Rechnungen ist beim *p*-DHPC eine Rotverschiebung zu erwarten ($0_0^0 = 3.71$ eV).

Das MHPC-Molekül ist unsymmetrisch aus einer Benzol- und einer Phenoleinheit aufgebaut. Die adiabatische Ionisierungsenergie des MHPCs wurde aus dem Anstieg der Ionenstromkurve bestimmt und beträgt 7.63 ± 0.05 eV (DFT-Rechnung: 7.39 eV). Der elektronische Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs wird im [1+1]-REMPI-Spektrum bei 30772 cm^{-1} (3.815 eV) beobachtet (SCS-CC2-Rechnung: 3.79 eV).^[44] Die Banden der Twist-Schwingung (Fundamentale $+30 \text{ cm}^{-1}$) besitzen inverse Anharmonizität, d. h. der Abstand zwischen den Banden vergrößert sich im Laufe der Progression. Im Grundzustand wird auf der Energiepotenzialfläche ein einfaches Minimum gefunden, wobei die aromatischen Ringe sowohl gegeneinander verschoben als auch verdreht sind. Für den angeregten Zustand liefern die Rechnungen ein Doppelminimumpotenzial mit einer kleinen Barriere, dessen Höhe vom Basissatz abhängig ist, d. h. die Potenzialkurve weicht stark vom harmonischen Verhalten ab. Die berechnete Fundamentale der Twist-Schwingung liegt bei $+28 \text{ cm}^{-1}$. Allerdings ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten für die Obertöne der Twist-Mode mit den experimentellen Werten nur unbefriedigend. Deshalb wurde die Potenzialenergiekurve des angeregten Zustands an die Messwerte angefitet. Der empirisch ermittelte Kurvenverlauf besitzt ein einfaches Minimum und ist im Bereich des Minimums sehr flach. Die sich aus diesem Potenzial ergebenden Banden und Intensitäten für die Twist-Mode stimmen sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Außerdem wird eine Shift-Mode bei $0_0^0 + 91 \text{ cm}^{-1}$ und eine Atmungsmode bei $0_0^0 + 203 \text{ cm}^{-1}$ im [1+1]-REMPI-Spektrum des MHPCs beobachtet. Zahlreiche Kombinationsbanden treten ebenfalls im Spektrum auf.

In den Schwellenelektronenspektren der hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophane werden im Bereich von 7.8–11 eV Signalmodulationen beobachtet, die auf angeregte Zustände im Kation hindeuten. Ab ca. 10.5 eV wurde bei allen drei hydroxysubstituierten [2.2]Paracyclophanen dissoziative Photoionisation beobachtet. Hierbei werden die aliphatischen Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen in den Molekülen gebrochen. Die Signale im Bereich der Schwelle geben Hinweise darauf, dass ein *kinetischer Shift* stattfindet. Zur genaueren Auswertung der Schwellenelektronenspektren sind weitere Berechnungen notwendig.^[85]

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Art, Anzahl und Position des/der Substituenten an den aromatischen Ringen einen großen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der [2.2]Paracyclophane haben. Mit Hilfe von high-level *ab initio*-Berechnungen können die Moleküleigenschaften vorhergesagt und verstanden werden. Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen π -konjugierten Molekülen ist wichtig, um die Eigenschaften von optoelektronischen Bauteilen optimieren oder neue Materialien entwickeln zu können.

8 Summary

This thesis examines the electronic ground state, first excited state and ion state of substituted [2.2]paracyclophanes. In order to understand the interactions between the two conjugated π systems, the molecules were investigated by resonance-enhanced multiphoton ionisation spectroscopy (REMPI), VUV-synchrotron radiation and quantum chemical calculations. The experiments were carried out in a supersonic jet.

In the [1+1]REMPI spectra of pseudo-*para*-dibromo[2.2]paracyclophane, pseudo-*para*-dicyano[2.2]paracyclophane, pseudo-*ortho*-dicyano[2.2]paracyclophane, pseudo-*para*-diphenyl[2.2]paracyclophane and pseudo-*para*-di(trimethylsilyl)-[2.2]paracyclophane, the signals are increasing almost continuously. Individual vibrational bands could not be resolved. This indicates that there are many closely spaced vibrational transitions. In the case of the cyano substituted paracyclophanes, isomerization of the *ortho* isomer to the *para* isomer was observed under the experimental conditions.

The main focus of this work was the examination of the hydroxysubstituted [2.2]paracyclophanes pseudo-*ortho*-dihydroxy[2.2]paracyclophane (*o*-DHPC), pseudo-*para*-dihydroxy[2.2]paracyclophane (*p*-DHPC) and *racemic*-4-hydroxy[2.2]paracyclophane (MHPC). Due to the OH group, different isomers (rotamers) are possible, differing in the orientation of the hydrogen atom of the hydroxyl group in relation to the next neighbored aliphatic bridge. In the *e* (*z*) isomer, the hydrogen atom is pointing away from (toward) the bridge. The most stable isomers in the ground state are the *ez* isomer of *o*-DHPC, the *ee* isomer of *p*-DHPC and the *e* isomer of MHPC.

The adiabatic ionization energies of the molecules were determined from a photoionization efficiency curve (PIE), using synchrotron radiation with a *Wannier*-type fitting procedure: 7.56 eV (*o*-DHPC), 7.58 eV (*p*-DHPC) and 7.63 eV (MHPC).^[66] In the

threshold photoelectron spectra (TPES), signal modulations were observed in the photon energy range of 7.8–11 eV. These broad bands were assigned to excited states of the cation. At approximately 10.5 eV, dissociative photoionization was observed in the spectra of all three hydroxysubstituted molecules and the bonds between the aliphatic carbon atoms were broken in [2.2]paracyclophanes. The experiments thus indicate that a kinetic shift occurs. Further theoretical investigations will be necessary to analyze the data obtained from the threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO) spectroscopy experiments.^[85]

In the [1+1]REMPI spectrum of *o*-DHPC, the origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition lies at 31483 cm^{-1} (3.903 eV). An adiabatic excitation energy of 3.87 eV was computed on SCS-CC2 level.^[44] The electronic origin of *o*-DHPC is $+722 \text{ cm}^{-1}$ blue shifted in comparison with the unsubstituted [2.2]paracyclophane (PC). The REMPI spectra of *o*-DHPC-waterclusters were also recorded. The electronic origins of the clusters are red shifted in comparison with the monomer. In the *o*-DHPC·H₂O cluster, the water molecule is inserted between the two OH groups of the cyclophane via hydrogen bonds. The number of vibration bands is very high in the [1+1]REMPI spectra. Moreover, considerable activity in a breathing vibration of 190 cm^{-1} is found in the S_1 state of *o*-DHPC and *o*-DHPC·H₂O. The experimental value is in agreement with the computed value of 185 cm^{-1} . Further vibrations appear at $+54 \text{ cm}^{-1}$ (twist mode) and $+113 \text{ cm}^{-1}$ (tilt mode) in *o*-DHPC. Many combination bands of the breathing, twist and tilt mode occur in the spectra. In the spectrum of the monomer, a peak appears at a comparatively small wavenumber of $+11 \text{ cm}^{-1}$. The calculations, however, do not yield a vibrational mode at such a low wavenumber. Therefore, further theoretical and experimental studies will be necessary to interpret this signal.

In the [1+1]REMPI-Spectrum of *p*-DHPC, only small signal modulations with low intensities were observed in the red part, in comparison with the origin of *o*-DHPC. From computations, a red shift of the electronic origin of the *para*-isomer is expected. A value of 3.71 eV was computed on SCS-CC2 level.^[44] Drastic structural relaxation upon excitation was found in *p*-DHPC. The structure of *p*-DHPC changes from a shifted ground state to a nonshifted but rotated excited state structure. Due to a strong structural change, the *Franck-Condon factors* of *p*-DHPC were found to be significantly smaller than those in *o*-DHPC ($1:10^7$). Therefore, only signals with low

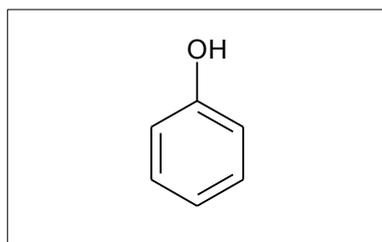
intensity were observed in the REMPI spectrum of *p*-DHPC.

The origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition was located at 30772 cm^{-1} (3.815 eV) in the [1+1]REMPI spectrum of MHPC. The computed excitation energy on SCS-CC2 level is 3.79 eV.^[44] In comparison with PC, no substantial energy shift of the $S_1 \leftarrow S_0$ origin was observed. A significant geometry change upon electronic excitation indicated by the computations was confirmed by a twist and shift mode in the spectrum. One progression with a fundamental wavenumber of $+30 \text{ cm}^{-1}$ was assigned to the twist mode. The spacings of the twist bands show an inverse anharmonicity. The *ab initio* data predict a potential energy curve with a double minimum in the S_1 state. The calculated barrier between the two minima depends on the basis set. Comparison of the experimental value with the computed value of $+28 \text{ cm}^{-1}$ shows that the calculated fundamental wavenumber of the twist mode agrees well with experiment. Unfortunately, the calculated values of higher members of the twist mode differ from the experimental values. Therefore, a potential energy curve was fitted to the experimental data for the excited state. A shallow potential along the twist coordinate was derived empirically. Good agreement of the resulting bands and intensities of the twist mode with experimental observations was achieved. The progression in the shift mode is also identified with a spacing of roughly 90 cm^{-1} . A value of 85 cm^{-1} was computed on SCS-CC2 level. The [1+1]REMPI spectra of MHPC·H₂O and MHPC·(H₂O)₂ show closely spaced transitions. Individual vibrational bands, however, could not be resolved under the experimental conditions. The signal onset in the cluster channel starts at approximately -180 cm^{-1} (one H₂O) and -290 cm^{-1} (two H₂O) to the red of the monomer origin.

