

Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung



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

Vorgelegt von
Kathrin Helena Fischer
geboren in Kitzingen

Würzburg, Mai 2013

Eingereicht am: 16. Mai 2013

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. Anke Krüger

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

2. Prüfer: Prof. Dr. Anke Krüger

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

des öffentlichen Promotionskolloquium

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 19. Juli 2013

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Leben ist das, was uns zustößt, während wir uns etwas ganz anderes vorgenommen haben.

Henry Miller (1891-1980)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	15
2.1 Allgemeine Grundlagen	15
2.1.1 Beschleuniger	15
2.1.2 Ablenkmagnete, Wiggler und Undulatoren	16
2.1.3 Ionisation und dissoziative Photoionisation	18
2.1.4 Quantenchemische Rechnungen	19
2.2 Grundlegendes für die Experimente am FEL <i>FELIX</i>	21
2.2.1 Vorteile der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie	21
2.2.2 Funktion der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie	22
2.3 Spezielle Methoden für die Synchrotronexperimente	24
2.3.1 Koinzidenztechnik	24
2.3.2 Thermochemie und Breakdowndiagramm	26
2.3.3 <i>Minimal Pepico</i> Programm mit Kinetic Shift und CoG	28
2.3.3.1 <i>Minimal Pepico</i> Programm und Kinetic Shift	28
2.3.3.2 CoG statt TOF	32
3 Experimentelles	35
3.1 Molekularstrahltechnik	35
3.2 Pyrolyse und Probengefäße	36
3.2.1 Pyrolyse	36
3.2.2 Probengefäße	37
3.2.2.1 Feststoffquelle nach dem Design von C. Schon	37
3.2.2.2 Feststoffquelle	39
3.2.2.3 Glasquelle	39
3.3 Freier Elektronenlaser <i>FELIX</i>	40

3.3.1	Aufbau von <i>FELIX</i>	40
3.3.2	Layout der Vakuumkammer des <i>FOM</i> Instituts	41
3.3.3	Auswertung der Daten	42
3.4	<i>Swiss Light Source</i>	46
3.4.1	Design des Speicherrings	46
3.4.2	Aufbau der VUV-Strahlenlinie und Vakuumapparatur	46
I	Experimente am Freien Elektronenlaser	49
4	Allylradikal - ein Testlauf mit FELIX	51
4.1	Motivation	51
4.2	Resultate und Diskussion	51
4.3	Resümee	53
5	3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben – Trifluorstyrol	55
5.1	Literaturübersicht	55
5.2	Experimentelle Details und Resultate	56
5.3	Diskussion und Schlussfolgerung	59
6	Phenylpropargylradikale	63
6.1	Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Ruß	63
6.2	Motivation	67
6.3	Resultate	68
6.3.1	Experimentelle Details	68
6.3.2	Massenspektren	69
6.3.3	IR-Spektren der Masse $m/z = 115$ - 3PPR und 1PPR	70
6.3.4	IR-Spektren der Kondensationsprodukte	73
6.3.4.1	$m/z = 230$ - <i>para</i> -Terphenyl	73
6.3.4.2	$m/z = 228$	75
6.3.5	IR-Spektren weiterer beobachteter Spezies	81
6.4	Diskussion	82
6.4.1	Vergleich der Radikalintensitäten zu denen der Kondensationsprodukte	82
6.4.2	Mögliche Reaktionswege zu <i>p</i> -Terphenyl und 1-PEN	85
6.4.3	Die Ergebnisse im Kontext der Rußbildung	90
6.5	Ausblick	91

II	Experimente am Synchrotron	95
7	NTCDA	97
7.1	Stand der Forschung	97
7.2	Resultate	98
7.3	Diskussion	101
7.4	Zusammenfassung	102
8	Cycloheptatrienradikal	103
8.1	Kenntnisstand und Motivation	103
8.2	Ergebnisse	104
8.2.1	Dissoziative Photoionisation	104
8.2.2	Das Photoelektronenspektrum	106
8.3	Interpretation der Ergebnisse	108
8.3.1	<i>Franck-Condon</i> Simulation des Tropylsignals und Zuordnung der Banden	108
8.3.2	Das TPE-Spektrum ab 7 eV	109
8.4	Zusammenfassung	112
9	Das Borylen [(CO)₅CrBN(SiMe₃)₂]	115
9.1	Kenntnisstand	115
9.2	Motivation	117
9.3	Ergebnisse	117
9.3.1	Auswertung der Massenspektren	117
9.3.2	Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie	120
9.3.3	Analyse des sequenziellen Carbonylverlusts	121
9.3.3.1	Die ersten beiden Carbonylverluste	122
9.3.3.2	Alle Carbonylverluste	125
9.4	Diskussion	127
9.5	Zusammenfassung	129
10	Zusammenfassung der Dissertation	133
11	Summary	137
12	Anhang	141
12.1	Bedienung des <i>Minimal Pepico</i> Programms	141
12.2	Ergänzende Abbildungen zum Kapitel Phenylpropargylradikale	151
12.3	Ergänzungen zum Kapitel Cycloheptatrienradikal	158

12.4 Monte Carlo Analyse des Borylenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$	159
12.5 Ergänzungen zum Kapitel Borylen	162
12.6 Fehlversuch Aceton	166
12.6.1 Motivation	166
12.6.2 Ergebnis	167
12.6.3 Problemlösungsansätze	167
12.6.4 Mögliche Erklärung für das Scheitern	168
Literaturverzeichnis	171
Publikationsliste	183
Danksagung	185
Erklärung	187

Abkürzungsverzeichnis

1-PEN	1-Phenylethynyl-naphthalin
1PPR	1-Phenylpropargylradikal
3PPR	3-Phenylpropargylradikal
Abb.	Abbildung
AE	Auftrittsenergie
B3LYP	Becke (3 Parameter) Lee, Yang und Parr (Ein Austausch- und Korrelationsfunktional)
BLYP	Becke, Lee, Yang und Parr (Ein Austausch- und Korrelationsfunktional)
BMK	Boese und Martins zeitabhängiges Hybridfunktional
B3P86	Ein Austausch- und Korrelationsfunktional von Becke (1988) und Perdew (1986)
CO	Carbonyl
CoG	Center of Gravity (Schwerpunkt)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
DPI	dissoziative Photoionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
et al.	et alii (und andere)
FC	Franck-Condon
FEL	Freier Elektronenlaser
FELIX	Free Electron Laser for Infrared eXperiments (Freier Elektronenlaser für Infrarotexperimente)
FOM	Fundamenteel Onderzoek der Materie

FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
GF	Goodness of Fit
Gl.	Gleichung
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IE	Ionisierungsenergie
IE _{ad}	adiabatische Ionisierungsenergie
IE _{vert}	vertikale Ionisierungsenergie
IR	Infrarot
IVR	intramolecular vibrational energy redistribution, intramolekulare Schwingungsumverteilung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPI	Multiphotonenionisation
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NTCDA	1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PSI	Paul Scherrer Institut
REMPI	Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (Resonance enhanced multi photon ionization)
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
SCS	Synchrotronstrahlung
SLS	Swiss Light Source
SSACM	simplified statistical adiabatic channel model
TFPC	3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben
TOF	Flugzeit (time of flight)
TPE	Schwellenphotoelektronen (threshold photoelectron)
TPEPICO	Schwellen Photoelektronen Photoionen Koinzidenz (threshold photoelectron photoion coincidence)
(V)UV	(Vakuum) Ultraviolett
ω B97XD	Ein Funktional von Head-Gordon, das die Dispersion empirisch berücksichtigt

1 Einleitung

Im Jahr 2011 hatte das *Paul Scherrer Institut (PSI)* 2300 Wissenschaftler zu Gast.^[1] Am deutschen Synchrotron *DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron)* in Hamburg sind es jährlich über 3000 externe Forscher aus 45 Nationen.^[2] Wie diese Zahlen belegen, besteht in der Forschungsgemeinde ein großer Bedarf an brillanter Synchrotronstrahlung. Der Grund für diese große Nachfrage ist die Durchstimmbbarkeit des Lichts vom Infraroten (IR) über UV (Ultraviolett) und VUV (Vakuum Ultraviolett) bis zum harten Röntgenbereich und der damit verbundenen Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten. So kommen die Gastwissenschaftler nicht nur aus den Naturwissenschaften Physik, Chemie, Biologie und Medizin, sondern auch aus der Geologie und der Kunsthistorik.

Diese Vielzahl an unterschiedlichen Experimenten wäre vor 50 Jahren noch undenkbar gewesen.^[3] Vor der Entdeckung des Synchrotronlichts dienten als Strahlungsquellen vor allem Röntgenröhren und Gasentladungslampen, wie z. B. Helium- oder Quecksilberlampen. Der Nachteil dieser Lampen ist, dass sie auf die diskreten Energieniveaus des verwendeten Gases beschränkt sind und nicht durchgestimmt werden können. Unter diesem Aspekt ist es nur umso verständlicher, dass das Synchrotron die Forschungswelt revolutioniert hat.

Ursprünglich war das heute als Synchrotronstrahlung (SCS) bekannte Licht ein unerwünschter Verlustkanal der Zyklotrons.^[3,4] Entdeckt wurde die SCS eher zufällig von *Floyd Haber*, obwohl es bereits 1944 von *Lienard* vorhergesagt worden war.^[3] Nach seiner Entdeckung dauerte es noch mehr als 15 Jahre bis das Licht in parasitärer Nutzung der Teilchenbeschleuniger für andere Experimente verwendet wurde. Zuerst waren die außerdisziplinären Forscher nur geduldet und mussten das Licht, das gerade zur Verfügung stand, nutzen. Später wurden spezielle Zeitfenster geschaffen, in denen das Licht auf die Bedürfnisse der Experimente abgestimmt wurde. In diesen Fremdnutzungsintervallen stellten die Teilchenbeschleuniger die Synchrotrons der 1. Generation dar.^[3] Da die Zahl der parasitären Nutzer immer weiter anstieg, wurden Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre Teilchenbeschleuniger, die für die Elementarteilchenphysiker nicht mehr ausreichend waren, für die reine „Fremdnutzung“ umgebaut. Diese umgebauten Teilchenbeschleuniger bildeten die 2. Generation an Synchrotrons. Aber die Entwicklung blieb nicht stehen, mit der Erfindung der Wiggler und Undulatoren entstanden die Synchrotrons der

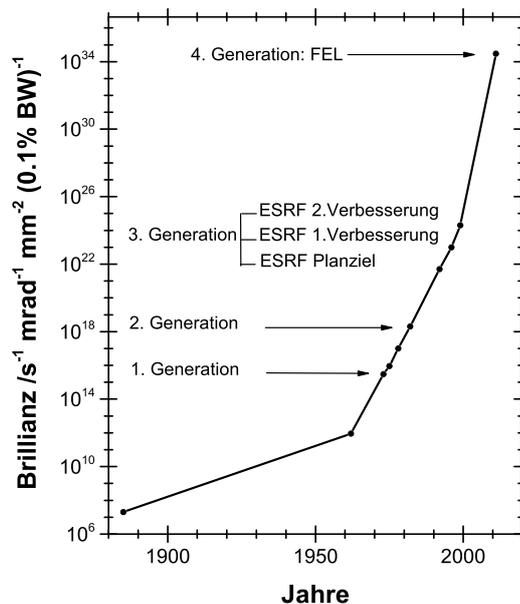


Abbildung 1.1: Entwicklungskurve der Brillianz von Röntgenquellen seit 1885. Die Graphik ist der Literatur^[3,4] nachempfunden.

3. Generation, die heute noch in Betrieb sind und zu denen die eingangs erwähnten Forschungseinrichtungen *DESY* und *SLS* (*Swiss Light Source*) gehören. Ein Überblick über die Zunahme der Leuchtstärke seit der Entdeckung der Röntgenstrahlung ist in Abbildung 1.1 zu sehen.^[4]

Vor allem die Durchstimbarkeit im Röntgenbereich ist für die Wissenschaft wichtiger geworden, da durch die Nanotechnologie verstärkt Kristallstrukturen, Oberflächenreaktionen und -strukturen untersucht werden.^[4] Damit sind die Synchrotrons im Röntgenbereich an ihre Grenzen gestoßen und sind für zukünftige Experimente nicht mehr ausreichend. Daher ist es für die Forschungsgemeinde sehr gut, dass bereits in den 1960er Jahren die Grundlagen für eine neue Art von Strahlungsquelle, den Freien Elektronenlaser (FEL), gelegt worden sind. Mit den FELs, die auch als Synchrotrons der 4. Generation bezeichnet werden, wird nicht nur der durchstimmbare Spektralbereich erweitert, sondern es eröffnen sich auch neue Forschungsfelder.^[3] So hat ein FEL alle Eigenschaften eines konventionellen Lasers; das heißt das Licht ist kohärent, polarisiert und gepulst. Die Möglichkeit gepulstes Licht im Röntgenbereich zu erzeugen, wird die Spektroskopie der Großanlagen um die Untersuchung der Dynamik erweitern. Damit sollten sich in Zukunft chemische Reaktionen „live“ beobachten lassen.^[4] Im Bereich der Infrarot- und Terahertzstrahlung sind schon viele FEL Projekte realisiert worden. So werden im Infraroten beispielsweise Proteinstrukturen^[5] und Cluster^[6,7] und im Terahertzbereich die Einflüsse des Wassers auf die Proteinfaltung^[8,9] untersucht. Für den VUV- und Röntgenbereich sind vergleichsweise wenige

Einrichtungen fertiggestellt, aber viele befinden sich noch in der Planungs- oder Bauphase. ^[10,11]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Synchrotron- und FEL-Strahlung hauptsächlich zur Untersuchung von Reaktionen eingesetzt. Darunter fallen bimolekulare Radikal-Radikal Reaktionen und unimolekulare Reaktionen wie die dissoziative Photoionisation. Die gewonnenen Resultate wurden entweder am Synchrotron der *SLS* des *Paul Scherrer Instituts* oder am Freien Elektronen Laser *FELIX* (*Free Electron Laser for Infrared eXperiments*) des früheren *FOM* (*Fundamenteel Onderzoek der Materie*) *Instituts* durchgeführt.

Am Freien Elektronenlaser *FELIX* wurden in erster Linie π -konjugierte Moleküle untersucht, die entweder Rußvorläufer oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind. Dazu zählen das 1-Phenylpropargylradikal (1PPR), das 3-Phenylpropargylradikal (3PPR) sowie das Allylradikal. Dabei war von besonderem Interesse herauszufinden, ob es möglich ist, die einzelnen Radikale anhand ihres Fingerprintbereichs im Infraroten eindeutig zu identifizieren. Zusätzlich sollte ein Augenmerk auf mögliche Reaktionsprodukte gelegt werden, die bei der Dimerisierung von 1PPR und 3PPR entstehen. Diese Reaktionsprodukte sollten ebenso identifiziert werden, da sie hilfreich sein können um die Entstehung von Ruß weiter zu entschlüsseln. Außerdem sollte die Frage geklärt werden, ob das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben (TFPC) als Radikal ein Triplett oder Singulett ist. Liegt das Carben im Triplett Grundzustand vor, wie durch Berechnungen ^[12] vorhergesagt wurde, dann wäre es ein Beispiel dafür, dass der Triplettzustand stabiler sein kann als der des Singulett. Allerdings wurde hauptsächlich das Umlagerungsprodukt Trifluorstyrol spektroskopisch identifiziert.

Am Synchrotron des *PSI* wurden die π -konjugierten Moleküle NTCD (1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid) und das Tropyradikal (Cycloheptatrien-Radikal, C_7H_7) untersucht. Bei beiden Verbindungen wollte man mehr über die Ionisierungsenergie, angeregte Zustände und die Schwingungsstruktur erfahren. Außerdem wurde der sukzessive Carbonylverlust des Borylens $[(CO)_5CrBN(SiMe_3)_2]$ erforscht. Dabei zeigte sich, dass der erste CO-Verlust mit einem kinetischen Shift behaftet ist. Der kinetische Shift wurde mittels des Programms *Minimal Pepico* ^[13] analysiert, so dass die Bindungsenergien für alle fünf Carbonylverluste bestimmt werden konnten. Neben diesen Resultaten wird auch das *Minimal Pepico* Programm, mit der ein kinetischer Shift berücksichtigt werden kann, vorgestellt und erläutert.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Grundlagen

In der Einleitung sind die Begriffe Synchrotron und Freier Elektronenlaser (FEL) mehrfach gefallen, ohne prinzipiell zu erklären, worum es sich dabei handelt. Dies soll im Folgenden nachgeholt werden.

2.1.1 Beschleuniger

Das Grundprinzip eines FEL oder Synchrotrons ist, dass sich bewegende Ladung (Elektronen, Positronen) elektromagnetische Strahlung emittiert. Dies gilt aber nur, wenn die Bewegung nicht gleichförmig ist, sondern beschleunigt oder abgebremst abläuft.^[14,15] Eine frühe Anwendung dieses Prinzips sind Radioantennen. Im Synchrotron oder FEL bewegen sich die Elektronen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit, wodurch das Licht in engen Kegeln tangential zur Bewegungsrichtung abgestrahlt wird.^[15] Ist die Geschwindigkeit wesentlich kleiner als die Lichtgeschwindigkeit, wird die elektromagnetische Strahlung in alle Richtungen emittiert, wodurch der einzelne Lichtstrahl eine sehr geringe Energie aufweist.

Die beschleunigte Bewegung wird in einem Synchrotron dadurch erreicht, dass die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen werden.^[15,16] Sobald mit einem Ablenkmagneten korrigierend in die Bewegung der Elektronen eingegriffen wird, wird Synchrotronstrahlung (SCS) emittiert. Außer Ablenkmagneten können auch Wiggler oder Undulatoren (siehe Abschnitt 2.1.2) verwendet werden, von denen die SCS erzeugt wird. Da FEL eine lineare Bauweise haben, ist die beschleunigte Bewegung nicht durch die Konstruktion gegeben. Als Lichtemitter können bei ihnen damit nur Wiggler oder Undulatoren verwendet werden.^[3,15,16] Wie diese eine Beschleunigung erzeugen, wird in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Das emittierte Licht aus beiden Großanlagen ist über einen großen Spektralbereich durchstimmbar und hat die Eigenschaft, dass es kollimiert, kohärent und sehr intensiv ist. Für den Röntgen-FEL kommt zudem noch eine sehr kurze Pulsdauer dazu, die es ermöglicht, dynamische Prozesse zu untersuchen.^[4] Die höhere Lichtenergie der FELs

kommt daher, dass sie wie herkömmliche Laser einen Resonator besitzen, der die Strahlung verstärkt.^[3,15,16] Der Resonator kann dabei real existieren wie bei IR-FELs oder nicht klassisch sein wie bei FELs im Röntgenbereich.^[3] Bei IR-FELs ist die Verwendung realer Resonatoren möglich, da es für diesen Spektralbereich Spiegel gibt, die das Licht reflektieren. Bei Röntgen-FELs wird die resonante Verstärkung dadurch ermöglicht, dass die Resonatorlänge so lange gewählt wird, dass die Elektronen ihn nur einmal passieren müssen. Diese bauliche Unterscheidung ist nötig, da es für den Röntgenbereich keine Spiegel gibt mit denen ein klassischer Resonator realisiert werden könnte. Ein Unterschied zwischen einem Synchrotron und einem FEL ist zudem, dass die Elektronen des FELs den Undulator nur einmal durchlaufen, während im Synchrotron die gleichen Elektronen über mehrere Stunden kreisen und damit sehr viele strahlende Durchläufe haben.

Der Unterschied zwischen einem Freien Elektronenlaser und einem Synchrotron ist, dass im FEL das emittierte Licht durch einen Resonator verstärkt wird. Dadurch findet im FEL wie in anderen Lasern eine stimulierte Emission statt, während im Synchrotron diese nicht erfolgt. Folglich ist die Brillianz im FEL höher als im Synchrotron.

2.1.2 Ablenkmagnete, Wiggler und Undulatoren

Die Synchrotronstrahlung wird von den Elektronen emittiert, wenn sie durch einen Ablenkmagneten beschleunigt werden.^[3,15-17] Die dabei freiwerdende Strahlungsintensität ist beachtlich, aber dennoch für viele Anwendungen nicht ausreichend. Daher wurden Undulatoren und Wiggler entwickelt, die höhere Intensitäten bewirken und zudem in FELs verwendet werden können. Sie bestehen aus einer Doppelreihe von Magneten, die senkrecht zum Elektronenstrahl angebracht sind. Meist werden Permanentmagnete verwendet, aber auch Elektromagnete sind im Einsatz. Benachbarte Magnete besitzen dabei umgekehrte Polarität. Fliegen die Elektronenpakete durch dieses alternierende Magnetfeld, erfahren sie eine Ablenkung und damit eine Beschleunigung, die sie auf eine sinusförmige Bahn zwingt (siehe Abbildung 2.1). Folglich emittieren sie bei jeder Krümmung Licht. Die emittierte Wellenlänge kann über den Abstand zwischen den Magnetdoppelreihen und die Geschwindigkeit bzw. Energie der Elektronen bestimmt werden. Die selektierte Frequenz kann dabei nach folgender Formel berechnet werden:^[17]

$$\lambda_w = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \Theta_0^2 \right) \quad (2.1)$$

Dabei ist λ_w die emittierte Wellenlänge des Undulators oder Wigglers, λ_u ist die Undulatorperiode, γ ist die relativistische Energie des Elektronenstrahls, K ein einheitsloser Parameter

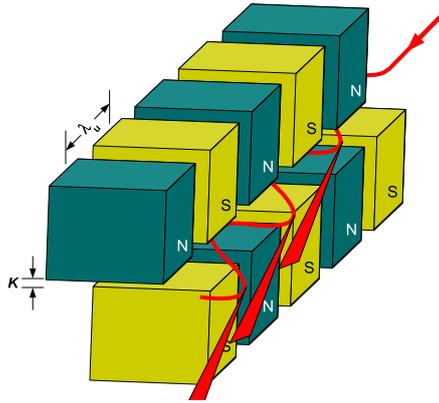


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Undulators bestehend aus alternierenden Permanentmagneten

und Θ_0 der Abstrahlungswinkel. Eine Möglichkeit die Wellenlänge zu verändern ist die Geschwindigkeit der Elektronen (γ) zu variieren. γ berechnet sich nach:^[17]

$$\gamma = \frac{E_{el}}{c^2 m_0} \quad (2.2)$$

E_{el} ist die Energie der Elektronen, c die Lichtgeschwindigkeit und m_0 die Ruhemasse der Elektronen. Die andere Option ist es den Parameter K zu ändern, in dem man die Magnetfeldstärke und damit praktisch den Abstand zwischen den Magnetdoppelreihen variiert. K ist einheitslos und besteht aus den folgenden Größen:^[17]

$$K = \frac{\lambda_u e B}{2\pi c m_0} \quad (2.3)$$

Dabei ist λ_u wieder die Undulatorperiode, e die Elementarladung, B das Magnetfeld, c die Lichtgeschwindigkeit und m_0 die Ruhemasse der Elektronen.

Anhand der Größe von K unterscheidet man zwischen Wiggler oder Undulator. Ist $K \leq 1$ dann handelt es sich um einen Undulator; ist $K > 1$, hat man einen Wiggler.^[15-17] Beim Wiggler ist der Emissionswinkel Θ der Synchrotronstrahlung größer als beim Undulator oder Ablenkmagneten. Das Lichtspektrum der Wiggler gleicht dem eines Ablenkmagneten, hat aber eine größere Lichtintensität. Beim Undulator ist der Emissionswinkel kleiner oder gleich dem eines Ablenkmagneten. In seinem Spektrum kommt es aber zu Interferenz des emittierten Lichtes, wodurch es intensiver ist, einen größeren Kohärenzgrad aufweist und nicht mehr gleichförmig, sondern durch die Interferenzen strukturiert ist. In FELs, die die Strahlung gepulst abgeben, werden nur Undulatoren verwendet.

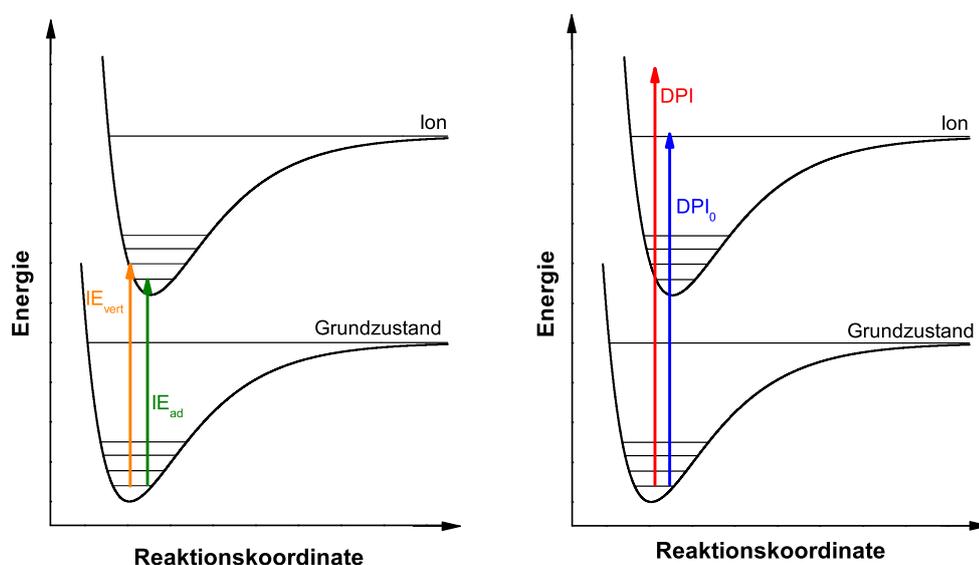


Abbildung 2.2: Links ist die schematische Darstellung der adiabatischen und vertikalen Ionisierungsenergie (IE_{ad} , IE_{vert}) zu sehen. Rechts ist die dissoziative Photoionisation (DPI) veranschaulicht. DPI_0 ist der Schwellenwert, bei dem die entstehenden Fragmente und das emittierte Elektron keine kinetische Energie besitzen.

2.1.3 Ionisation und dissoziative Photoionisation

Die Ionisation eines Moleküls oder Radikals kann über unterschiedliche Wege erreicht werden. So unterscheidet man, ob die Ionisation durch einen Einphotonen- oder Mehrphotonenprozess erfolgt. Beim Einphotonenprozess wird die Ionisation durch die Absorption genau eines Photons erreicht. Hat das absorbierte Photon dabei exakt die Energie, die zur Ionisation nötig ist, so bezeichnet man sie als adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) (Abb. 2.2). Mit der IE_{ad} gelangt man aus dem Schwingungsgrundzustand des neutralen Moleküls in den Schwingungsgrundzustand des Kations. Nicht selten ist der entsprechende Übergang im Spektrum nur schwach ausgeprägt, da das *Franck-Condon Integral* dafür klein ist. Entspricht die Energie des absorbierten Photons dem intensivsten Übergang mit dem maximalen *Franck-Condon* Überlapp, so wird die dazugehörige Energie als vertikale Ionisierungsenergie (IE_{vert}) bezeichnet (Abb. 2.2 links).

Erfolgt die Ionisation hingegen über einen Mehrphotonenprozess, unterscheidet man zwischen einer nicht-resonanten Multiphotonenionisation (*multi photon ionization*, **MPI**) und einer resonanten Multiphotonenionisation (*resonance enhanced multiphoton ionisation*, **REMPI**). Beide Prozesse sind in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Bei einem REMPI wird das neutrale Molekül mit dem ersten Photon in einen real existierenden Zwischenzustand angeregt und von dort mit einem weiteren Photon ionisiert. Besitzen beide Photonen die gleiche Energie, so spricht man

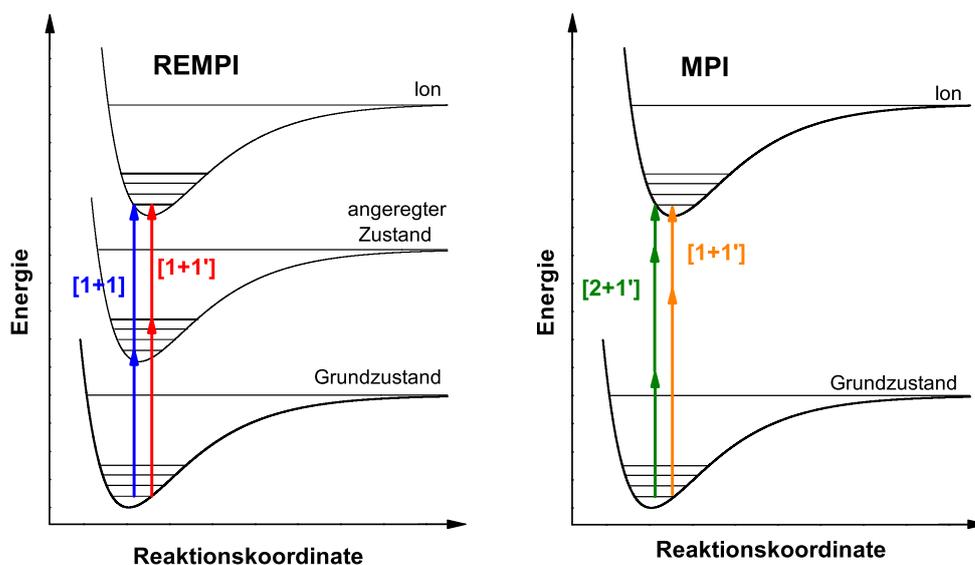


Abbildung 2.3: Links ist die schematische Darstellung eines [1+1] und eines [1+1'] REMPI veranschaulicht, während rechts ein [2+1'] und ein [1+1'] MPI abgebildet sind.

von einem [1+1] REMPI. Unterscheiden sich die beiden Photonen in ihrer Energie, handelt es sich um ein [1+1'] REMPI. Zudem ist ein REMPI nicht auf zwei Photonen beschränkt, es können auch drei oder mehr Photonen gleicher oder unterschiedlicher Energie verwendet werden. Bei einer MPI erfolgt die Ionisation im Gegensatz zum REMPI über einen irrealen Zwischenzustand.

Die **dissoziative Photoionisation (DPI)** unterscheidet sich von der Ionisation dadurch, dass das absorbierte Photon so viel Energie enthält, dass das gebildete Kation zusätzlich noch dissoziieren kann (Abb. 2.2 rechts). Somit entstehen bei der DPI aus dem neutralen Molekül ein Fragmentkation und ein Neutralteilchen.

2.1.4 Quantenchemische Rechnungen

Um die Interpretation der Messergebnisse zu unterstützen, wurden zusätzlich quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden die Dichtefunktional-Theorie (DFT) und das *Gaussian03*^[18,19] (in zwei unterschiedlichen Versionen) und das *Gaussian09*^[20] Programm verwendet.

Zur Berechnung der Ionisierungsenergien wurde hauptsächlich das Hybridfunktional *B3LYP* mit dem Basissatz *6-311++G*** oder *6-31G*** verwendet.^[21,22] Um die adiabatische Ionisierungsenergie zu bestimmen, wurden sowohl die Geometrie und die Frequenzen des neutralen Moleküls oder Radikals als auch die des dazugehörigen Kations optimiert. Die Differenz der absoluten

Energien der optimierten Strukturen ergibt die IE_{ad} . Für die Ermittlung der vertikalen IE wurde das Kation in einer Einzelpunktrechnung mit der optimierten Struktur des neutralen Moleküls berechnet und anschließend wieder die Energiedifferenz bestimmt. Die so berechnete IE_{vert} ist jedoch nur eine vergleichsweise grobe Abschätzung der tatsächlichen vertikalen Ionisierungsenergie, die sich meist nur in der richtigen Größenordnung befindet.

Der untersuchte Borylenkomplex enthält neben Atomen der ersten drei Perioden (H, B, C, N, O und Si) auch ein Chromatom. Da Chrom mit dem *B3LYP* Funktional nur unzureichend beschrieben wird, wurde zusätzlich die *Stuttgart relativistic small core ECP*^[23] Basis verwendet. Diese Basis stellt ein Pseudopotential dar und wurde von der Stuttgarter Gruppe entwickelt. Bei den Stuttgarter Pseudopotentialen handelt es sich um energiebeständige, semilokale Pseudopotentiale.^[24] Sie enthalten ein effektives Einkomponentenkernpotential (ECP), einen Spin-Orbit (SO) und ein Kernpolarisationspotential (CPP).^[24]

Bei Verbindungen mit ungepaarten Elektronen wird das *self consistent field* (SCF) unter Berücksichtigung des α und β -Spins der Elektronen gelöst. Dabei kann es gelegentlich zu Spinkontaminationen kommen, bei denen höhere Spinzustände mit niedrigeren wechselwirken. Wenn Spinkontaminationen vorliegen, kann man nicht sicher sein, ob die Verbindung korrekt berechnet wurde. Als Indikator für Spinkontaminationen dient der $\langle S^2 \rangle$ Erwartungswert. Dieser lässt sich nach folgender Formel berechnen:^[25]

$$\langle S^2 \rangle = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \quad (2.4)$$

Dabei gibt n die Anzahl der ungepaarten Elektronen an. Im Falle eines Triplets ($n=2$) beträgt der $\langle S^2 \rangle$ -Wert 2. Dieser Wert war besonders für die Berechnungen der Borylenkomplexfragmente von Bedeutung, da von Komplexen bekannt ist, dass sie bei Ligandenverlust ihre Multiplizität ändern.^[26] So wurden für jedes Fragment unterschiedliche Multiplizitäten (Dublett, Quartett und Sextett) vorgegeben, die während der Rechnung eingehalten werden sollten und anhand des $\langle S^2 \rangle$ -Wert überprüft wurden. Die entsprechenden Erwartungswerte für $\langle S^2 \rangle$ sind 0.75, 3.75 und 8.75.

Für die Interpretation der IR-Spektren des 3-Phenylpropargylradikals (3PPRs) und des 1-Phenylpropargylradikals (1PPRs) wurden die Frequenzen für die entsprechenden Moleküle und Radikale mit *B3LYP*^[21,22] und ω *B97XD*^[27] berechnet. Dabei zeigte sich, dass die geschlossenschaligen Moleküle am besten durch die harmonischen Frequenzen der ω *B97XD*-Rechnungen und die Radikale durch die *B3LYP*-Kalkulationen beschrieben werden. ω *B97XD* wurde deshalb ausgewählt, da es im Gegensatz zu *B3LYP* Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt. Die Dispersion wurde berücksichtigt, da zu Beginn davon ausgegangen wurde, dass sich die aus der Radikal-Radikal

Reaktion gebildeten Moleküle über intramolekulare π -Wechselwirkungen stabilisieren könnten.

Für die Berechnung der angeregten Zustände des Kations kann keine zeitunabhängige DFT Methode verwendet werden, sondern es wird auf zeitabhängige DFT Funktionale zurückgegriffen. Ein mögliches Funktional für die Berechnung der angeregten Zustände ist *B3P86*.^[22,28]

Für die Umlagerung, die ausgehend vom Triphenyltrifluoromethylcarben (Fluorshift) beobachtet wurde, wurde das *BMK*^[29] Funktional verwendet. *BMK* wurde speziell dafür konzipiert Barrieren und Übergangszustände zu berechnen und liefert damit zuverlässigere Werte.