The work thus shows that small variations in the substitution pattern have a significant impact on the spectroscopic properties of [2.2]paracyclophanes. High-level *ab initio* quantum chemical methods allow to predict and understand the properties in detail.^[44] The study of the interactions between π -conjugated systems is important with regard to the use of [2.2]paracyclophanes in materials science.

9 Anhang

9.1 LIF-Spektrum von Phenol



Zur Überprüfung, ob das neue LIF-Experiment funktioniert, wurde die literaturbekannte Verbindung Phenol spektroskopisch untersucht.^[118, 126, 163, 171]

Für das Experiment wurde Phenol (redestilliert für die Molekularbiologie) von der Firma *Merck* mit einer Reinheit von 99.8% ohne weitere Aufreinigung und Argon als Trägergas (Hintergrundgasdruck 1.1 bar) verwendet. Abbildung 9.1 zeigt einen Ausschnitt des LIF-Spektrums von Phenol. Der elektronische Ursprung des Phenol-Moleküls wird bei $36350 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. In der Literatur ist der elektronische Ursprung des Phenol-Moleküls mit 36349.0 cm^{-1} angegeben.^[126, 171, 172] Der gemessene Wert stimmt mit dem Literaturwert sehr gut überein, d. h. die Wellenlänge des Lasers ist korrekt kalibriert. Außerdem werden im LIF-Spektrum vibronische Übergänge von Phenol/Wasser-Clustern beobachtet (die Zuordnung der Banden wurde entsprechend der Literatur vorgenommen).^[118, 119, 126]

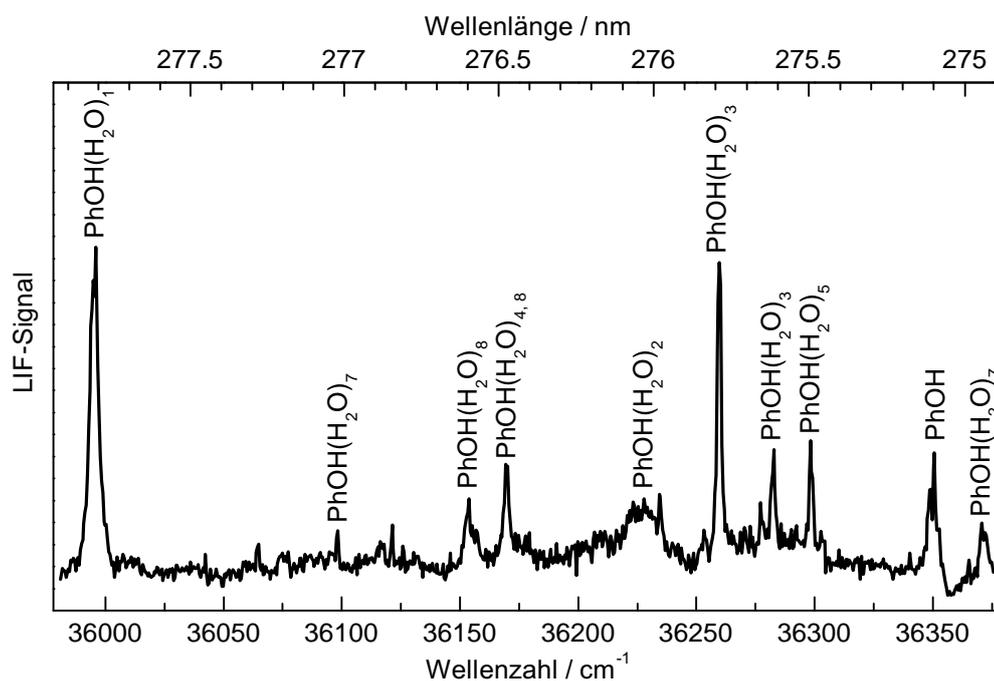


Abbildung 9.1: LIF-Spektrum des Phenols. Die Zuordnung der Banden wurde entsprechend der Literatur vorgenommen.^[118, 119, 126, 136]

9.2 Synthese von *pseudo-ortho*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*o*-DCNPC)

Die kupferkatalysierte Synthesevariante führte nicht zum gewünschten Produkt.^[173]

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[155]

2.73 mmol *ortho*-Dibrom[2.2]paracyclophan, 3.38 mmol Zinkcyanid und 219 μ mol Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden in 7 mL entgastem DMF suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C unter Schutzgas über Nacht erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 40 mL Toluol verdünnt und zwei mal mit 50 mL 2N Ammoniumhydroxidlösung ausgewaschen. Die Toluollösung wurde mit 15 mL gesättigter Natriumchloridlösung ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abrotiert und das Rohprodukt durch Flashchroma-

tographie (Dichlormethan/ Petrolether 70:30) und Umkristallisation (in Hexan/Aceton) aufgereinigt. Die Kristalle wurden mit Hexan und Pentan gewaschen.

Formel: C₁₈H₁₄N₂

Ausbeute: 345 mg (1.34 mmol, 49%) eines farblosen Feststoffs.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.19-7.14 (m, 2H, CH, arom.), 6.82-6.74 (m, 2H, CH, arom.), 6.70-6.63 (m, 2H, CH, arom.), 3.64-3.54 (m, 2H, CH₂), 3.34-3.15 (-, 4H, CH₂), 3.11-3.00 (m, 2H, CH₂).

9.3 Synthese von pseudo-*para*-Dicyano[2.2]paracyclophan (*p*-DCNPC)

Die kupferkatalysierte Synthesevariante führte nicht zum gewünschten Produkt.^[173]

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[155]

4.10 mmol *ortho*-Dibrom[2.2]paracyclophan, 4.92 mmol (1.2 äquivalente) Zinkcyanid und 328 μmol (4 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden in 10.2 mL entgastem DMF suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C unter Schutzgas über Nacht erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 58 mL Toluol verdünnt und zwei mal mit 50 mL 2N Ammoniumhydroxidlösung ausgewaschen. Die Toluollösung wurde mit 15 mL gesättigter Natriumchloridlösung ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abrotiert und das Rohprodukt durch Flashchromatographie (Dichlormethan/ Petrolether 50:50 bis 80:20) und Umkristallisation (in Aceton) aufgereinigt. Die Kristalle wurden mit Hexan und Pentan gewaschen.

Formel: C₁₈H₁₄N₂

Ausbeute: 210 mg (574 μmol, 14%) eines farblosen Feststoffs.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.18-7.12 (m, 2H, CH, arom.), 6.83-6.76 (m, 2H, CH, arom.), 6.66-6.61 (m, 2H, CH, arom.), 3.63-3.51 (m, 2H, CH₂), 3.38-3.26 (m, 2H, CH₂), 3.20-3.05 (-, 4H, CH₂).

9.4 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des [2.2]Paracyclophans (PC)

Übergänge ($S_1 \leftarrow S_0$) des PCs. Alle mit (*) markierten Banden werden nur im [1+1']-REMPI beobachtet (bei einer Wellenlänge des Ionisierungslasers von 266 nm). Die absoluten Wellenzahlen sind mit $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ Genauigkeit angegeben. Die Genauigkeit der relativen Bandenpositionen beträgt 3 cm^{-1} . Der 0_0^0 -Übergang des PCs liegt bei 30761 cm^{-1} . Die Intensität der Banden ist in s = stark, m = mittel und sw = schwach klassifiziert. Die Zuordnung wurde entsprechend der Literatur vorgenommen.^[111]

Zuordnung: B = Breathing-Mode, T = Twist-Mode.

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31233 (*)	472	m	B_0^2
31312 (*)	551	m	$B_0^2 T_0^2$
31374 (*)	613	sw	
31406 (*)	645	sw	
31469	708	s	B_0^3
31499	738	sw	$B_0^3 T_1^1$
31538	777	sw	
31545	784	m	$B_0^3 T_0^2$
31585	824	m	$B_0^3 T_1^3$
31638	877	sw	
31651	890	sw	
31669	908	m	$B_0^4 T_2^0$
31673	912	sw	
31679	918	sw	
31685	924	sw	
31702	941	s	B_0^4
31711	950	sw	
31733	972	s	$B_0^4 T_1^1$
31738	977	sw	

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31742	981	sw	$B_0^4T_2^2$
31752	991	sw	
31773	1012	sw	
31777	1016	s	$B_0^4T_0^2$
31787	1026	sw	
31806	1045	m	
31816	1055	m	
31831	1070	sw	
31837	1076	sw	
31842	1081	sw	
31851	1090	sw	
31869	1108	m	
31873	1112	sw	
31881	1120	sw	
31884	1123	m	
31904	1143	m	$B_0^5T_2^0$
31921	1160	m	
31934	1173	s	B_0^5
31943	1182	sw	
31964	1203	m	$B_0^5T_1^1$
31984	1223	m	
31997	1236	sw	
32009	1248	s	$B_0^5T_0^2$
32019	1258	sw	
32023	1262	s	
32037	1276	sw	
32042	1281	s	
32047	1286	m	
32054	1293	s	$B_0^5T_1^3$
32065	1304	m	

9.4 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des PCs

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
32065	1304	m	
32068	1307	sw	
32073	1312	sw	
32076	1315	m	
32083	1322	m	
32099	1338	m	
32102	1341	m	
32106	1345	m	
32111	1350	sw	
32117	1356	m	
32124	1363	sw	
32135	1374	m	
32144	1383	m	
32153	1392	m	
32165	1404	s	B_0^6
32175	1414	sw	
32183	1422	sw	
32194	1433	m	
32214	1453	m	
32220	1459	sw	
32224	1463	m	
32229	1468	sw	
32239	1478	s	$B_0^6 T_0^2$
32248	1487	sw	
32257	1496	s	
32263	1502	sw	
32265	1504	sw	
32275	1514	s	
32287	1526	m	
32297	1536	m	

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
32307	1546	sw	
32314	1553	m	
32327	1566	m	
32334	1573	s	
32337	1576	s	
32346	1585	sw	
32348	1587	m	
32358	1597	m	
32374	1613	m	
32379	1618	m	
32384	1623	m	
32395	1634	s	B_0^7
32404	1643	sw	
32411	1650	m	
32415	1654	m	
32422	1661	m	
32427	1666	m	
32439	1678	m	
32443	1682	m	
32458	1697	m	
32467	1706	m	
32472	1711	m	$B_0^7 T_0^2$
32490	1729	s	
32496	1735	m	

9.5 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des *o*-DHPCs

Absolute Bandenpositionen des *o*-DHPCs. Die absoluten Wellenzahlen sind mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Genauigkeit der relativen Bandenpositionen beträgt 3 cm^{-1} . Die Intensität der Banden ist in s = stark, m = mittel und sw = schwach klassifiziert. Zuordnung: B = Breathing-Mode, X-Mode und Y-Mode (siehe Text).

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31483	0	s	0_0^0
31494	11	m	
31537	54	s	X
31578	95	sw	
31587	104	sw	
31596	113	s	Y
31606	123	m	
31610	127	sw	
31632	149	sw	
31644	161	sw	
31650	167	m	XY
31658	175	sw	
31673	190	s	B
31679	196	sw	
31688	205	m	
31708	225	m	
31715	232	s	
31726	243	s	
31728	245	s	BX
31733	250	m	
31735	252	m	
31736	253	m	

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31758	275	m	
31759	276	s	
31761	278	m	
31768	285	m	
31774	291	m	
31786	303	s	BY
31800	317	m	
31805	322	sw	
31813	330	m	
31821	338	m	
31828	345	s	
31834	351	m	
31837	354	m	
31839	356	m	
31840	357	s	BXY
31847	364	m	
31849	366	m	
31852	369	m	
31861	378	s	B ²
31872	389	m	
31881	398	s	
31886	403	m	
31898	415	s	
31901	418	s	
31906	423	s	
31912	429	m	
31915	432	m	B ² X
31919	436	m	
31927	444	m	
31932	449	m	

9.5 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des *o*-DHPCs

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31938	455	s	
31948	465	m	
31952	469	s	
31954	471	m	
31957	474	s	
31961	478	m	
31967	484	s	
31970	487	m	
31975	492	m	B^2Y
31983	500	m	
31989	506	m	
31994	511	m	
32001	518	m	
32010	527	s	
32014	531	m	
32020	537	s	
32049	566	m	
32051	568	m	B^3
32060	577	m	
32084	601	s	
32092	609	s	
32136	653	s	
32196	713	s	
32206	723	s	

9.6 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des o -DHPC·H₂O-Clusters

Absolute Bandenpositionen des o -DHPC·H₂O-Clusters. Die Genauigkeit der absoluten Wellenzahlen beträgt $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und der relativen Wellenzahlen 3 cm^{-1} . Die Bandenintensität ist in s = stark, m = mittel und sw = schwach unterteilt. Zuordnung: B = Breathing-Mode und X-Mode (siehe Text). * = intermolekulare Clusterschwingungen

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31263	0	s	0_0^0
31313	50	m	X^1
31340	77	sw	*
31360	97	m	X^2
31382	119	m	
31388	125	sw	
31400	137	m	*
31409	146	sw	X^3
31428	165	sw	
31432	169	sw	
31435	172	sw	
31453	190	s	B
31465	202	sw	
31485	222	m	
31502	239	m	BX^1
31514	251	m	
31528	265	m	
31533	270	m	
31537	274	m	
31544	281	m	
31547	284	m	
31550	287	s	BX^2

9.6 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des *o*-DHPC·H₂O-Clusters

Absolute Bandenposition / cm ⁻¹	Relative Bandenposition / cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung
31571	308	s	
31587	324	m	
31598	335	sw	
31604	341	sw	
31621	358	s	
31639	376	s	B ²
31651	388	sw	
31654	391	sw	
31670	407	s	
31690	427	m	B ² X ¹
31702	439	sw	
31715	452	m	
31726	463	m	
31734	471	sw	
31741	478	sw	B ² X ²
31745	482	m	
31755	492	m	
31759	496	s	
31766	503	s	
31770	507	m	
31782	519	m	
31784	521	s	
31788	525	m	
31800	537	m	
31806	543	m	
31807	544	m	
31825	562	s	B ³
31831	568	s	
31850	587	s	
31853	590	s	

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31877	614	m	
31884	621	m	
31891	628	m	
31893	630	m	
31900	637	m	
31904	641	m	
31906	643	m	
31946	683	m	
31972	709	s	
32130	867	s	
32146	883	s	

9.7 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des o -DHPC \cdot (H₂O)₂-Clusters

Absolute Bandenpositionen des o -DHPC \cdot (H₂O)₂-Clusters. Die Genauigkeit der absoluten Wellenzahlen beträgt $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Die Bandenintensität ist in s = stark, m = mittel und sw = schwach unterteilt.

Absolute Bandenposition / cm^{-1}				
31095 (s)	31311 (s)	31391 (s)	31458 (s)	31527 (s)
31121 (sw)	31322 (s)	31395 (sw)	31464 (m)	31538 (m)
31138 (sw)	31335 (sw)	31402 (sw)	31471 (m)	31549 (s)
31208 (s)	31346 (s)	31409 (s)	31477 (m)	31561 (m)
31237 (sw)	31364 (s)	31423 (s)	31481 (s)	31570 (m)
31255 (sw)	31368 (m)	31432 (s)	31489 (s)	31584 (s)
31276 (s)	31385 (s)	31436 (s)	31502 (m)	
31289 (sw)	31390 (s)	31455 (s)	31511 (s)	

9.8 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des o -DHPC·(H₂O)₃-Clusters

Absolute Bandenpositionen des o -DHPC·(H₂O)₃-Clusters. Die Genauigkeit der absoluten Wellenzahlen beträgt $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Die Bandenintensität ist in ss= sehr stark, s = stark, m = mittel und sw = schwach unterteilt.

Absolute Bandenposition / cm^{-1}				
31263 (sw)	31543 (m)	31693 (sw)	31809 (ss)	31867 (m)
31353 (sw)	31555 (m)	31698 (m)	31819 (m)	31882 (s)
31396 (m)	31569 (s)	31711 (sw)	31831 (m)	31885 (s)
31428 (ss)	31587 (s)	31734 (m)	31834 (m)	31887 (m)
31451 (sw)	31619 (ss)	31746 (m)	31836 (m)	
31486 (s)	31653 (m)	31760 (m)	31839 (m)	
31507 (s)	31677 (m)	31777 (m)	31852 (m)	
31522 (sw)	31691 (m)	31804 (sw)	31856 (m)	

9.9 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des MHPCs

Absolute Bandenpositionen des MHPCs. Die absoluten Wellenzahlen sind mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben und die Genauigkeit der relativen Bandenpositionen beträgt 3 cm^{-1} . Die Intensität der Banden ist in s = stark, m = mittel und sw = schwach klassifiziert. Zuordnung: B = Breathing-Mode, S = Shift-Mode und T = Twist-Mode.

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
30772		sw	0_0^0
30802	30	s	T
30832	60	s	T ²
30863	91	sw	S
30868	96	s	T ³

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
30893	121	s	ST
30906	134	m	T ⁴
30920	148	sw	
30924	152	s	ST ²
30948	176	m	T ⁵
30952	180	sw	S ²
30961	189	s	ST ³
30975	203	sw	B
30981	209	m	
30983	211	s	S ² T
30998	226	m	ST ⁴
31001	229	sw	
31004	232	s	BT
31016	244	s	S ² T ²
31021	249	m	
31032	260	s	
31035	263	m	BT ²
31043	271	sw	
31045	273	sw	
31051	279	m	
31054	282	s	S ² T ³
31060	288	sw	BS
31068	296	s	BT ³
31072	300	m	
31075	303	m	
31083	311	m	
31089	317	m	
31094	322	s	BST
31102	330	m	
31108	336	s	BT ⁴

9.9 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des MHPCs

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31111	339	s	
31115	343	sw	
31124	352	s	BST ²
31130	358	sw	
31138	366	m	
31146	374	s	BT ⁵
31161	389	s	BST ³
31163	391	s	
31169	397	sw	B ²
31176	404	s	
31180	408	m	
31184	412	m	
31188	416	sw	
31194	422	sw	
31201	429	s	B ² T
31204	432	m	
31216	444	s	
31221	449	m	
31231	459	m	B ² T ²
31237	465	sw	
31243	471	sw	
31245	473	sw	
31253	481	s	
31258	486	m	
31262	490	sw	B ² S
31267	495	m	B ² T ³
31268	496	m	
31271	499	m	
31281	509	m	
31285	513	sw	

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31291	519	sw	B ² ST
31294	522	sw	
31301	529	sw	
31304	532	m	B ² T ⁴
31308	536	s	
31311	539	m	
31319	547	m	
31322	550	s	B ² ST ²
31326	554	sw	
31333	561	sw	
31337	565	m	
31346	574	m	B ² T ⁵
31349	577	sw	
31352	580	sw	
31361	589	s	B ² ST ³
31363	591	s	
31369	597	sw	B ³
31374	602	m	
31378	606	sw	
31383	611	m	
31388	616	m	
31400	628	m	B ³ T
31415	643	s	
31430	658	s	B ³ T ²
31438	666	sw	
31441	669	sw	
31443	671	sw	
31453	681	s	
31460	688	sw	B ³ S
31466	694	m	B ³ T ³

9.9 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des MHPCs

Absolute Bandenposition / cm^{-1}	Relative Bandenposition / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
31470	698	s	
31482	710	sw	
31485	713	m	
31491	719	s	B^3ST
31493	721	m	
31506	734	m	B^3T^4
31521	749	s	B^3ST^2
31535	763	m	
31545	773	m	
31549	777	m	B^3T^5
31562	790	s	B^3ST^3
31588	816	m	
31591	819	m	
31599	827	m	

9.10 Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Massenkanals $m/z = 180$

Absolute Bandenpositionen des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Massenkanals $m/z = 180$. Der Massenkanal tritt bei der Messung von *o*-DHPC und MHPC auf (Lieferant: ABCR GmbH). Die Wellenzahlen sind mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Intensitäten der Banden werden mit s = stark, m = mittel und sw = schwach bezeichnet.