2.2 Grundlegendes für die Experimente am FEL *FELIX*

Die IR-Spektroskopie ist eine etablierte spektroskopische Methode und ist in ihrer Funktion hinreichend bekannt. Daher soll nur auf einige spezielle Eigenschaften eingegangen werden, die für die spätere Analyse der experimentellen Daten von Bedeutung sind. Ganz allgemein werden bei der IR-Spektroskopie Molekülschwingungen beobachtet, die ein sich änderndes Dipolmoment besitzen.^[30] Der infrarote Spektralbereich reicht von etwa 780 nm - 1 mm. Der für die molekularen Schwingungen relevante Bereich reicht von 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . Die IR-Spektren lassen sich in zwei Bereiche, den Fingerprintbereich und den Bereich der funktionellen Gruppen, unterteilen. Letzterer reicht von 1500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} .^[30] In ihm sind CH-Valenzschwingungen und die Schwingungen der funktionellen Gruppen wie C=C, C-N, C=O usw. zu sehen. Im Fingerprintbereich (400 cm^{-1} - 1500 cm^{-1}) werden CH-Deformations- und Gerüstschwingungen beobachtet. Diese sind oft nicht eindeutig zuzuordnen, aber charakteristisch für jedes Molekül. Damit lässt sich jedes Molekül anhand dieses Fingerabdrucks eindeutig erkennen. Dies ist vor allem dann interessant, wenn unterschiedliche Isomere betrachtet werden, die sich ansonsten sehr ähnlich verhalten.

2.2.1 Vorteile der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie

Bei der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie handelt es sich um eine Methode bei der massenselektive IR-Spektren von Molekülen in der Gasphase aufgenommen werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass durch die Massenselektivität Radikale^[31], Cluster^[6] oder biologische Verbindungen^[32] untersucht werden können. Bei den genannten Klassen ist es in der Regel nicht möglich eine Probe ohne Nebenprodukte wie beispielsweise weitere Cluster zu erzeugen. Außerdem ist diese Technik durch die Erzeugung von Ionen sehr empfindlich, so dass auch geringe Substanzmengen untersucht werden können. Dies ist zum Beispiel bei Proteinen oder Radikalen

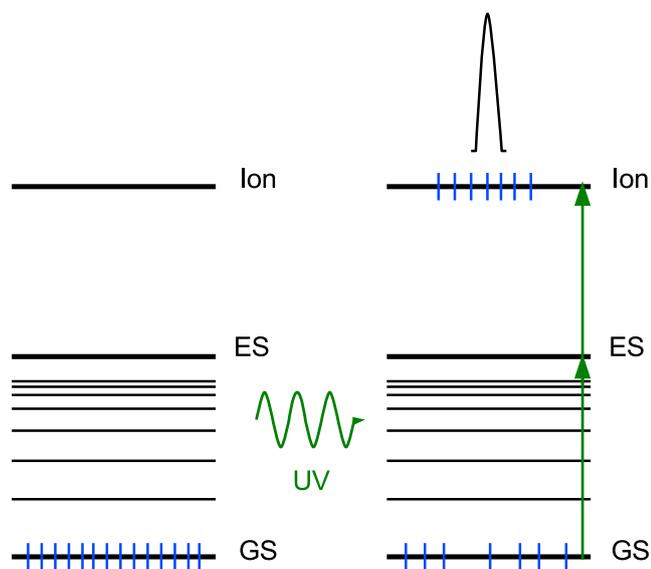


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des reinen UV-Teils des IR-UV-Doppelresonanz-experiments

der Fall, da diese erst aufwendig hergestellt werden müssen. Ein weiterer Vorteil der Doppelresonanzspektroskopie ist, dass sie sich mit der Molekularstrahltechnik (Abschnitt 3.1) kombinieren lässt und kalte Moleküle in der Gasphase untersucht werden können.

2.2.2 Funktion der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem UV- und einem IR-Laser. Beim IR-Laser handelt es sich um den Freien Elektronenlaser *FELIX*, der in Abschnitt 3.3 beschrieben wird. Für die Durchführung des Experiments wird dieser durchgestimmt, während der UV-Laser auf eine feste Wellenlänge eingestellt wird, die während des Scans unverändert bleibt. Die UV-Wellenlänge wird so gewählt, dass die zu untersuchende Substanz in einem [1+1] REMPI-Prozess ionisiert wird.

Der experimentelle Ablauf besteht aus zwei Teilen; einem mit IR und einem ohne. Zunächst wird ein Ionensignal ohne den IR-Laser aufgenommen. Bevor der UV-Laserpuls eintrifft befinden sich alle Moleküle im elektronischen- und im Schwingungsgrundzustand, wie in Abbildung 2.4 links zu sehen ist. Durch die UV-Strahlung wird ein Teil der Moleküle in einem [1+1] REMPI-Prozess ionisiert und man erhält ein Massensignal am Detektor (Abb. 2.4 rechts). Der zweite Teil des Experiments ist in Abbildung 2.5 veranschaulicht. Wieder liegen alle Moleküle im Grundzustand vor (Abb. 2.5 links). Wird der IR-Laser resonant zu einer Molekülschwingung eingestrahlt, dann

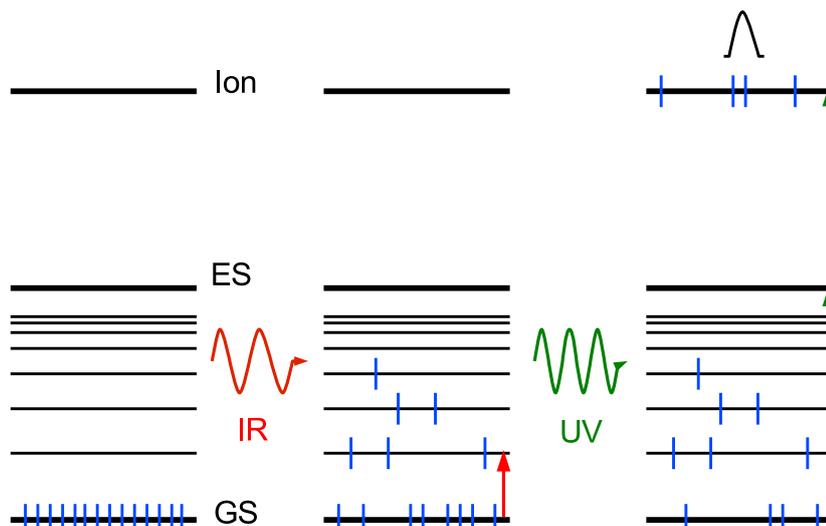


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des IR-Teils des IR-UV-Doppelresonanzexperiments

wird ein Teil der Moleküle zum Schwingen angeregt (Abb. 2.5 Mitte). Somit befinden sich jetzt weniger Moleküle im Schwingungsgrundzustand als vor der Einstrahlung des IR-Lasers. Wird nun etwa 200 ns nach dem IR- der UV-Laser eingestrahlt, so sind die schwingungsangeregten Moleküle noch nicht wieder in den Schwingungsgrundzustand relaxiert. Somit kann der UV-Laser nur die Moleküle ionisieren, die sich noch im Schwingungsgrundzustand befinden. Das Ionensignal am Detektor fällt damit kleiner aus als im Fall ohne vorherige IR-Einstrahlung (Abb. 2.5 rechts). Deshalb spricht man davon, dass das Ionensignal ausgebleicht wird oder ein spektrales Loch gebrannt wird.

Der gerade beschriebene Ablauf ist für eine bestimmte IR-Wellenzahl z.B. 500 cm^{-1} gültig. Somit wird als nächstes der IR-Laser auf die nächste Wellenzahl z.B. 501 cm^{-1} gefahren. Dann wird wieder ein reines UV-Ionensignal aufgenommen, das durch Abbildung 2.4 beschrieben wird. Anschließend detektiert man das Ionensignal mit IR- (501 cm^{-1}) und UV-Einstrahlung (Abb. 2.5). In diesem abwechselnden Verfahren wird der IR-Laser über den gesamten zu scannenden Bereich durchgestimmt, so dass man am Ende immer zwei Ionensignalkurven hat, nämlich das Ionensignal ohne und das mit IR-Einstrahlung (Abb. 2.6 oben). Diese beiden Signalkurven stellen jedoch noch kein IR-Spektrum dar. Um aus den Ionensignalen ein IR-Spektrum zu erzeugen, muss das Ionensignal ohne IR durch das mit IR geteilt und der dekadische Logarithmus gebildet werden. Wie das im Detail funktioniert wird in Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

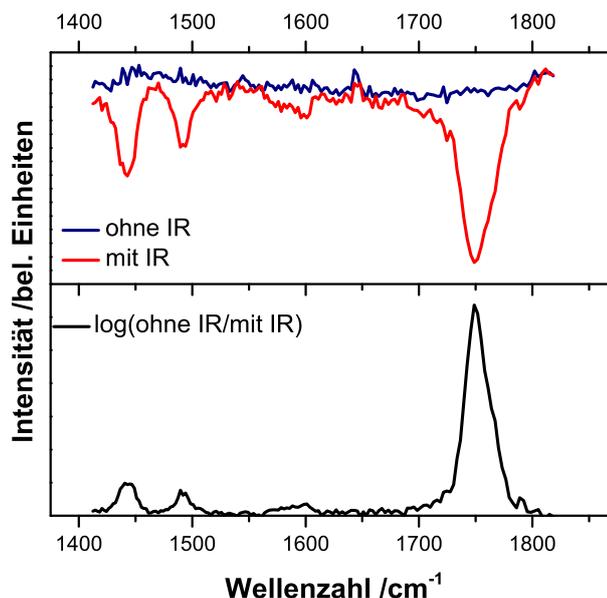


Abbildung 2.6: Im oberen Teil sind die Ionensignalkurven des reinen UV-Spektrums (blau) und des IR-UV-Spektrums (rot) zu sehen. Darunter ist das daraus resultierende IR-UV-Doppelresonanz IR-Spektrum abgebildet. Die gezeigten Daten stellen einen Ausschnitt des Trifluorstyrolspektrums (Kapitel 5) dar.

2.3 Spezielle Methoden für die Synchrotronexperimente

2.3.1 Koinzidenztechnik

Koinzidenz wird aus dem lateinischen *con* (ältere Form von *cum*) für *mit* und *incidere* für *hinfallen* oder *werfen* gebildet.^[14] *Conincidere* bzw. *coincidere* kann folglich mit *zusammenfallen* übersetzt werden. Entsprechend wird bei der Koinzidenztechnik eine Verknüpfung zwischen zwei oder mehr Ereignissen hergestellt. Die *PhotoElectron PhotoIon COincidence (PEPICO)* Methode stellt eine Koinzidenztechnik dar.^[33,34] So werden nach der Ionisation sowohl die Kationen als auch die dazugehörigen Elektronen detektiert und anschließend die Detektorsignale zusammen analysiert. Diese Messtechnik verbindet die Massenspektrometrie mit der Photoelektronenspektroskopie.^[35] Das heißt man bekommt nicht nur eine Energieauflösung, sondern eine massenselektive Energieauflösung der Ionen. Der dazugehörige energetische Zusammenhang lautet:

$$E_{int}^A + h\nu = E_{int}^{A+} + IE + E_{kin}(e^-) \quad (2.5)$$

E_{int}^A ist die innere Energie des Grundzustandes, $h\nu$ die eingestrahlte Photonenenergie und E_{int}^{A+}

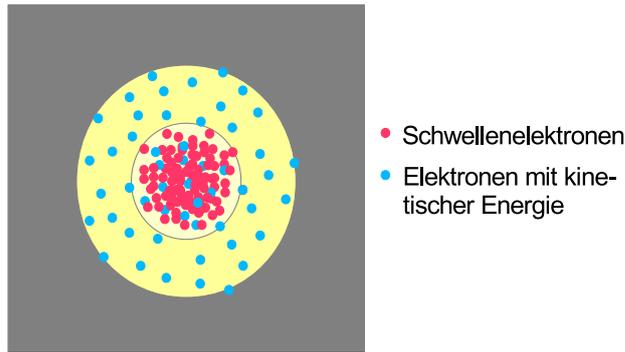


Abbildung 2.7: Gezeigt ist eine schematische Darstellung des Detektors mit den Elektronensignalen als rote und blaue Punkte. Mit dem fiktiven Kreis und Ring kann das reine Schwellenelektronensignal ermittelt werden.

die innere Energie des Ions. Außerdem muss die Ionisierungsenergie IE und die kinetische Energie der Elektronen $E_{kin}(e^-)$ berücksichtigt werden. Da bei dieser Methode jedem Elektron ein Ion zugeordnet wird, dürfen nur wenige Elektronen (und Ionen) gebildet werden, da sonst eine Zuordnung unmöglich wird. Eine noch höhere Auflösung bekommt man wenn man nicht allen Elektronen ein Ion zuordnet, sondern sich auf die Elektronen ohne kinetische Energie beschränkt. Diese Weiterentwicklung wird als threshold PEPICO oder TPEPICO-Methode bezeichnet.^[36–39] Die Schwellenelektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} \approx 0$ treffen nur in der Detektormitte auf. Um das Signal der Schwellenelektronen zu ermitteln wird daher ein fiktiver Kreis um die Detektormitte gelegt und dessen Flächeninhalt bestimmt. Das so erhaltene Schwellenelektronensignal beinhaltet aber auch Beiträge aus Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} > 0$, wie man in Abbildung 2.7 sehen kann. Um die reinen Schwellenelektronen extrahieren zu können, haben *Bálint Sztáray* und *Tomas Baer* eine Methode entwickelt, mit der man die Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} > 0$ herausrechnen kann.^[40] Die Grundlage dieser Korrektur ist, dass die Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} > 0$ (blaue Punkte in Abb. 2.7) statistisch über den Detektor verteilt sind. Da die Schwellenelektronen nur in der Mitte auftreffen, kann man um den fiktiven Kreis einen fiktiven Ring legen, um den Anteil an Elektronen mit kinetischer Energie zu ermitteln. Da die Ringfläche immer größer ist als die Kreisfläche, wird anschließend der Faktor bestimmt um den der Ring größer ist (oft 0.33). Mit diesem Faktor wird das Ringintegral multipliziert, so dass gleich große Flächen entstehen. Anschließend wird vom Elektronensignal innerhalb des Kreises das des flächenkorrigierten Ringes abgezogen und man erhält so das reine Schwellenelektronensignal.

Um Gleichung 2.5 zu vereinfachen nimmt man an, dass die innere Energie des Grundzustandes und die kinetische Energie der Elektronen ungefähr gleich Null ($E_{int}^A \approx E_{kin}(e^-) \approx 0$) ist. Diese

Annahme ist zulässig, da nur die Schwellenelektronen analysiert werden. Außerdem kann man davon ausgehen, dass sich die Moleküle durch die Expansion ins Vakuum im elektronischen Grundzustand befinden. Durch diese Vereinfachung der Gleichung 2.5 lässt sich bei bekannter adiabatischer Ionisierungsenergie die innere Energie des Ions berechnen.

2.3.2 Thermochemie und Breakdowndiagramm

Bindungs- bzw. Dissoziationsenergien geben Auskunft darüber, ob eine chemische Reaktion prinzipiell abläuft. Deshalb ist es wichtig exakte Werte für Dissoziationsenergien zu bestimmen, um nicht auf die Bindungssinkremente zurückgreifen zu müssen. Oft ist es experimentell einfacher die Bindungsenergie im Ion nicht direkt zu bestimmen, sondern sie aus anderen leicht zu messenden Energien zu berechnen. In Abbildung 2.8 ist das Energieschema gezeigt, nach dem die Dissoziationsenergie für den Grundzustand oder das Ion bestimmt werden kann. Der Einfachheit halber wurden keine Barrieren für die Rückreaktion berücksichtigt. So bekommt man die Dissoziationsenergie des Ions ($E_{dis}(Ion)$), wenn man die adiabatische Ionisierungsenergie des Moleküls (IE_M) und die Auftrittenergie (AE) des Fragmentions kennt:

$$E_{dis}(Ion) = AE - IE_M \quad (2.6)$$

Für die Bindungsenergie des Grundzustandes ($E_{dis}(GZ)$) benötigt man ebenfalls die Auftrittenergie (AE) und die adiabatische Ionisierungsenergie des Fragments (IE_T):

$$E_{dis}(GZ) = AE - IE_T \quad (2.7)$$

Wenn es eine Barriere für die Rückreaktion gibt, muss diese ebenfalls von der Auftrittenergie abgezogen werden. Das Ausgangsmolekül wird sehr häufig auch als Mutter bezeichnet, während für das Fragmentation der Begriff Tochter geläufig ist. Außerdem wird zum Teil nicht nur ein Fragment gebildet sondern mehrere, die dann als erste, zweite, usw. Tochter benannt werden.

Während in Abschnitt 2.1.3 der Begriff der adiabatischen Ionisierungsenergie bereits erläutert wurde, ist der der Auftrittenergie AE noch zu klären. Die Auftrittenergie entspricht der Schwelle der dissoziativen Photoionisation (DPI_0), bei der die freiwerdenden Elektronen keine kinetische Energie besitzen. Oder anders formuliert ist sie die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand der Mutter und des Fragmentions bei einer Temperatur von 0 K unter der Voraussetzung, dass keine Barriere für die Rückreaktion vorliegt. Die AE_{0K} wird graphisch aus einem sogenannten Breakdowndiagramm ermittelt, dessen Aussehen schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt ist.

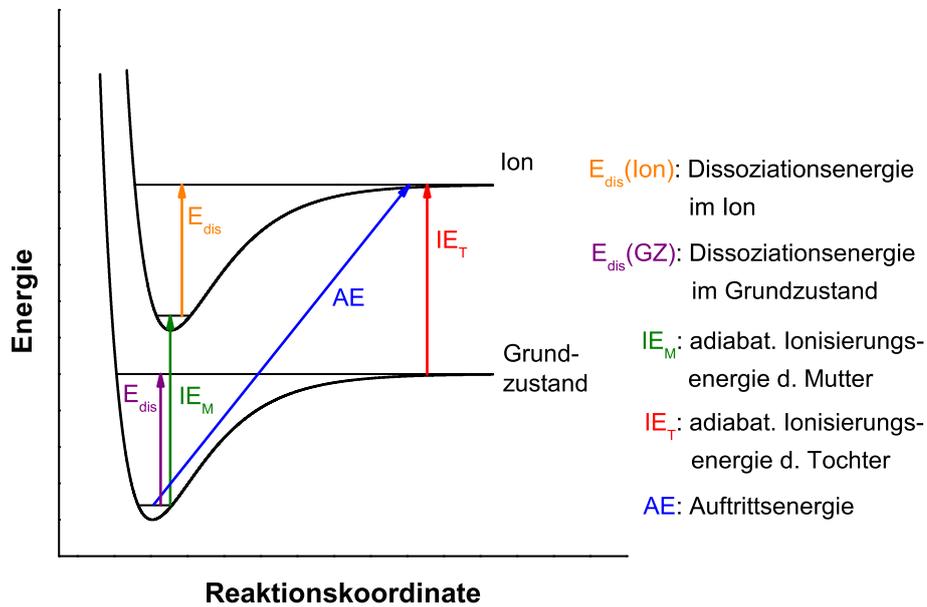


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Auftrittsenergie (AE) und der Dissoziationsenergien des Ions und des Grundzustands

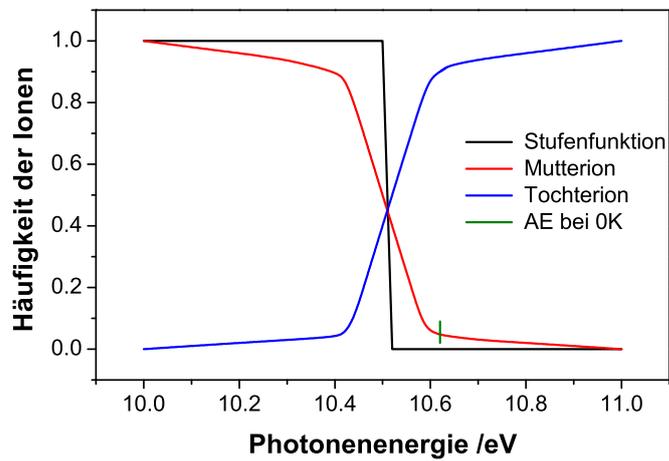


Abbildung 2.9: Darstellung eines Breakdowndiagramms

In einem Breakdowndiagramm werden die Häufigkeit des undissoziierten Ions (Mutter) und die des Dissoziationsproduktes (Tochter) als Funktion der Photonenenergie aufgetragen (Abb. 2.9).^[14] In der Theorie besitzt das Breakdowndiagramm die Form einer Stufenfunktion, in der das Ionensignal der Mutter bei der AE von eins auf null fällt, während das der Tochter von null auf eins steigt. Da die Lichtquelle aber nicht unendlich schmalbandig ist und die Muttermoleküle nicht alle die gleiche Energie besitzen, folgt das Breakdowndiagramm keiner idealen Stufenfunktion. Die thermische Energieverteilung der Mutter ist auch der Grund dafür, dass das Tochttersignal schon bei Energien unterhalb der AE auftritt. Für die Simulation des Breakdowndiagramms wird die hypothetische Stufenfunktion mit der thermischen Energieverteilung der Mutter gefaltet. Dazu werden die folgenden Gleichungssysteme verwendet:^[40,41]

$$B_{Mutter}(h\nu) = \begin{cases} \int_0^{AE-h\nu} P(E) dE & \text{für } h\nu < AE \\ 1 & \text{für } h\nu > AE \end{cases} \quad (2.8)$$

$$B_{Tochter}(h\nu) = \begin{cases} \int_{AE-h\nu}^{\infty} P(E) dE & \text{für } h\nu < AE \\ 0 & \text{für } h\nu > AE \end{cases} \quad (2.9)$$

Dabei ist B_{Mutter} und $B_{Tochter}$ die Häufigkeit der Mutter bzw. der Tochter, AE die Auftrittenergie bei 0 K und $P(E)$ die normalisierte thermische Energieverteilung des Moleküls. Für $P(E)$ gilt dabei:

$$P(E) \propto \rho(E) \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right] \quad (2.10)$$

$\rho(E)$ ist die rovibronische Zustandsdichte, E die Energie, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.^[41] Zur Vereinfachung wird die Bandbreite der Lichtquelle vernachlässigt und angenommen, dass die Elektronen exakt eine kinetische Energie von Null haben.^[41]

2.3.3 Minimal Pepico Programm mit Kinetic Shift und CoG

2.3.3.1 Minimal Pepico Programm und Kinetic Shift

Die Auftrittenergie, die man aus dem Breakdowndiagramm ermittelt, muss nicht immer dem realen Wert entsprechen. Wenn das Molekül viele Schwingungsfreiheitsgrade hat, dann kann sich die zur Dissoziation nötige Energie im Molekül befinden, ohne dass es dissoziiert, weil die Dissoziationsenergie über alle Schwingungen verteilt ist. Damit beobachtet man keine Dissoziation, da sie entweder nicht geschieht oder erst in der Driftregion des Spektrometers passiert

und damit nicht mehr detektierbar ist.^[42,43] Die Dissoziation wird somit erst bei einer höheren Energie beobachtet. Die Differenz zwischen der experimentell bestimmten Auftrittsenergie und der wahren AE wird als *kinetic shift* (kinetische Verschiebung) bezeichnet.^[42,43] Sie tritt immer dann auf, wenn eine Dissoziation aufgrund vieler Schwingungsfreiheitsgrade langsam ist. Ist eine Dissoziation im Gegensatz dazu schnell, dann liefert das in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Breakdowndiagramm den richtigen Wert. Im Experiment kann man an der Form eines TOF-Peaks (*time of flight*-Peaks) erkennen, ob eine langsame oder schnelle Dissoziation vorliegt.^[13] Ist das Signal des Fragments symmetrisch, dann ist die Dissoziation schnell und es muss keine kinetische Verschiebung bei der Bestimmung der Auftrittsenergie berücksichtigt werden. Ist das Fragmentsignal stattdessen stark asymmetrisch, so liegt eine langsame Dissoziation vor.

Da die tatsächliche Auftrittsenergie ohne kinetische Verschiebung nicht gemessen werden kann, muss sie aus den experimentellen Daten „zurückgerechnet“ werden. Dies erfolgt über die Extrapolation der Ratenkonstanten $k(E)$ hin zur Dissoziationsschwelle $AE(E \rightarrow AE)$.^[44] Für diese Extrapolation der Auftrittsenergie und damit der Bindungsenergie hat die Gruppe von *Bálint Sztáray* das Programm *Minimal Pepico* entwickelt.^[13] Die darin verwendeten theoretischen Grundzüge sollen im Folgenden erläutert werden.

Um eine Dissoziation simulieren zu können müssen die beteiligten Energien bekannt sein. Die allgemeine Energieformel wurde bereits mit der Formel 2.5 beschrieben. Da das *Minimal Pepico* Programm nur zur Auswertung von PEPICO/TPEPICO Experimenten geschrieben wurde, ist die kinetische Energie der Elektronen $E_{kin}(e^-)$ nach dem zugrundeliegenden Auswahlkriterium gleich Null. Damit vereinfacht sich Formel 2.5 zu:

$$E_{int}^{M^+} = E_{int}^M + h\nu + IE_{ad} \quad (2.11)$$

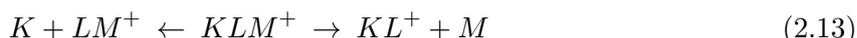
Bekannt sind die eingestrahlte Photonenenergie $h\nu$ und die adiabatische Ionisierungsenergie IE_{ad} aus der TPEPICO Analyse. Unbekannt sind hingegen die innere Energie der neutralen Mutter und des Mutterions (E_{int}^M und $E_{int}^{M^+}$). Damit ist die erste Aufgabe des Programms die Energieverteilung $P(E)$ der neutralen Mutter über die Zustandsdichte $\rho(E)$ bei einer vom Benutzer festgelegten Temperatur zu berechnen. Die Temperatur sollte dabei in etwa der Temperatur der experimentellen Probenmoleküle entsprechen. Die Formel für die Energieverteilung $P(E)$ lautet:

$$P(E) = \frac{\rho(E) e^{-E/k_B T}}{\int_0^\infty \rho(E) e^{-E/k_B T}} \quad (2.12)$$

Anschließend bestimmt das Programm die Energieverteilung des Mutterions mit der Formel 2.11. Dabei wird die Energieverteilung der neutralen Mutter auf die des Ions übertragen. Die IE_{ad}

wird manuell in die Eingabedatei eingetragen während $h\nu$ aus dem eingegebenen Energiebereich ausgelesen wird. Eine beispielhafte Eingabedatei des Programms mit Erläuterungen befindet sich im Anhang (Anhang 12.1).

Bei einer unimolekularen Dissoziationsreaktion werden sequenzielle und parallele Reaktionsverläufe unterschieden.^[13] Bei einer parallelen Dissoziation kann das Mutterion (KLM^+) entweder die Bindung KL^+-M oder die Bindung $K-LM^+$ spalten.



Verläuft die Dissoziation hingegen sequenziell, wird erst M und anschließend L abgespalten.



In der Realität treten sehr häufig sequenzielle und parallele Dissoziationen zusammen auf. Bei einem sequenziellen Verlauf wird das erste Fragmention KL^+ zum Mutterion des zweiten Schritts. Daraus folgt, dass auch dessen innere Energieverteilung sowie die des Neutralteilchens M berechnet werden muss.^[13] Das heißt, nur wenn sich keine weitere Dissoziation mehr anschließt, wie im Falle eines parallelen Verlaufs oder im letzten Schritt einer sequenziellen Dissoziation, muss die Energieverteilung der Produkte nicht mehr berechnet werden. Das Programm kann nicht nur ausschließlich parallele oder sequenzielle Dissoziationen betrachten, sondern auch eine Kombination aus beiden. Allgemein gilt, dass die Energieverteilung vom Mutterion zum Tochterion immer breiter wird. Dies kann man auch an der Breite der Kreuzungspunkte in den Breakdownkurven erkennen.^[13]

Für die Berechnung der Zustandsdichte $\rho(E)$ benötigt das Programm die Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten der neutralen Mutter, des Mutterions, aller Fragmentionen, die ihrerseits zu Mutterionen werden und die der neutralen Verbindungen, die neben den Fragmentionen entstehen. Wie die Eingabe ins Programm erfolgt, wird in Anhang 12.1 erklärt.

Die Auftrittenergien werden vom Programm *Minimal Pepico*^[13] durch Extrapolation der Raten gewonnen. Die dazu nötigen Ratenkonstanten $k(E)$ werden nach folgender Gleichung berechnet:^[45]

$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger (E - AE)}{h\rho(E)} \quad (2.15)$$

Im Zähler steht der Symmetriefaktor σ und $N^\ddagger(E - AE)$, die Zustandssumme der Übergangszustände mit einer Energie über der Dissoziationsschwelle AE . Der Nenner ist das Produkt aus dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Zustandsdichte $\rho(E)$ des dissoziierenden Ions. Der Symmetriefaktor gibt an, ob es eine oder mehrere gleichwertige Bindungen im Molekül gibt. So haben beispielsweise in der Verbindung HBr_2 beide Bromatome die gleiche Wahrscheinlichkeit zu dissoziieren. Folglich verdoppelt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Bromatom dissoziiert. Diese erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit wird über den Symmetriefaktor in der Ratenkonstanten berücksichtigt.

Zur Berechnung der Ratenkonstante $k(E)$ sind die folgenden statistischen Theorien im *Minimal Pepico* Programm implementiert: RRKM (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*), SSACM (*simplified statistical adiabatic channel Modell*) und VTST (*variational transition state theory*).^[13] Es gibt noch andere Theorien, die jedoch nicht im Programm implementiert sind, da sie aufwendiger zu berechnen sind als die genannten.^[44] Der Unterschied zwischen den einzelnen kinetischen Theorien liegt darin, wie sie den Ausdruck $N^\ddagger(E - AE)$ behandeln. Bei langsamen und parallelen Dissoziationen ist RRKM die bessere Wahl, wenn es einen berechneten Übergangszustand gibt und die kinetische Verschiebung ≤ 200 meV ist.^[46] Trifft eines der beiden Kriterien nicht zu, dann ist SSACM die bessere Methode.^[46] Bei der Auswahl zwischen SSACM und VTST wird SSACM in der Regel favorisiert, da es sich mit weniger Aufwand berechnen lässt, weil es eine Modifizierung der *phase space theory* (PST) ist.^[44] Diese Anpassung erfolgt über den *rigidity* Faktor $f_{\text{rigid}}(E)$:^[13]

$$f_{\text{rigid}}(E) = \exp\left[-\frac{E - AE}{c}\right] \quad (2.16)$$

Die eigentliche Variable ist dabei der Parameter c , der die weitreichenden, isotropen und die anisotropen Beiträge (mit kurzer Reichweite) des Potentials repräsentiert. Der Fitparameter c muss nach dem Durchlaufen des *Minimal Pepico* Programms innerhalb des Bereiches von $10 \text{ cm}^{-1} < c < 9500 \text{ cm}^{-1}$ liegen, damit das Resultat sinnvoll ist.^[46]

Das Breakdown-Diagramm (Abschnitt 2.3.2) wird mit Hilfe der vorher berechneten Energieverteilungen der Ionen und den Dissoziationsraten $k(E)$ modelliert. Ist die Dissoziation schnell, wird sie durch die Gleichungen 2.8 und 2.9 in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Für die langsame Dissoziation verändert sich die Funktion zu:^[13]

$$B_{Mutter}(h\nu) = \int_0^{AE-IE} P_i(E, h\nu) dE + \int_{AE-IE}^{+\infty} P_i(E, h\nu) e^{-k(E)\tau_{max}} dE \quad (2.17)$$

$$B_{Tochter}(h\nu) = \int_{AE-IE}^{+\infty} P_i(E, h\nu) \left(1 - e^{-k(E)\tau_{max}}\right) dE \quad (2.18)$$

τ_{max} ist die maximale Zeit, die dem Molekül zur Dissoziation zur Verfügung steht und ist durch den experimentellen Aufbau festgelegt. Ist es innerhalb dieser Zeit nicht dissoziiert, dann wird es als undissoziiert detektiert. $k(E)$ ist die von der Inneren Energie abhängige Ratenkonstante und $P_i(E, h\nu)$ ist die normalisierte Energieverteilung.

So wie das *Minimal Pepico* Programm bis jetzt beschrieben wurde, wird nur das experimentelle Breakdowndiagramm gefittet. Da die Information über die kinetische Verschiebung in der Peakform des Fragment-TOFs zu finden ist, muss auch das TOF-Signal simuliert werden.^[13] Durch das Modellieren der TOF-Kurve erhält man die Raten, die dann zur Dissoziationsschwelle extrapoliert werden können. Damit werden die nach Gleichung 2.15 berechneten Ratenkonstanten zusätzlich mit den experimentellen verglichen, so dass man als Ergebnis die tatsächliche Auftrittsenergie bekommt. Im *Minimal Pepico* Programm bedeutet dies, dass das Programm nach jeder Fitroutine überprüft, wie gut das simulierte Breakdowndiagramm und die modellierten TOF-Kurven mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Anschließend bestimmt das Programm die Abweichung und minimiert diese. *Minimal Pepico* ist auf einem *downhill simplex* Algorithmus aufgebaut.^[13]

2.3.3.2 CoG statt TOF

Um die TOF-Kurve simulieren zu können, muss das Fragmentation mindestens 10000 Signale am Detektor aufweisen.^[46] Wenn diese Zahl nicht erreicht wird, kann statt des TOF-Signals auch die Schwerpunktskurve (*Center of Gravity, CoG*) verwendet werden. Bei der Schwerpunktskurve wird der Schwerpunkt des TOF-Signals für jede Photonenenergie ermittelt und dieser gegen die Photonenenergie aufgetragen.^[47] Der Schwerpunkt einer TOF-Kurve ist die Flugzeit, bei der die Fläche unter der Kurve auf beiden Seiten gleich groß ist. Wie in Abbildung 2.10 angedeutet ist, verschiebt sich der Schwerpunkt mit zunehmender Photonenenergie zum Signalmaximum. Berechnen lässt sich die CoG nach:^[48]

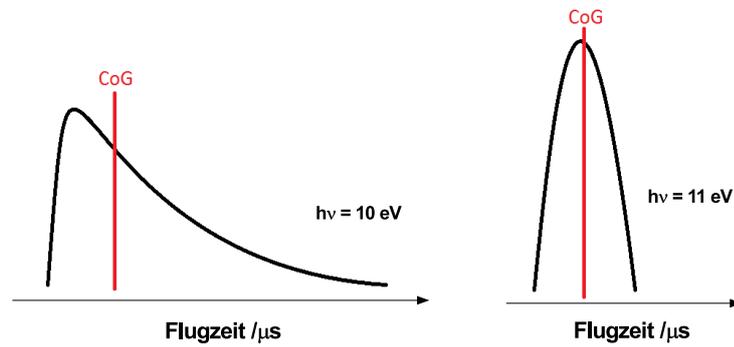


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung zur Ermittlung des CoG-Wertes aus der TOF-Kurve bei verschiedenen Photonenenergien

$$CoG = \frac{\int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} \tau I(\tau) d\tau}{\int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} I(\tau) d\tau} \quad (2.19)$$

$I(\tau)$ ist die Funktion der Flugzeit.

3 Experimentelles

Alle Experimente wurden entweder am Freien Elektronenlaser *FELIX* (*FOM Institut*) oder an der VUV-Strahlenlinie der *SLS* (*Paul-Scherrer Institut*) durchgeführt. Die Vorexperimente, bei denen die Vorläufermoleküle getestet wurden, erfolgten im Laserlabor in Würzburg. Dieses wird in der vorliegenden Arbeit nicht beschrieben, da es in früheren Arbeiten^[49–51] hinreichend dokumentiert ist.