Absolute Bandenposition / cm^{-1} (Intensität)			
30797 (s)	31581 (m)	31949 (sw)	32243 (sw)
30906 (sw)	31608 (s)	31962 (m)	32248 (sw)
30911 (sw)	31621 (m)	31970 (m)	32255 (s)
30917 (s)	31649 (s)	31974 (m)	32262 (sw)
31052 (m)	31655 (m)	31991 (s)	32267 (sw)
31093 (sw)	31669 (m)	31992 (s)	32312 (sw)
31134 (sw)	31676 (m)	32008 (sw)	32316 (sw)
31221 (s)	31685 (m)	32014 (sw)	32323 (s)
31250 (s)	31697 (s)	32031 (s)	32327 (m)
31251 (s)	31707 (sw)	32058 (s)	32349 (m)
31278 (s)	31710 (sw)	32064 (s)	32359 (m)
31308 (m)	31732 (sw)	32098 (m)	32366 (m)
31319 (m)	31780 (s)	32115 (m)	32369 (s)
31343 (s)	31783 (m)	32123 (s)	32376 (m)
31377 (sw)	31821 (m)	32134 (sw)	32416 (m)
31400 (m)	31827 (s)	32153 (m)	32437 (s)
31415 (s)	31841 (s)	32155 (m)	32446 (s)
31448 (s)	31870 (s)	32167 (sw)	32456 (sw)
31506 (sw)	31878 (s)	32178 (sw)	32459 (sw)
31536 (s)	31906 (s)	32190 (s)	32484 (sw)
31547 (s)	31910 (s)	32195 (s)	32487 (sw)
31559 (s)	31917 (m)	32225 (sw)	
31565 (s)	31937 (sw)	32236 (sw)	

Literaturverzeichnis

- [1] J. Z. Zhang, Challenges and Opportunities in Light and Electrical Energy Conversion, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, (2011), 1351–1352.
- [2] P. V. Kamat, Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, (2011), 242–251.
- [3] L. Valentini, A. Marrocchi, M. Seri, F. Mengoni, F. Meloni, A. Taticchi, J. M. Kenny, [2.2]Paracyclophane-based molecular systems for the development of organic solar cells, *Thin Solid Films*, (2008), 7193–7198.
- [4] E. L. Ratcliff, B. Zacher, N. R. Armstrong, Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, (2011), 1337–1350.
- [5] S. Varghese, S. Das, Role of Molecular Packing in Determining Solid-State Optical Properties of π -Conjugated Materials, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, (2011), 863–873.
- [6] W. Wu, Y. Liu, D. Zhu, π -Conjugated molecules with fused rings for organic field-effect transistors: design, synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, (2009), 1489–1502.
- [7] W. Hu, B. Gompf, J. Pflaum, D. Schweitzer, M. Dressel, Transport properties of [2,2]-paracyclophane thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, (2004), 4720–4722.
- [8] H. Klauk, Organic thin-film transistors, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, (2010), 2643–2666.
- [9] F. Würthner, M. Stolte, Naphthalene and perylene diimides for organic transistors, *Chem. Commun.*, **47**, (2011), 5109–5115.
- [10] J.-L. Bredas, S. R. Marder, E. Reichmanis, Preface to the Chemistry of Materials Special Issue on π -Functional Materials, *Chem. Mater.*, **23**, (2011), 309–309.

- [11] F. S. Kim, G. Ren, S. A. Jenekhe, One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics, *Chem. Mater.*, **23**, (2011), 682–732.
- [12] <http://de.wikipedia.org/wiki/Fullerene> (23.05.2011, 12:00 Uhr).
- [13] Y. Morisaki, Y. Chujo, „Durch den Raum“ konjugierte Cyclophanpolymere, *Angew. Chem.*, **118**, (2006), 6580–6587.
- [14] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, The Nature of π - π Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 5525–5534.
- [15] W. Scherzer, O. Krätzschar, H. L. Selzle, E. W. Schlag, Structural Isomers of the Benzene Dimer from Mass Selective Hole-Burning Spectroscopy, *Z. Naturforsch., A*, **471**, (1992), 1248–1252.
- [16] T. Hirata, H. Ikeda, H. Saigusa, Dynamics of Excimer Formation and Relaxation in the T-Shaped Benzene Dimer, *J. Phys. Chem. A*, **103**, (1999), 1014–1024.
- [17] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. A. Kollman, Benzene Dimer: A Good Model for π - π Interactions in Proteins? A Comparison between the Benzene and the Toluene Dimers in the Gas Phase and in an Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 11217–11224.
- [18] E. Arunan, H. S. Gutowsky, The rotational spectrum, structure and dynamics of a benzene dimer, *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), 4294–4296.
- [19] D. Segal, A. Nitzan, W. B. Davis, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, Electron Transfer Rates in Bridged Molecular Systems 2. A Steady-State Analysis of Coherent Tunneling and Thermal Transitions, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 3817–3829.
- [20] A. Kahnt, D. M. Guldi, A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, [2.2]Paracyclophane: a pseudoconjugated spacer for long-lived electron transfer in phthalocyanine- C_{60} dyads, *J. Mater. Chem.*, **18**, (2008), 77–82.
- [21] S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer, J. Schelter, Excited Mixed-Valence States of Symmetrical Donor-Acceptor-Donor π Systems, *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 5204–5214.

-
- [22] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. V. Werts, L. Porrès, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, Effects of (Multi)branching of Dipolar Chromophores on Photophysical Properties and Two-Photon Absorption, *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005), 3024–3037.
- [23] G. C. Bazan, Novel Organic Materials through Control of Multichromophore Interactions, *J. Org. Chem.*, **72**, (2007), 8615–8635.
- [24] E. Elacqua, L. R. MacGillivray, From the Decks to the Bridges: Optoelectronics in [2.2]Paracyclophane Chemistry, *Eur. J. Org. Chem.*, (2010), 6883–6894.
- [25] E. Elacqua, D.-K. Bučar, Y. Skvortsova, J. Baltrusaitis, M. L. Geng, L. R. MacGillivray, Dramatic Red-Shifted Fluorescence of [2.2]Paracyclophanes with Peripheral Substituents Attached to the Saturated Bridges, *Org. Lett.*, **11**, (2009), 5106–5109.
- [26] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.*, **67**, (1995), 1307–1375.
- [27] <http://de.wikipedia.org/wiki/Phane> (10.02.2011, 13:00 Uhr).
- [28] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie: Synthesen, Strukturen, Reaktionen; Einführung und Überblick* (Teubner, 1990).
- [29] C. J. Brown, A. C. Farthing, Preparation and Structure of Di-*p*-Xylylene, *Nature*, **164**, (1949), 915–916.
- [30] D. J. Cram, J. M. Cram, Cyclophane Chemistry: Bent and Battered Benzene Rings, *Acc. Chem. Res.*, **4**, (1971), 204–213.
- [31] R. H. Boyd, The heat of combustion and strain energy of 2,2-paracyclophane, *Tetrahedron*, **22**, (1966), 119–122.
- [32] K. Nishiyama, N. Sakiyama, S. Seki, H. Horita, T. Otsubo, S. Misumi, Thermochemical Studies on Double- and Triple-layered [2.2]Paracyclophanes. Estimation of Molecular Strain Energies, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, (1980), 869–877.
- [33] V. I. Minkin, Glossary of terms used in theoretical organic chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **71**, (1999), 1919–1981.
-

- [34] H. J. Reich, D. J. Cram, Macro Rings. XXXVI. Ring Expansion, Racemization, and Isomer Interconversions in the [2.2]Paracyclophane System through a Diradical Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 3517–3526.
- [35] R. Gleiter, H. Hopf (Herausgeber), *Modern Cyclophane Chemistry* (Wiley-VCH Verlag, 2004).
- [36] H. Hopf, [2.2]Paracyclophane in Polymerchemie und Materialwissenschaften, *Angew. Chem.*, **120**, (2008), 9954–9958.
- [37] N. V. Vorontsova, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, H. Hopf, Symmetrically Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophanes: Their Systematization and Regioselective Synthesis of Several Types of Bis-Bifunctional Derivatives by Double Electrophilic Substitution, *Chem. Eur. J.*, **14**, (2008), 4600–4617.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [39] L. Yang, S. Caprasecca, B. Mennucci, S. Jang, Theoretical Investigation of the Mechanism and Dynamics of Intramolecular Coherent Resonance Energy Transfer in Soft Molecules: A Case Study of Dithia-anthracenophane, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010), 16911–16921.
- [40] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, High-Accuracy Quantum Mechanical Studies

- of π - π Interactions in Benzene Dimers, *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 10656–10668.
- [41] <http://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Waals-Kräfte> (06.03.2011, 17:00 Uhr).
- [42] P. Muller, Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.*, **66**, (1994), 1077–1184.
- [43] S. M. Bachrach, DFT Study of [2.2]-, [3.3]-, and [4.4]Paracyclophanes: Strain Energy, Conformations, and Rotational Barriers, *J. Phys Chem. A*, **115**, (2011), 2396–2401.
- [44] Ergebnisse des Kooperationspartners im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 „Steuerung elektronischer Eigenschaften von Aggregaten π -konjugierter Moleküle“. Die Rechnungen wurden von Johannes Pfister und PD Dr. Reinhold F. Fink aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Engels (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt (siehe Dissertation von Johannes Pfister, Universität Würzburg 2011).
- [45] J. Pfister, C. Schon, W. Roth, C. Kaiser, C. Lambert, K. Gruss, H. Braunschweig, I. Fischer, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as Model Compounds for Strongly Interacting π -Systems, Part 3: Influence of the Substitution Pattern on Photoabsorption Properties, *J. Chem. Phys. A*, **115**, (2011), 3583–3591.
- [46] C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 2: *mono*-hydroxy[2.2]paracyclophane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, (2011), 11076–11082.
- [47] C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, C. Kaiser, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 1. Pseudo-ortho-dihydroxy[2.2]paracyclophane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, (2010), 9339–9346.
- [48] S. Grimme, On the Importance of Electron Correlation Effects for the π - π Interactions in Cyclophanes, *Chem. Eur. J.*, **10**, (2004), 3423–3429.
- [49] N. V. Vorontsova, R. P. Zhuravsky, E. V. Sergeeva, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, V. I. Rozenberg, Planar chiral hydroxy derivatives of [2.2]paracyclophane as

- auxiliaries for asymmetric allylboration, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **56**(11), (2007), 2225–2231.
- [50] C. J. Brown, *lin*-Poly-*p*-xylylene. Part II. The crystal structure of di-*p*-xylylene, *J. Chem. Soc.*, (1953), 3265–3270.
- [51] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, The Crystal and Molecular Structure of 1,1,2,2,9,9,10,10-Octafluoro-[2.2]paracyclophane and a Reinvestigation of the Structure of [2.2]Paracyclophane, *Acta. Cryst.*, **B28**, (1972), 1733–1743.
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg (Herausgeber), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage (Walter de Gruyter, 1995).
- [53] P. Linstrom, W. Mallard (Herausgeber), *Ionization Energy Evaluation in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (S.G. Lias, retrieved February 1, 2011).
- [54] *Licht für die Forschung - Die Synchrotron Lichtquelle Schweiz am Paul Scherrer Institut (Informationsbroschüre)* (Paul Scherrer Institut, 2008).
- [55] <http://de.wikipedia.org/wiki/Synchrotronstrahlung> (27.05.2011, 12:00 Uhr).
- [56] M. Johnson, A. Bodi, L. Schulz, T. Gerber, Vacuum ultraviolet beamline at the Swiss Light Source for chemical dynamics studies, *Nucl. Instr. and Meth. A*, **610**, (2009), 597–603.
- [57] *Aufbau der SLS: Die Strahllinien - Vielseitige Strahlbündel (Poster)* (Paul Scherrer Institut, 2009).
- [58] *Der Hauptbeschleuniger: Die Elektronen werden auf fast Lichtgeschwindigkeit beschleunigt (Poster)* (Paul Scherrer Institut, 2009).
- [59] A. Bodi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztáray, T. Baer, Imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy with velocity focusing electron optics, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, (2009), 034101.
- [60] J. R. Buckland, R. L. Folkerts, R. B. Balsod, W. Allison, A simple nozzle design for high speed-ratio molecular beams, *Meas. Sci. Technol.*, **8**, (1997), 933–935.
- [61] B. J. Whitaker (Herausgeber), *Imaging in molecular dynamics: Technology and applications* (Cambridge University Press, 2003).

-
- [62] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wu, D. H. Parker, Imaging the dynamics of gas phase reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, (2006), 26–53.
- [63] B. Sztáray, T. Baer, Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(8), (2003), 3763–3767.
- [64] <http://de.wikipedia.org/wiki/Koinzidenz> (10.02.2011, 13:00 Uhr).
- [65] A. Bodi, B. Sztáray, T. Baer, M. Johnson, T. Gerber, Data acquisition schemes for continuous two-particle time-of-flight coincidence experiments, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, (2007), 084102.
- [66] G. H. Wannier, The Threshold Law for Single Ionization of Atoms or Ions by Electrons, *Phys. Rev.*, **90**, (1953), 817–825.
- [67] F. P. Lossing, G. P. Semeluk, Free radicals by mass spectrometry. XLII. Ionization potentials and ionic heats of formation for C₁–C₄ alkyl radicals, *Can. J. Chem.*, **48**, (1970), 955–965.
- [68] J. P. Kercher, W. Stevens, Z. Gengeliczki, T. Baer, Modeling ionic unimolecular dissociations from a temperature controlled TPEPICO study on 1-C₄H₉I ions, *Int. J. Mass Spectrom.*, **267**, (2007), 159–166.
- [69] Y. Li, B. Sztáray, T. Baer, The Dissociation Kinetics of Energy-Selected CpMn(CO)₃⁺ Ions Studied by Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 9388–9396.
- [70] T. Baer, B. Sztáray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bödi, C. Skull, D. Palathinkal, Threshold photoelectron photoion coincidence studies of parallel and sequential dissociation reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, (2005), 1507–1513.
- [71] B. Kovač, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, Photoelectron Spectra of the Cyclophanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980), 4314–4324.
- [72] E. Heilbronner, J. P. Maier, 12. Consequences of Substitution in the Photoelectron Spectra of [2.2]Paracyclophanes: Separation of 'Through-space' and 'Through-bond' Interactions as a Consequence of Fluorosubstitution, *Helv. Chim. Acta*, **57**, (1974), 151–159.
-

- [73] M. H. Palmer, W. Moyes, M. Speirs, J. N. A. Ridyard, The electronic structure of substituted benzenes; ab initio calculations and photoelectron spectra for phenol, the methyl- and fluoro-derivatives, and the dihydroxybenzenes, *J. Mol. Struct.*, **52**, (1979), 293–307.
- [74] T. P. Debies, J. W. Rablais, Photoelectron spectra of substituted benzenes : II. Seven valence electron substituents, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1**, (1972-1973), 355–370.
- [75] T. Kobayashi, S. Nagakura, Photoelectron Spectra of Substituted Benzenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, (1974), 2563–2572.
- [76] P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, G. Öhrwall, D. Holland, M. MacDonald, M. Hayes, W. von Niessen, An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of the benzene molecule, *Chem. Phys.*, **224**, (1997), 95–119.
- [77] W. Sander, R. Marquardt, G. Bucher, H. Wandel, Chemistry and spectroscopy of aromatic diradicals in cryogenic matrices, *Pure Appl. Chem.*, **68**, (1996), 353–356.
- [78] W. R. Roth, H. Hopf, A. de Meijere, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, T. Wasser, J. Szurowski, C. Mlynek, Zur Rekombinationsenthalpie von Radikalen - Thermochemie der Ringöffnung von Cyclophanen, *Liebigs Ann.*, **12**, (1996), 2141–2154.
- [79] S. Shimizua, N. Nakashimaa, Y. Sakata, Two-photon dissociation of paracyclophane and formation of *p*-quinodimethane by 193 nm laser photolysis, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, (1998), 396–400.
- [80] G. Kaupp, [6+6]-Photospaltung von [2.2]Cyclophanen, *Angew. Chem.*, **88**, (1976), 482–484.
- [81] G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, Erster spektroskopischer Diradikalnachweis bei Photocycloreversionen, *Angew. Chem.*, **91**, (1979), 232–234.
- [82] S. Ishikawa, J. Nakamura, S. Nagakura, Observation of Intramolecular Excimer Emission of Benzyl Radical Pair Produced by Photolysis of [2.2]Paracyclophane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, (1980), 2476–2480.

-
- [83] Y. Hosoi, T. Yatsunami, K. Ohtakeyama, S. Shimizu, Y. Sakata, N. Nakashima, Xylylene Formation from Vibrationally Hot Cyclophanes: Specific Dissociation Rate Constants of Strained Molecules, *J. Phys. Chem. A*, **106**, (2002), 2014–2019.
- [84] J. Herterich, persönliche Mitteilung 2011.
- [85] B. Sztáray, A. Bodi, T. Baer, Modeling unimolecular reactions in photoelectron photoion coincidence experiments, *J. Mass Spectrom.*, **45**, (2010), 1233–1245.
- [86] R. G. Ranz, *Infrarotlaserchemie von CF₃I, CF₃CH₂I und C₆F₅I: Kinetische Absorptionsspektroskopie von Iodatomen mit hoher Frequenz- und Zeitaufösung*, Dissertation, ETH Zürich 1997.
- [87] D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, Unimolecular processes in vibrationally highly excited cycloheptatrienes. I. Thermal isomerization in shock waves, *J. Chem. Phys.*, **70**, (1979), 5107–5116.
- [88] P. Hemberger, *Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV-Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Würzburg 2011.
- [89] A. Bodi, W. R. Stevens, T. Baer, Understanding the Complex Dissociation Dynamics of Energy Selected Dichloroethylene Ions: Neutral Isomerization Energies and Heats of Formation by Imaging Photoelectron-Photoion Coincidence, *J. Phys. Chem. A*, **115**, (2011), 726–734.
- [90] Ágnes Révész, L. Szepes, T. Baer, B. Sztáray, Binding Energies and Isomerization in Metallocene Ions from Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010), 17795–17803.
- [91] A. Bodi, J. P. Kercher, T. Baer, B. Sztáray, On the Parallel Mechanism of the Dissociation of Energy-Selected P(CH₃)₃⁺ Ions, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 8393–8399.
- [92] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
- [93] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 5. Auflage (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
- [94] D. A. MeQuarrie, J. D. Simon, *Physical chemistry: a molecular approach* (University Science Books, 1997).