3.1 Molekularstrahltechnik

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Verbindungen in der Gasphase untersucht. Somit müssen die Probenmoleküle (Feststoffe und Flüssigkeiten) zunächst in die Gasphase überführt werden. Mit der sogenannten Molekularstrahltechnik wird die Probe ins Vakuum expandiert. Dabei wird ein Trägergas über die Probe geleitet, wobei es bereits verdampfte Substanz mit sich reißt. Als Trägergas werden meist die Edelgase Helium und Argon verwendet.^[14] Ist der Dampfdruck der zu untersuchenden Verbindung zu klein, kann ein beheizbares Probengefäß (siehe Abschnitt 3.2.2) verwendet werden, so dass immer ausreichend Moleküle im Molekularstrahl vorliegen. Das mit Probe angereicherte Trägergas wird dann über ein 100 μm (VUV-Experimente) oder ein ≤ 790 μm Pinhole (IR-UV-Doppelresonanzexperimente), das als Düse fungiert, ins Vakuum expandiert. Bei dieser adiabatischen Überschallexpansion erfolgt eine thermische Abkühlung der Probenmoleküle durch Stöße mit dem Edelgas, so dass sie am Ende idealerweise im elektronischen- und Schwingungsgrundzustand vorliegen. Die Überschallexpansion kann entweder von einem Pulsventil gesteuert werden oder kontinuierlich erfolgen. Im gepulsten Molekularstrahl erfolgt eine stärkere Abkühlung, da ein größerer Druckunterschied vorliegt. Die entsprechende Molekularstrahlquelle für den gepulsten Betrieb ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Nach der Überschallexpansion ins Vakuum der Vor- oder Probenkammer weitet sich der Molekularstrahl kegelförmig auf.^[14] Aus diesem Kegel wird mit dem Skimmer, der die Experimental- kammer von der Probenkammer trennt, der mittlere Teil des Molekularstrahls ausgeschnitten. Der mittlere Teil, der eine schmalbandige Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle aufweist,

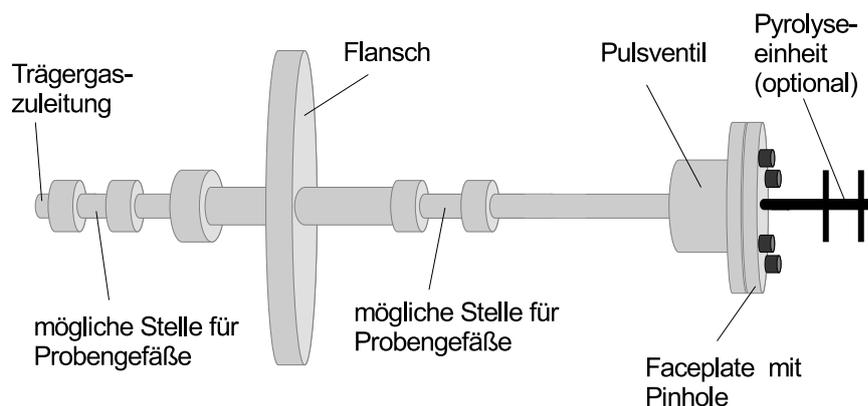


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahlquelle mit Pulsventil und entferntbarer Pyrolyse.

wird anschließend mit einer zweiten Expansion in die Experimentalkammer transferiert und dort mit dem Synchrotron- oder IR-Laserlicht spektroskopisch untersucht. Bei den Messungen am Synchrotron wurde immer ein kontinuierlicher Molekularstrahl verwendet, da sonst zu viel Synchrotronlicht ungenutzt bliebe und so die Messungen zu zeitintensiv wären.

3.2 Pyrolyse und Probengefäße

3.2.1 Pyrolyse

Radikale und Carbene sind als reaktive Spezies nicht lagerbar, wenn man von den wenigen Verbindungen absieht, die durch sterische Überladung^[52–54] nicht reagieren können und damit metastabil sind. Somit müssen sie *in situ* aus stabilen Vorläufern erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Radikale und Carbene thermisch d.h. pyrolytisch generiert. Dazu wird ein Siliziumcarbid-Röhrchen (SiC) mit SiC-Kontakten hinter dem Pinhole an einer Faceplate befestigt (siehe Abb. 3.1). Über die Kontakte wird das SiC-Röhrchen geheizt, so dass eine homolytische Bindungsspaltung erfolgen kann. Das verwendete Design wurde von *Peter Chen* entwickelt.^[55,56] Im gepulsten Betrieb kann die Bildung von Nebenprodukten durch die optimale Einstellung der Temperatur und des Trägergasdrucks weitgehend vermieden werden.

Diese Möglichkeit, die Pyrolyseprodukte durch Variation der Temperatur und des Hintergrunddrucks zu beeinflussen, veranlasste *Brown et al.* die Pyrolyse als chemischen Flussreaktor zu bezeichnen.^[57] Die Gruppe um *Ellison* hat so die Produkte der Verbrennung von Biokraftstoffen ausgehend von Furan und Anisol untersucht.^[58,59] Der Vorteil bei der Verwendung der

Pyrolyse als Flussreaktor ist, dass nachdem die Bindung homolytisch gespalten wurde, den Radikalen nur eine kurze Zeitspanne zum Reagieren zur Verfügung steht. Sobald die Expansion ins Vakuum erfolgt ist, können keine Reaktionen mehr erfolgen und die Reaktionsprodukte werden „eingefroren“. Diese Reaktionsprodukte können anschließend direkt analysiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Pyrolyse sowohl als Flussreaktor (Kapitel 6) als auch als reiner Radikalerzeuger (Kapitel 4, 5 und 8) verwendet.

3.2.2 Probengefäße

Entsprechend den Anforderungen, die durch den experimentellen Aufbau der Experimentalkammer und der zu untersuchenden Substanz vorgegeben sind, wird ein Probengefäß ausgewählt. So wird für die Messungen, die an der Schweizer *SLS* erfolgen, eine Probenquelle ohne Pulsventil verwendet, da die Messungen dort mit einem kontinuierlichen Molekularstrahl durchgeführt werden. Am Freien Elektronenlaser *FELIX* wird das Probengefäß mit einem Pulsventil kombiniert.

3.2.2.1 Feststoffquelle nach dem Design von C. Schon

Für die Feststoffe NTCDA und Borylen wurde die von *Christof Schon* in Anlehnung an die Literatur^[60] entwickelte Probenquelle verwendet.^[51] In seiner Dissertation ist der genaue Aufbau der Quelle beschrieben. An dieser Stelle soll nur eine kurze Beschreibung erfolgen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Molekularstrahlquelle ist für einen kontinuierlichen Gasfluss entwickelt worden, wie er an der VUV-Strahlenlinie benötigt wird und enthält damit kein Pulsventil. Das Kernstück der Quelle bildet ein modifiziertes VCR-T-Stück von *Swagelok*[®].^[51] Im vertikalen Teil des T-Stücks ist ein Probengefäß eingepasst, das über eine Verschlusskappe befüllt werden kann. Die Düse stellt eine aufgebohrte Verschlusskappe dar, in die ein Pinhole mit einem Durchmesser von 100 μm eingefügt wurde. Beide Verschlusskappen sind mit einem ca. 50 cm langem Heizdraht umwickelt, über den die Probe beheizt werden kann. Das Beheizen der Düse ist notwendig, damit die verdampfte Probe nicht vor dem Pinhole an der kälteren Gefäßwand kondensieren kann. Durch diese Bauweise wird die Probenkonzentration im Molekularstrahl erhöht. Am der Düse gegenüberliegenden Ende des T-Stücks erfolgt der Zustrom des Trägergases. Damit die verdampften Probenmoleküle nicht in das kalte Zustromrohr diffundieren können, wurde zusätzlich eine Gegenstrombarriere in Form eines dickwandigen Rohrstücks im T-Stück installiert. Die Temperatur wurde am VCR-T-Stück gemessen.

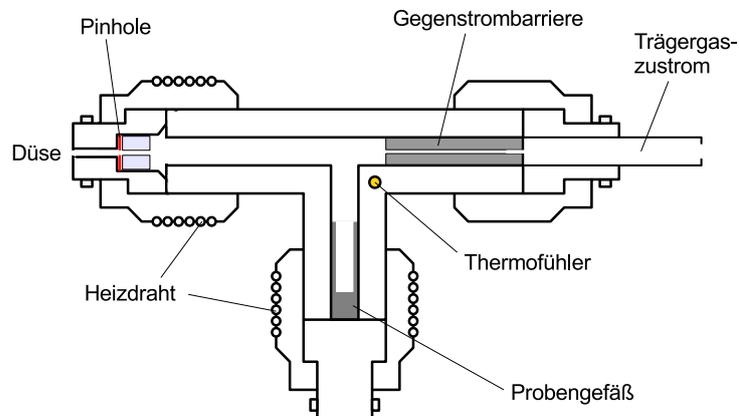


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Feststoffquelle nach dem Design von *Christof Schon* für einen kontinuierlichen Molekularstrahl^[51]

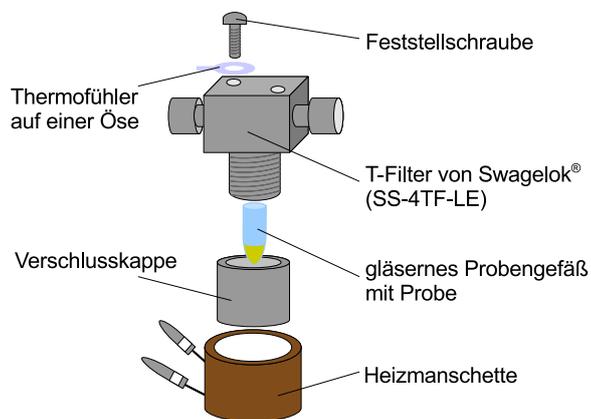


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der multifunktionalen Feststoffquelle

3.2.2.2 Feststoffquelle

Für den Feststoff Ditropyl und die beiden Flüssigkeiten 1-Phenylpropargylbromid und 3-Phenylpropargylbromid wurde die Feststoffquelle aus Abbildung 3.3 verwendet. Sie besteht aus einem T-Filter von *Swagelok*[®] (SS-4TF-LE) mit zugehöriger Verschlusskappe. In die Verschlusskappe wird ein maßgefertigtes Glasröhrchen (Höhe: 20.6 mm, ϕ_A : 8.0 mm, ϕ_I : 4.9 mm) gestellt in dem sich die Probe befindet. Beheizt wird die Verschlusskappe durch einen mit einem Heizdraht umwickelten Metallkörper aus Aluminium, der an die Verschlusskappe angepasst wurde. Der Temperaturfühler wird mit einer Schraube oben am T-Filter befestigt. Die Probenquelle wird immer direkt hinter dem Pulsventil ins Vakuum eingebaut (Abb. 3.1).

3.2.2.3 Glasquelle

Für leichtflüchtige, flüssige Verbindungen wird eine Glasquelle ohne Hezelement verwendet, die sich vor dem Flansch außerhalb des Vakuums befindet (Abb. 3.1). Sie besteht aus einem Quarzglas (DN40, Kleinflansch) auf dem zur Abdichtung eine zweiteilige Teflonscheibe mit O-Ring aufliegt und durch einen Blindflansch (DN40 ISO-KF) mit angeschweißten Edelstahlrohren abgeschlossen wird (Abbildung 3.4). Fixiert wird alles über eine Kunststoffklemme. An den Edelstahlrohren befindet sich jeweils ein Hahn von *Swagelok*[®], so dass die Probe verschlossen werden kann. Somit kann beim Ein- bzw. Ausbauen nichts verdampfen.

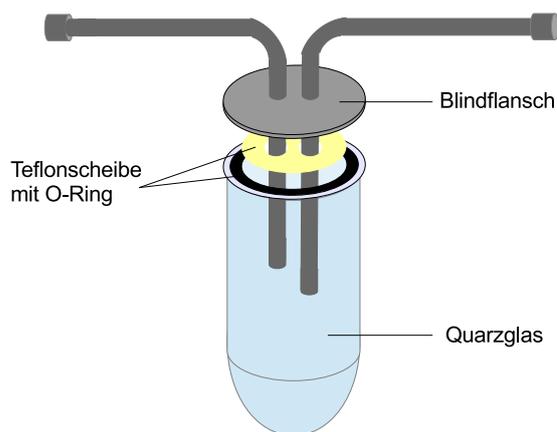


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Glasquelle

3.3 Freier Elektronenlaser FELIX

3.3.1 Aufbau von FELIX

Der schematische Aufbau des Freien Elektronenlasers *FELIX* ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Injektor, in dem die Elektronen freigesetzt werden, besteht aus einer thermischen Triode als Elektronenpistole, die auf einen Betrieb von 1 GHz abgestimmt ist.^[61,62] Daran schließen sich zwei Eingangsresonatoren mit 1 GHz und 3 GHz an, die 3.8 MeV starke Elektronenpulse ausstoßen. Diese Elektronen werden in einem der beiden 3 GHz Radiofrequenz-Linearbeschleuniger auf Energien von 15 MeV - 25 MeV und 25 MeV - 45 MeV beschleunigt und in den sich jeweils anschließenden Undulator eingebracht. Wie man in Abbildung 3.5 sehen kann, besteht *FELIX* aus zwei Resonatoren, die je nach benötigtem Spektralbereich verwendet werden können. Der FEL-1 wird für den langwelligen und FEL-2 für den kurzwelligen Bereich verwendet. Für die in Teil I beschriebenen Resultate wurde der FEL-2 verwendet.

Beide Undulatoren bestehen aus zwei Reihen von Samarium-Kobalt Permanentmagneten, die durch ihre alternierende Anordnung 38 periodische Magnetfelder aufspannen und jeweils eine Länge von 65 mm haben.^[61,62] Der Abstand zwischen den Permanentmagneten kann variiert werden, wodurch sich der Parameter K und damit die emittierte Wellenlänge ändert (Abschnitt 2.1.2). Über die Variation des Abstandes wird *FELIX* durchgestimmt. Der Undulator befindet sich innerhalb des optischen Resonators, der aus zwei mit Gold beschichteten Kupferspiegeln besteht. Zwischen den Spiegeln befinden sich außerdem noch Fokussierungs- und Beugungsmagnete, Vakuumventile und andere Bauteile, so dass der Resonator insgesamt eine Länge von 6 m besitzt. Durch die resonante Verstärkung des Lichts besitzt jeder Makro-Puls eine Bandstruktur, die sich aus äquidistanten Mikropulsen zusammensetzt.^[62]

Nach dem Undulator werden die Elektronen aus dem Resonator gebeugt und vernichtet.^[61,62] Die Wölbung der Kupferspiegel ist so gewählt, dass der optische Strahl ungefähr in der Mitte des Undulators eine Taille aufweist, so dass sich eine Rayleighlänge von 1.2 m ergibt. Der Spiegel nach dem Undulator ist kardanisch auf einem Präzisionsverschiebetisch befestigt und mit einem Vakuumsystem gekoppelt. Über ein motorisiertes Mikrometer kann der Winkel und die Längeneinstellung justiert werden. Der Abstand zwischen den beiden Resonatorspiegeln kann mit Hilfe eines *Hewlett-Packard* Laserinterferometersystems auf 0.5 μm genau eingestellt werden.

Wie in konventionellen Lasern wird ein Teil des Lichtes über ein mittiges Loch im Endspiegel ausgekoppelt.^[61,62] Anschließend wird das IR-Licht von einem sphärischen Spiegel als paralleler Strahl gebündelt und über Rohrleitungen zu den verschiedenen Experimentalkammern transportiert. In den Transportröhren liegt ein Vakuum vor, damit keine spektralen Bereiche des

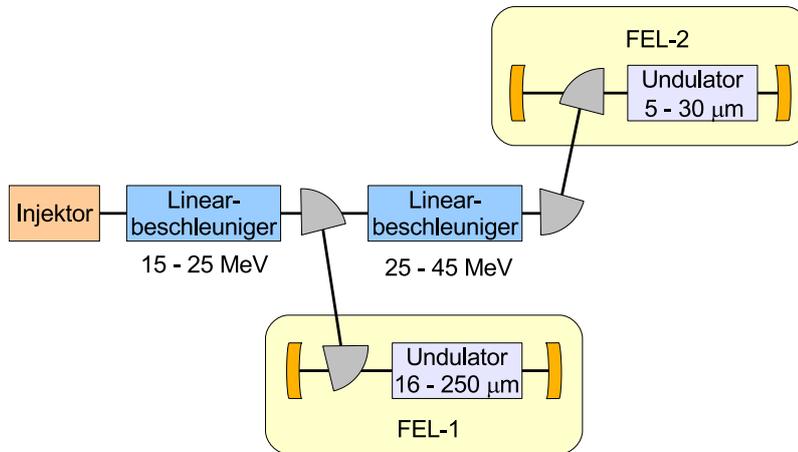


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Freien Elektronenlasers *FELIX* ^[61]

Lichtes durch Luftmoleküle wie Kohlenstoffdioxid oder Wasser absorbiert werden können. Das Vakuum des Resonators ist durch Diamantfenster, die im *Brewster-Winkel* angebracht sind, vom Vakuum des Leitungssystems abgetrennt. Der Laserstrahl kann mit den Rohrleitungen zu zwei Diagnosestationen und sieben Experimenten transportiert werden. Allerdings kann immer nur ein Experiment oder eine Diagnostikapparatur beliefert werden, so dass kein paralleles Arbeiten möglich ist. Die Wiederholungsrate der Laserpulse liegt bei 5 Hz.

3.3.2 Layout der Vakuumkammer des FOM Instituts

Die Vakuumapparatur des *FOM (Fundamenteel Onderzoek der Materie) Instituts* besteht aus einer Vorkammer, in der der Molekularstrahl erzeugt wird, und einer Experimentalkammer, in der das IR-UV-Doppelresonanzexperiment erfolgt. Der Molekularstrahl passiert die Ionisationsregion der Experimentalkammer über einen Skimmer.

Nachdem der Molekularstrahl den Skimmer passiert hat, werden die Moleküle im UV-Teil des Experiments (siehe Abschnitt 2.2.2) mit der UV-Strahlung eines Farbstofflasers (*Radiant Dye, Narrowscan*) in einem REMPI Prozess ionisiert. ^[63] Der Farbstofflaser wird von einem Nd:YAG Laser (*Innolas GmbH, Spitlight 1200*) gepumpt. Die Ionen werden anschließend in das Massenspektrometer, einem TOF-Reflektor mit Detektor (*Jordan Co.*) abgezogen. Dort werden die Ionen von einem dualen microchannel plate Detektor (*Jordan Co.*) registriert. Die Auflösung des Massenspektrometers beträgt $M/\Delta M \approx 2000$. ^[63]

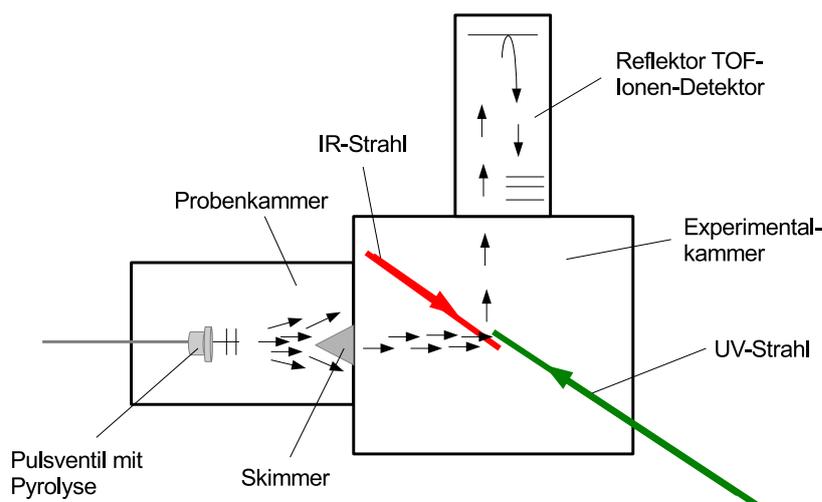


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Vakuumanlage am *FOM Institut*

Im zweiten Teil des Experiments wird der Freie Elektronenlaser *FELIX* ungefähr 200 ns vor dem UV-Puls eingestrahlt, um anschließend erneut die Ionen zu detektieren.^[63] Die Pulsdauer des FEL *FELIX* beträgt etwa 5 μ s und hat eine Intensität von ungefähr 100 mJ. Die spektrale Breite beträgt typischer Weise 0.5% der eingestrahnten IR-Frequenz. Dies entspricht in etwa einer Bandbreite von 3 cm^{-1} - 5 cm^{-1} im niederfrequenten Bereich und 9 cm^{-1} bei ungefähr 1800 cm^{-1} .^[63] Der IR-Strahl ist senkrecht zum Molekularstrahl und antiparallel zum UV-Licht ausgerichtet. Der Freie Elektronenlaser *FELIX* pulst mit 5 Hz, während das Pulsventil und der UV-Laser jeweils mit einer Frequenz von 10 Hz laufen.

3.3.3 Auswertung der Daten

Mit der Bildung des dekadischen Logarithmus erhält man lediglich das rohe IR-Spektrum. Dieses muss noch in Bezug auf die Abweichung der eingestrahnten Wellenlänge und die IR-Laserintensität korrigiert werden. Der Grund für letztere Korrektur ist, dass der Freie Elektronenlaser nicht im gesamten IR-Bereich die gleiche Intensität liefert. Um diese Intensitätsschwankungen, die sich im Ionensignal bemerkbar machen, auszugleichen, werden alle Intensitäten mit einer Gleichung 3. Ordnung korrigiert. Ähnliches gilt für die eingestrahnte IR-Wellenlänge, die sich etwas im Laufe der Betriebszeit verschiebt und somit nicht der tatsächlichen Wellenlänge entspricht.

Für die Korrektur der Intensität sowie der Wellenlänge werden in etwa nach jedem vierten Scan vom Operator für beide Größen Korrekturpunktepaare aufgenommen. Diese werden, wie

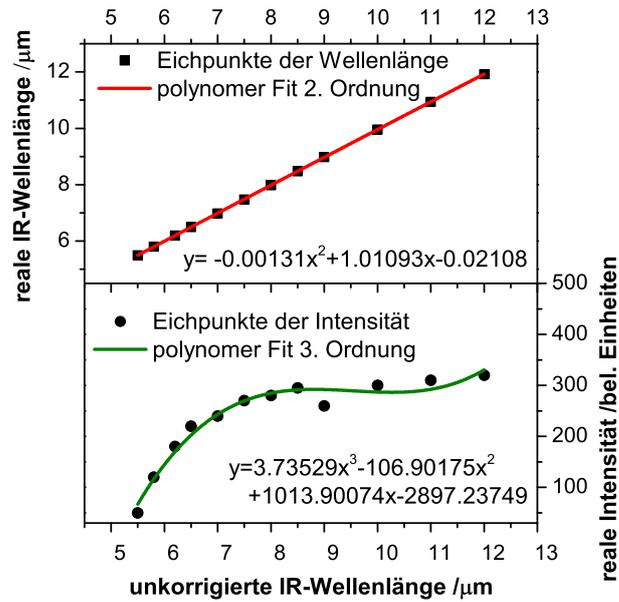


Abbildung 3.7: Darstellung der Korrekturkurven für die Wellenlänge (oben) und die Intensität (unten)

in Abbildung 3.7 gezeigt, graphisch aufgetragen. Anschließend wird durch die Korrekturpunkte der Wellenlängenabweichung ein Polynom 2. Ordnung und durch die Korrekturpunkte der Intensitätsunterschiede ein Polynom 3. Ordnung gelegt, so dass man zwei Korrekturgleichungen erhält.

Wellenlängenkorrekturgleichung:

$$\lambda_k = -0.00131 \cdot \lambda_{uk}^2 + 1.01093 \cdot \lambda_{uk} - 0.02108 \quad (3.1)$$

Dabei ist λ_k die korrigierte IR-Wellenlänge und λ_{uk} die unkorrigierte IR-Wellenlänge.

Intensitätskorrekturgleichung:

$$I = 3.73529 \cdot \lambda_{uk}^3 - 106.90175 \cdot \lambda_{uk}^2 + 1013.90074 \cdot \lambda_{uk} - 2897.23749 \quad (3.2)$$

I ist die korrigierte Intensität und λ_{uk} die unkorrigierte IR-Wellenlänge.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der originalen Messdaten

Messdaten			rohes Spektrum
A	B	C	D
unkorrigierte IR- Wellenlänge [μm]	Intensität ohne IR-Laser [arb. unit]	Intensität mit IR-Laser [arb. unit]	$\log\left(\frac{\text{ohne IR}}{\text{mit IR}}\right)$ bzw. $\log\left(\frac{B}{C}\right)$
5.50	4319.250	4335.372	$-1.62 \cdot 10^{-3}$ ^{a)}
5.51	4384.962	4355.569	$2.92 \cdot 10^{-3}$
5.52	4368.584	4448.508	$-7.87 \cdot 10^{-3}$ ^{a)}
5.53	4360.765	4367.715	$-6.92 \cdot 10^{-4}$ ^{a)}
5.54	4296.832	4165.534	$1.348 \cdot 10^{-2}$

a) Die negativen Werte sind auf Rauschen zurückzuführen

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann die Intensität und die Wellenlänge korrigiert werden. Um das Verfahren zu erläutern sind in Tabelle 3.1 fünf originale Messdaten gegeben. In Spalte **A** stehen die unkorrigierten IR-Wellenlängen, in Spalte **B** die Intensität des Ionensignals ohne den IR-Laser und in Spalte **C** die mit IR-Laser. Dass die eingestrahlte IR-Wellenlänge (Spalte **A**) in μm angegeben wird, ist durch die Steuerungssoftware des Freien Elektronenlasers *FELIX* vorgegeben. In Spalte **D** wurde der natürliche Logarithmus aus der Division von Spalte **B** durch Spalte **C** gebildet. Diese Werte stellen somit das rohe IR-Spektrum dar.

Zunächst werden die Kalibrierwerte für die Wellenlänge bestimmt. Dazu werden die Werte aus Spalte **A** in Gleichung 3.1 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Spalte **E** Tabelle 3.2 angegeben. Anschließend wird die korrigierte Wellenlänge nach Gleichung 3.3 von μm in cm^{-1} umgerechnet (Spalte **G**).

$$x [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{x [\mu\text{m}]} \cdot 1000 \left[\frac{\text{cm}^{-1}}{\mu\text{m}} \right] \quad (3.3)$$

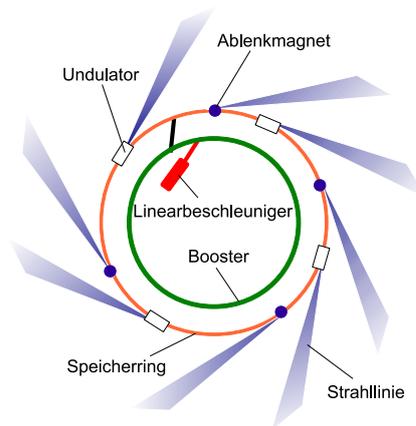
Tabelle 3.2: Zusammenstellung der Korrektur für die originalen Messdaten

Werte der Kalibriergleichungen		Korrigiertes IR-Spektrum	
E	F	G	H
Ergebnisse aus Gl. 3.1 mit Spalte A als x-Wert	Ergebnisse aus Gl. 3.2 mit Spalte A als x-Wert	Reale IR- Wellenlänge [cm ⁻¹]	Reale Intensität [arb. unit]
5.49941	66.88254	1818.38	-2.42 · 10 ⁻⁵ ^{a)}
5.50937	68.64753	1815.09	4.26 · 10 ⁻⁵
5.51934	70.40348	1811.81	-1.12 · 10 ⁻⁴ ^{a)}
5.5293	72.15043	1808.55	-9.59 · 10 ⁻⁶ ^{a)}
5.53927	73.88838	1805.29	1.82 · 10 ⁻⁴

^{a)} Die negativen Werte sind auf Rauschen zurückzuführen

Um die Korrekturwerte für die Intensität zu erlangen, werden wiederum die Werte aus Spalte **A** (Tabelle 3.1) verwendet. Dieses Mal werden sie jedoch in Gleichung 3.2 eingesetzt und man erhält die Werte aus Spalte **F** (Tabelle 3.2). Werden nun die Werte aus Spalte **D** durch die aus Spalte **F** geteilt, so erhält man das intensitätsbereinigte Signal (Spalte **H**).

Um den Vergleich des so korrigierten experimentellen IR-UV-Spektrums mit den berechneten harmonischen Frequenzen zu vereinfachen, wurden die quantenmechanischen Schwingungen anschließend mit dem Programm *FCTool*^[64] gefaltet. Das Programm, das von *Patrick Hemberger* geschrieben wurde, faltet die berechneten Frequenzen mit einer Gaußfunktion, wobei die Halbwertsbreite (FWHM) auf 10 cm⁻¹, der x-offset auf 10 cm⁻¹, die Amplitude auf 50 und der y-offset auf null eingestellt wurden.

Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des Synchrotrons der *SLS*

3.4 Swiss Light Source

3.4.1 Design des Speicherrings

Der Speicherring - die *SLS* (*Swiss Light Source*) - des *Paul-Scherrer Instituts* (*PSI*) besteht aus einem Linearbeschleuniger, einem Booster und einem Speicherring (Abbildung 3.8).^[65] Im Linearbeschleuniger werden die Elektronen auf eine Energie von 100 MeV vorbeschleunigt und dann über ein 16 m langes Transportsystem in den Booster transferiert. Um einen möglichst gleichmäßigen Betrieb sicherzustellen wird die Umgebungstemperatur des Beschleunigers auf (24 ± 0.05) °C gehalten.^[65]

Im kreisförmigen Booster werden die Elektronen auf ihre Endenergie von 2.4 GeV beschleunigt, um dann über einen 20 m langen Strahlentransport in den Speicherring eingebracht zu werden.^[65] Die Einspeisung der Elektronen erfolgt dabei nach der sogenannten *top-up* Methode. Im Speicherring kreisen die Elektronenpakete im Schnitt zehn Stunden und geben an den Undulatoren und Ablenkmagneten Synchrotronstrahlung ab.^[65] Der Energieverlust, den die Elektronen durch die emittierte Strahlung erfahren, wird über vier Radiofrequenzstrahler wieder aufgefüllt. An den Speicherring schließen sich tangential die 21 Strahlenlinien an, wobei sich eine zurzeit noch in der Bauphase befindet.^[66]

3.4.2 Aufbau der VUV-Strahlenlinie und Vakuumapparatur

An der VUV-Strahlenlinie wird die Synchrotronstrahlung mittels eines Ablenkmagneten erzeugt, der das gesamte Lichtspektrum emittiert.^[67,68] Da man aber nur den VUV-Bereich für die Expe-

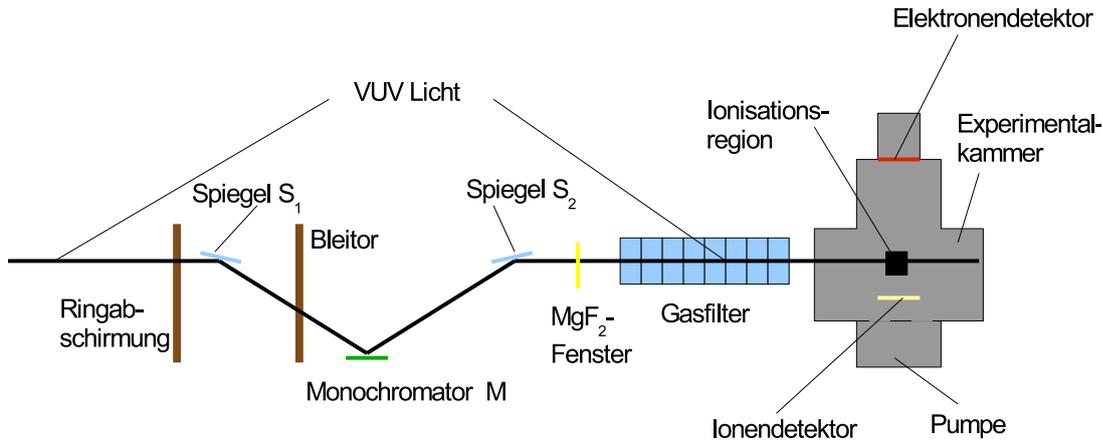


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der VUV-Strahlenlinie an der SLS^[14]

rimente nutzen möchte, wird die harte Synchrotronstrahlung über einen Röntgenstrahlblocker, der sich in der Mitte des Photonenstrahls befindet, herausgefiltert. Zusätzlich kann der Photonenfluss über horizontale und vertikale Blenden reguliert werden.

Der nichtgeblockte Teil des Lichtes wird mittels eines Kupferspiegels (**S1**, Abb. 3.9) kollimiert und auf den Monochromator (**M**) geleitet, der aus einem Siliziumbeugungsgitter mit 600 oder 1200 Linien pro Millimeter besteht.^[67,68] Damit kann der Monochromator bei einer Auflösung von $E/\Delta E = 10^4$ den Energiebereich von 5 eV - 15 eV bzw. von 15 eV - 30 eV abdecken.^[67] Zwischen dem Spiegel **S1** und dem Monochromator **M** befindet sich ein Bleitor, das die Röntgen- und γ -Strahlung abschirmt. Mit einem zweiten Spiegel (**S2**) wird das VUV-Licht auf eine vertikale Blende fokussiert, die sich im Gasfilter befindet.

Der Gasfilter hat acht Pumpkammern, durch die ein differentielles Druckgefälle erzeugt wird.^[68] Die sechste Kammer kann mit 30 mbar eines Edelgases oder eines Edelgasgemisches gefüllt werden, um die Höherharmonischen der Strahlung herauszufiltern. Beispielsweise absorbiert Neon bei einem Druck von 8 mbar die Höherharmonischen ab 21.565 eV, während eine Neon-Argon Mischung (75% Ne, 25% Ar) bei 10 mbar schon ab 15.759 eV absorbiert.^[68] Das differentielle Druckgefälle des Gasfilters gewährleistet dabei, dass der Hintergrunddruck von 10^{-10} - 10^{-9} mbar in der Experimentalkammer und das Hochvakuum des Speicherrings erhalten bleibt.^[67,68] Für Photonenenergien unterhalb von 10 eV kann alternativ ein MgF₂-Fenster verwendet werden, da es Licht mit einer Energie oberhalb von 11 eV absorbiert. Wird die Gasmischung bestehend aus 10% Krypton, 30% Argon und 60% Neon eingesetzt, kann man bis 7.1 eV ohne MgF₂-Fenster messen, da Krypton die Höherharmonischen ab 14 eV absorbiert. Unterhalb von 7.1 eV ist der

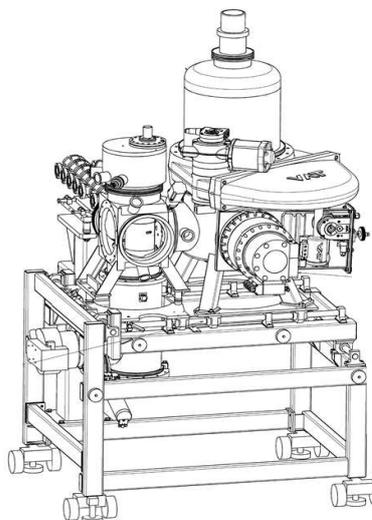


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Endstation der VUV-Strahlenlinie^[69]

Gasfilter nicht mehr ausreichend und es wird ausschließlich auf das MgF_2 -Fenster zurückgegriffen. Die Photonenenergie wird vor der Messung durch die autoionisierenden Rydbergzustände des Argons ($11s'$, 15.7639 eV und $12s'$, 15.7973 eV) kalibriert.^[68] Alternativ können auch die Rydbergzustände von Neon ($13s'$, 21.5619 eV und $12d'$ 21.5665 eV) oder Krypton ($8s'$, 12.5752 eV) verwendet werden.