- [95] H.-J. Deyerl, *Photodissoziationsdynamik von freien Radikalen*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1998.
- [96] M. S. de Vries, P. Hobza, Gas-Phase Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, (2007), 585–612.
- [97] R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, Infrared-ultraviolet double resonance studies of benzene molecules in a supersonic beam, *J. Chem. Phys.*, **88**, (1988), 5362–5376.
- [98] B. Brutschy, Ion-Molecule Reactions within Molecular Clusters, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1567–1587.
- [99] C. Riehn, C. Lahmann, B. Wassermann, B. Brutschy, IR depletion spectroscopy. A method for characterizing a microsolvation environment, *Chem. Phys. Lett.*, **197**, (1992), 443–450.
- [100] K. H. Fischer, P. Hemberger, I. Fischer, A. M. Rijs, Infrared Spectra of Reactive Species Generated by Flash Pyrolysis in a Free Jet, *ChemPhysChem*, **11**, (2010), 3228–3230.
- [101] D. Spangenberg, *Strukturelle und kinetische Untersuchungen an H-Brückengebundenen ionischen Clustern des Phenols*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000.
- [102] S. Ishiuchi, Y. Tsuchida, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, M. Fujii, Hole-Burning Spectra of Phenol-Ar_n (n = 1, 2) Clusters: Resolution of the Isomer Issue, *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007), 7569–7575.
- [103] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH, *Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual Cobra* 2005.
- [104] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH, *Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual PrecisionScan* 2002.
- [105] A. H. Kung, J. F. Young, S. E. Harris, Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, (1973), 301–302.
- [106] G. H. C. New, J. F. Ward, Optical Third-Harmonic Generation in Gases, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, (1967), 556–559.

-
- [107] R. Mahon, T. J. McIlrath, D. W. Koopman, Nonlinear generation of Lyman-alpha radiation, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, (1978), 305–307.
- [108] C. Schon, *Photodissoziation von Uracil*, Diplomarbeit, Universität Würzburg 2007.
- [109] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets, *Acc. Chem. Res.*, **10**, (1977), 139–145.
- [110] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instrum.*, **26 (12)**, (1955), 1150–1157.
- [111] T.-L. Shen, J. E. Jackson, J.-H. Yeh, D. G. Nocera, G. E. Leroi, Fluorescence excitation spectroscopy of [2.2]paracyclophane in supersonic jets, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, (1992), 149–156.
- [112] R. Zimmermann, Resonance ionization spectroscopy 1996: Eighth international symposium (1997), S. 399–402.
- [113] S. E. Walden, D. T. Glatzhofer, Distinctive Normal Harmonic Vibrations of [2.2]Paracyclophane, *J. Phys. Chem. A*, **101**, (1997), 8233–8241.
- [114] S. Iwata, K. Fuke, M. Sasaki, S. Nagakura, T. Otsubo, S. Misumi, Electronic Spectra and Electronic Structures of [2.2]Paracyclophane and Related Compounds, *J. Mol. Spectrosc.*, **46**, (1973), 1–15.
- [115] S. Canuto, M. C. Zerner, Theoretical Interpretation of the Absorption and Ionization Spectra of the Paracyclophanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 2114–2120.
- [116] G. C. Bazan, W. J. Oldham, Jr., R. J. Lachicotte, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, Stilbenoid Dimers: Dissection of a Paracyclophane Chromophore, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 9188–9204.
- [117] D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, Macro Rings. VII. The Spectral Consequences of Bringing Two Benzene Rings Face to Face, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, (1954), 6132–6141.
- [118] C. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg, K. Kleinermanns, Intermolecular Vibrations of Phenol(H₂O)_{2–5} and Phenol(D₂O)_{2–5}-d₁ Studied

- by UV Double-Resonance Spectroscopy and ab Initio Theory, *J. Phys. Chem. A*, **102**, (1998), 4471–4480.
- [119] W. Roth, *Laserspektroskopie der Schwingungen der niedrigsten elektronischen Zustände von Phenol, Phenol/Wasser-Clustern und Benzotriazol*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1998.
- [120] I. Unamuno, J. A. Fernández, C. Landajo, A. Longarte, F. Castaño, Binding energy and structure of the ground, first electronic and ion states of *p*-methoxyphenethylamine(H₂O)₁ isomers: a combined experimental and theoretical study, *Chem. Phys.*, **271**, (2001), 55–69.
- [121] K. Kleinermanns, C. Janzen, D. Spangenberg, M. Gerhards, Infrared Spectroscopy of Resonantly Ionized (Phenol)(H₂O)_{*n*}⁺, *J. Phys Chem. A*, **103**, (1999), 5232–5239.
- [122] K. Fuke, K. Kaya, ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF PHENOL-(H₂O)_{*n*} AND (PHENOL)_{*n*} AS STUDIED BY THE MS MPI METHOD, *Chem. Phys. Lett.*, **94**, (1983), 97–101.
- [123] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, Intermolecular bonding and vibrations of 2-naphthol·H₂O (D₂O), *J. Chem. Phys.*, **99**, (1993), 1469–1481.
- [124] M. Gerhards, W. Perl, S. Schumm, U. Henrichs, C. Jacoby, K. Kleinermanns, Structure and vibrations of catechol and catechol·H₂O(D₂O) in the S₀ and S₁ state, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 9362–9375.
- [125] M. Zierhut, W. Roth, S. Dümmler, I. Fischer, Electronic spectroscopy of 1-naphthol/solvent clusters 1-NpOH/S, S = H₂O, Ar and N₂, *Chem. Phys.*, **305**, (2004), 123–133.
- [126] C. Janzen, *Spektroskopische Strukturaufklärung der wasserstoffbrückengebundenen Cluster von Phenol mit Wasser, Ameisensäure und Essigsäure*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000.
- [127] M. Zierhut, *Wasserstoffatomdynamik in Radikalen, Clustern und Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg 2004.
- [128] Y. Matsumoto, T. Ebata, N. Mikami, Characterizations of the hydrogen-bond

- structures of 2-naphthol-(H₂O)_n ($n = 0-3$ and 5) clusters by infrared-ultraviolet double-resonance spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **109**, (1998), 6303–6311.
- [129] M. Gerhards, W. Perl, S. Schumm, C. Jacoby, K. Kleineremanns, Structure and vibrations of catechol and catechol·H₂O(D₂O) in the S₀ and S₁ state, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 9362–9375.
- [130] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, Size-selected vibrational spectra of phenol-(H₂O)_n ($n=1-4$) clusters observed by IR-UV double resonance and stimulated Raman-UV double resonance spectroscopies, *J. Chem. Phys.*, **105**, (1996), 408–419.
- [131] B. Kamke, W. Kamke, Z. Wang, E. Rühl, B. Brutschy, Origin of the line shapes from intramolecular Penning ionization in benzene/argon clusters, *J. Chem. Phys.*, **86**, (1987), 2525–2529.
- [132] E. L. Wehry, L. B. Rogers, Application of Linear Free Energy Relations to Electronically Excited States of Monosubstituted Phenols, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, (1965), 4234–4238.
- [133] G. Granucci, J. T. Hynes, P. Millié, T.-H. Tran-Thi, A Theoretical Investigation of Excited-State Acidity of Phenol and Cyanophenols, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 12243–12253.
- [134] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleineremanns, Structure and vibrations of phenol(H₂O)_{7,8} studied by infrared-ultraviolet and ultraviolet-ultraviolet double-resonance spectroscopy and ab initio theory, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 9898–9907.
- [135] M. Schmitt, C. Jacoby, K. Kleineremanns, Torsional splitting of the intermolecular vibrations of phenol (H₂O)₁ and its deuterated isotopomers, *J. Chem. Phys.*, **108**, (1998), 4486–4495.
- [136] D. Schemmel, M. Schütz, Phenol-water_{1≤n≤3} revisited: An *ab initio* study on the photophysics of these clusters at the level of coupled cluster response theory, *J. Chem. Phys.*, **127**, (2007), 174304.
- [137] D. Schemmel, M. Schütz, The 2-naphthol-water₂ cluster: Two competing types of hydrogen-bonding arrangements, *J. Chem. Phys.*, **129**, (2008), 034301.

- [138] S. Leutwyler, T. Bürgi, M. Schütz, A. Taylor, Structures, Dynamics and Vibrations of Cyclic (H₂O)₃ and its Phenyl and Naphthyl Derivatives, *Faraday Discuss.*, **97**, (1994), 285–297.
- [139] H. J. Reich, D. J. Cram, Macro Rings. XXXVII. Multiple Electrophilic Substitution Reactions of [2.2]Paracyclophanes and Interconversions of Polysubstituted Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 3527–3533.
- [140] Ergebnisse des Kooperationspartners im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 „Steuerung elektronischer Eigenschaften von Aggregaten π -konjugierter Moleküle“. Die Synthese sowie die NMR-Experimente wurden von Conrad Kaiser aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph Lambert (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt.
- [141] U. Boesl, R. Weinkauf, C. Weickhardt, E. Schlag, Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **131**, (1994), 87–124.
- [142] H. Oser, R. Thanner, H.-H. Grotheer, Jet-REMPI for the Detection of Trace Gas Compounds in Complex Gas Mixtures, a Tool for Kinetic Research and Incinerator Process Control, *Combust. Sci. and Tech.*, **116-117**, (1996), 567–582.
- [143] F. Mühlberger, R. Zimmermann, A. Kettrup, A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization Methods VUV Single-Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced Electron Impact Ionization, *Anal. Chem.*, **73**, (2001), 3590–3604.
- [144] R. F. Fink, persönliche Mitteilung 2009.
- [145] A. M. Halpern, B. R. Ramachandran, E. D. Glendenning, The Inversion Potential of Ammonia: An Intrinsic Reaction Coordinate Calculation for Student Investigation, *J. Chem. Educ.*, **84**, (2007), 1067–1072.
- [146] K. Takatsuka, Concept of phase-space large-amplitude motion. A classical study, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, (1993), 491–495.
- [147] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie* (Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1995).