Nach dem Gasfilter gelangt die VUV-Strahlung in die *Endstation* (Abb. 3.10), die aus zwei Vakuumkammern besteht.^[68] Das Vakuum in der Experimentalkammer wird durch eine 1500 l/s *Leybold COOLVAC 1500 CL* Kryopumpe und eine 500 l/s *Pfeiffer TMH 521 YP* Turbomolekularpumpe aufrechterhalten. Die Probenkammer wird mittels einer 5000 l/s *Leybold COOLVAC 5000 CL* Kryopumpe und einer 1250 l/s *Pfeiffer TPH 1201 UP* Turbomolekularpumpe evakuiert.^[67,68] Vor allen vier Pumpen befinden sich ölfreie Trockenläufer-Pumpen. Die Probe gelangt als kontinuierlicher Molekularstrahl über den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Flansch in die Probenkammer, die über eine 1 mm große Skimmeröffnung mit der Experimentalkammer verbunden ist. In der Experimentalkammer kreuzen sich der VUV- und der Molekularstrahl und die Probenmoleküle werden ionisiert. Die Elektronen werden zur Detektion vertikal nach oben abgezogen und mittels eines *Roentdek DLD40 delay line* Detektors mit microchannel plates (MCPs) registriert. Die Ionen hingegen werden senkrecht nach unten zum *Jordan C-726* MCP-Detektor beschleunigt.^[67,68]

Teil I

Experimente am Freien Elektronenlaser

4 Allylradikal - ein Testlauf mit FELIX

4.1 Motivation

Das erste Experiment am Freien Elektronenlaser *FELIX* konzentriert sich auf das Allylradikal, da es als kleiner Kohlenwasserstoff nur eine sehr kleine Änderung des Dipolmoments aufweist und daher die Leistungsfähigkeit von *FELIX* sehr gut getestet werden kann. Bis dahin wurden als einzige Radikale das Benzyl- und das Tropyradikal am Freien Elektronenlaser untersucht.^[31] Das Allylradikal wurde nicht nur wegen der kleinen Dipolmomentänderung ausgewählt, sondern auch wegen seiner einfachen Erzeugung in der Pyrolyse. So kann es aus Allyliodid ohne Nebenprodukte pyrolytisch generiert werden. Zudem ist die erzeugte Teilchendichte für eine spektroskopische Untersuchung in der Gasphase ausreichend. Ein weiterer Grund für die Auswahl des Allylradikals ist, dass es weitreichend spektroskopisch untersucht wurde und somit sein UV-Spektrum^[70,71] und die meisten IR-^[72-75] und Ramanbanden^[76] bekannt sind. Damit ist es ein idealer Kandidat für ein erstes IR-UV-Doppelresonanzexperiment in der Gasphase. Wenn ein IR-Spektrum des Allylradikals aufgenommen werden kann, dann lassen sich mit dieser Methode auch andere reaktive Kohlenwasserstoffverbindungen untersuchen.

4.2 Resultate und Diskussion

Das Allylradikal (Abb. 4.1, **1**) wird pyrolytisch aus Allyliodid (Abb. 4.1, **2**) erzeugt. Allyliodid wurde von *Sigma Aldrich* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das gläserne

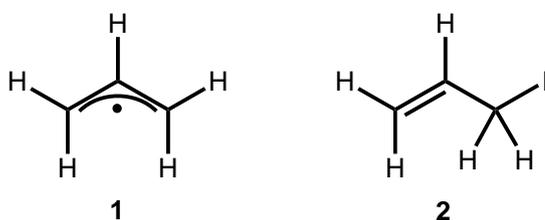


Abbildung 4.1: Struktur des Allylradikals (**1**) und Allyliodids (**2**)

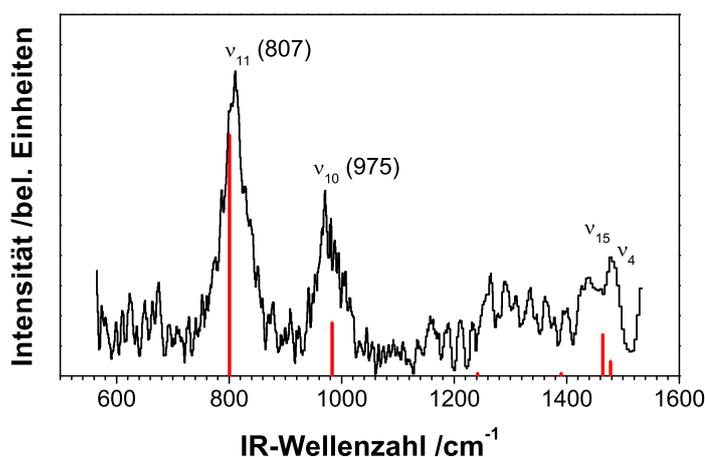


Abbildung 4.2: Gezeigt ist das IR-Spektrum des Allylradikals im Fingerprintbereich. Das Strichspektrum wurde anhand der Matrixpositionen und -intensitäten von *Nandi et al.*^[75] erzeugt.

Probengefäß aus Abschnitt 3.2.2.3 wurde mit Allyliodid befüllt und außerhalb der Vakuumapparatur in die Trägergaszuleitung eingebaut. Als UV-Wellenlänge wurde das Bandenmaximum des $B12_0^1$ Zustandes bei 248.1 nm verwendet.^[71] Da Allyl ohne funktionelle Gruppen nur eine vergleichsweise kleine Änderung des Dipolmoments aufweist und der IR-Querschnitt klein ist, wurden mehrere Scans aufsummiert um das in Abbildung 4.2 gezeigte IR-Spektrum zu erhalten. Dieses wird von zwei Moden dominiert, der ν_{11} und der ν_{10} . ν_{11} resultiert aus einer gleichphasigen, regenschirmartigen Bewegung bei 807 cm^{-1} , während ν_{10} auf eine Biegeschwingung der zentralen CH Bindung aus der Ebene heraus zurückzuführen ist. Letztere hat ihr Peakmaximum bei 975 cm^{-1} . Beide Schwingungen besitzen b_1 Symmetrie. Für die ν_{11} Schwingung, die den intensivsten Peak im Spektrum darstellt, wurde ein Ausbleichen des Signals von 15% beim Hinzuschalten des IR-Lasers beobachtet. Damit erhält man eine ungefähre Vorstellung wie stark reine Kohlenwasserstoffe in einem IR-UV-Doppelresonanzexperiment ausgebleicht werden können.

Die Breite der beiden Banden resultiert aus folgenden zwei Faktoren: Erstens, der Rotationstemperatur der pyrolytisch erzeugten Radikale und zweitens der relativ hohen IR-Energie, die nötig ist um ein IR-UV-Spektrum aufzunehmen. Die Benennung der Schwingungen erfolgte nach der sehr ausführlichen Arbeit von *Nandi et al.*,^[75] in der die Zuordnung mit Hilfe von aufwendigen Isotopenmarkierungen und Polarisationsstudien erfolgte. Die dort erhaltenen IR-Frequenzen wurden als rotes Strichspektrum in Abbildung 4.2 hinzugefügt.

In *Nandis* Argonmatrix war die Schwingung ν_{11} bei 801 cm^{-1} die intensivste Bande, während ν_{10} bei 983 cm^{-1} beobachtet wurde.^[75] In einem Diodenlaser-Experiment wurde für die Bande ν_{11} eine Wellenzahl von 801.719 cm^{-1} gemessen.^[77] Vergleicht man das Absorptionsvermögen

von ν_{10} in *Nandis* Argonmatrix mit dem vorliegenden IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie-Resultat in der Gasphase, so sieht man, dass die Absorption in der Matrix bei 22% relativ zu ν_{11} liegt, während in der Gasphase fast 60% erreicht wurden. Zusätzlich wurde im vorliegenden Spektrum mindestens ein weiteres Signal bei 1480 cm^{-1} (Abb. 4.2) detektiert. Diese Bande kann den symmetrischen und antisymmetrischen scherenartigen Bewegungen ν_4 und ν_{15} zugeordnet werden. Leider war es im vorliegenden Spektrum nicht möglich die beiden Schwingungen getrennt voneinander aufzulösen. Die Absorption dieser beiden Schwingungen beträgt im Matrixspektrum 6% bzw. 17% relativ zur Schwingung ν_{11} .^[75] Dort werden sie bei 1464 cm^{-1} und 1478 cm^{-1} beobachtet.

Neben den bereits genannten Banden erkennt man bei ungefähr 1300 cm^{-1} ein weiteres breites und reproduzierbares Signal in Abbildung 4.2. Zu diesem Signal können mehrere Moden beitragen, die aber alle nur ein sehr kleines Absorptionsvermögen besitzen. Unter ihnen ist ν_{17} eine C-C-Streckschwingung mit b_2 Symmetrie. In älteren Matrixspektren wird für diese Bande eine Wellenzahl von 1284 cm^{-1} angegeben.^[73] Jedoch berichtet *Nandi et al.* von einem sehr viel kleineren Wert mit einer Wellenlänge von nur 1182 cm^{-1} .^[75] Da das Signal-zu-Rausch Verhältnis im vorliegenden Experiment sehr gering war, können keine weiteren Schlussfolgerungen gezogen und das Signal bei ca. 1300 cm^{-1} nicht abschließend zugeordnet werden.

Weiter als 1550 cm^{-1} wurde nicht gescannt, da zwischen 1550 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} keine weiteren Banden erwartet werden. Erst oberhalb von 3000 cm^{-1} sind die C-H Streckschwingungen zu sehen, die mit *FELIX* jedoch nicht zugänglich sind.

4.3 Resümee

Abschießend lässt sich sagen, dass in Anbetracht der geringen Änderung des Dipolmomentes ein qualitativ gutes IR-Spektrum mit der IR-UV-Doppelresonanzmethode erzielt werden konnte. Die Tatsache, dass mehrere Scans aufsummiert werden müssen, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten, kann durch eine längere Messzeit d.h. mehr Scans ausgeglichen werden. Somit kann diese Methode auf weitere Radikale, die nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen und ebenfalls nur eine kleine Änderung des Dipolmoments aufweisen, angewendet werden.

5 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben – Trifluorstyrol

5.1 Literaturübersicht

3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-diazirin (TFP-N₂, Abb. 5.1 1) wurde von *Brunner et al.* als Substanz für *Photoaffinity labeling* biologischer Verbindungen entwickelt.^[78] Die Diazerin-Einheit lässt sich sehr einfach durch Temperatur- oder Lichteinwirkung abspalten, so dass das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben (TFPC) entsteht (Abb. 5.1 2). Damit war der Startschuss für die Entwicklung vieler Trifluoromethylcarbene gegeben, die in unterschiedlichen Feldern eingesetzt werden.^[79,80] Eines dieser Felder stellt die medizinische Chemie dar, da sich Fluor sehr ähnlich wie Wasserstoff verhält.^[80] Andererseits eignen sich die Trifluoromethylcarbene auch als Substrat in Palladium(0) katalysierten Kupplungsreaktionen.^[79] Eine sehr häufig behandelte Fragestellung bei Trifluoromethylcarbenen ist zudem, ob der elektronische Grundzustand ein Singulett oder ein Triplett ist.^[81,82] So wurde festgestellt, dass das Carben dann ein Singulett ist, wenn an das Carbenkohlenstoffatom eine funktionelle Gruppe oder Atom mit einem +m-Effekt gebunden ist. Ohne diesen Effekt ist der Grundzustand häufig ein Triplett.

Das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-diazirin (TFP-N₂) und das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben (TFPC) wurden von *Bastian Noller*, der in der gleichen Arbeitsgruppe tätig war, einer weitreichenden Untersuchung unterzogen.^[12,83,84] So berechnete er für das TFPC einen Triplett-Grundzustand, der auf Grund der Struktur erwartet wurde, in der keine Gruppe mit einem +m-Effekt vorhanden ist.^[12] Dieses Resultat steht im Einklang mit einer ESR-Studie (*Elektronen Spin Resonanz*) von *Wassermann*.^[85] Außerdem konnte *Noller et al.* die adiabatische Ionisierungsenergie und die vertikale Ionisierungsenergie des 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carbens mittels Synchrotronstrahlung bestimmen.^[84] Als Vorläufer verwendete er TFP-N₂, das sich pyrolytisch zu TFPC zersetzte. Für die adiabatische Ionisierungsenergie von TFPC erhielt er einen Wert von 8.47 eV, während er die vertikale zu 8.95 eV bestimmen konnte. Der Vorläufer TFP-N₂ beginnt sich oberhalb von 9.05 eV dissoziativ zu zersetzen.^[84] Aus der dissoziativen Ionisation des TFP-N₂ konnte die Auftrittsenergie zu 9.27 eV für das TFPC bestimmt werden.

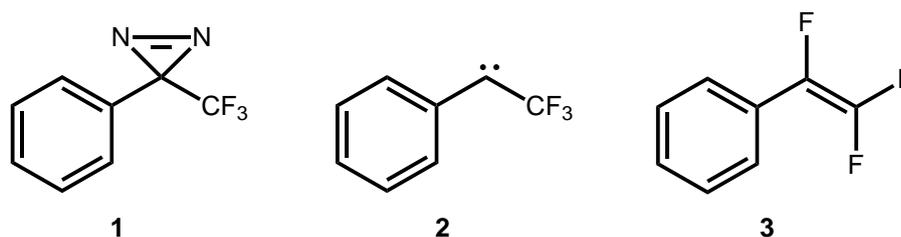


Abbildung 5.1: Struktur von 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-diazirin (TFP-N₂, **1**), 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben (TFPC, **2**) und Trifluorstyrol (**3**).

Außerdem wurde von TFPC ein [1+1] REMPI-Spektrum im Bereich von 36000 cm⁻¹ - 43000 cm⁻¹ aufgenommen, in dem sich zwei breite unstrukturierte Banden mit Maxima bei 273 nm und 243 nm befanden.^[12] Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des TFPCs aufgenommen.^[12] Darin konnten die Lebensdauer der angeregten Zustände mit 60 fs, 500 fs und ~3 ps für die Deaktivierungskaskade bestimmt werden.

In Weiterführung der Experimente von *Bastian Noller* sollte mittels der IR-Spektroskopie geklärt werden, ob es sich bei TFPC um ein Singulett- oder Triplett-Carben handelt. Die früheren Rechnungen sagten einen Triplett-Grundzustand voraus, aber ein IR-Spektrum zur eindeutigen Identifizierung war unbekannt.^[12] Da die berechneten IR-Spektren für das Singulett- und Triplett-TFPC eine Unterscheidbarkeit anzeigten, wurde davon ausgegangen, dass eine Unterscheidung möglich ist.

5.2 Experimentelle Details und Resultate

Als Vorläufer für das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben (TFPC) wurde 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-diazirin (TFP-N₂) verwendet, da sich die Diazirinegruppe pyrolytisch einfach abspalten lässt und das entstehende Stickstoffmolekül keinen negativen Einfluss auf die Messung hat. In Abbildung 5.1 sind der Vorläufer 3-Trifluoromethyl-3-Phenyldiazirin **1** und das daraus resultierende 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-Carben (TFPC) **2** abgebildet. TFP-N₂ wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[50,78] Es handelt sich dabei um eine gelbe Flüssigkeit mit einem hohen Dampfdruck. Daher konnte das gläserne Probengefäß aus Abschnitt 3.2.2.3 verwendet werden. Somit war es nicht notwendig die Probe zu heizen und das Gefäß wurde außerhalb der Vakuumapparatur in die Trägergaszuleitung eingebracht. Als Trägergas wurde Argon mit einem absoluten Druck von 1 bar verwendet. Die Absorption sollte über die Phenyleinheit erfolgen, da dort eine breite Absorptionsbande im UV vorliegt. Zunächst wurde die UV-Wellenlänge zwischen 265 nm bis 274 nm variiert. Da sich dabei keine Abhängigkeit zeigte, wurde anschließend

nur noch bei 270 nm gemessen.

Das resultierende IR-Spektrum, das bereits nach einem Scan pro Bereich ein sehr gute Signalintensität aufweist, ist in Abbildung 5.2a gezeigt und setzt sich aus drei Scanbereichen zusammen. Die Ursache für die hohe Signalintensität eines Scans liegt in der großen Dipolmomentänderung der C-F-Bindung. So wurde für den größten Peak ein Ausbleichen des Signals von mehr als 50% beobachtet. Um das experimentelle Spektrum erklären zu können, wurden die Frequenzen des Singulett- und Triplett-TFPCs mit dem *Gaussian 03*^[18] Programm berechnet. Als Funktional wurde *B3LYP* und als Basissatz *6-311++G*** verwendet. Um den Vergleich mit dem experimentellen Spektrum zu erleichtern, wurden die berechneten Frequenzen mit einer Gaußfunktion durch das Programm *FCTool*^[64] gefaltet. Dabei wurden die Wellenzahlen der Normalschwingungen unskaliert verwendet.

Das gefaltete Spektrum des Singulettcarbens ist in Abbildung 5.2c und das des Triplettcarbens in Abbildung 5.2b wiedergegeben. Vergleicht man die beiden berechneten TFPC Spektren mit dem experimentellen IR-UV-Doppelresonanzspektrum so fallen drei Dinge auf: Alle kleinen Banden bis einschließlich der Bande bei 1230 cm^{-1} können von beiden Carbenen zufriedenstellend erklärt werden. Jedoch findet sich weder im Triplett- noch im Singulettcarben eine Entsprechung für die beiden intensiven Banden bei 1748 cm^{-1} und 1289 cm^{-1} (siehe ebenfalls Tabelle 5.1). Auch aus den Matrix-IR-Spektren des TFPCs sind keine Schwingungen in der Nähe der beiden genannten Banden bekannt.^[86] Als Letztes lässt sich sagen, dass das Triplett-TFPC insgesamt eine größere Übereinstimmung als das Singulett-TFPC aufweist, da die experimentellen Banden bei 1441 cm^{-1} und 1492 cm^{-1} besser von den berechneten Intensitäten des Triplettcarbens beschrieben werden. Das Gleiche gilt für die Banden mit geringer Intensität bei 912 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} die ebenfalls im Triplettcarben intensiver kalkuliert wurden als im Singulettcarben.

Da beide Carbene die Signale bei 1748 cm^{-1} und 1289 cm^{-1} nicht erklären können, muss eine andere Verbindung für diese Banden verantwortlich sein. Daher wurden mögliche Isomerisierungsprodukte berechnet (*B3LYP/6-311++G***). Eines davon ist das Trifluorstyrol, dessen Struktur in Abbildung 5.1 **3** gezeigt ist. Das berechnete und gefaltete Spektrum ist in Abbildung 5.2d gezeigt und ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt. Auch hier wurden die Frequenzen unskaliert verwendet. Beim Vergleich des Trifluorstyrol-Spektrums mit dem experimentellen IR-Spektrum erkennt man sofort, dass die beiden fehlenden Banden bei 1289 cm^{-1} und 1748 cm^{-1} durch das Trifluorstyrol erklärt werden können. Dass es sich bei dieser Verbindung um das richtige Isomerisierungsprodukt handelt, wird durch die Bande bei 1748 cm^{-1} deutlich, die sehr charakteristisch für eine olefinische C-F Streckschwingung ist. Sie wurde in einem Flüssigkeits-IR-Spektrum des reinen Trifluorstyrols ebenfalls als sehr intensive Bande beobachtet.^[87] Trotzdem war diese Umlagerung überraschend, da es ungewöhnlich ist, dass ein Fluoratom wandert.

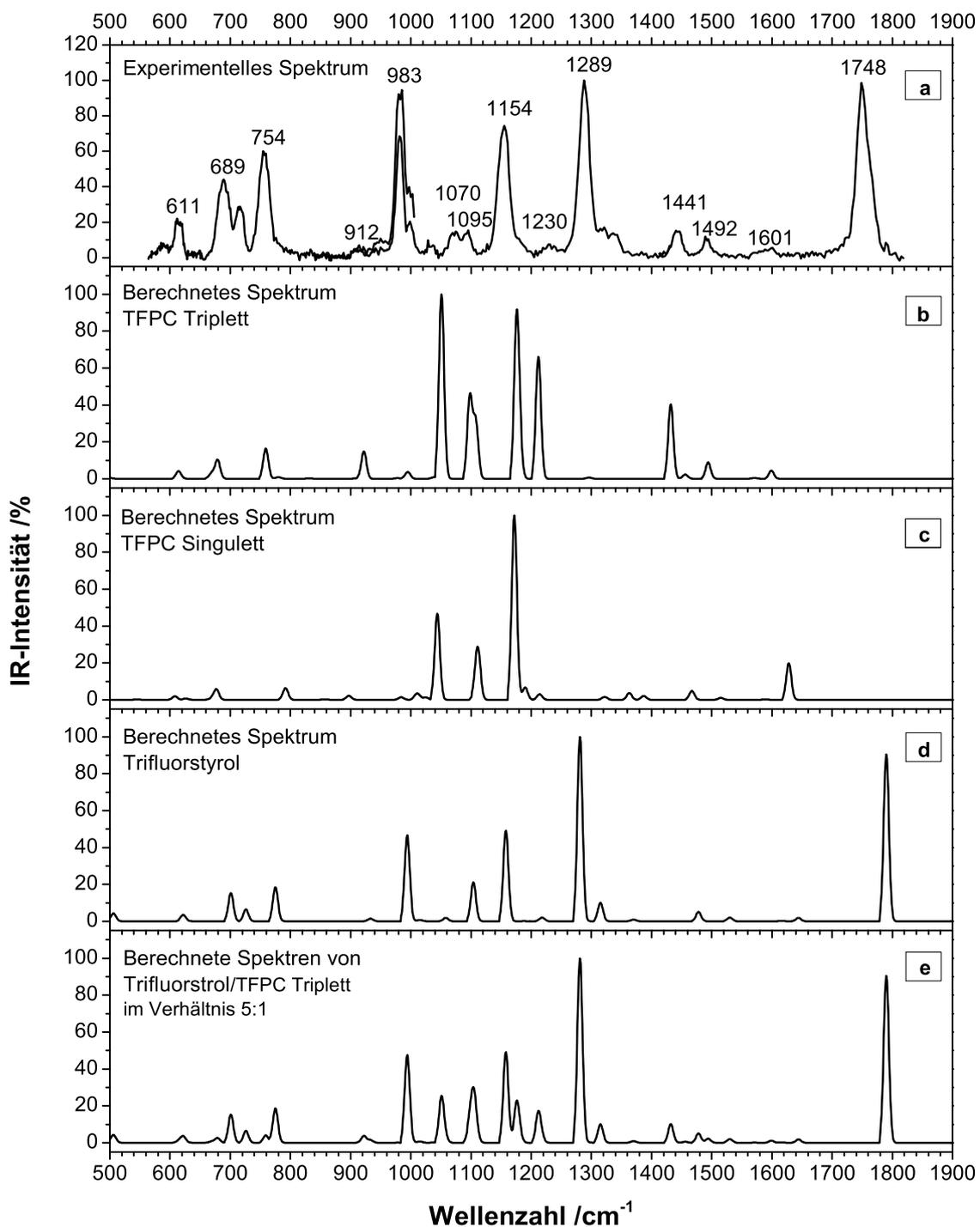


Abbildung 5.2: Gezeigt sind das IR-UV-Doppelresonanzspektrum des Massensignales $m/z = 158$ (a) im Vergleich zu den berechneten Spektren des Tripletcarbens (b), des Singulettcarbens (c) und des Trifluorstyrols (d). In Abschnitt e ist die Kombination von Trifluorstyrol und dem Tripletcarben im Verhältnis 5:1 gezeigt.

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentellen Wellenzahlen und Intensität mit den Ergebnissen der Berechnungen

Experiment		calc. Triplett-TFPC		calc. Singulett-TFPC		calc. Trifluorstyrol		Trifluorstyrol/-Triplett-TFPC im Verhältnis 5:1	
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [%]*	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [%]*						
611	21.9	614	4.1	608	1.9	622	3.5	621	3.8
689	44.2	679	10.5	677	5.8	701	15.2	701	15.2
716	28.9							726	6.4
754	60.2	759	16.5	792	6.3	726	6.4	775	18.7
912	7.1	922	14.9	897	2.2	775	18.5	922	3.7
983	94.6	995	3.7	1011	3.5	994	46.7	994	47.6
1070	14.1	1051	100	1044	46.8	1058	1.9	1051	25.5
1095	15.4	1099	46.4	1111	28.8	1104	21.2	1104	30.2
1154	74.4	1176	91.9	1172	100	1158	49.0	1158	49.0
								1176	23.0
1230	7.5	1212	66.1	1190	6.7	1218	2.1	1212	17.3
				1214	3.1				
1289	100					1281	100	1281	100
				1363	3.7	1315	10.2	1315	10.2
1441	15.2	1432	40.3					1432	10.1
		1456	2.3						
1492	10.6	1494	8.9	1467	4.8	1478	5.0	1478	5.0
						1530	2.1	1530	2.1
1601	5.5	1599	4.4	1628	19.8			1599	1.1
								1644	1.9
1748	98.55					1790	90.5	1790	90.5

* Die intensivste Bande wurde jeweils auf 100% normiert.

5.3 Diskussion und Schlussfolgerung

Vergleicht man die anderen Banden des berechneten Trifluorstyrols mit denen des experimentellen Spektrums, so stellt man fest, dass die Übereinstimmung insgesamt sehr gut ist. Bei genauer Betrachtung erkennt man jedoch, dass der Doppelpeak bei 1070 cm⁻¹ und 1095 cm⁻¹ sowie die Bande bei 1230 cm⁻¹ durch die berechneten Trifluorstyrol-Intensitäten nur mittelmäßig beschrieben werden. An dieser Stelle passen die Schwingungen des Triplett-TFPCs sehr viel besser. Das intensive Signal bei 1154 cm⁻¹ sowie die vielen niederfrequenten Banden, die zu Schwingungen

der Phenylgruppe gehören, werden von den Berechnungen des Triplettcarbens und des Trifluorstyrols gleich gut beschrieben. Somit liegen im Molekularstrahl sowohl das Umlagerungsprodukt Trifluorstyrol als auch das Triplett-TFPC vor. Jedoch ist davon auszugehen, dass ein erheblicher Teil des 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-Carbens zu Trifluorstyrol isomerisiert ist.

Um das experimentelle Spektrum noch besser verstehen zu können, wurden auch Spektren gefaltet, die die berechneten Frequenzen des Trifluorstyrols und des Triplettcarbens enthielten. Das Programm *FCTool*^[64] erlaubt es bis zu drei unterschiedliche Moleküle mit einer Gaußfunktion zu falten. Neben dem Mischen der Spektren kann man zusätzlich eine Gewichtung einfügen, so dass eine Komponente in einer geringeren Konzentration vorliegt. Das Resultat, das dem experimentellen IR-UV-Doppelresonanzspektrum am nächsten kommt, ist in Abbildung 5.2e gezeigt. Die Wellenzahlen und relativen Intensitäten der Simulation sind zusätzlich in Tabelle 5.1 aufgeführt. In dieser Simulation beträgt das Verhältnis Trifluorstyrol zu Triplett-TFPC 5:1. Somit kann man aus diesem Spektrum ungefähr abschätzen, wieviel 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben sich umlagert. Folglich isomerisieren ungefähr fünf TFPC aus sechs ursprünglich vorhandenen Carbenen.

Um die Isomerisierung besser zu verstehen, wurden zusätzlich die Barrieren für die Übergangszustände vom Singulett- bzw. Triplettcarben zum Singulett- bzw. Triplett-Trifluorstyrol mit dem *BMK* Funktional und dem *6-311++G*** Basissatz berechnet. Dabei zeigte sich, dass das Singulett-Trifluorstyrol um 185 kJ mol^{-1} stabiler ist als das Triplett-TFPC. Bei *QST3*-Rechnungen mit anschließender Frequenzberechnung ergaben sich für einen Fluoratomshift die nicht zu vernachlässigenden Barrieren von 178 kJ mol^{-1} für den Triplett-Übergangszustand und 167 kJ mol^{-1} für den Singulett-Übergangszustand. Alle beteiligten Energien der *BMK*-Rechnungen sind in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt. Diese veranschaulicht, dass bei steigender Temperatur die Isomerisierungsbarriere leichter zu überwinden ist und folglich mehr Trifluorstyrol gebildet wird. Tatsächlich schien die relative Intensität des Signals bei 1748 cm^{-1} mit der Temperatur und damit mit der Pyrolyseleistung anzusteigen, wie man in Abbildung 5.4 sieht.

Die Entdeckung, dass TFPC größtenteils in der Pyrolyse isomerisiert, hat jedoch einen Einfluss auf die Interpretation der Femtosekundenexperimente von *Bastian Noller*.^[12] Mit großer Wahrscheinlichkeit ist es auch bei diesem Experiment zu einer Umlagerung gekommen, obwohl die Pyrolysetemperatur unter der hier verwendeten lag. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Pyrolyseleistung von 40 W, 25 W und 17 W verwendet, während *Bastian Noller* vermutlich bei 10 W - 15 W gemessen hat. Damit war die Pyrolysetemperatur bei *Bastian Noller* sehr viel niedriger als im IR-Experiment und es stand weniger Energie für die Überwindung der Umlagerungsbarriere zur Verfügung. Leider konnten die Pyrolysebedingungen des Femtosekundenexperiments bei der aktuellen IR-Messung nicht verwendet werden, da mit diesen keine

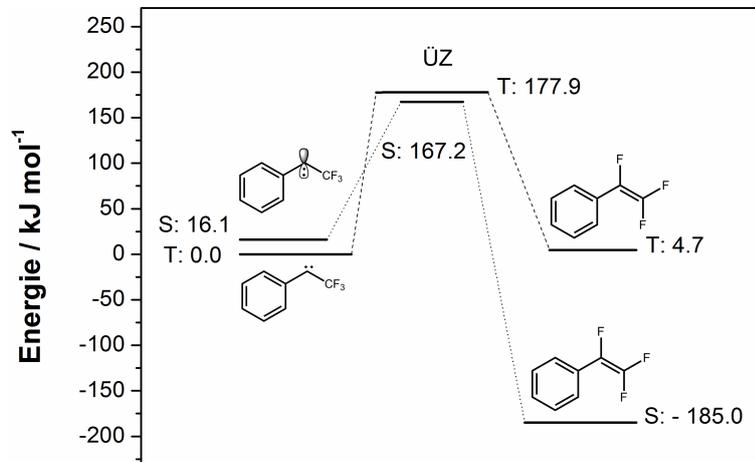


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung der Isomerisierung von 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben zu Trifluorstyrol. Der Triplett-Grundzustand des Carbens wurde als Bezugspunkt gewählt und auf eine Energie von 0 kJ mol^{-1} gesetzt. Die Buchstaben „S“ und „T“ stehen für Singulett bzw. Triplett. Als Funktional wurde *BMK* verwendet.

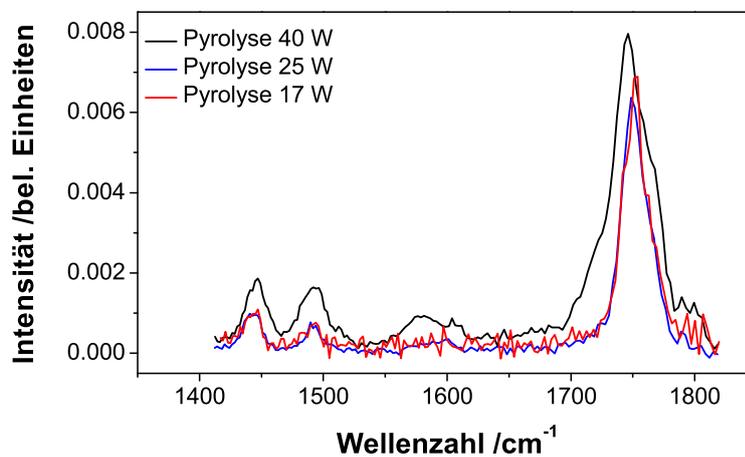


Abbildung 5.4: Gezeigt ist die Abhängigkeit der Signalintensität der Trifluorstyrolbande bei 1748 cm^{-1} von der Pyrolyseleistung

zufriedenstellende Signalintensität erreicht werden konnte. Dennoch spricht einiges dafür, dass es auch während des Femtosekundenexperiments zu einer Umlagerung gekommen ist, da die beobachteten Lebensdauern und Dynamiken des TFPC in der Literatur nicht eindeutig verstanden wurden.^[12,50] Diese Schwierigkeit das Femtosekundenexperiment, das alleine auf Basis des Triplett-TFPCs interpretiert wurde, zu deuten, ist ein weiterer Hinweis dafür, dass es zu einer Umlagerung gekommen ist. Damit sollte die Interpretation von *Bastian Noller* überdacht werden und bei künftigen Experimenten mit dem TFPC immer die Bildung des Trifluorstyrols bei der Interpretation berücksichtigt werden.

6 Phenylpropargylradikale

6.1 Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Ruß

Feinstaubbelastungen waren Ende Januar 2013 wieder in den Medien präsent. So verschwand Peking unter einer Smogwolke^[88] und die Stadt Würzburg zog die Einführung einer Umweltzone in Betracht.^[89] Feinstaub hat natürliche Ursachen, wie Vulkanausbrüche, Waldbrände oder Pollen, und anthropogene Ursachen, wie Verkehr, Industrie oder Heizungen in Wohnhäusern.^[90] Der anthropogene Feinstaub stammt hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen von fossilen oder biologischen Materialien. Die Vermeidung und Reduzierung des Rußes aus Verbrennungen ist erstrebenswert, da von vielen Bestandteilen wie beispielsweise Benzo[a]pyren bekannt ist, dass sie gesundheitsschädlich und kanzerogen sind.^[91] Außerdem sind die Rußpartikel so klein, dass sie sehr tief in die Lunge eindringen können und so ähnlich wie Asbest gesundheitsschädlich sind.^[90] Ein Teil des Ruß- und Feinstaubaufkommens konnte in den letzten Jahrzehnten durch die Verwendung von Katalysatoren und Filteranlagen reduziert werden.

Aus diesen und vielen weiteren Gründen beschäftigt sich die Wissenschaft seit über zwei Jahrzehnten mit der Rußentstehung.^[91–95] Sie ist dabei hauptsächlich an der Bildung, das heißt dem Aufbau und der Zusammensetzung des Rußes interessiert. Ruß besteht aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) unterschiedlicher Größe. Die Mehrzahl der Wissenschaftler konzentriert sich dabei in erster Linie auf die Frage, wie es zur Bildung des ersten aromatischen Rings (Benzol) kommt, da dies nach allgemeiner Annahme den entscheidenden Schritt der Rußbildung darstellt.^[92,96] Im Verlauf der Forschungsarbeiten haben sich zwei Mechanismen - *HACA* (*hydrogen abstraction/C₂H₂ addition*) und die Rekombination zweier Propargylradikale (C₃H₃) - herauskristallisiert. Historisch gesehen wurde zunächst der *HACA* Mechanismus von *Michael Frenklach* entwickelt.^[97] Dieser besagt, dass sich geradzahlige Butadienderivate mit Ethin zu Benzol oder dem Phenylradikal verbinden. Abbildung 6.1 soll dies veranschaulichen.

Zunächst wird von einer geschlossenschaligen Verbindung mittels eines freien Wasserstoffradikals ein Wasserstoffatom abstrahiert, so dass ein Radikal und elementarer Wasserstoff entstehen.