-
- [148] P. Boopalachandran, J. Laane, Ultraviolet absorption spectra of pyridine-d₀ and -d₅ and their ring-bending potential energy function in the S₁(n,π*) state, *Chem. Phys. Lett.*, **462**, (2008), 178–182.
- [149] J. Laane, Experimental Determination of Vibrational Potential Energy Surfaces and Molecular Structures in Electronic Excited States, *J. Phys. Chem. A*, **104**, (2000), 7715–7733.
- [150] U. Bellahn, *ps-UV-Pump REMPI-Probe Spektroskopie an trans-Stilben van-der-Waals-Clustern im Überschalldüsenstrahl*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen 2000.
- [151] Y. Matsushita, T. Ichimura, T. Hikida, Photochemical and photophysical processes in the molecular cluster of fluorenone, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, (2002), 65–71.
- [152] R. Zwarich, A. Bree, A Study of the Excited Electronic States of 9-Fluorenone, *J. Mol. Spectrosc.*, **52**, (1974), 329–343.
- [153] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, Versatile Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Aryl and Vinyl Halides and Triflates under Mild Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 4020–4028.
- [154] A. F. Littke, G. C. Fu, A Convenient and General Method for Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Couplings of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, (1998), 3387–3388.
- [155] D. M. Tschaen, R. Desmond, A. O. King, M. C. Fortin, B. Pipik, S. King, T. R. Verhoeven, An Improved Procedure for Aromatic Cyanation, *Synth. Commun.*, **24**, (1994), 887–890.
- [156] E. Popova, D. Antonov, E. Sergeeva, E. Vorontsov, A. Stash, V. Rozenberg, H. Hopf, New Monomers for Organometallic Poly-*p*-xylylenes: Synthesis of Silyl-, Germyl- and Stannyl[2.2]paracyclophane Derivatives, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **11**, (1998), 1733–1737.
- [157] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper* (Wiley-VCH Verlag, 2005).

- [158] J. W. Verhoeven, Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.*, **68**, (1996), 2223–2286.
- [159] C. Braun, H. Wolf, Naphthalene triplet state interactions: Concentration and polarization dependence of mixed crystal phosphorescence line shapes, *Chem. Phys. Lett.*, **9**, (1971), 260–262.
- [160] S. Arnold, W. B. Whitten, A. C. Damask, Davydov Splitting and Band Structure for Triplet Excitons in Pyrene, *Phys. Rev. B*, **3**, (1971), 3452–3457.
- [161] B. Fraboni, A. Scidà, A. Cavallini, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, S. Milita, M. Nastasi, Spectroscopic investigation of the semiconductor molecular packing in fully operational organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, (2010), 163302.
- [162] K. Fuke, K. Kaya, Electronic absorption spectra of phenol dimer and toluene–cyanobenzene complex as studied by mass-selected MPI–nozzle beam method, *Chem. Phys. Lett.*, **91**, (1982), 311–314.
- [163] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzler, D. Krügler, K. Kleinermanns, I. Kalkman, G. Berden, W. L. Meerts, Determining the Intermolecular Structure in the S_0 and S_1 States of the Phenol Dimer by Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy, *ChemPhysChem*, **7**, (2006), 1241–1249.
- [164] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, The phenol dimer: Zero-kinetic-energy photoelectron and two-color resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), 1933–1943.
- [165] R. Gleiter, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, E. A. Truesdale, Quest for a Strong Through Bond Interaction in [2.2]Paracyclophane, *Chem. Ber.*, **115**, (1982), 2009–2011.
- [166] T. A. Stephenson, P. L. Radloff, S. A. Rice, $^1B_{2u} \leftrightarrow ^1A_{1g}$ spectroscopy of jet-cooled benzene: Single vibronic level fluorescence studies, *J. Chem. Phys.*, **81**, (1984), 1060–1072.
- [167] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 972–982.

- [168] H. Dodziuk, S. Szymański, J. Jaźwiński, M. E. Marchwiany, H. Hopf, Structure and Dynamics of [3.3]Paracyclophane As Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. A*, **114**, (2010), 10467–10473.
- [169] D. T. Longone, J. A. Gladysz, 5,6-dehydro[3.3]Paracyclophane: Bridged benzo-barrelene formation by intramolecular trapping of a novel aryne, *Tetrahedron Lett.*, **17**, (1976), 4559–4562.
- [170] D. J. Cram, R. A. Reeves, Macro Rings. XIV. Substitution Studies in the [4.4]Paracyclophane System, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, (1958), 3094–3103.
- [171] O. Dopfer, *Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelektronenspektroskopie an wasserstoffbrückengebundenen Phenolkomplexen*, Dissertation, Technische Universität München 1994.
- [172] M. Takayanagi, I. Hanazaki, Stimulated-Emission-Pumping Laser-Induced-Fluorescence Spectroscopy of Phenol and Anisole, *Laser Chem.*, **14**, (1994), 103–117.
- [173] J. Zanon, A. Klapars, S. L. Buchwald, Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 2890–2891.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Substitutionsmuster der untersuchten [2.2]Paracyclophane	3
1.2	Molekularer Aufbau von Cyclophanen	4
1.3	Molekülstruktur [2.2]Paracyclophan	5
1.4	Nomenklatur substituierter [2.2]Paracyclophane	6
2.1	Mono- und dihydroxysubstituierte [2.2]Paracyclophane (Isomere) . . .	10
2.2	Berechnete Struktur des PCs (B3LYP/6-311G**	16
2.3	Skizze zur gestaffelten und ekliptischen Anordnung	16
2.4	Molekülstrukturen PC, MHPC, <i>o</i> -DHPC und <i>p</i> -DHPC (Grundzustand und Ion)	17
3.1	Schematische Darstellung der <i>Swiss Light Source</i> (SLS)	20
3.2	Die VUV-Strahlinie an der <i>Swiss Light Source</i> SLS	23
3.3	Molekularstrahlquelle (kontinuierlicher Gasfluss)	24
3.4	Schwellelektronen vs. heiße Elektronen (Skizze des Detektors)	25
3.5	Massenspektren <i>p</i> -DHPC (Einphotonenionisation)	29
3.6	Massenspektren <i>o</i> -DHPC (Einphotonenionisation)	29
3.7	Massenspektren MHPC (Einphotonenionisation)	30
3.8	Vergleich zwischen verschiedenen REMPI-Prozessen	31
3.9	Ionenstromkurve (PIE) <i>p</i> -DHPC	34
3.10	Ionenstromkurve (PIE) <i>o</i> -DHPC	34
3.11	Ionenstromkurve (PIE) MHPC	35
3.12	Bestimmung der Bindungsenergie im Kation (Skizze)	36
3.13	Dissoziative Photoionisation bei der Temperatur 0 K	37
3.14	Dissoziative Photoionisation bei hohen Temperaturen	38

3.15 Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum (TPES)	
<i>o</i> -DHPC	40
3.16 Energieaufspaltung im ionischen Zustand eines Dimers.	42
3.17 Thermolyse und Photolyse von [2.2]Paracyclophan (Mechanismus)	44
3.18 Gerüstfragmente (dissoziative Photoionisation)	45
3.19 Fragmentierungsmuster <i>o</i> -DHPC (Dissoziative Photoionisation)	46
3.20 Breakdowndiagramm <i>o</i> -DHPC	49
3.21 TOF-Spektrum <i>o</i> -DHPC (Einphotonenionisation)	51
3.22 Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum (TPES)	
<i>p</i> -DHPC	52
3.23 Breakdowndiagramm <i>p</i> -DHPC	54
3.24 Fragmentierungsmuster <i>p</i> -DHPC (Dissoziative Photoionisation)	54
3.25 Ionenstromkurve (PIE) und Schwellenelektronenspektrum	
(TPES) MHPC	55
3.26 Fragmentierungsmuster MHPC (Dissoziative Photoionisation)	56
3.27 Breakdowndiagramm MHPC	57
4.1 Das <i>Franck-Condon-Prinzip</i>	62
4.2 [1+1]-REMPI vs. [1+1']-REMPI	63
4.3 Heißen Bande vs. Sequenzbande	65
4.4 Laserinduzierte Photodissoziation	65
4.5 Prinzip der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)	67
4.6 Skizze zum Prinzip der SHB-Spektroskopie	69
4.7 Experimenteller Aufbau des REMPI- und SHB-Experiments	72
4.8 Aufbau von der Molekularstrahlquelle (gepulster Gasfluss) sowie der	
Ionenoptik und des Detektors	73
4.9 Experimenteller Aufbau des LIF-Experiments (1)	74
4.10 Experimenteller Aufbau des LIF-Experiments (2)	75
5.1 LIF-Spektrum PC (Ausschnitt)	78
5.2 [1+1]- und [1+1']-REMPI Spektrum PC	79
5.3 Relative Verschiebung der Atome in substituierten	
[2.2]Paracyclophanen bei aktiven Schwingungsmoden	80
5.4 UV/Vis-Spektren OH-substituierter [2.2]Paracyclophane	81