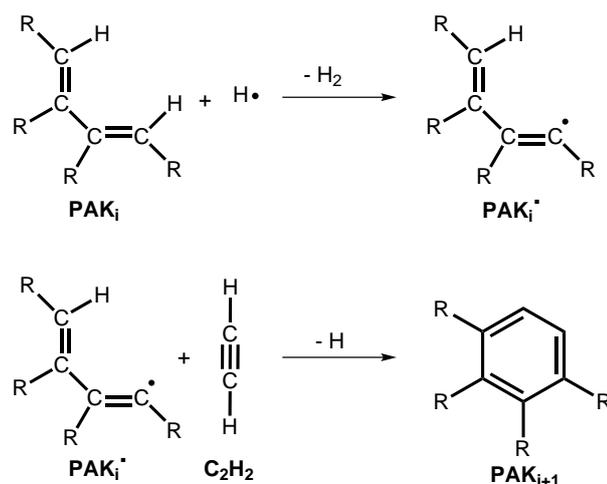


Abbildung 6.1: Reaktionsgleichung zum *HACA* Mechanismus nach *Frenklach*

Der Initiator des ersten Schrittes sind damit die freien Wasserstoffatome. Diese liegen in einer Flamme oder einem Stoßrohr immer in ausreichender Anzahl vor und werden kontinuierlich gebildet. Im zweiten Schritt reagiert das so gebildete Radikal mit einem Ethinmolekül zu einem aromatischen Ring und Wasserstoff.^[92] Das gebildete Produkt ist durch die Aromatisierung so stabil, dass es keine Rückreaktion gibt.^[92] Der nächste Schritt ist analog zu Schritt eins, denn das gebildete Produkt (PAK_{i+1}) kann seinerseits mit einem Wasserstoffatom reagieren. Die PAKs werden somit über viele Zyklen aufgebaut.^[92] Das für den Mechanismus benötigte Ethin kann entweder direkt als Brennmaterial eingesetzt werden oder es wird im Verbrennungsprozess aus größeren aliphatischen oder aromatischen Brennstoffen freigesetzt.^[97] Der Sauerstoff, der in Flammenexperimenten vorliegt, hat bei der Entstehung der PAKs keinen Einfluss, da er direkt verbraucht wird (H_2O - und CO_2 -Bildung) und im Bereich der Flamme, in dem die PAKs gebildet werden, kaum vorhanden ist.^[92]

Bei der Anwendung des *HACA* Mechanismus auf die beobachteten Kinetiken der Rußentstehung zeigte sich jedoch häufig, dass *HACA* diese nur teilweise oder unzureichend beschreiben konnte.^[91,98–100] Damit entstand der Mechanismus, der besagt, dass Benzol durch die Rekombination zweier Propargylradikale entsteht (Abb. 6.2).

Wie es genau ausgeht von zwei Propargylradikalen zur Bildung des kleinsten Aromats kommt, hat *Miller* durch das Lösen der zeitabhängigen Mastergleichung berechnet.^[93,98,101] Andere Forscher gingen dieser Fragestellung experimentell nach.^[91,94,102,103] Die beteiligten Reaktionspfade, die *Miller* und *Klippenstein*^[101] 2003 noch einmal untersuchten, sollen hier ausführlicher vorgestellt werden (Abb. 6.3). Zunächst bildet sich bei der Reaktion von zwei Propargylradikalen eine aliphatische C_6 -Kette. Da das Propargylradikal resonanzstabilisiert ist und

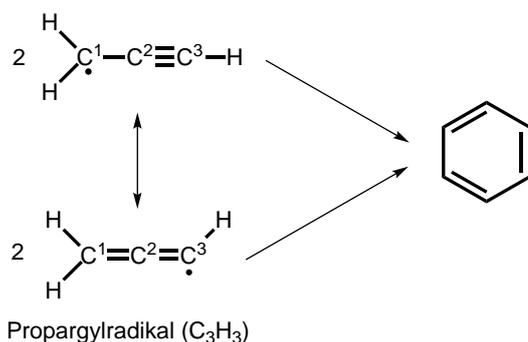


Abbildung 6.2: Reaktionsgleichung der Rekombination zweier Propargylradikale.

zwei mesomere Grenzstrukturen existieren, kann die entstehende aliphatische Kette auf drei unterschiedliche Arten gebildet werden. So kann C¹ mit C¹ unter Bildung von 1,5-Hexadiin (**I**) reagieren, C³ mit C³ unter Formation von 1,2,4,5-Hexatetraen (**II**) oder C¹ mit C³ unter Entstehung von 1,2-Hexadien-5-in (**IV**) (Abb. 6.3). Das 1,2,4,5-Hexatetraen (**II**) kann ebenfalls durch Umlagerung von 1,5-Hexadiin (**I**) gebildet werden. Da die Barriere von 1,2,4,5-Hexatetraen (**II**) zum Isomer 3,4-Diethylcyclobut-1-en (**III**) so niedrig ist, wird davon ausgegangen, dass mehr **III** als **II** vorliegt. Das Intermediat **IV** isomerisiert zu **V**, um anschließend über Fulven (**VII**) zu Benzol bzw. Phenyl und Wasserstoff umzulagern. Ausgehend von 1,2,4,5-Hexatetraen (**II**) erfolgt die Zyklisierung bei niedrigen Energien primär über Fulven (**VII**), während bei höheren Energien hauptsächlich der Pfad **II-VI-VIII/IX** beschritten wird. Der zuletzt genannte ermöglicht eine schnellere Bildung, da der Pfad über Fulven (**VII**) viele Intermediate (nicht gezeigt) beinhaltet. Außerdem ermöglicht er ein paralleles Auftreten von Fulven und Benzol bei niedrigen Energien, das anders nicht zu erklären wäre.^[101,103]

Dem zweiten Mechanismus wird eine größere Bedeutung als dem *HACA* Mechanismus beigemessen, da die beteiligten Radikale resonanzstabilisiert sind und dadurch in erhöhter Konzentration vorliegen. Neben der erhöhten Konzentration weisen sie zudem eine geringe Reaktivität gegenüber elementarem Sauerstoff und geschlossenschaligen Verbindungen auf.^[91,96,98] Neben diesen beiden weitverbreiteten Mechanismen gibt es noch andere, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.^[99,100]

Die Rekombination zweier Propargylradikale erzeugt Benzol oder Phenyl, die ihrerseits wieder mit einem Propargylradikal reagieren können. Als Produkte erhält man dann das 1-Phenylpropargylradikal (1PPR) oder das 3-Phenylpropargylradikal (3PPR), die wiederum resonanzstabilisiert sind (Abb. 6.4).^[94] Neben der reinen Addition eines weiteren Propargylradikals, kann sich durch eine Zyklisierung noch das Inden bzw. Indenylradikal bilden. 3PPR, 1PPR und das Indenylradikal haben die Summenformel C₉H₇ und sind zueinander isomer.

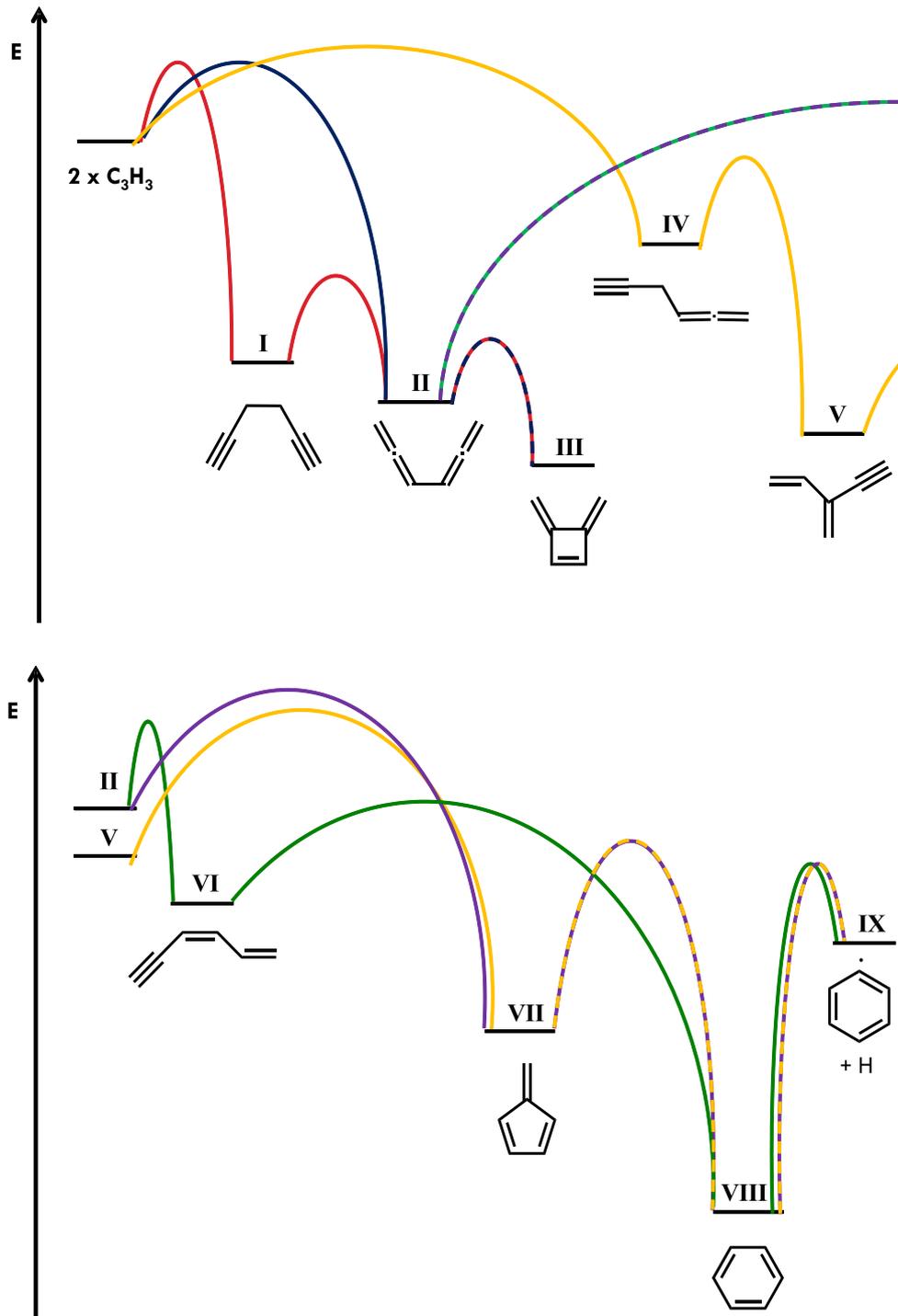


Abbildung 6.3: Vereinfachte Skizze zur Bildung von Benzol bzw. Phenyl und Wasserstoff ausgehend von zwei Propargylradikalen.^[101] Die bunten Linien verbinden dabei lediglich die Intermediate und geben nicht den wahren Reaktionspfad oder die Barrierenhöhen wieder.

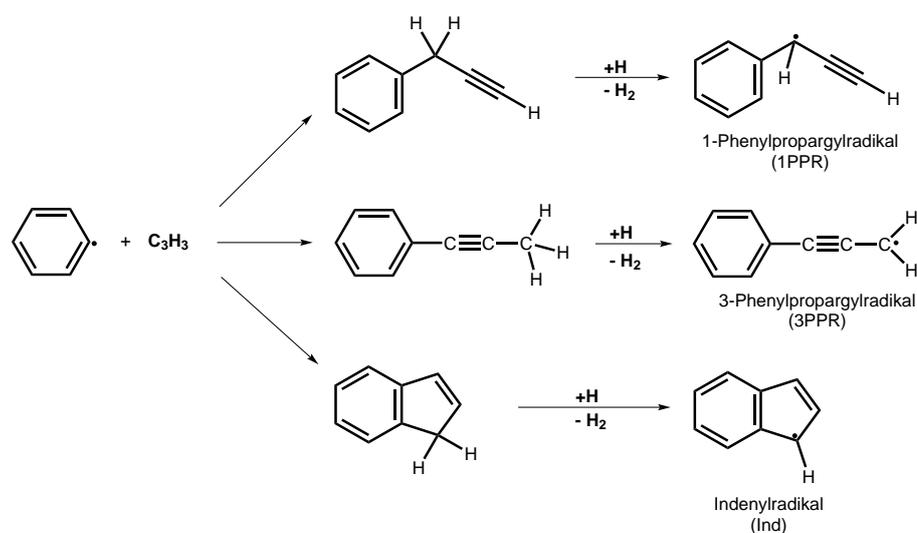


Abbildung 6.4: Reaktionsgleichung zur Bildung des Indenylradikals, des 1-Phenylpropargylradikals und des 3-Phenylpropargylradikals.

Alle drei Radikale und ihre bromierten Vorläufer wurden von *Hemberger et al.* mittels Synchrotronstrahlung untersucht.^[64,104] Er stellte sich die Frage, ob sich die drei isomeren Radikale anhand ihrer Ionisierungsenergien unterscheiden lassen. Diese Fragestellung ist dahingehend interessant, da die Photoionisation immer häufiger bei der Analyse von Verbrennungsprozessen eingesetzt wird.^[95,105,106] Für die pyrolytisch erzeugten Radikale konnte eine adiabatische Ionisierungsenergie von 7.4 eV für 1PPR, 7.2 eV für 3PPR und 7.53 eV für das Indenylradikal bestimmt werden.^[64,104] Damit würden sich vermutlich das Indenylradikal und das 3-Phenylpropargylradikal mittels ihrer IE_{ad} unterscheiden lassen, die beiden PPRs jedoch nicht.

6.2 Motivation

Diese Ununterscheidbarkeit der beiden Phenylpropargylradikale war neben dem Interesse an der Identifizierung von Reaktionsprodukten der PPRs der Ausgangspunkt für die Untersuchung mit Infrarotstrahlung. Denn obwohl die IE_{ad} für 1PPR und 3PPR so nahe beieinander liegen, zeigen berechnete IR-Spektren, dass sie sich anhand dieser im Fingerprintbereich unterscheiden lassen sollten. Ferner sollte die Pyrolyse, die zur Erzeugung der Radikale verwendet wird, noch als Flussreaktor verwendet werden, so dass die erzeugten Radikale miteinander reagieren können. Da die Reaktionsprodukte anschließend ins Vakuum expandiert werden, ist es auf diese Weise möglich, den nächsten Schritt im PAK-Wachstum aufzuklären. Der Vorteil der Verwendung der IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie ist dabei, dass nicht nur die Masse der Reaktionsprodukte

sondern auch direkt deren Struktur aufgeklärt werden kann.

6.3 Resultate

6.3.1 Experimentelle Details

Die Experimente des vorliegenden Kapitels wurden am Freien Elektronenlaser *FELIX* des *FOM Instituts* durchgeführt. Dessen Aufbau und Funktionsprinzip wurden bereits in den Abschnitten 3.3 und 2.2 beschrieben. Die beiden Vorläufermoleküle 1-Phenylpropargylbromid und 3-Phenylpropargylbromid wurden entsprechend der Literatur synthetisiert.^[64,107] Die entsprechenden Radikale 1-Phenylpropargyl und 3-Phenylpropargyl (1PPR und 3PPR, Abb. 6.4) wurden pyrolytisch in einem SiC-Röhrchen generiert, an das ein Pulsventil befestigt war. Um einen ausreichenden Dampfdruck zu erreichen wurden die Vorläufermoleküle auf eine Temperatur von 100 °C - 125 °C erhitzt. Der Hintergrunddruck des Trägergases Argon betrug 1 bar.

Als UV-Wellenlängen wurden für 3PPR 297 nm und 279 nm, für 1PPR ausschließlich 255 nm verwendet, wobei die jeweilige Intensität bei etwa 2 mJ lag. Die UV-Spektren der beiden Radikale sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Für das 3PPR ist lediglich das UV-Spektrum für den Bereich um 297 nm wiedergegeben, da hauptsächlich dieser verwendet wurde. Beide Radikale wurden in einem [1+1] Prozess ionisiert. Bei diesen Wellenlängen können die meisten aromatischen Verbindungen ionisiert werden. Das 1PPR hätte auch über den niedrigsten angeregten Zustand in einem [1+1'] Prozess ionisiert werden können.^[108,109] Da ein Zweifarbenexperiment technisch aufwendiger ist, wurde wie im Falle von 3PPR ein Einfarbenprozess gewählt. Die gezeigten Resultate für das 3PPR stammen aus zwei Aufenthalten am Freien Elektronenlaser, während das 1PPR innerhalb eines Aufenthaltes gemessen wurde.

Der IR-Laser *FELIX* wurde über den gesamten Fingerprintbereich der beiden Moleküle (500 cm⁻¹ - 1800 cm⁻¹) gescannt. Dabei musste instrumentell bedingt die Fingerprintregion in die Bereiche 500 cm⁻¹ - 1000 cm⁻¹ und 1000 cm⁻¹ - 1800 cm⁻¹ unterteilt werden, so dass jedes Spektrum aus zwei Teilen besteht. Um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern, wurden zudem mehrere Scans gemittelt. Zum Vergleich der beobachteten *FELIX*-IR-Spektren wurden für mehrere Moleküle zusätzlich einige Spektren mit einem FTIR-Spektrometer (*FTIR-4100 Spektrometer von JASCO*), das mit einer Hochtemperaturgaszelle ausgestattet ist, aufgenommen. Diese Hochtemperaturzelle folgt dem Design von *Kleinermanns*^[110,111] und ist speziell dafür konzipiert Moleküle mit einem niedrigen Dampfdruck zu untersuchen.

Die Zuordnung der Spektren erfolgte mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen. Für die meisten Moleküle wurde das $\omega B97XD$ Funktional mit dem $6-331G^{**}$ Basissatz verwendet. Nur

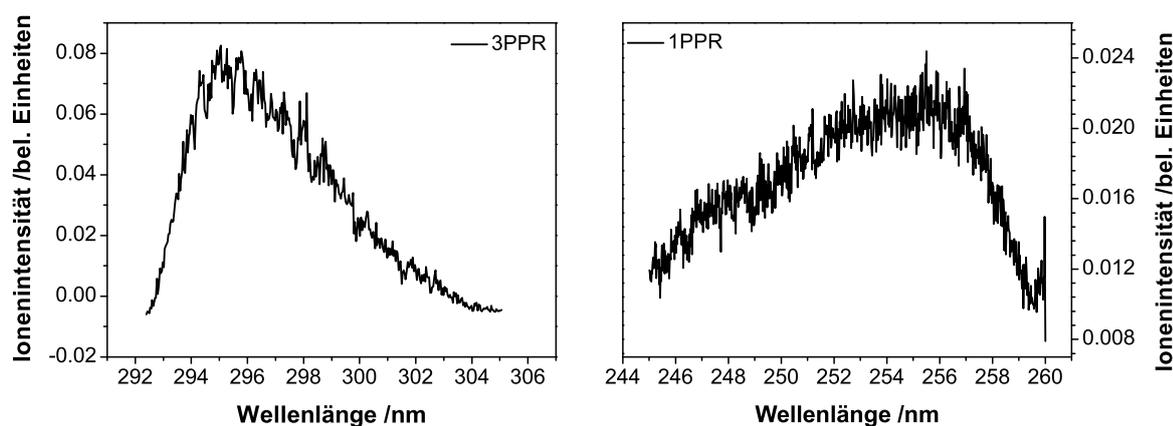


Abbildung 6.5: Gezeigt sind das UV-Spektrum des 3PPR (rechts) und des 1PPRs (links). Das Spektrum des 3PPRs wurde von *Patrick Hemberger* gemessen.

für die Isomere der Masse 115 (1PPR, 3PPR und Indenyl) wurde *B3LYP* als Funktional benutzt. Um den Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spektren zu vereinfachen, wurden die letzteren mit einer Gaußfunktion gefaltet. Dazu wurde das bereits erwähnte Programm *FCTool* verwendet.^[64] Zusätzlich wurden alle berechneten, harmonischen IR-Frequenzen mit dem Skalierungsfaktor 0.96 multipliziert.^[112]

6.3.2 Massenspektren

In Abbildung 6.6 sind die Massenspektren der Pyrolyseprodukte von 3-Phenylpropargylbromid und 1-Phenylpropargylbromid zu sehen. Das Hintergrundsignal bei ausgeschalteter Pyrolyse wurde bereits abgezogen. Im Spektrum des 3-Phenylpropargylbromids (links) ist neben dem Peak der Masse $m/z = 115$ (3-Phenylpropargylradikal, 3PPR) ein weiterer bei $m/z = 116$ zu erkennen. Zusätzlich sieht man eine Reihe von Signalen von $m/z = 224$ bis $m/z = 230$. Da die Massen oberhalb von 220 ungefähr der zweifachen Masse des Radikals entsprechen, wird davon ausgegangen, dass diese aus der Dimerisierung der Radikale in der Pyrolyse stammen. Somit sieht man am Massenspektrum, dass die Pyrolysebedingungen für die ausschließliche Erzeugung des Radikals ($m/z = 115$) nicht optimal war. Unter dem Aspekt die Pyrolyse als Flussreaktor einzusetzen und neben dem Radikal auch Reaktionsprodukte zu beobachten, waren die Bedingungen jedoch sehr gut eingestellt (Abschnitt 3.2.1).

Bei der Analyse des Massenspektrums des 1-Phenylpropargylbromids fällt auf, dass das Signal der Masse $m/z = 115$ (1-Phenylpropargylradikal, 1PPR) um einiges kleiner ist als das der Masse $m/z = 116$. Zusätzlich gibt es ein Massensignal bei $m/z = 117$, das das ^{13}C -Signal der Masse $m/z = 116$ darstellt, wie später gezeigt wird. Im Massenspektrum sieht man ein negatives Si-

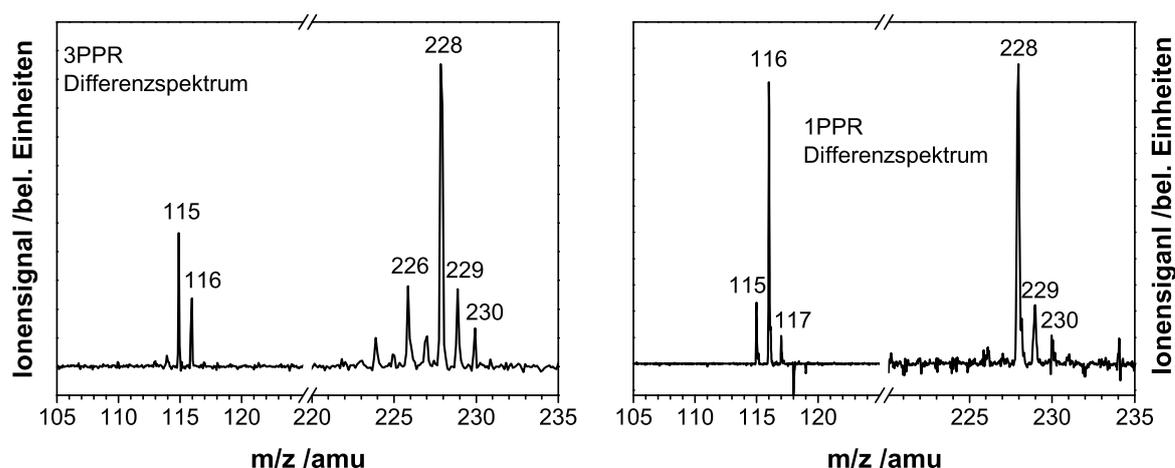


Abbildung 6.6: Links ist das Massenspektrum des 3PPRs und rechts des 1PPRs gezeigt. Es handelt sich jeweils um ein Differenzspektrum. Dieses wurde durch die Differenz zwischen dem Ionensignal mit Pyrolyse und dem ohne Pyrolyse erzeugt.

gnal bei $m/z = 118$, das nicht aus der Pyrolyse stammt, sondern ein Zersetzungsprodukt des Vorläufers ist. Da es teilweise das größte Signal im Spektrum ist, wurde auch dieses untersucht.

Auch bei den großen Massen oberhalb von 220 hat sich manches im Vergleich zum Spektrum des 3-Phenylpropargylbromids verändert. So ist der Peak bei $m/z = 228$ immer noch der Größte, aber sein IR-UV-Doppelresonanzsignal ist kaum noch zu sehen (mehr dazu in Abschnitt 6.3.4.2). Zudem sind die kleineren Massen ($m/z = 224$ bis $m/z = 227$) fast nicht mehr zu beobachten. Teilweise wurde auch ein Signal bei $m/z = 232$ beobachtet, von dem jedoch kein IR-UV-Spektrum aufgenommen werden konnte. Außerdem wurde ein Massensignal bei $m/z = 178$ untersucht, das nicht im Massenspektrum gezeigt wird.

6.3.3 IR-Spektren der Masse $m/z = 115$ - 3PPR und 1PPR

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind die experimentellen IR-Spektren des 1PPRs und des 3PPRs zusammen mit den jeweiligen berechneten IR-Spektren zu sehen. Das 1PPR (Abb. 6.7) zeigt mehrere charakteristische Banden zwischen 500 cm^{-1} und 800 cm^{-1} . Ihre Position stimmt sehr gut mit den berechneten überein. Oberhalb von 1000 cm^{-1} ist die Übereinstimmung der Peakpositionen nicht mehr so gut. Das Signal bei 1063 cm^{-1} , eine Deformationsschwingung innerhalb der Ebene des aromatischen Rings, ist sehr viel stärker ausgeprägt als es die Berechnung vermuten lässt. Die Intensitäten der Signale bei 1380 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} werden ebenfalls von der Rechnung unterschätzt.

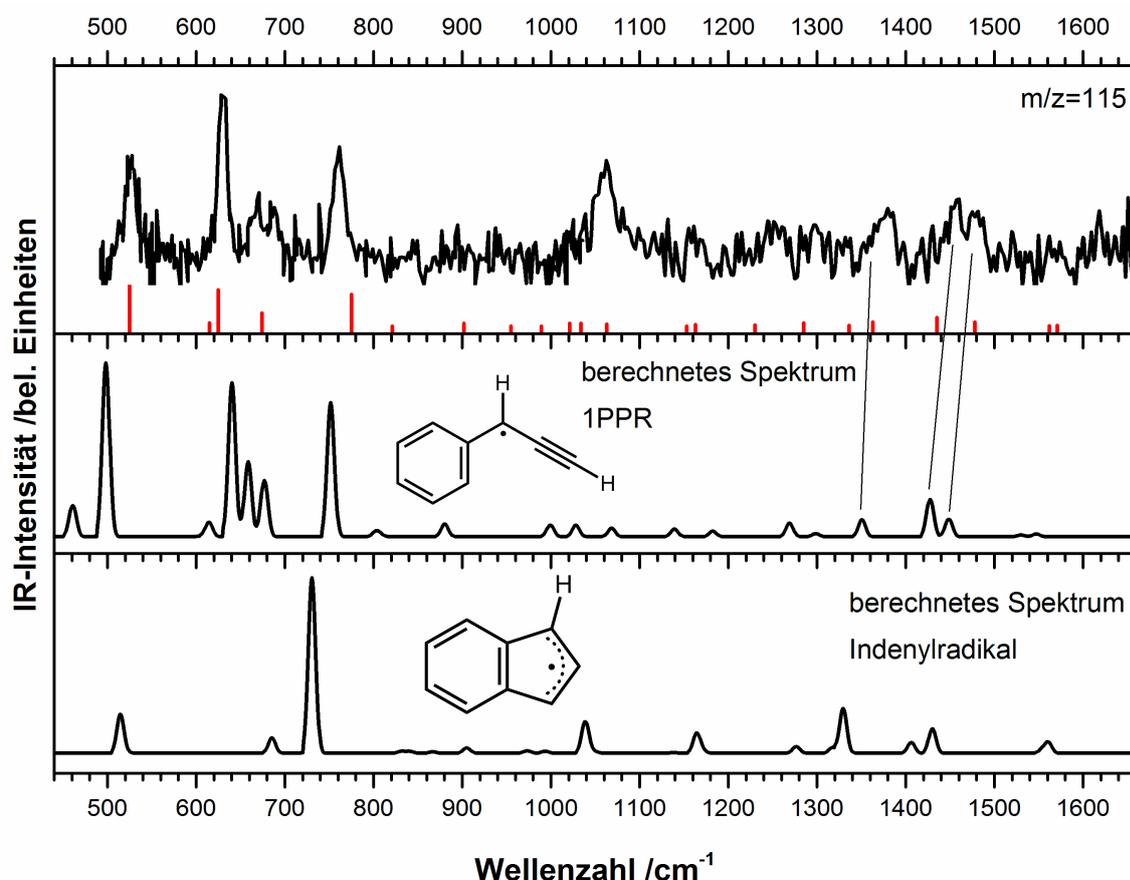


Abbildung 6.7: IR-UV-Spektrum des 1PPR Radikals (oben). In der Mitte befindet sich zum Vergleich das gefaltete DFT Spektrum des 1PPRs. Das rote Strichspektrum unter dem experimentellen Spektrum entspricht den Schwingungen des Emissionsspektrums von *Reilly et al.*^[109] mit den Intensitäten aus der eigenen DFT-Rechnung. Unten ist das berechnete IR-Spektrum des Indenylradikals gezeigt.

Um zu überprüfen, ob das Radikal teilweise in der Pyrolyse isomerisiert, wurde auch das dritte isomere Radikal, das Indenyl, berechnet. Sein Spektrum ist in Abbildung 6.7 unten gezeigt. Die experimentellen Banden im Bereich von 1000 cm⁻¹ und 1800 cm⁻¹ könnten auch durch das berechnete Indenylspektrum erklärt werden. Jedoch stimmt der Bereich der kleinen Frequenzen nicht überein, da die intensivste Bande bei 629 cm⁻¹ nicht vorhanden ist. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass das 1PPR die Haupt- oder gar die einzige Komponente des experimentellen Spektrums ist.

Wie sich später noch häufiger zeigen wird, unterschätzen die Funktionale *B3LYP* und *ωB97XD* die Intensität der Bande um 1000 cm⁻¹ systematisch. *Reilly et al.* haben Emissionsspektren des 1PPRs aufgenommen und geben einige Wellenzahlen für Schwingungen des Grundzustan-

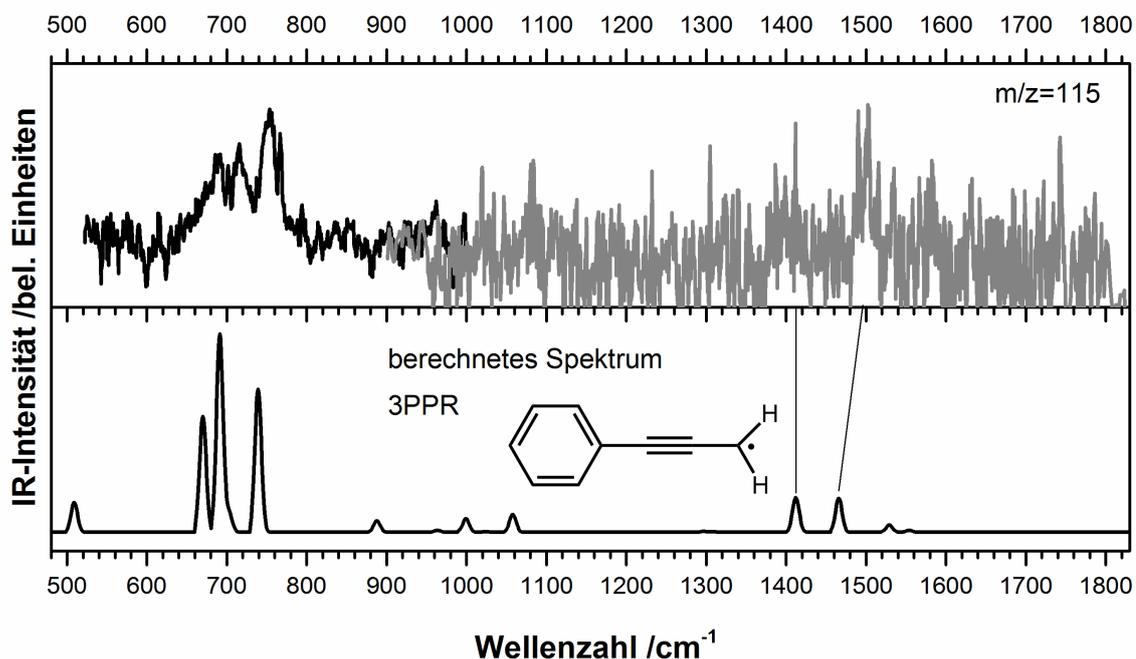


Abbildung 6.8: Experimentelles IR-UV-Spektrum des 3PPRs (oben) im Vergleich zum berechneten DFT-Spektrum. Für das experimentelle Spektrum wurden mehrere Messungen aufsummiert. Für den Bereich oberhalb von 1000 cm^{-1} standen weniger Scans zur Verfügung, weshalb dieser Bereich stärker verrauscht ist.

des an.^[109] Diese wurden als rotes Strichspektrum direkt unter das experimentelle Spektrum (Abbildung 6.7 oben) eingefügt. Im niederfrequenten Bereich ist die Übereinstimmung zwischen den Werten von *Reilly et al.* und denen des IR-UV-Experiments gut. Oberhalb von 1000 cm^{-1} passen die experimentellen IR-Banden ebenfalls besser zu den Literaturwerten als zu den berechneten.^[109] Besonders die Bande bei 1063 cm^{-1} wird auch bei *Reilly et al.* beobachtet und bestätigt damit das vorliegende Spektrum.

Das IR-Spektrum des 3PPRs ist in Abbildung 6.8 oben wiedergegeben. Im Bereich zwischen 650 cm^{-1} und 750 cm^{-1} sind drei Peaks erkennbar, die auch sehr gut vom berechneten Spektrum (Abb. 6.8 unten) vorhergesagt werden. Auf Grund des kleinen IR-Absorptionssignals ist das Spektrum oberhalb von 1000 cm^{-1} stark verrauscht. Dennoch lassen sich zwei Signale bei ungefähr 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} erkennen. Auch diese stimmen gut mit den berechneten Banden überein. Ein Vergleich mit den berechneten Spektren des 1PPRs und Indenylradikals (Abb. 6.7 Mitte und unten) zeigt, dass es sich eindeutig um 3PPR handelt. Somit belegen die Abbildungen 6.7 und 6.8, dass sich die isomeren Radikale der Summenformel C_9H_7 ohne Zweifel anhand ihrer IR-Spektren unterscheiden lassen.

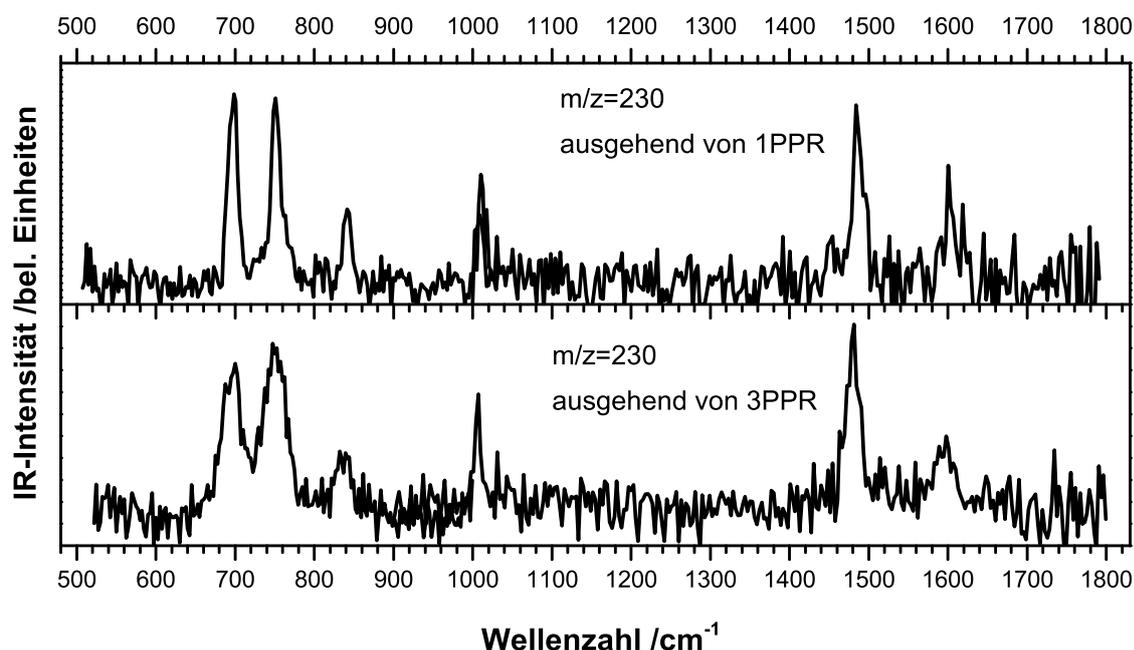


Abbildung 6.9: Gegenüberstellung des experimentellen IR-Spektrums des Massensignals $m/z = 230$ ausgehend von 1-Phenylpropargylbromid und 3-Phenylpropargylbromid. Die Spektren belegen eindeutig, dass jeweils das identische Dimerisierungsprodukt gebildet wird.

6.3.4 IR-Spektren der Kondensationsprodukte

Für die Identifizierung der Dimerisierungsprodukte wurden plausible Isomere der entsprechenden Masse ermittelt. Anschließend wurden diese mittels quantenmechanischer Methoden berechnet und das berechnete IR-Spektrum mit dem experimentellen IR-UV-Spektrum verglichen. Alle Kondensationsprodukte enthalten einen oder mehrere Aromaten und werden bei den eingestrahlten UV-Wellenlängen ebenfalls resonant ionisiert.

6.3.4.1 $m/z = 230$ - *para*-Terphenyl

Da das Massensignal $m/z = 230$ genau der doppelten Masse der Phenylpropargylradikale entspricht, wurde zunächst angenommen, dass es sich bei $m/z = 230$ um das lineare Dimerisierungsprodukt handelt. Außerdem wurde beobachtet, dass unabhängig vom eingesetzten Vorläufermolekül das gleiche IR-Spektrum erhalten wurde (Abb. 6.9). Somit bildet sich unabhängig vom eingesetzten Radikal das identische Dimerisierungsprodukt. Damit ergeben sich mehrere mögliche Isomere (A-G, Abb. 6.10) je nachdem, ob sich das Radikalzentrum am Kohlenstoff C¹ oder C³ befindet. Die jeweiligen Resonanzstrukturen für das 3-Phenylpropargylradikal und das

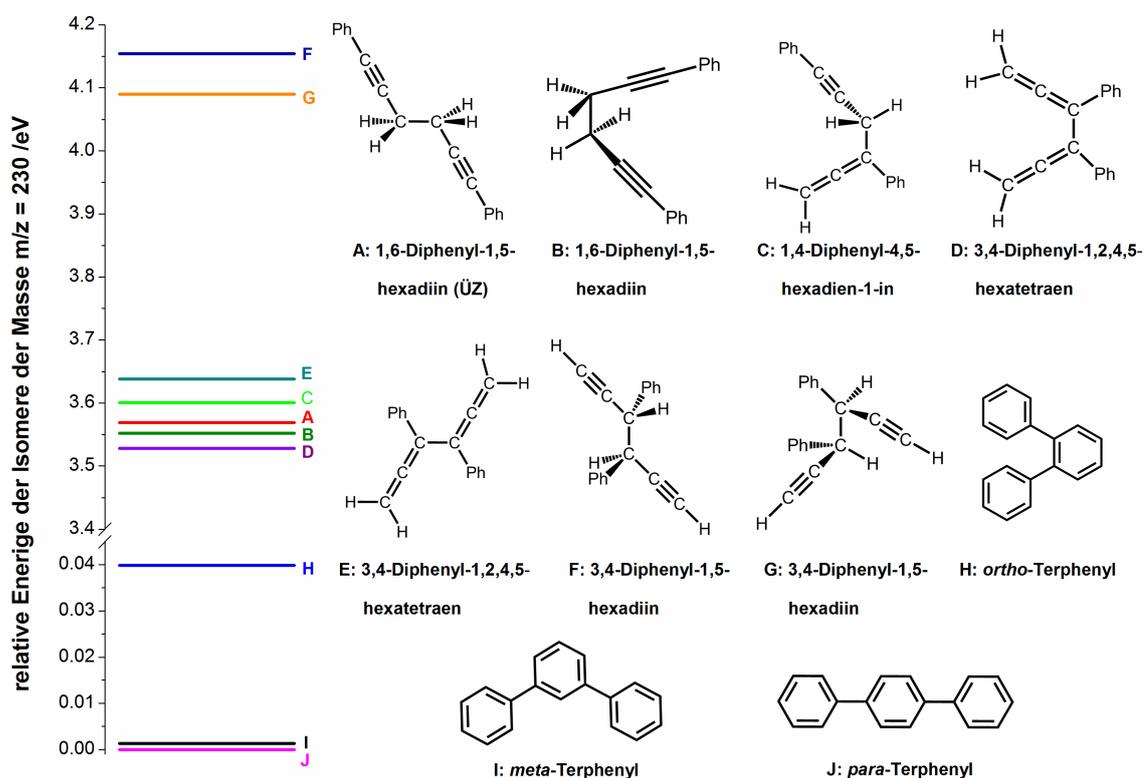


Abbildung 6.10: Übersicht über die Struktur und die relative energetische Lage aller mit DFT berechneten Isomere und Rotamere der Masse $m/z = 230$. Als Bezugspunkt wurde das stabilste Isomer *para*-Terphenyl (J) gewählt.

1-Phenylpropargylradikal sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Anhand der berechneten IR-Spektren der Isomere A-G aus Abbildung 6.10 konnte das experimentelle IR-UV-Spektrum nicht erklärt werden. Der direkte Vergleich dieser Isomere mit dem experimentellen Spektrum ist in den Abbildungen 12.3 und 12.2 im Anhang gezeigt. Interessanterweise liegen die Isomere A-G energetisch auch sehr viel höher als die drei Terphenyle - *ortho*-, *meta*- und *para*-Terphenyl (H-J, Abb. 6.10). Folglich steht für eine Zyklisierung genügend Energie zur Verfügung, wenn zwei Rußradikale miteinander reagieren.

Abbildung 6.12a zeigt das experimentelle IR-Spektrum, das zum Massenpeak $m/z = 230$ gehört, im Vergleich zu den drei berechneten Terphenyl-Spektren (Abb. 6.12c-e). Das berechnete *para*-Terphenyl-Spektrum (Abb. 6.12c) zeigt die größte Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Jedoch wurde die Bande bei etwa 1010 cm^{-1} in den quantenmechanischen Berechnungen nur mit einer sehr kleinen Intensität berechnet. Um diese Unsicherheit auszuräumen, wurde kommerziell erhältliches *para*-Terphenyl mit einem konventionellen IR-Spektrometer untersucht. Dieses FTIR-Spektrometer war mit einer beheizbaren Gaszelle ausgestattet, so dass

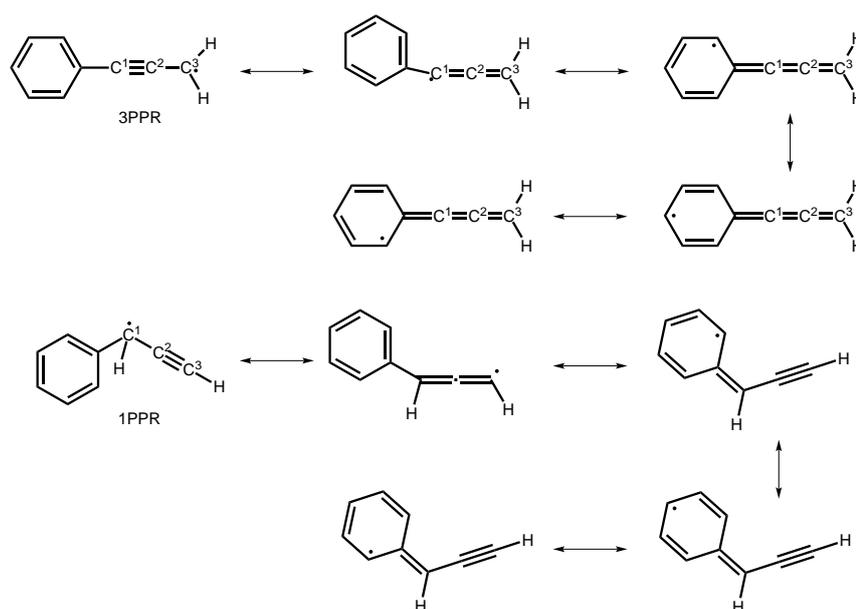


Abbildung 6.11: Es sind jeweils die fünf möglichen Resonanzstrukturen des 3-Phenylpropargylradikals (3PPR) und des 1-Phenylpropargylradikals (1PPR) gezeigt.

das *p*-Terphenyl ebenfalls in der Gasphase betrachtet werden konnte.

Das FTIR-Spektrum des *p*-Terphenyls ist in Abbildung 6.12b zu sehen. Das experimentelle Spektrum und das FTIR-Spektrum stimmen sowohl in der Bandenposition als auch in der Intensität perfekt überein, so dass es als die gesuchte Substanz verifiziert werden konnte. Damit belegt das FTIR-Spektrum, dass das Funktional $\omega B97XD$ die Bande bei 1000 cm^{-1} nicht realitätsnah vorhersagen kann. Die berechneten Spektren für *p*-, *m*- und *o*-Terphenyl sind ebenfalls in Abbildung 6.12c-e wiedergeben. Wie man bei genauer Betrachtung erkennen kann, beschreiben die berechneten Spektren des *ortho*- und *meta*-Terphenyls die Bande bei 843 cm^{-1} nicht korrekt. Sie ist jeweils zum *para*-Isomer zu 770 cm^{-1} und 802 cm^{-1} rotverschoben. Somit führt die Dimerisierung beider Phenylpropargylradikale nahezu ausschließlich zum *p*-Terphenyl. Mögliche Beiträge des *m*- und *o*-Terphenyls sind zu klein um sie detektieren zu können.

6.3.4.2 $m/z = 228$

Der Peak bei $m/z = 228$ wies in der Mehrzahl aller Scans die größte UV-Signalintensität auf. Das IR-Spektrum ist in Abbildung 6.13a dargestellt. Es war das Spektrum, das am schwierigsten zu identifizieren war. Unter Berücksichtigung der Resultate von $m/z = 230$ wurde davon ausgegangen, dass ein kondensiertes, aromatisches Molekül der Träger des Spektrums ist. Ungeachtet dessen konnte keines der berechneten Spektren das experimentelle erklären. Ihre Spektren

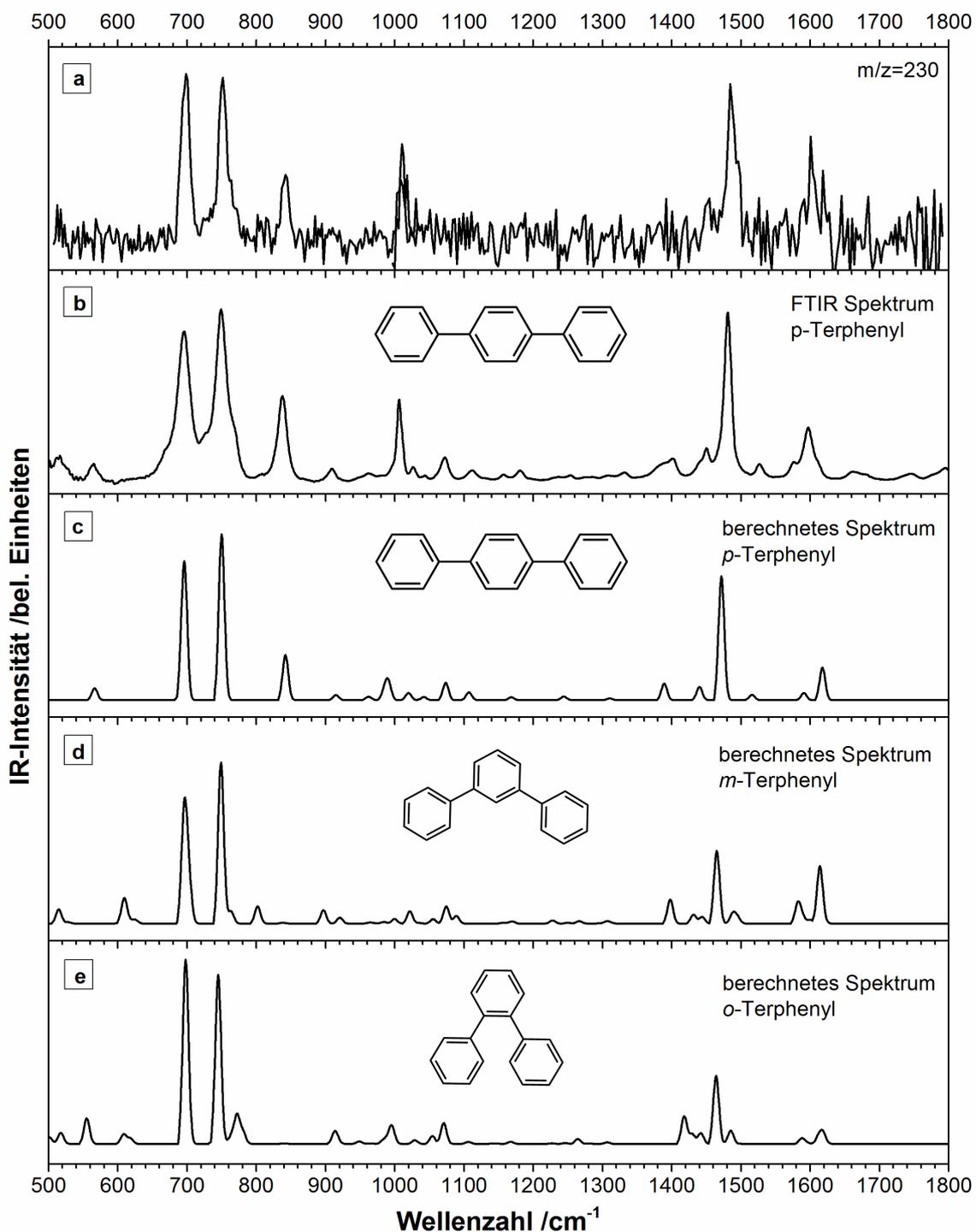


Abbildung 6.12: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 230$, das ausgehend vom 1PPR aufgenommen wurde (a). Im zweiten Abschnitt (b) ist das Gasphasen FTIR-Spektrum von *para*-Terphenyl dargestellt. Darunter befinden sich die mit DFT berechneten IR-Spektren von *para*-Terphenyl (c), *meta*-Terphenyl (d) und *ortho*-Terphenyl (e).

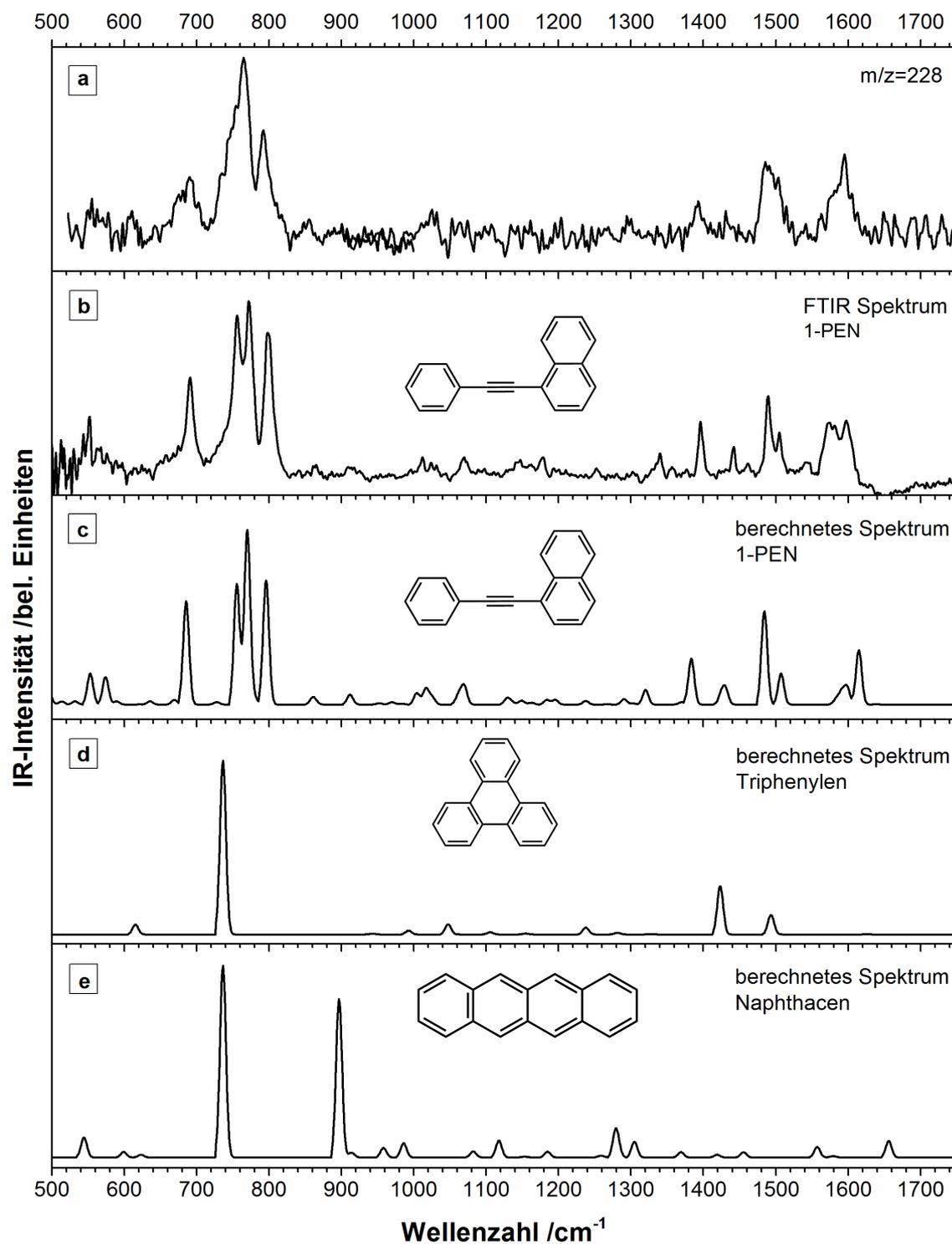


Abbildung 6.13: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 228$, das ausgehend vom 3PPR aufgenommen wurde (a). Im zweiten Abschnitt (b) ist das Gasphasen FTIR-Spektrum von 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) dargestellt. Darunter befinden sich die mit DFT berechneten IR-Spektren von 1-PEN (c), Triphenylen (d) und Naphthacen (e).

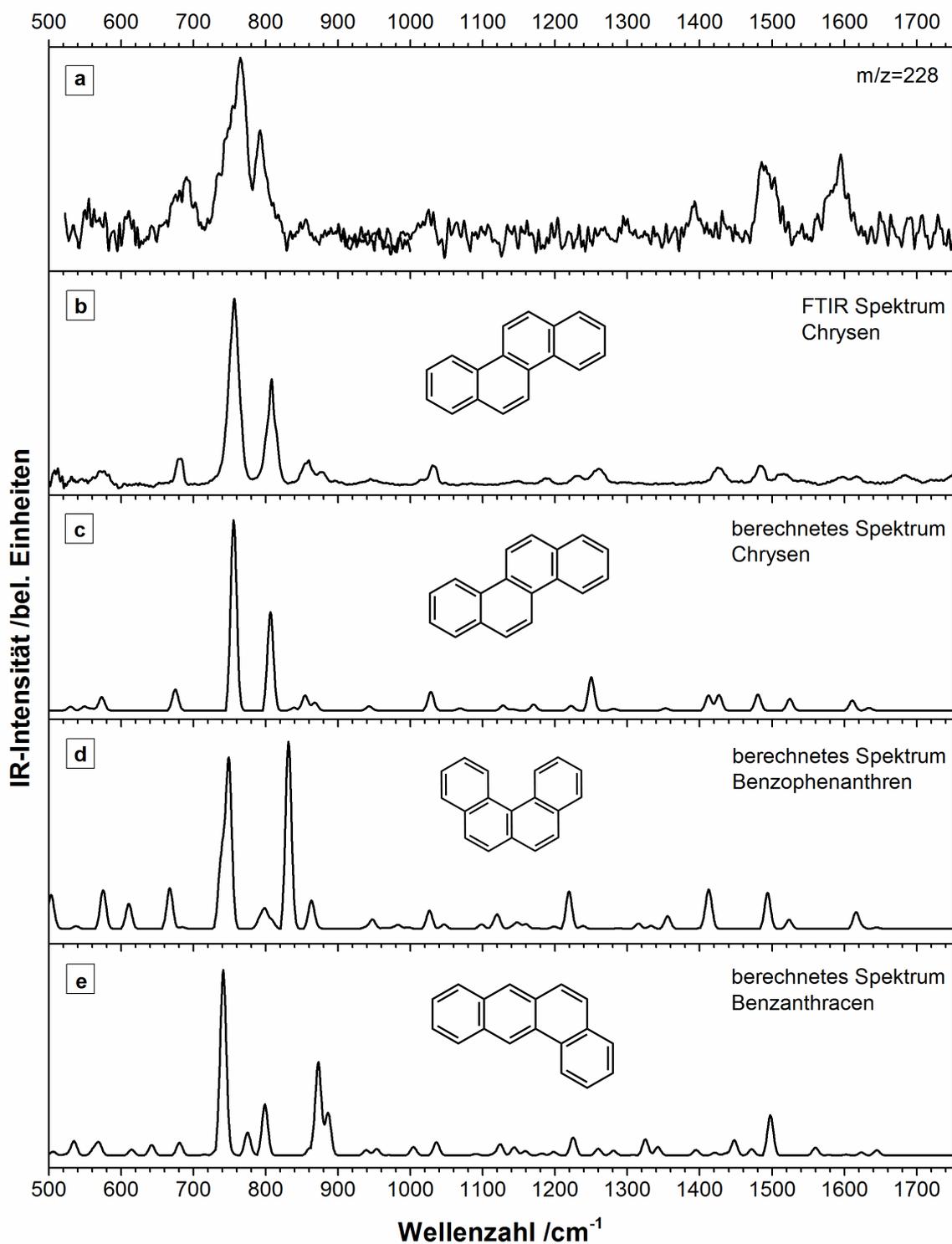


Abbildung 6.14: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 228$, das ausgehend vom 3PPR aufgenommen wurde (a). Im zweiten Abschnitt (b) ist das Gasphasen FTIR-Spektrum von Chrysen dargestellt. Darunter befinden sich die berechneten IR-Spektren von Chrysen (c), Benzophenanthren (d) und Benzanthracen (e).

sind in Abbildung 6.13d,e und 6.14 zu sehen. Triphenylen (Abb. 6.13d) und Naphthacen (Abb. 6.13e) zeigen zu wenige Banden um das experimentelle IR-UV-Spektrum erklären zu können. Benzophenanthren (Abb. 6.14d) und Benzanthracen (Abb. 6.14e) zeigen einige Banden an der richtigen Stelle, aber insgesamt ist die Abweichung zu groß. Da Chrysen (Abb. 6.14c) eine große Übereinstimmung mit dem experimentellen IR-Spektrum aufwies, wurde auch dieses mit dem FTIR-Spektrometer untersucht und konnte danach eindeutig als Produkt ausgeschlossen werden. Das FTIR-Spektrum ist im Vergleich zum berechneten und zum experimentellen IR-Spektrum in Abbildung 6.14b zu sehen. Besonders das Bandenpaar bei 1490 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} fehlte fast vollständig bei diesen polyzyklischen Molekülen.

Anhand der berechneten Moleküle zeigte sich, dass die Bande bei ca. 800 cm^{-1} in den Molekülen mit reiner Kettenform nicht vorhergesagt wurde. Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei dem gesuchten Isomer um kein rein lineares Molekül handeln konnte. Eine Möglichkeit beide Strukturelemente zu berücksichtigen war die Hypothese, dass es sich um eine Mischung aus mehreren Molekülen der Masse $m/z = 228$ handelt und kein einzelnes Isomer vorliegt. Dagegen spricht allerdings, dass das IR-Spektrum der Masse $m/z = 226$ das identische IR-Spektrum wie die Masse $m/z = 228$ aufweist und damit aus dissoziativer Photoionisation stammt. Der Vergleich der beiden Spektren ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Wenn eine Isomerenmischung vorläge, würde man unterschiedliche dissoziative Ionisationsschwellen erwarten. Außerdem müssten dann Banden im IR-Spektrum der Masse $m/z = 226$ gegenüber dem Spektrum von $m/z = 228$ fehlen. Daher kann man davon ausgehen, dass dem IR-Spektrum der Masse $m/z = 228$ nur eine Verbindung zu Grunde liegt.

Insgesamt wurden die IR-Spektren von 32 möglichen Strukturen mit der Masse $m/z = 228$ berechnet. Für eine Auswahl dieser Isomere ist der Vergleich der IR-Spektren mit dem experimentellen Spektrum in den Abbildungen 12.4 und 12.5 im Anhang gezeigt. Um Strukturen auszuwählen, wurden ausgehend von zwei Phenylpropargylradikalen mögliche Mechanismen erdacht und dabei auf möglichst hohe Produktstabilität geachtet. So wurden beispielsweise Bizyklen mit erheblicher Ringspannung unbeachtet gelassen, da es auf Grund der hohen Temperatur im Flussreaktor unwahrscheinlich ist, dass sie gebildet werden. Falls sie erzeugt werden, wird erwartet, dass sie sich sofort wieder zersetzen. Die beste Übereinstimmung wurde mit dem Molekül 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) erzielt, dessen berechnetes Spektrum in Abbildung 6.13c wiedergegeben ist.

Wie man dort sehen kann, wurde die Intensität der Bande bei 690 cm^{-1} leicht überschätzt. Die anderen niederfrequenten Banden sind allerdings in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen IR-UV-Spektrum. Dies trifft besonders auf das Signalpaar bei 760 cm^{-1} und 793 cm^{-1} zu. Interessanterweise ist in diesem Wellenlängenbereich eine Bewegung aus der Ebene heraus

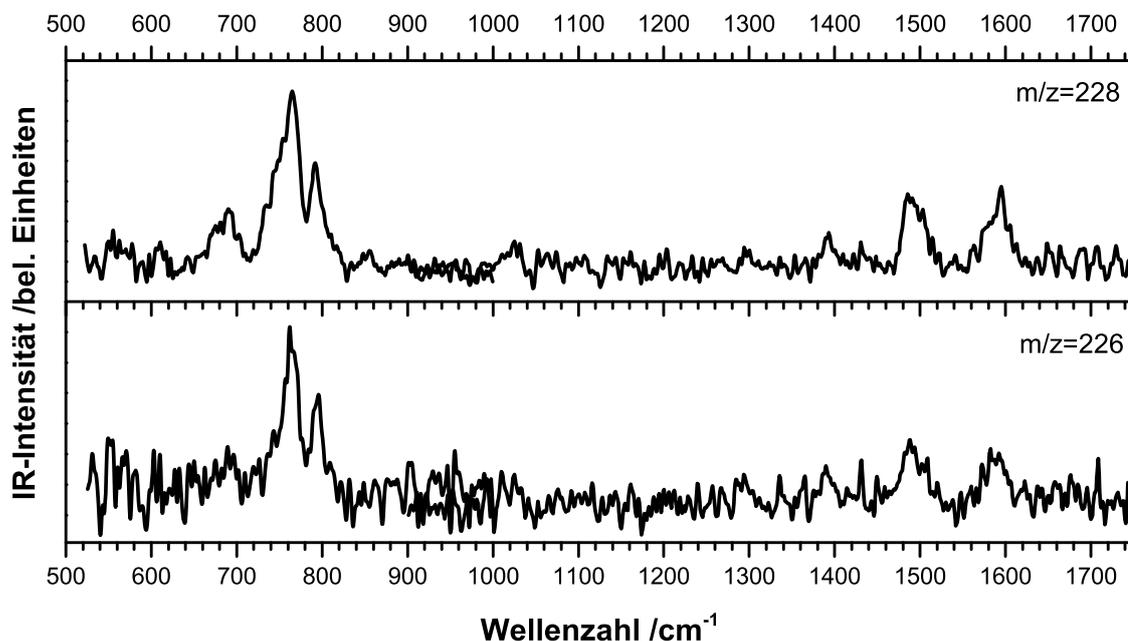


Abbildung 6.15: Das IR-Spektrum des Massensignals $m/z = 226$ weist große Ähnlichkeit mit dem der Masse $m/z = 228$ auf. Daher muss $m/z = 226$ aus dissoziativer Photoionisation von $m/z = 228$ stammen.

bekannt, die zur intensivsten Bande des IR-Spektrums des Naphthalins gehört. Insgesamt zeigt das berechnete IR-Spektrum des 1-PENs die beste Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum. Es ist das einzige Spektrum mit dem die intensivsten Signale des experimentellen Spektrums erklärt werden können.

Um ganz sicher zu gehen, dass es sich bei 1-PEN um das richtige Isomer handelt, wurde das von *Johannes Auerswald* synthetisierte Molekül mit dem FTIR-Spektrometer untersucht. Dieses ist ebenfalls in Abbildung 6.13b gezeigt. Wie man sieht, stimmt das experimentelle Spektrum und das FTIR-Spektrum von 1-PEN in der Bandenposition gut überein. Nur die Aufspaltung der Doppelpeaks bei 754 cm^{-1} und 778 cm^{-1} sowie bei 1573 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} sind im IR-UV-Spektrum nicht zu beobachten. Stattdessen sieht man jeweils eine Schulter, so dass 1-PEN eindeutig als Trägersubstanz identifiziert wurde.

Es ist zu erwähnen, dass nur ausgehend von 3PPR ein zuordenbares IR-Spektrum der Masse $m/z = 228$ aufgenommen werden konnte. In den Experimenten mit 1PPR wurde als UV-Wellenlänge 255 nm verwendet, dabei war wieder das Massensignal bei $m/z = 228$ der intensivste Peak. Allerdings war das IR-UV-Doppelresonanz-Signal sehr klein, so dass nur die intensivste Schwingung bei 760 cm^{-1} erkennbar war. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass die Isome-

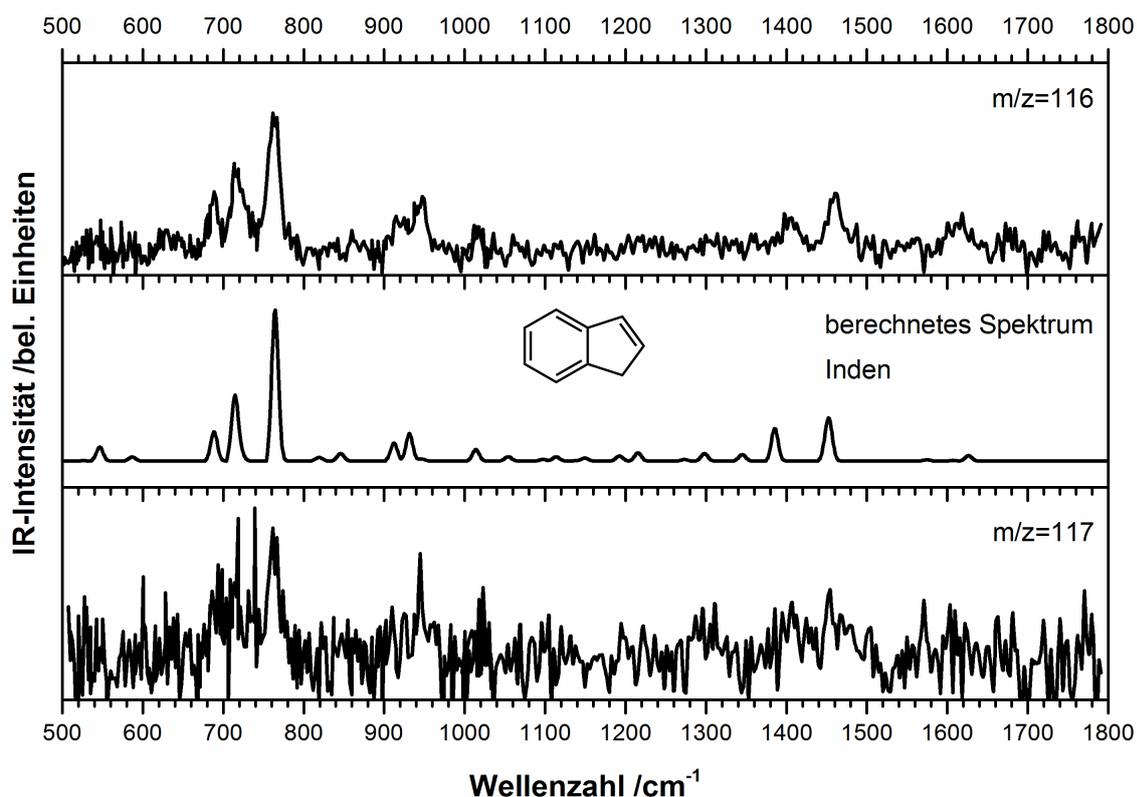


Abbildung 6.16: Oben ist das IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 116$, das ausgehend von 1PPR aufgenommen wurde, gezeigt. Darunter befindet sich das berechnete Spektrum von Inden. Unten ist das experimentelle IR-UV-Spektrum der Masse $m/z = 117$, das ^{13}C -Isomer von $m/z = 116$, abgebildet.

risierungsschwelle bei dieser Anregungswellenlänge liegt. Ein Vergleich des IR-UV-Spektrums ausgehend von 3PPR und 1PPR ist im Anhang in Abbildung 12.6 gezeigt.

6.3.5 IR-Spektren weiterer beobachteter Spezies

Das Signal bei $m/z = 116$ erscheint mit einem intensiven Peak im Massenspektrum (Abb. 6.6). Das dazugehörige IR-Spektrum ist in Abbildung 6.16 oben wiedergegeben. Beim Vergleich mit seinem berechneten IR-Spektrum ist sofort erkennbar, dass es sich bei diesem Signal um Inden handelt. Die Bildung von Inden ist nicht ungewöhnlich und wird häufig beobachtet.^[113,114] Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit des Indens ist eine Umlagerung der Phenylpropargylradikale zum Indenylradikal mit anschließender Wasserstoffaddition. Die Präsenz des Indens legt eine teilweise Isomerisierung der PPRs in der Pyrolyse nahe. Das Signal der Masse $m/z = 117$, das nur zu sehen ist, wenn das Massensignal $m/z = 116$ sehr groß ausfällt, ist der ^{13}C -Peak der

Masse $m/z = 116$. Dies lässt sich sowohl am Verhältnis der Intensitäten im Massenspektrum (Abb. 6.6), als auch am IR-UV-Spektrum festmachen, das ebenfalls in Abbildung 6.16 zu sehen ist. Im Falle des 3PPRs war das Indensignal immer kleiner als die Intensität des Radikals ($m/z = 115$), so dass kaum $m/z = 117$ beobachtet wurde und auch kein IR-UV-Spektrum davon aufgenommen werden konnte.

Es wurden zusätzlich IR-Spektren für weitere Peaks aus dem Massenspektrum aufgenommen. So zeigen die Massen $m/z = 226$ und 229 das gleiche IR-Spektrum wie die Masse $m/z = 228$. Das Massensignal $m/z = 226$ wurde bereits im vorherigen Abschnitt als Produkt aus dissoziativer Photoionisation geklärt. Der H_2 -Verlust im Ion ist ein weitverbreiteter Prozess bei Kohlenwasserstoffen.^[115] Das Signal bei $m/z = 229$ ist das ^{13}C -Signal der Massen $m/z = 228$. Das erhaltene Intensitätsverhältnis stimmt mit dem überein, das man für Moleküle mit 18 Kohlenstoffatomen erwartet.