5.5	Massenspektrum <i>o</i> -DHPC (REMPI)	83
5.6	[1+1]-REMPI-Spektrum <i>o</i> -DHPC (Trärgas Argon)	84
5.7	REMPI-Spektrum <i>o</i> -DHPC (Trärgas Helium)	87
5.8	SHB-Spektrum <i>o</i> -DHPC (Signallaser bei 0_0^0)	89
5.9	SHB-Spektrum <i>o</i> -DHPC (Signallaser bei $0_0^0 + 190 \text{ cm}^{-1}$)	90
5.10	Struktur <i>o</i> -DHPC·H ₂ O-Cluster	91
5.11	Energieverhältnisse Phenol vs. Phenol·H ₂ O	95
5.12	[1+1]-REMPI-Spektrum <i>o</i> -DHPC·H ₂ O	96
5.13	[1+1]-REMPI-Spektrum <i>o</i> -DHPC·(H ₂ O) ₂ und <i>o</i> -DHPC·(H ₂ O) ₃	98
5.14	Synthese <i>p</i> -DHPC	100
5.15	Massenspektrum des <i>p</i> -DHPC (REMPI)	101
5.16	[1+1]-REMPI-Spektrum <i>o</i> -DHPC vs. <i>p</i> -DHPC (Vergleich)	102
5.17	[1+1]-REMPI-Spektrum (Mischungsexperiment)	104
5.18	Massenspektrum MHPC (REMPI)	107
5.19	[1+1]-REMPI-Spektrum MHPC	108
5.20	[1+1']-REMPI-Spektrum MHPC	109
5.21	SHB-Spektrum MHPC	111
5.22	Potenzialkurven MHPC (Grund- und angeregter Zustand)	114
5.23	Berechnete und gefittete Potenzialenergiekurven des angeregten Zustands (S_1) von MHPC	115
5.24	REMPI-Spektrum MHPC und MHPC·(H ₂ O) _x	118
5.25	REMPI-Spektrum Masse $m/z = 180$	119
5.26	REMPI-Spektrum von <i>cis</i> -Stilben	120
5.27	Massenspektrum <i>p</i> -DPhPC (REMPI)	122
5.28	[1+1]-REMPI-Spektrum <i>p</i> -DPhPC	123
5.29	Massenspektrum <i>p</i> -DBrPC (REMPI)	124
5.30	[1+1]-REMPI-Spektrum von <i>p</i> -DBrPC	125
5.31	UV/Vis-Spektren CN-substituierter [2.2]Paracyclophane	126
5.32	Massenspektrum <i>o</i> -DCNPC	127
5.33	[1+1]-REMPI-Spektrum von <i>o</i> -DCNPC	127
5.34	Massenspektrum <i>p</i> -DCNPC	129
5.35	[1+1]-REMPI-Spektrum von <i>p</i> -DCNPC	129
5.36	Massenspektrum <i>p</i> -DSiMe ₃ PC	131

5.37	[1+1]-REMPI-Spektrum von <i>p</i> -DSiMe ₃ PC	131
6.1	HOMOs und LUMOs des PCs (<i>D</i> _{2h})	135
6.2	Skizze zur <i>Davydov-Aufspaltung</i>	136
6.3	Molekülstruktur <i>p</i> -DHPCs (Grundzustand und Ion)	138
9.1	LIF-Spektrum Phenol (Ausschnitt)	158

Tabellenverzeichnis

2.1	Berechnete Ionisierungsenergien (IE_{ad}) von <i>p</i> -DHPC-Isomeren	11
2.2	Berechnete Ionisierungsenergien (IE_{ad}) von <i>o</i> -DHPC-Isomeren	12
2.3	Berechnete Ionisierungsenergien (IE_{ad}) von MHPC-Isomeren	13
2.4	Strukturparameter von PC, <i>o</i> -DHPC (<i>ez</i> -Isomer), <i>p</i> -DHPC (<i>ee</i> -Isomer) und MHPC	14
3.1	Ionisierungsenergien von Ar, O ₂ , H ₂ O, C ₆ H ₆ und C ₆ H ₅ OH	20
3.2	Ionisierungsenergien von <i>p</i> -DHPC, <i>o</i> -DHPC und MHPC	32
3.3	Vertikale Ionisierungsenergien von Benzol und Phenol.	43
3.4	Berechnete Grundzustandsenergien von <i>o</i> -DHPC, <i>p</i> -DHPC und MHPC	47
3.5	Fragmentenergien (dissoziative Photoionisation)	48
5.1	Berechnete Strukturparameter <i>o</i> -DHPC (Grundzustand und angeregter Zustand)	85
5.2	Verschiebungen von literaturbekannten Molekül-Wasserclustern	93
5.3	Berechnete Strukturparameter <i>p</i> -DHPC (Grundzustand und angeregter Zustand)	105
5.4	Berechnete Strukturparameter MHPC (Grundzustand und angeregter Zustand)	112
5.5	Wellenzahlen und Intensitäten der Twist-Banden des MHPCs	115
6.1	Adiabatische Ionisierungsenergien (IE_{ad}) hydroxysubstituierter [2.2]Paracyclophane	139
6.2	Adiabatische Anregungsenergien der Verbindungen PC, <i>o</i> -DHPC, <i>p</i> -DHPC und MHPC	140
6.3	Fundamentale Schwingungsbanden des PCs, <i>o</i> -DHPC, <i>p</i> -DHPCs und MHPCs	141

Publikationen

Während meiner Promotion entstanden folgende Publikationen, in denen Teile dieser Arbeit veröffentlicht sind.

1. C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, C. Kaiser, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 1. Pseudo-ortho-dihydroxy[2.2]paracyclophane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, (2010), 9339–9346.
2. C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 2: mono-hydroxy-[2.2]paracyclophane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, (2011), 11076–11082.
3. J. Pfister, C. Schon, W. Roth, C. Kaiser, C. Lambert, K. Gruss, H. Braunschweig, I. Fischer, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as Model Compounds for Strongly Interacting π -Systems, Part 3: Influence of the Substitution Pattern on Photoabsorption Properties, *J. Chem. Phys. A*, **115**, (2011), 3583–3591.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei *Prof. Dr. Ingo Fischer* dafür bedanken, dass ich diese Arbeit auf einem sehr abwechslungsreichen Arbeitsgebiet mit vielen Herausforderungen und überraschenden wissenschaftlichen Ergebnissen anfertigen konnte.

Ein sehr großer Dank geht an *Dr. Wolfgang Roth* für seine Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Geduld bei den Experimenten und den quantenchemischen Fragestellungen, sowie für die zahlreichen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen (bei einem guten Glas Frankenwein).

Ebenfalls möchte ich mich bei *Johannes Pfister*, *PD Dr. Reinhold F. Fink* und *Prof. Dr. Bernd Engels* für die quantenchemischen Rechnungen sowie bei *Conrad Kaiser* für die Paracyclophansynthesen bedanken: gemeinsam haben wir u. a. drei Publikationen auf die Beine gestellt.

Bei *Dr. Michael Schneider* möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Arbeitskreis und während des Studiums bedanken.

Herzlich bedanken möchte ich mich beim „Gastwissenschaftler“ *Patrick Hemberger* für die Hinweise und Erklärungen, wie man „die Schweizdaten“ auswertet.

Bei meinem Arbeitskollegen und Nachbarn *Michael Steinbauer* möchte ich mich für die Unterstützung bei den Messungen an der SLS bedanken; ich bin wirklich überrascht, wie man in der Wohnung gegenüber von mir (fast) jeden morgen mit winkenden Bewegungen das Fenster zu putzen versucht.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei *Kathrin Fischer*, unserer Weinprinzessin mit eigenem Weingut, dass wir zusammen das Verhältnis zwischen Biertrinkern und Weinliebhabern auf ein fast ausgeglichenes Niveau bringen konnten. Außerdem sei dir dafür gedankt, dass du den Arbeitskreis immer motiviert hast, Ideen für diverse Kopfbedeckungen und Geschenkmöglichkeiten zu sammeln.

Juliane Köhler danke ich für ihre stets mutige und konsequente Art, selbst wenn es darum ging, eine verlorene Wette einzulösen („ChemCup 2009“).

Ich danke *Melanie Lang* für den Beweis, dass das Farbspektrum nicht nur aus den Nuancen hell- und dunkelgrau besteht.

Dr. Markus Johann Margraf danke ich für jede Menge Spaß im Arbeitskreis, insbesondere dass du FCB-Fan bist. Außerdem sei dir dafür gedankt, dass Du meine WG in die Wege geleitet hast.

Bei *Jörg Herterich* bedanke ich mich für die stets gute Stimmung im Büro und für die Kickerspiele mit Verlängerung und äußerst knappem Ausgang zwischen „Lappen“ und Sieger.

Bei unseren Lehramtskandidatinnen *Carolin Sobotta, Sonja Lindenmeier* und *Barbara Buchner* bedanke ich mich für die schöne Zeit im Arbeitskreis. Bei *Susanne Zeißner* möchte ich mich ganz herzlich für die vielen Neckereien, mit denen wir uns täglich konfrontiert haben, bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich beim „jungen Bachelor“ *Christian Eck* sowie bei den Bachelorstudenten *Jens Giegerich, Fabian Holzmeier, Patrick Clark* und *Dominik Dolles* für die angenehme Atmosphäre bedanken.

Bei unserem F-Praktikanten *Philipp Constantinidis* bedanke ich mich für die konstruktive Mitarbeit an den Projekten.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei *Dr. Roland Colditz* für die vielen interessanten und unterhaltsamen Geschichten am Mittagstisch, insbesondere über den Lehrbetrieb und aus der Zeit vor 1989.

Bei *Elvira König, Gudrun Mühlrath* und *Andrea Hoffelner* möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft bedanken und dafür, dass mir das Büromaterial in den Mengen, die der „gesamte Arbeitskreis“ benötigt hat, organisiert und zur Verfügung gestellt wurde.

Bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei den Beamline Scientists *Dr. Melanie Johnson* und *Dr. Andras Bodi* für die gute Betreuung während den Messzeiten an der SLS.

Bei allen Mitarbeitern des *AK Engel*, insbesondere bei *Prof. Dr. Volker Engel, Robert Kritzer, Mirjam Falge, Alexander Schubert, Klaus Renziehausen, Joachim Seibt, Christoph Brüning* und *Kilian Hader* bedanke ich mich für die gute Stimmung auf dem Stockwerk und am Mittagstisch. Ein besonderer Dank geht an *Jost Henkel* für die Fakultätsfeiern, die wir gemeinsam musikalisch gestalten durften.

Herzlich möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt, insbesondere *Wolfgang Liebler, Ralf Kohrmann, Katharina Schreckling, Peter Lang, Gerhard Bömmel, Reiner Eck, Jürgen Zimmermann, Christoph Kessler* und *Sebastian Rütthlein* für die zahlreichen um- und neugebauten Geräte sowie deren Wartung bedanken. Ohne euer Know-how und eure Innovationen hätte ich einige Experimente nicht zum Laufen gebracht.

Bei *Bettina Förster* möchte ich mich für über vier Jahre „Chemiker-WG“ bedanken.

Ich danke meinen Eltern, die mir das Chemiestudium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.