Im Massenspektrum sieht man auch Signale bei $m/z = 224$ und 227 . Diese waren jedoch zu schwach um davon IR-UV-Spektren aufnehmen zu können. In einigen Scans des 1PPRs wurde auch ein Peak bei $m/z = 118$ beobachtet. Dieser stammte jedoch nicht aus der Pyrolyse, sondern aus der Probe, da er auch dann zu sehen war, wenn die Pyrolyse aus war. Entweder handelte es sich dabei um eine Verunreinigung oder ein Zersetzungsprodukt des Vorläufers 1-Phenylpropargylbromid. Die Erklärung, dass es sich um ein Zersetzungsprodukt handelt, ist plausibler, da das Massensignal immer dann an Intensität zunahm, wenn die Probe schon sehr lange verwendet wurde. Das beobachtete IR-UV-Spektrum ist in Abbildung 6.17a gezeigt. In der gleichen Abbildung befinden sich auch drei berechnete IR-Spektren von möglichen Verbindungen. Von diesen drei Verbindungen hat das Prop-2-enbenzol (Abb. 6.17b) die größte Übereinstimmung mit dem experimentellen IR-Spektrum der Masse $m/z = 118$. Folglich ist davon auszugehen, dass die Kohlenstoffbrombindung schon im Probengefäß gespalten werden kann. Das entstandene Radikal stabilisiert sich dann durch die Addition von Wasserstoff. Zusätzlich wurde ein kleines Signal bei $m/z = 178$ aufgenommen. Dieser Peak konnte als Phenanthren durch einen Vergleich mit einem Literaturspektrum^[116] identifiziert werden (Abb. 12.7, Anhang).

6.4 Diskussion

6.4.1 Vergleich der Radikalintensitäten zu denen der Kondensationsprodukte

Zuerst ist es überraschend, dass die IR-Spektren des 1PPRs und des 3PPRs verrauscht und ihre Signale im Massenspektrum klein sind, während die IR-Spektren für die Reaktionsprodukte in guter Qualität aufgenommen werden konnten. Dafür gibt es mehrere plausible Gründe:

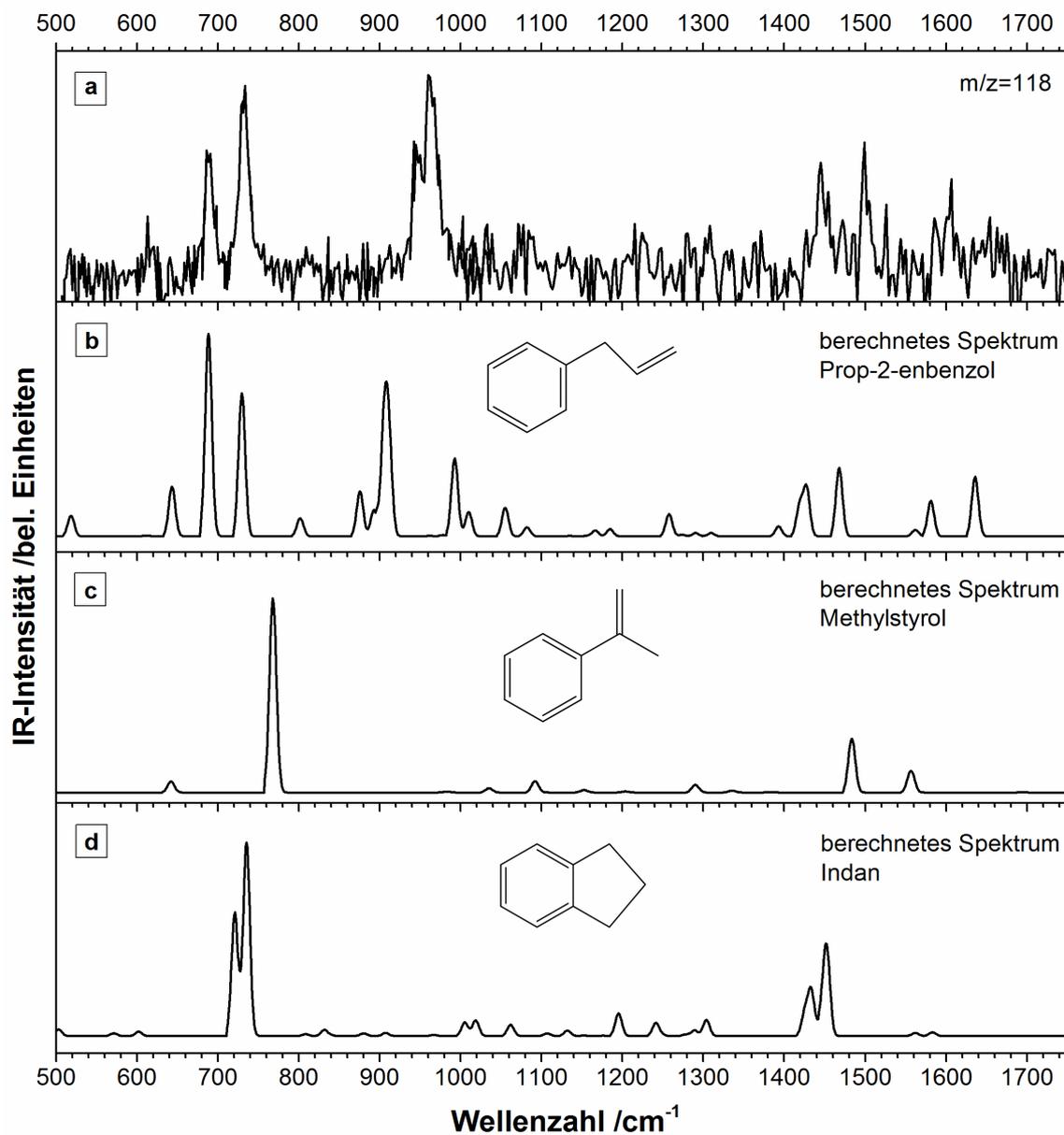


Abbildung 6.17: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 118$, das ausgehend von 1PPR aufgenommen wurde (a). Diese Masse stammt nicht aus der Pyrolyse, sondern entsteht durch thermische Zersetzung des Vorläufers 1-Phenylpropargylbromid. Darunter befinden sich die berechneten IR-Spektren von Prop-2-enbenzol (b), Methylstyrol (c) und Indan (d).

Tabelle 6.1: Es sind die ersten zehn berechneten angeregten Zustände des 3-Phenylpropargylradikals (3PPR) und des 1-Phenylpropargylradikals (1PPR) angegeben.

angeregter Zustand	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3PPR* [eV]	2.95	3.01	3.40	3.91	4.16	4.35	4.60	4.67	5.18	5.20
exp. UV-Energie [eV]					4.18 ^a	4.44 ^b				
1PPR* [eV]	3.034	3.17	3.38	3.85	4.22	4.43	4.55	4.64	5.31	5.42
exp. UV-Energie [eV]								4.86 ^c		

* *TD-B3LYP/6-311G*** ^a $\lambda \approx 297$ nm ^b $\lambda \approx 297$ nm ^c $\lambda \approx 255$ nm

Als erstes kann der IR-Querschnitt anders sein als der Querschnitt des UV-Lichts. Obwohl die IR-Absorption des 1PPRs und des 3PPRs kleiner ist als die der kondensierten, aromatischen Moleküle, liegen die relativen, berechneten Bandintensitäten des jeweils größten Signals innerhalb eines Faktors von zwei für alle berechneten Moleküle. Nur für das Triphenylen wurde ein signifikant größerer Querschnitt errechnet.

Des Weiteren darf man nicht vergessen, dass beide Radikale über energetisch hochliegende angeregte Zustände ionisiert werden. Vermutlich wird dabei der fünfte oder sechste angeregte Zustand des 3PPRs und der achte angeregte Zustand des 1PPRs verwendet (Tabelle 6.1). Diese Zustände sind auf Grund ihrer nichtadiabatischen Wechselwirkung mit niedrigeren Zuständen kurzlebig, was nicht ungewöhnlich für Radikale ist. Kurze Lebensdauern verringern die Ionisierungswahrscheinlichkeit und führen daher zu kleinen Signalintensitäten. Zusätzlich können kurzlebige Radikale noch während des Laserpulses in den elektronischen Grundzustand zurückkehren und dort ein weiteres Photon absorbieren, wodurch sie eventuell die Größe des ausgebliebenen Signals verringern. Daher ist es schwierig die IR-Signalintensität eines Radikals mit der eines stabilen Moleküls zu vergleichen. Somit kann keine verlässliche Aussage über die relativen Teilchendichten der experimentellen Daten getroffen werden.

Ein unerwartetes Resultat der vorliegenden Arbeit ist die Selektivität des Dimerisierungsprozesses. Für die Massen $m/z = 230$ und $m/z = 228$ existieren sehr viele Isomere, dennoch zeigt das IR-UV-Spektrum, dass jeweils nur ein Isomer vorliegt. Natürlich muss auch der UV-Querschnitt beachtet werden, aber alle Isomere, die aus beiden PPRs gebildet werden können, sind π -konjugiert und absorbieren damit bei der eingestrahlten UV-Wellenlänge. Die drei Terphenylysomere besitzen beispielsweise leicht verschiedene Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$ bei 280 nm (sie reichen von 3.6 bis 4.4), jedoch liegen die Werte bei 255 nm alle ungefähr bei $\log \epsilon \approx 4$.^[116] Es ist zu beachten, dass diese Literaturwerte für ϵ sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf die flüssige Phase beziehen, auch wenn es nicht explizit erwähnt ist. Trotz der ähnlichen Werte wird nur das *p*-Terphenyl ausgehend von beiden Radikalen gebildet und das identische Spektrum wird erhalten.

Obwohl *p*-Terphenyl thermodynamisch etwas stabiler ist als die beiden anderen Isomere, ist die Differenz zu gering, um die beobachtete Selektivität zu erklären. Weiterhin könnte man argumentieren, dass das *o*-Terphenyl im Dimerisierungsprozess gebildet wird, jedoch sofort unter H₂-Abstraktion zum Triphenylen weiterreagiert. Dieser Reaktionsweg wurde von *Shukla* und *Koshi* in ihrer Photoionisationsstudie der Hochtemperaturreaktionen des Phenylradikals vorgeschlagen.^[99] Dennoch gibt das vorliegende IR-Spektrum keinerlei Indikation für die Anwesenheit des Triphenylens, obwohl es mit Abstand den größten berechneten IR-Querschnitt besitzt. Daher muss die Selektivität des Kondensationsprozesses kinetisch begründet sein.

6.4.2 Mögliche Reaktionswege zu *p*-Terphenyl und 1-PEN

Die Ursache, weshalb sich aus 1PPR und 3PPR selektiv das *para*-Terphenyl und das 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) bilden, soll anhand von möglichen Reaktionsmechanismen erläutert werden. Allerdings soll vorangestellt sein, dass es für die gezeigten Mechanismen keine experimentellen Belege aus den aufgenommenen IR-UV-Spektren gibt.

Bei allen vorgeschlagenen Mechanismen wurde darauf geachtet, dass die Übergangszustände möglichst fünf- oder sechsgliedrig sind, da diese stabiler sind und damit die Reaktionsbarriere niedriger ist. Außerdem wurde die Orbitalsymmetrie beachtet, so dass keine [1,3] antarafacialen Shifts vorkommen, da sie sterisch nicht realisierbar sind. Ausgeschlossen wurden radikalische Umlagerungen, da davon auszugehen ist, dass sie unselektiver erfolgen als nicht-radikalische und man somit ein Produktgemisch erhalten würde. Zusätzlich wurden bekannte, analoge Reaktionen aus der Literatur berücksichtigt, so dass die vorgeschlagenen Intermediate in ähnlicher Form bereits bekannt waren oder nachgewiesen wurden.

Für die Phenylpropargylradikale existieren jeweils fünf Resonanzstrukturen (Abb. 6.11). Dabei ist die Elektronendichte außerhalb des Phenylrings vermutlich etwas höher als innerhalb, da bei ihnen der aromatische Ring intakt bleibt. Folglich kann man die Phenylpropargylradikale als substituierte Propargylradikale (C₃H₃) betrachten. Diese können analog zu *Miller* und *Klippensteins* Berechnungen^[101] (Abb. 6.3) entweder Kopf zu Kopf (C¹-C¹), Schwanz zu Schwanz (C³-C³) oder Kopf zu Schwanz (C¹-C³) miteinander reagieren.

Um ausgehend vom 3PPR zum *p*-Terphenyl zu gelangen, müssen die beiden Radikale mit den Positionen C¹-C³ dimerisieren. In Abbildung 6.18 ist der dafür vorgeschlagene Mechanismus skizziert. Das Dimerisierungsprodukt α lagert sich in einer elektrozyklischen Reaktion zum Carbenoiden-Intermediat β um. Dieses steht über einen [1,2]-Phenylshift, der einer Acetylen-Vinyliden-Umlagerung entspricht^[117], mit der Struktur γ im Gleichgewicht, die analog zur Struktur **V** aus Abbildung 6.3 ist. Carbenoide sind häufige Zwischenstufen bei der Erzeugung von

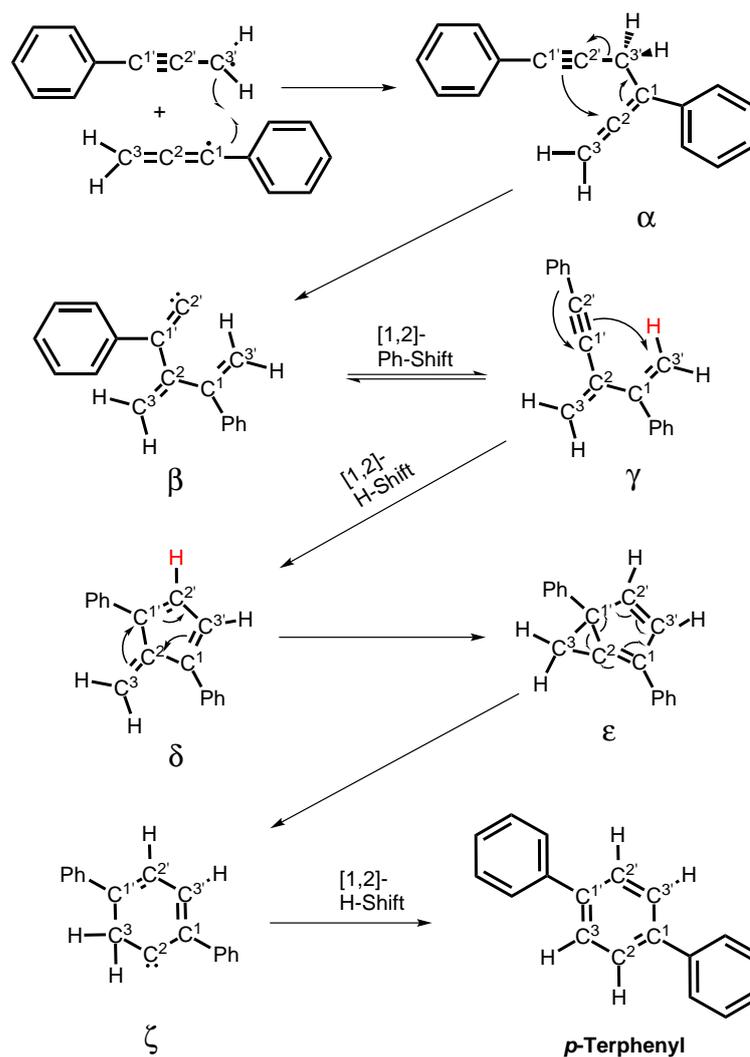


Abbildung 6.18: Möglicher Reaktionsmechanismus für *p*-Terphenyl ausgehend von 3PPR

Ethin analogen Verbindungen, bei deren Entstehung bevorzugt Arylgruppen wandern.^[118–122] Im nächsten Schritt wird in einer elektrozyklischen Umlagerung das 2,4-Diphenylfulven (**δ**) gebildet, das seinerseits elektrozyklisch zum gespannten Intermediat **ε** weiterreagiert. Aus diesem entsteht durch eine Ringöffnung analog zu *Miller et al.*^[101] das Carben **ζ**, das sich über einen [1,2]-H-Shift zum *p*-Terphenyl stabilisiert.

Das 1PPR kann sich in analoger Weise über eine C¹-C³-Dimerisierung zum *p*-Terphenyl umlagern. Der entsprechende Mechanismus ist in Abbildung 12.8 im Anhang gezeigt. Im letzten Schritt des Mechanismus kann ausgehend vom Carben **4** (Abb. 12.8 im Anhang) durch einen [1,2]-Phenyl-Shift auch das *meta*-Terphenyl entstehen, da dieses aber spektroskopisch nicht nach-

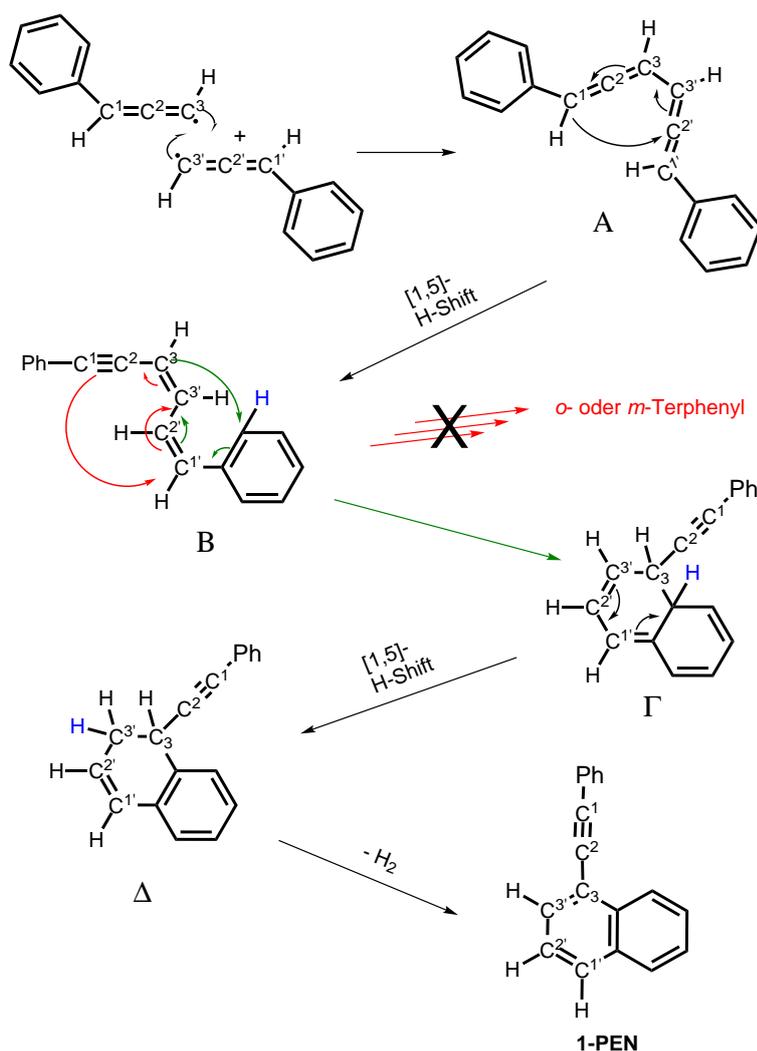


Abbildung 6.19: Möglicher Reaktionsmechanismus für 1-Phenylethynlnaphthalin (1-PEN) ausgehend von 1PPR

weisbar ist, scheint dieser Pfad von geringer Relevanz zu sein.

Neben der C¹-C³-Dimerisierung, die für beide Phenylpropargylradikale zum *p*-Terphenyl führt, können die PPRs auch C³-C³ dimerisieren. In Abbildung 6.19 ist ein möglicher Mechanismus für das 1PPR dargestellt, wenn es C³-C³ dimerisiert. Das Dimerisierungsprodukt A lagert mit einem [1,5]-H-Shift zum Intermediat B um. Dieses entspricht dem substituierten 1,3-Hexadien-5-in (VI) aus Abbildung 6.3. Dem Mechanismus von *Miller* und *Klippenstein* gehorchend (rote Pfeile) könnte dieses analog zu den Mechanismen aus Abbildung 6.18 und 12.8 zu *ortho*- oder *meta*-Terphenyl umlagern. Da diese Produkte jedoch nicht beobachtet werden,

muss es für das Intermediat B noch einen anderen kinetisch begünstigten Reaktionspfad geben. So kann B nach *Nüchter et al.* und *Valkovich et al.* auch als substituiertes 1-Phenyl-1,3-butadien betrachtet werden.^[117,123] Dieses lagert entsprechend den grünen Pfeilen unter Pyrolysebedingungen in der Gasphase zu Γ um. Γ stabilisiert sich über einen [1,5]-H-Shift zum 1-Phenylethin-1,2-Dihydronaphthalin (Δ). Das unsubstituierte Analogon von Δ konnte von *Nüchter et al.* über Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und Gaschromatographie/FTIR (GC/FTIR) nachgewiesen werden, nachdem sie die Pyrolyseprodukte zuvor über eine Kühlfalle ausgefroren hatten.^[117] 1-Phenylethin-1,2-dihydronaphthalin (Δ) wurde über das Produkt 1-PEN, das chemisch über eine Dehydrierungsreaktion mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon erzeugt wurde, nachgewiesen. 1-PEN wurde in der Literatur nur in Spuren gefunden, so dass die Pyrolysereaktion bei 1-Phenylethin-1,2-Dihydronaphthalin stehen blieb.^[117] Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Pyrolysetemperatur von *Nüchter et al.* bei maximal 800 °C lag. Da in der vorliegenden Arbeit die Pyrolysetemperatur irgendwo zwischen 600 °C - 1000 °C liegt, ist sie höher als in der Literatur. Dadruch ist es gerechtfertigt anzunehmen, dass aus 1-Phenylethin-1,2-dihydronaphthalin (Δ) das beobachtete Produkt 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) durch thermische H₂-Eliminierung gebildet wird.

Reagiert das 3PPR C³-C³ ist ein zum 1PPR analoger Reaktionsmechanismus nicht möglich, da man so *o*- bzw. *m*-Terphenyl und 1-Ethin-2-phenylnaphthalin als Produkt erhält. Da die drei genannten Produkte experimentell nicht beobachtet werden, muss es für das 3PPR einen anderen Reaktionspfad geben. Das berechnete Spektrum des 1-Ethin-2-phenylnaphthalins ist im Vergleich zum experimentellen IR-UV-Spektrum der Masse $m/z = 228$ in Abbildung 12.5b im Anhang gezeigt. Das 1-Ethin-2-phenylnaphthalin kann ausgeschlossen werden, da dessen berechnetes Spektrum bei 718 cm⁻¹ und 1673 cm⁻¹ jeweils eine Bande aufweist, die im experimentellen Spektrum nicht vorhanden ist. Zusätzlich weichen die berechneten Intensitäten der Banden bei 677 cm⁻¹, 772 cm⁻¹, 856 cm⁻¹ und 1493 cm⁻¹ erheblich von den Experimentellen ab.

Über die Gründe warum ein vergleichbarer Mechanismus nicht zugänglich ist, kann nur spekuliert werden. Vermutlich kann die C³-C³ Dimerisierung, die zur substituierten Verbindung **I** (1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin) aus dem Mechanismus von *Miller* und *Klippenstein* (Abb. 6.3) führt, erfolgen.^[101] Das gebildete Reaktionsprodukt, 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin, müsste sich jedoch nach den Berechnungen der Literatur^[101] zum Analogon der Verbindung **II** (Abb. 6.3), 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-Hexatetraen, umlagern, da nur dieses weiter reagieren kann. Diese Umlagerung hat vermutlich eine hohe Reaktionsbarriere, da sich die Phenylringe im Übergangszustand sehr nahe kommen. Damit scheint die Rückreaktion zu den beiden Radikalen kinetisch schneller zu erfolgen, als die Umlagerung zum 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-Hexatetraen. Folglich ist der in Abbildung 6.19 beschriebene Mechanismus für 3PPR nicht möglich. Natürlich wäre 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-

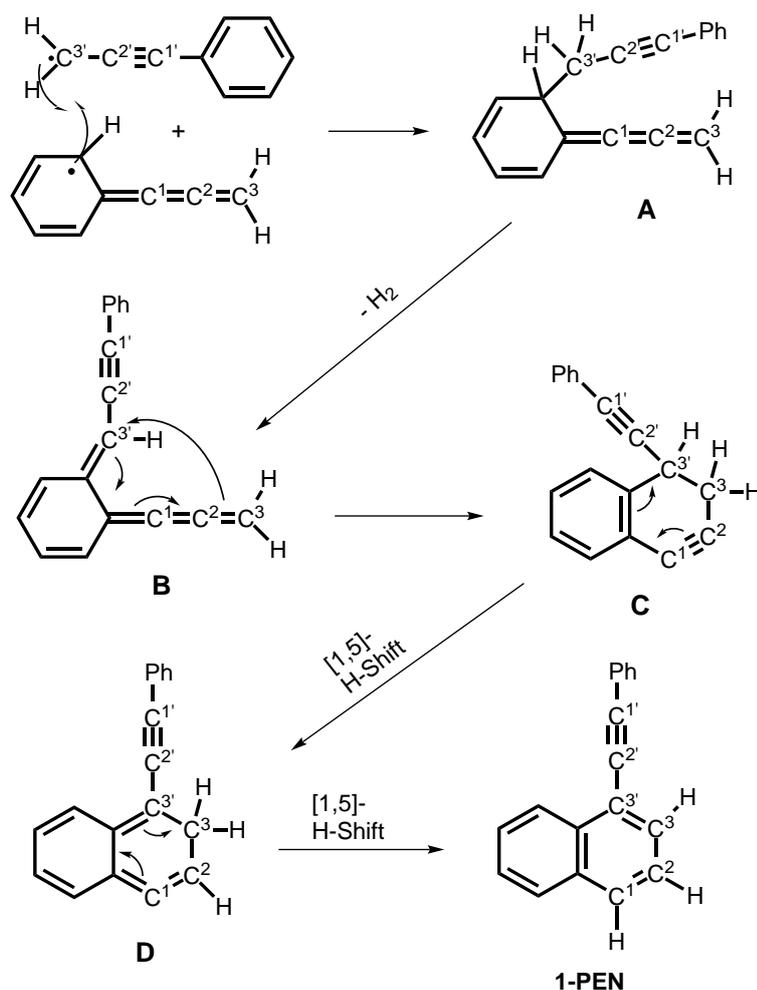


Abbildung 6.20: Möglicher Reaktionsmechanismus für 1-Phenylethynyl-naphthalin (1-PEN) ausgehend von 3PPR

Hexatetraen auch über die direkte C¹-C¹ Dimerisierung zugänglich. Diese Dimerisierung erfolgt aber ebenfalls über einen Übergangszustand, in dem sich die beiden Phenylringe sehr nahe kommen. Daher scheint 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-Hexatetraen auch über direkte C¹-C¹ Dimerisierung nicht zugänglich zu sein. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass auch das 1PPR nicht über C¹-C¹ reagiert. Ob die sterische Hinderung wirklich das Ausschlußkriterium für die Reaktionspfade über C¹-C¹ sind, wird sich vermutlich nur durch umfangreiche quantenmechanische Rechnungen belegen lassen.

Ein alternativer Reaktionsweg für das 3PPR zum 1-PEN ist in Abbildung 6.20 vorgeschlagen. Das Radikalzentrum des 3PPRs kann sich außer an der Position C¹ und C³ auch noch

in *ortho*- bzw. *meta*-Position im Phenylring befinden (Abb. 6.11). Reagiert die *ortho*-Position mit einem Radikalzentrum in C³-Position, so bildet sich das Dimerisierungsprodukt **A** (Abb. 6.20). Dieses kann im nächsten Schritt H₂ eliminieren, so dass das Intermediat **B** entsteht. **B** kann durch eine elektrozyklische Umlagerung die Aromatizität des Phenylringes wiederherstellen, wobei das Cyclohexen-3-in-Derivat **C** entsteht. Das Cyclohexen-3-in wurde von *Shakespeare et al.*^[124] in einer Abfangreaktion nachgewiesen, während *Lu et al.* die Existenz einer anderen analogen Verbindung von **C**, das Benzocyclohex-1-en-3-in, belegte.^[125] Das Intermediat **C** kann anschließend durch einen [1,5]-H-Shift zum Isonaphthalin-Derivat **D** umlagern. Unsubstituiertes Isonaphthalin und Isobenzol wurden von *Christl et al.*^[126] durch Abfangreaktionen experimentell nachgewiesen. Letzteres wurde von *Janoschek*^[127] auch theoretisch bestätigt. Daher kann **D** als temporäres Intermediat angenommen werden. Durch einen weiteren [1,5]-H-Shift kann das Isonaphthalin-Derivat **D** zum 1-Phenylethinylnaphthalin umlagern.

Die kritische Struktur im gerade beschriebenen Mechanismus ist das Benzocyclohex-1-en-3-in-Derivat **C**. Nach *Lu et al.* geht dieses auf, da die Ringöffnung exotherm verläuft, und es wird wieder das Ausgangsprodukt, das Intermediat **B**, gebildet.^[125] In der Literatur lag jedoch nur eine Temperatur von 640 °C vor, so dass die endotherme Ringschlussreaktion nur sehr widerwillig ablaufen sollte.^[125] Im Gegensatz dazu werden die Radikale im vorliegenden Experiment bei einer Pyrolysetemperatur, die nicht exakt bekannt ist, aber zwischen 600 °C - 1000 °C liegt, gebildet. Folglich steht diese Temperatur auch den gebildeten Radikalen für eine weitere Reaktion zur Verfügung. Somit sollte nach dem *Prinzip von Le Chatelier* der Ringschluss von **B** nach **C** des Mechanismus aus Abbildung 6.20 bei der vorliegenden Pyrolysetemperatur energetisch möglich sein.

6.4.3 Die Ergebnisse im Kontext der Rußbildung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Relevanz der Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Ruß in Verbrennungsprozessen auf. Der sogenannte *HACA*-Mechanismus (*hydrogen abstraction/C₂H₂ addition*) wird oft als Schlüsselmechanismus für die frühen Bildungsschritte des PAK-Wachstums angenommen.^[92] Jedoch kann er sehr oft die beobachteten Kinetiken der Rußentstehung nicht zufriedenstellend erklären.^[91,98–100] Kürzlich wurden zwei andere effiziente Wachstumsmechanismen untersucht, die auf der Addition von Phenylradikalen beruhen.^[99,100] So hat *Shukla et al.* in einer Photoionisations- und Massenspektroskopie-Studie Benzol, Ethin und eine Mischung aus Benzol und Ethin, die über ein beheizbares Quarzrohr zur Reaktion gebracht wurden, untersucht.^[99] In den Versuchen mit Benzol wurden die Massen $m/z = 228$ sowie $m/z = 230$ mit erheblicher Signalstärke gefunden. Das sind die gleichen Massen, die in den vorliegenden IR-UV-Doppelresonanzspektren beobachtet wurden. Somit scheint diesen

Massen und den dazugehörigen Isomeren eine wichtige Rolle bei Verbrennungsprozessen zuzukommen. In der Literatur wurde $m/z = 230$ dem *o*-Terphenyl und $m/z = 228$ dem Triphenylen, das durch H_2 -Verlust des ersteren entsteht, auf Grund von mechanistischen Überlegungen zugeordnet.^[99] Einfache Massenspektrometrie beinhaltet jedoch keinerlei strukturelle Information, so dass die postulierten Strukturen experimentell nicht belegt wurden. Somit ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den beobachteten Signalen um die in der vorliegenden Arbeit strukturell eindeutig identifizierten Isomere *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin handelt. Auch wenn sich nicht klären lassen wird, ob die Isomere *p*-Terphenyl und 1-PEN die selben sind, die für die Signale in *Shuklas* Massenspektroskopiestudie verantwortlich waren, ist die Tatsache, dass die Massen $m/z = 230$ und 228 in beiden Spektren eine bedeutende Rolle spielen, auffällig. Diese Gemeinsamkeit ist damit ein starkes Indiz dafür, dass *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin wichtige Intermediate im Aufbau von PAK sind.

Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, wird davon ausgegangen, dass Phenyl selbst aus der Dimerisierung von zwei Propargylradikalen und anschließender Stabilisierung durch Wasserstoffverlust gebildet wird.^[94,101,103] Neben einer Folge von Phenylradikaladditionen ist auch die Addition eines weiteren Propargylradikals denkbar. Somit würde man die hier untersuchten Phenylpropargylradikale erhalten. Diese können dann wie bereits beschrieben zu *p*-Terphenyl und 1-PEN weiterreagieren. Daher können die Phenylpropargylradikale anschließend ebenfalls ins Modell des PAK-Wachstums eingefügt werden.

6.5 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die beiden Phenylpropargylradikale sich nicht ineinander umlagern und anhand ihrer IR-Spektren unterschieden werden können. Interessanterweise entstehen trotzdem bei der Dimerisierung die gleichen Produkte *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin, unabhängig davon welches Phenylpropargylradikal als Ausgangsmaterial dient. An diesen Befund schließen sich mehrere zukünftige Fragestellungen an. Eine ist, ob sich die gleichen Dimerisierungsprodukte bilden, wenn eine Mischung aus beiden Phenylpropargylradikalen eingesetzt wird, oder ob ein im vorliegenden Experiment nicht beobachtetes Produkt entsteht. Interessant wäre es auch die vorgeschlagenen Mechanismen mittels quantenmechanischer Berechnungen und mit isotoopenmarkierten Radikalen zu überprüfen. Mögliche isotoopenmarkierte Produkte ausgehend von 3PPR sind in den Abbildungen 6.21 und 6.22 gezeigt. Die Vorschläge für das 1PPR befinden sich in den Abbildungen 12.9 und 12.10 im Anhang. Ob sich die isotoopenmarkierten Dimerisierungsprodukte durch ihre IR-Spektren im Fingerprintbereich unterscheiden lassen, ist schwer vorherzusagen. Die Änderung, die durch eine ^{13}C -Markierung

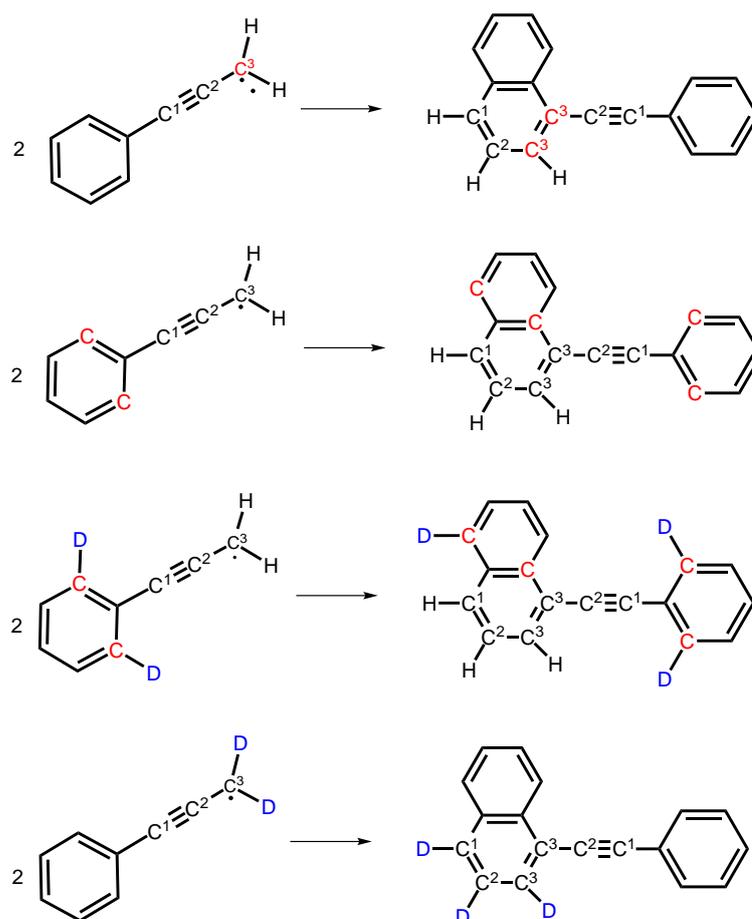


Abbildung 6.21: Es sind die isotopenmarkierten Edukte des 3PPRs und die entsprechenden Produkte des 1-Phenylethynyl-naphthalins gezeigt. Die rot markierten C-Atome symbolisieren die ^{13}C -markierten Stellen.

hervorgerufen wird, ist wahrscheinlich zu gering um sie detektieren zu können. Die Auswirkung der Deuteriummarkierung müssten mit quantenmechanischen Rechnungen überprüft werden, da hier auf Grund der größeren Massenänderung und damit einer größeren Frequenzänderung eine Vorhersage schwierig ist.

Experimentell schwieriger zu realisieren ist die Möglichkeit die Pyrolyseprodukte in einer Kühlfalle auszufrieren, sie chromatographisch zu trennen und anschließend NMR-Studien durchzuführen. Der Vorteil dieser Methode ist es jedoch, dass mittels unterschiedlicher NMR-Techniken eine exakte Strukturaufklärung möglich ist. Somit könnten die vorgeschlagenen Mechanismen eindeutig verifiziert oder falsifiziert werden. Falls sich die Bildungsmechanismen als falsch herausstellen sollten, würde man durch die isotopenmarkierten Produkte gleichzeitig Hinweise auf

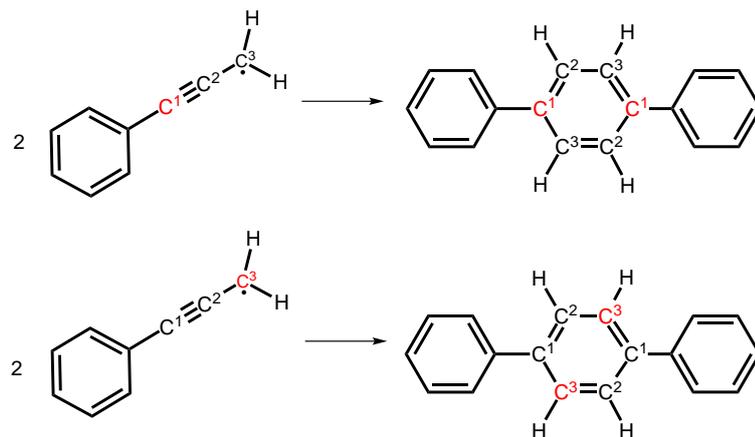


Abbildung 6.22: Es sind die isotopenmarkierten Edukte des 3PPRs und die entsprechenden Produkte des *p*-Terphenyls gezeigt. Die rot markierten C-Atome symbolisieren die ^{13}C -markierten Stellen.

den realen Mechanismus erhalten.

Ein weiterer interessanter Versuch ist es die Produkte *para*-Terphenyl oder 1-Phenylethynyl-naphthalin als Ausgangsmaterial zu verwenden. So könnte man bromiertes *p*-Terphenyl oder 1-PEN synthetisieren und untersuchen, ob diese dimerisieren. Es wäre sehr aufschlussreich zu erfahren, wie die nächst größere Einheit aussehen könnte. Anstatt die Vorläufermoleküle größer zu machen, kann man auch einen Schritt zurückgehen und die Bildung von Benzol ausgehend von zwei Propargylradikalen analysieren. Nach aktuellem Stand ist diese Reaktion noch nicht strukturaufgelöst untersucht worden.

Teil II

Experimente am Synchrotron

7 NTCDA

7.1 Stand der Forschung

Moleküle mit konjugierten π -Elektronen können als Bausteine für optoelektronische Materialien wie z.B. Transistoren^[128] und Solarzellen^[129] verwendet werden. Eine Verbindung, der dabei besondere Aufmerksamkeit zufällt, ist 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid (NTCDA) dessen Struktur in Abbildung 7.1 gezeigt ist. NTCDA wurde bereits von vielen Gruppen untersucht, wobei der Fokus sehr häufig auf der Grenzfläche zwischen der Probe und dem Substrat (meist Ag(111)) liegt.^[130–136] Bei *LEED*- (*low-energy electron diffraction*) und *STM*- (*scanning tunneling microscopy*) Experimenten zeigte sich, dass bei NTCDA-Einzelschichten auf Ag(111) zwei unterschiedliche Strukturen vorliegen.^[131,132] Diese werden als komprimierte Einzelschicht (*compressed monolayer*) und als relaxierte Einzelschicht (*relaxed monolayer*) bezeichnet und sind reversibel ineinander umwandelbar. Zusätzlich existiert noch eine dritte Struktur, wenn die Probe auf 155 K abgekühlt wird, wie mit einer Vielzahl von Experimenten gezeigt werden konnte.^[137] Durch *Röntgenphotoelektronenspektroskopie* (XPS) wurde nachgewiesen, dass sich die drei Strukturen auch in ihrem Bindungsverhalten an das Silbersubstrat unterscheiden.^[133]

Schöll et al. hat zudem mit NEXAFS- (*near-edge x-ray absorption fine structure*) Experimenten eine vibronische Feinstruktur beobachtet, die auf eine Kopplung des elektronischen Übergangs mit vibronischen Anregungen zurückzuführen ist.^[134] Außerdem wurde damit der erste experimentelle Beleg für eine *Davydov Aufspaltung* gefunden.

NTCDA ist ein n-Halbleiter und wird in Dünnschicht-Transistoren verwendet.^[128] Für solche und andere Anwendungen ist es hilfreich wenn die Wechselwirkung des NTCDA mit dem Substrat bekannt ist. Denn so füllt das Silbersubstrat mit seinen 4s Elektronen zum Teil das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) des NTCDA und ein hybridisierter Zustand wird dadurch sichtbar.^[130] Damit konnte gezeigt werden, dass zwischen der NTCDA-Einzelschicht und dem Silbersubstrat Ag(111) eine kovalente Bindung ausgebildet wird. Ein vergleichbarer Dipolzustand wird auch an der Grenzfläche zwischen NTCDA und ITO (*Indiumzinnoxid*) beobachtet.^[138] NTCDA auf Ag(111) wurde nicht nur mit Röntgenstrahlung untersucht sondern auch

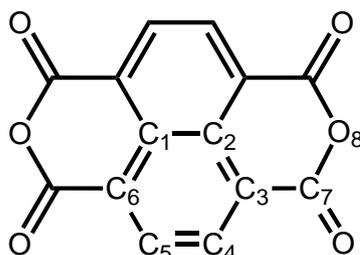


Abbildung 7.1: Struktur von 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid (NTCDA)

mit *Infrarot-Absorptionsspektroskopie* (IRAS) analysiert, die eine komplementäre Methode darstellt.^[139] Auch Modifikationen des NTCDA wurden durchgeführt. So wurde beispielsweise das π -System durch die Donorgruppe Tetrathiafulven erweitert, wodurch die Absorptionseigenschaften variiert und metastabile Radikalkationen beobachtet wurden.^[140]

Obwohl das NTCDA schon sehr weitreichend erforscht worden ist, ist keine adiabatische Ionisierungsenergie eines isolierten Moleküls bekannt. Es gibt lediglich eine Ionisierungsenergie (IE) von 6.97 eV,^[129] die aus der HOMO- (*highest occupied molecular orbital*) Grenze von NTCDA auf Gold bestimmt wurde, und eine IE von 8.0 eV,^[141] die ebenfalls aus einer Schicht stammt. Bis jetzt wurde noch keine IE_{ad} eines isolierten Moleküls bestimmt, da es nicht einfach ist, einen ausreichenden Dampfdruck für ein Gasphasen-Experiment zu erzeugen. Diese Lücke wird durch die vorliegende Arbeit geschlossen.

7.2 Resultate

Für das Experiment wurde 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyldianhydrid (NTCDA) von *Sigma Aldrich* verwendet. Da NTCDA als Feststoff keinen hohen Dampfdruck hat, wurde die Feststoffquelle nach dem Design von *Christof Schon* benutzt (siehe Abschnitt 3.2.2.1), da sie ins Vakuum der Vorkammer eingebracht werden kann und auch an der Düse beheizbar ist. Der Hintergrunddruck des Trägergases betrug ungefähr 40 mbar und die Gasmischung im Gasfilter setzte sich aus 10% Krypton, 30% Argon und 60% Neon zusammen. Um einen ausreichenden Dampfdruck zu erreichen, wurde die Probe auf ca. 280 °C erhitzt. Jeder Punkt eines Scans wurde über 90 s gemittelt und die Schrittweite betrug 10 meV.

In Abbildung 7.2 ist das massenselektierte Gesamtionensignal des NTCDA dargestellt. Wie man dort sehen kann, steigt das Ionensignal des NTCDA ($m/z = 268$) bei etwas über 9.6 eV zum erstenmal an. Folglich entspricht dieser Anstieg der Ionisierungsenergie des NTCDA. Nach einem kurzen Plateau beginnt das Signal bei etwa 10.25 eV erneut zu steigen. Dieser zweite Anstieg

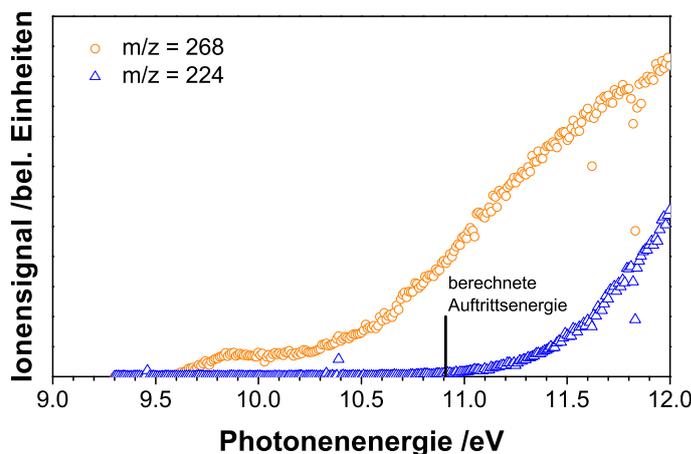


Abbildung 7.2: Gezeigt sind die Ionenstromkurven des NTCDA ($m/z = 268$, Kreise) und seines Fragments mit der Masse $m/z = 224$ (Dreiecke). Da NTCDA sehr groß ist, ist davon auszugehen, dass das gebildete Fragment eine kinetische Verschiebung beinhaltet, so dass die berechnete Auftrittsenergie nur mäßig zum experimentellen Erscheinen passt.

ist vermutlich auf einen angeregten elektronischen Zustand des Kations zurückzuführen. Neben dem NTCDA sieht man auch ein Fragment aus dissoziativer Photoionisation. Dieses besitzt die Masse $m/z = 224$ und hat damit ein Kohlenstoffdioxidmolekül gegenüber dem intakten NTCDA verloren. Das Gesamtionensignal des Fragments ist ebenfalls in Abbildung 7.2 gezeigt und beginnt bei einer Photonenenergie von ungefähr 11.0 eV zu steigen. Außerdem wurde ein Peak bei der Masse $m/z = 167$ beobachtet. Dieser wurde schon vor dem NTCDA gesehen und stammt damit nicht aus dissoziativer Photoionisation, sondern stellt eine unbekannte Verunreinigung der Probe dar.

Mit Hilfe des Schwellenphotoelektronenspektrums kann die Messgenauigkeit der Ionisierungsenergie verbessert werden. In Abbildung 7.3 ist das massenselektive Schwellenphotoelektronenspektrum des NTCDA ($m/z = 268$) gezeigt. Erkennbar ist ein erstes Signal bei 9.66 eV, das einen scharfen Anstieg aufweist. Wegen diesem schnellen Anstieg und da innerhalb eines Bereichs von 30 meV kein weiteres Signal zu sehen ist, wurde angenommen, dass es sich bei diesem Signal um die adiabatische Ionisierungsenergie handelt. Ein zweites Signal ist bei 9.83 eV erkennbar. Da der Abstand zwischen den beiden Signalen mit 0.17 eV bzw. 1370 cm^{-1} im Bereich einer C-C-Streckschwingung oder einer Ringatmungsmode liegt, ist das eine mögliche Erklärung für das zweite Signal. Es ist jedoch keine weitere Schwingungsprogression im Spektrum zu erkennen, so dass eine andere Erklärung bevorzugt wird. Diese beruht auf Berechnungen und wird im nächsten Abschnitt erläutert. Bei höheren Photonenenergien sieht man in Abbildung 7.3 weitere Signale, die angeregte elektronische Zustände des NTCDA-Kations darstellen. Sie liegen bei

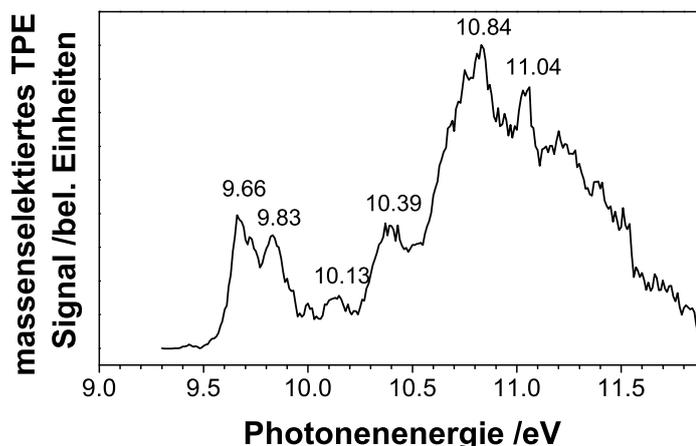


Abbildung 7.3: Gezeigt ist das über fünf Punkte geglättete, massenselektierte Schwellenphotoelektronenspektrum des NTCDAs gezeigt. Der erste Peak gibt die vertikale Ionisierungsenergie an, während die anderen Banden als angeregte, kationische Zustände interpretiert werden können.

10.13 eV, 10.39 eV, 10.84 eV und 11.04 eV. Über 11 eV setzt die dissoziative Zersetzung des NTCDAs ein, wodurch das Signal kleiner wird.

Um die Interpretation der elektronischen Struktur zu unterstützen wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit dem Funktional *B3LYP* und dem Basissatz *6-311++G***, während für die Berechnung der angeregten Zustände *B3P86/6-311++G*** verwendet wurde. Beide Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 03*^[19] ausgeführt. Sowohl das neutrale Molekül als auch das NTCDA-Kation lagen in D_{2h} Symmetrie vor. Um die adiabatische Ionisierungsenergie zu berechnen, wurde die Energiedifferenz basierend auf den optimierten Strukturen des NTCDAs gebildet. Für die vertikale Ionisierungsenergie wurde das Kation mit der optimierten Struktur der neutralen Verbindung berechnet und wiederum die Energien voneinander subtrahiert. Dabei ergab sich für die adiabatische Ionisierungsenergie ein Wert von 9.51 eV und für die vertikale Ionisierungsenergie 9.60 eV. Die Nullpunktsenergie wurde in keiner der quantenmechanischen Rechnungen berücksichtigt. Für die Berechnung der

Tabelle 7.1: Vergleichende Gegenüberstellung der experimentellen Ionisierungsenergie und Peakpositionen zu den mit *B3P86* berechneten Werten

Zustandssymmetrie	2A_u	$^2B_{3u}$	$^2B_{2g}$	$^2B_{3g}$	2A_u	$^2B_{1g}$	$^2B_{2u}$
IE_{ad} /eV	9.51						
berech. IE_{vert} /eV	9.60	10.09	10.23	10.40	10.68	10.94	11.08
exp. Banden /eV	9.66	9.83	10.13	10.39		10.84	11.04

Tabelle 7.2: Zusammenstellung der berechneten Bindungslängen des NTCDA_s im Grundzustand und Kation (*B3LYP/6-311++G***)

Bindung	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃ / C ₆ -C ₁	C ₃ -C ₄ / C ₅ -C ₆	C ₄ -C ₅	C ₃ -C ₇	C ₇ -O ₈	C ₇ =O
	Grundzustand / Å	1.42	1.41	1.38	1.41	1.48	1.39
Kation / Å	1.42	1.41	1.41	1.389	1.49	1.38	1.20

angeregten Kationenzustände wurde wieder die optimierte Struktur des neutralen NTCDA_s verwendet. Die vertikale Ionisierungsenergie der angeregten Kationenzustände erhielt man dadurch, dass die IE_{vert} zu den berechneten Anregungsenergien addiert wurde. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

7.3 Diskussion

Beim Vergleich der berechneten Geometrien miteinander sind keine signifikanten Änderungen zu erkennen (Tabelle 7.2). So verkürzt sich die Bindung zwischen dem vierten und fünften Kohlenstoffatom um 2 pm von 1.41 Å auf 1.39 Å, während sich die Bindungen zwischen C₃-C₄ und C₅-C₆ jeweils von 1.38 Å auf 1.41 Å verlängern. Die Nummerierung der Atome des NTCDA_s ist in Abbildung 7.1 enthalten. Die Länge der Carbonylbindungen verringert sich um weniger als 1 pm und die Bindung C₇-O₈ verkürzt sich um 1 pm von 1.39 Å auf 1.38 Å. Im Gegensatz dazu verlängert die Bindung C₃-C₇ von 1.48 Å auf 1.49 Å. Zu dieser geringen Geometrieänderung passt, dass die berechnete adiabatische Ionisierungsenergie mit 9.51 eV nur knapp unter der berechneten vertikalen liegt. Dieses Resultat ist im Einklang mit dem Experiment, da beide berechneten Energien sehr nah an der experimentellen IE_{vert} von 9.66 eV sind. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass die IE_{ad} und IE_{vert} sehr ähnlich sein müssen.

Die berechneten, angeregten Kationenzustände liegen sehr nah beieinander, wodurch eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Dennoch passen sie erstaunlich gut zu den experimentell beobachteten Signalen (Tabelle 7.1). So wird ein ${}^2B_{3u}$ Zustand berechnet, der nur 0.49 eV oberhalb der errechneten IE_{vert} liegt. Dieser Zustand kann dem Peak bei 9.83 eV zugeordnet werden und stellt damit eine zweite Interpretationsmöglichkeit für das Signal dar. Diese Deutung ist unter Berücksichtigung der nicht vorhandenen Progression wahrscheinlicher als die der C-C-Streckschwingung oder Atmungsmode. Da keine signifikante Geometrieänderung berechnet wurde, erwartete man keine ausgeprägte Schwingungsanregung im Kation. Im massenselektier-

ten TPE-Spektrum (Abb. 7.3) wurden keine heißen Banden beobachtet, obwohl das NTCDA relativ heiß ist. Somit sind die *Franck-Condon* Faktoren für nichtdiagonale Übergänge klein.

Für alle anderen experimentellen Signale kann ein angeregter Zustand innerhalb von 0.1 eV errechnet werden. Nur für den Zustand 2A_u , der mit 10.68 eV berechnet wurde, kann augenscheinlich keine experimentelle Entsprechung gefunden werden. Wenn man jedoch das Signal bei 10.84 eV genau betrachtet, so sieht man, dass das Signal bei niedrigerer Energie eine Schulter aufweist, die zu diesem Zustand gehören könnte. Trotz der guten Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Berechnung darf man nicht vergessen, dass die zeitabhängigen DFT Rechnungen nur auf relativ einfachem Niveau durchgeführt wurden. Somit kann sich die Reihenfolge der angeregten Zustände bei aufwendigeren quantenmechanischen Berechnungen ohne Weiteres umkehren. Der Fehler der angegebenen, berechneten Werte wird auf etwa 0.5 eV geschätzt und nimmt vermutlich mit steigender Anregungsenergie zu. Zusätzlich wurde eine Auftrittsenergie des Fragmentions von 10.9 eV berechnet. Dazu wurde von der Summe aus Kohlenstoffdioxid und Fragmention das neutrale NTCDA-Molekül subtrahiert. Auf Grund der Beiträge von schwingungsangeregten Molekülen würde man das Fragmention schon bei einer niedrigeren Energie erwarten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet, da das Molekül wegen seiner Größe vermutlich eine kinetische Verschiebung besitzt.

7.4 Zusammenfassung

Es wurde das Schwellenphotoelektronenspektrum des NTCDA in der Gasphase mittels Synchrotronstrahlung aufgenommen. Dabei konnte die Bande bei 9.66 eV der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet werden. Berechnet wurde für die IE_{ad} ein Wert von 9.51 eV, der relativ gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Im Vorfeld dieser Arbeit war keine Ionisierungsenergie für das NTCDA in der Gasphase bekannt. Es gab lediglich eine Ionisationsenergie von NTCDA auf einem Goldsubstrat (6.97 eV)^[129] und eine aus einer Schicht, die mit 8.0 eV^[141] angegeben wurde. Von beiden unterscheidet sich der ermittelte Wert von 9.66 eV erheblich. Somit hat ein Substrat oder eine Schicht einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Ionisierungsenergie. Neben der IE konnten noch mehrere angeregte Zustände beobachtet werden und mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen zugeordnet werden.

8 Cycloheptatrienradikal

8.1 Kenntnisstand und Motivation

Seit den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts ist das Cycloheptatrien (Tropyl, $c\text{-C}_7\text{H}_7$) Radikal **1** und Kation **2** (Abb. 8.1) in den Fokus der Wissenschaft gerückt.^[142,143] Interessant ist das Kation, da es mit seinen sechs π -Elektronen eine aromatische Verbindung ist. *Doering et al.* gelang es 1954 erstmals das Tropyl Kation als Salz herzustellen und ein IR-Spektrum aufzunehmen.^[144] Die erste umfassende spektroskopische Untersuchung des Cycloheptatrien Kations als Bromidsalz wurde von *Fateley et al.* durchgeführt.^[145] Dabei ergab sich für die Struktur des Tropyl Kations eine D_{7h} Symmetrie. Außerdem konnte mittels der aufgenommenen IR- und Raman Spektren festgestellt werden, dass es vier IR- und sieben Raman-aktive Schwingungen gibt.^[145-147] Insgesamt hat das Kation 36 Normalschwingungen von denen 16 entartet sind, somit existieren 20 unterscheidbare Moden.^[148]

Im Kontrast zum Kation erwartet man für das neutrale Tropyradikal eine *Jahn-Teller* Verzerrung. Die Art dieser Verzerrung und ob die Gleichgewichtsstruktur des Tropyradikals einer C_{2v} oder einer D_{7h} Symmetrie entspricht wurden sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. In einem frühen Elektronenspinresonanz-Experiment (ESR) wurden sieben gleichwertige Wasserstoffatome gefunden und daraus eine dynamische D_{7h} Struktur des Radikals abgeleitet.^[149,150] Berechnungen der 1990er berichten C_{2v} Symmetrie auf Grund der *Jahn-Teller* Verzerrung.^[148,151] Die aufwendigste Untersuchung der Schwingungsstruktur des Tropyradikals, die die *Jahn-Teller* Verzerrung berücksichtigt, erfolgte durch *Miller et al.*^[152,153] Sie zeigten, dass der ${}^2E''_2$ Grundzustand in zwei Komponenten mit C_{2v} Symmetrie aufgespalten wird; eine allylische 2B_1 und eine dienyliche 2A_2 Struktur. Beide Strukturen sind ebenfalls in Abbildung 8.1 dargestellt.

Die Geometrieänderung während der Ionisation hat das Interesse an der Photoelektronenspektroskopie des Tropyls initiiert. So wurde die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) des Tropyradikals zuerst von *Thrush et al.* zu 6.24 eV bestimmt.^[142] *Elder et al.* konnten für die IE_{ad} mittels einer Photoionisationskurve einen Wert von 6.236 eV messen.^[143] Allerdings erscheint

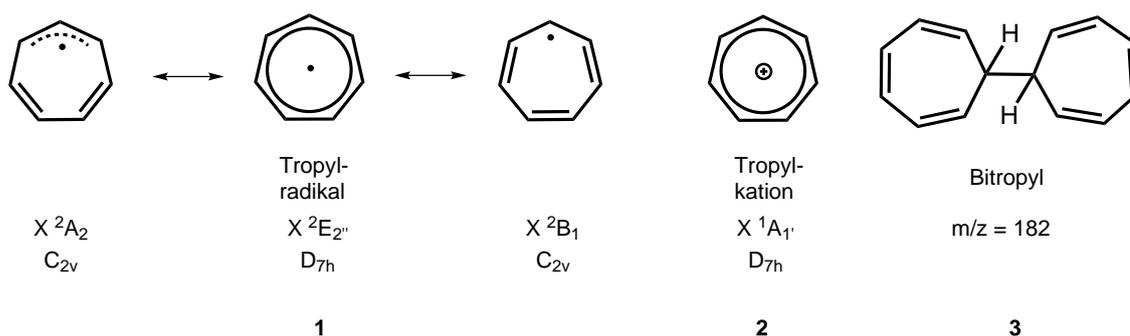


Abbildung 8.1: Struktur des Tropyliumradikals **1**, des Tropyliumkations **2** und des Bitropyls **3**

diese Genauigkeit aus dem abgebildeten Spektrum fragwürdig und ist aus einer Photoionisationskurve nicht zu erzielen. Eine weitere IE_{ad} wurde von *Koenig et al.* mit 6.28 eV angegeben. Für die Helium(I) Photoelektronenspektroskopie-Messung verwendeten sie Bitropyl **3** als Vorläufer (Abb. 8.1).^[154] Dabei zeigte sich, dass Bitropyl eine effiziente Quelle von pyrolytisch erzeugten Tropyliumradikalen war. Außerdem wurden der Grundzustand und mehrere angeregte Zustände quantenmechanisch untersucht.^[148,155] In der vorliegenden Arbeit wurden die vorherigen Resultate um ein Experiment mit TPEPICO in Kombination mit VUV-Synchrotronstrahlung erweitert. Dadurch, dass nur die Schwellenelektronen betrachtet werden, wurde eine bessere Auflösung erwartet. Außerdem erlaubt es diese Methode gegebenenfalls Schwingungen des Kations zu beobachten, die weder IR- noch Raman-aktiv sind.

8.2 Ergebnisse

8.2.1 Dissoziative Photoionisation

Der Vorläufer Bitropyl wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[144] Als Probengefäß wurde die Feststoffquelle aus Abbildung 3.3 verwendet, die ins Vakuum der Vorkammer eingebracht wurde. Um einen ausreichenden Dampfdruck der Probe zu erhalten, wurde das Bitropyl auf 90 °C - 105 °C erhitzt. Der Hintergrunddruck beträgt ungefähr 70 mbar und die Gas Mischung setzt sich aus 10% Krypton, 30% Argon und 60% Neon zusammen. Der Molekularstrahl wurde ohne Verwendung des Skimmers in die Experimentalkammer geleitet, damit eine größere Probenmenge für die Ionisation zur Verfügung stand. Jeder Punkt eines Scans wurde über 60 s gemittelt und die Schrittweiten betragen 5 meV, 10 meV und 50 meV.

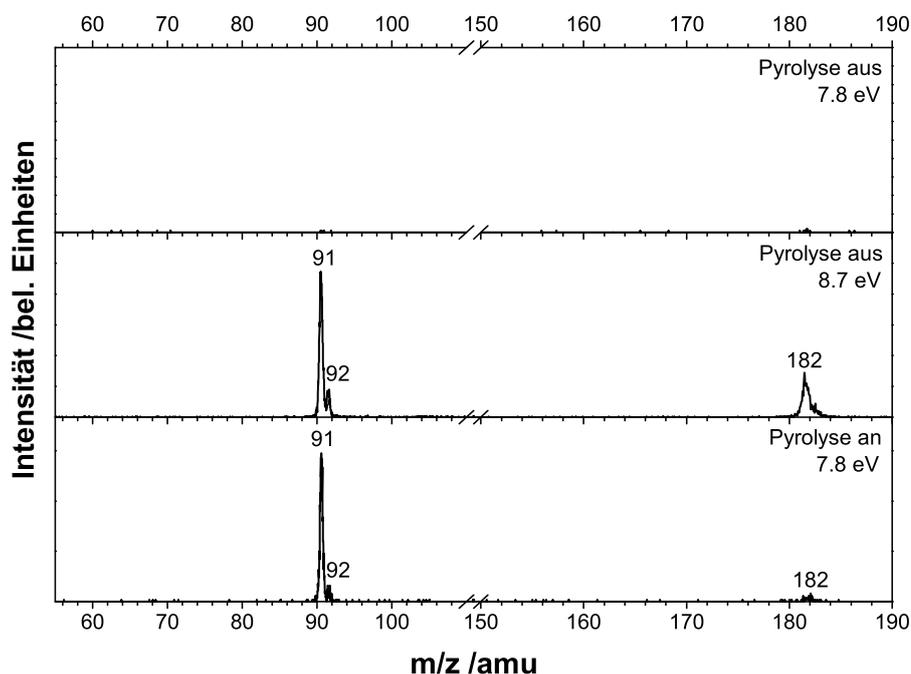


Abbildung 8.2: Gezeigt ist das Massenspektrum von Bitropyl ohne Pyrolyse bei 7.8 eV (oben) und 8.7 eV (Mitte) gezeigt. Unten ist das Spektrum bei 7.8 eV mit Pyrolyse abgebildet.

Die Wirkungsweise der Pyrolysequelle kann am Massenspektrum bei verschiedenen Photonenenergien mit und ohne Pyrolyse veranschaulicht werden (Abb. 8.2). Wie man oben in Abbildung 8.2 erkennen kann, ist ohne Pyrolyse bei einer Photonenenergie von 7.8 eV fast kein Signal zu sehen. Bei einer Photonenenergie von ungefähr 8 eV kann man das Ionensignal des Vorläufers Bitropyl ($m/z = 182$) beobachten. Fast bei der gleichen Energie erscheint auch ein Signal der Masse $m/z = 91$. In Abbildung 12.11 im Anhang ist das massenselektierte TPE-Spektrum des Vorläufers Bitropyl gezeigt. Da keine Pyrolyse stattfindet, stammt das Signal aus dissoziativer Photoionisation des Vorläufers Bitropyl. Entsprechend sieht man in der Mitte von Abbildung 8.2 bei der Photonenenergie von 8.7 eV die Massen $m/z = 91$, 92 und 182, die zum Tropyl, seinem ^{13}C Isotopolog und Bitropyl gehören. Oberhalb von einer Photonenenergie von 8.9 eV erscheinen zwei weitere Massensignale bei $m/z = 104$ und 167. Bei ihnen handelt es sich ebenfalls um Produkte aus dissoziativer Photoionisation des Bitropyls. Sie entstehen vermutlich durch den Verlust eines Benzols beziehungsweise einer Methylgruppe. Wird die Photonenenergie wieder auf 7.8 eV verringert und die Pyrolyse eingeschaltet, erhält man das Massenspektrum aus Abbildung 8.2 unten. Dort sieht man ein intensives Signal der Massen $m/z = 91$ und 92, das aus direkter Photoionisation des Tropylradikals und seines ^{13}C Isotopologs stammt. Zudem ist ein kleines Signal des Vorläufers Bitropyl bei $m/z = 182$ zu erkennen, das nie ganz verschwin-

det. Dieses könnte durch eine Verunreinigung der Probe, vermutlich ein Isomer des Bitropyls, erklärt werden. Anhand der Massenspektren ist davon auszugehen, dass bei Photonenenergien oberhalb von 8 eV das Tropylsignal durch dissoziativ gebildetes Tropyll kontaminiert ist. Oberhalb von 10.5 eV erscheint ein weiteres Massensignal, das nur mit Pyrolyse zu sehen ist. Es hat die Masse $m/z = 65$ und stammt aus dissoziativer Photoionisation des Tropyllradikals, das zum Cyclopentadienkation und Ethin zerfällt.

8.2.2 Das Photoelektronenspektrum

Abbildung 8.3 zeigt den Bereich der Ionisationsschwelle des Tropyllradikals in hoher Auflösung, während in Abbildung 8.5 das gesamte Spektrum zu sehen ist. Im gesamten Spektrum verringert sich die Auflösung ab 7 eV. In beiden massenselektierten Schwellenphotoelektronenspektren (TPE) war die Pyrolyse an. Das experimentelle Spektrum (Abb. 8.3) zeigt einen scharfen Anstieg mit einem ausgeprägten ersten Maximum bei 6.23 eV. Dieser wurde dem Übergang $\tilde{X}^+ \ ^1A'_1 (v^+ = 0) \leftarrow \tilde{X} \ ^2E''_2 (v'' = 0)$ zugeordnet und entspricht der adiabatischen Ionisierungsenergie des Radikals. Da die Schwingungstemperatur der Radikale in einem Molekularstrahl experiment mit Pyrolyse bei ungefähr 500 K liegt, werden heiße Banden beobachtet.^[156] Diese sind die kleinen Signale, die man zwischen 6.1 eV und 6.2 eV in Abbildung 8.3 erkennt. So könnte es sich bei dem kleinen Peak bei 6.12 eV um eine heiße Biegeschwingung handeln. Die erhaltene Ionisierungsenergie ist in sehr guter Übereinstimmung mit der IE, die *Johnson* aus einer Extrapolation der Rydbergzustände gefunden hat.^[157] So kommt er in einem [2+1] Multiphotonen Ionisations (MPI) Experiment auf eine Ionisierungsenergie von $(50177 \pm 46) \text{ cm}^{-1}$ (6.221 eV). Außerdem stimmt die gefundene Ionisierungsenergie (IE) ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert von *Thrush et al.* überein,^[142] die 6.24 eV angeben. Andererseits ist die vorliegende IE etwas kleiner als der Wert von 6.28 eV, der durch konventionelle Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurde.^[154] Interessanterweise ist damit die adiabatische Ionisierungsenergie des Tropylls um ungefähr 1 eV kleiner als die des isomeren Benzylradikals, dessen IE_{ad} bei 7.249 eV liegt.^[158]

Man erkennt in Abbildung 8.3 weitere Peaks, die zu einer Schwingungsprogression des Kations gehören. Die erste Progression hat einen Abstand von ungefähr 1530 cm^{-1} (0.19 eV). Sie wurde bereits zuvor von *Johnson* beobachtet, der einen Abstand von $(1528 \pm 13) \text{ cm}^{-1}$ aus seiner Rydbergstudie angibt.^[157] *Johnson* ordnet sie dem Oberton einer CCC-Biegeschwingung mit e'_3 Symmetrie und einer Wellenzahl von 768 cm^{-1} zu.^[157] In einem konventionellen Photoelektronenspektrum wurde eine Schwingungsprogression mit einem Abstand von $(1424 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ beobachtet und einer berechneten CCC-Streckschwingung von 1470 cm^{-1} mit e_1 Symmetrie zugeordnet. In Abbildung 8.3 sieht man eine zweite Progression die ihren Ursprung 970 cm^{-1}

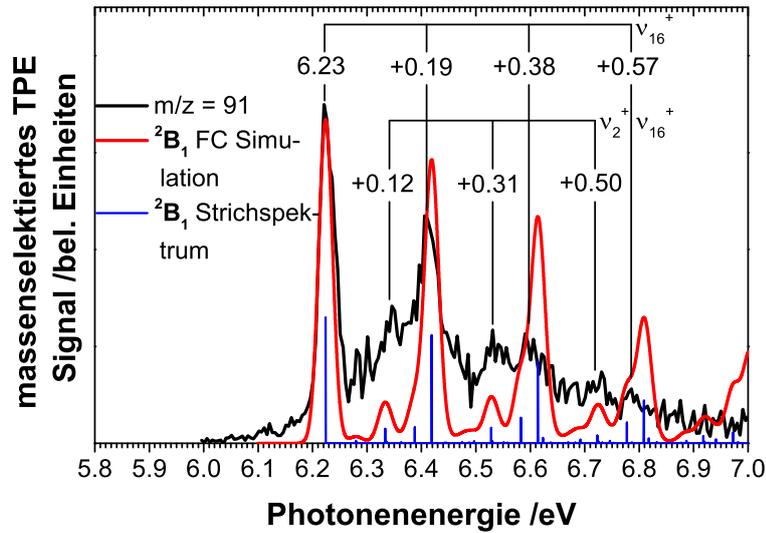


Abbildung 8.3: In schwarz ist das massenselektierte Photoelektronenspektrum des Tropyli zu sehen. Die *Franck-Condon* Simulation basiert auf dem blauen Strichspektrum, das ausgehend vom Radikal mit 2B_1 Symmetrie erhalten wurde. Das Strichspektrum wurde mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von 30 meV gefaltet und ergibt das rote Linienspektrum.

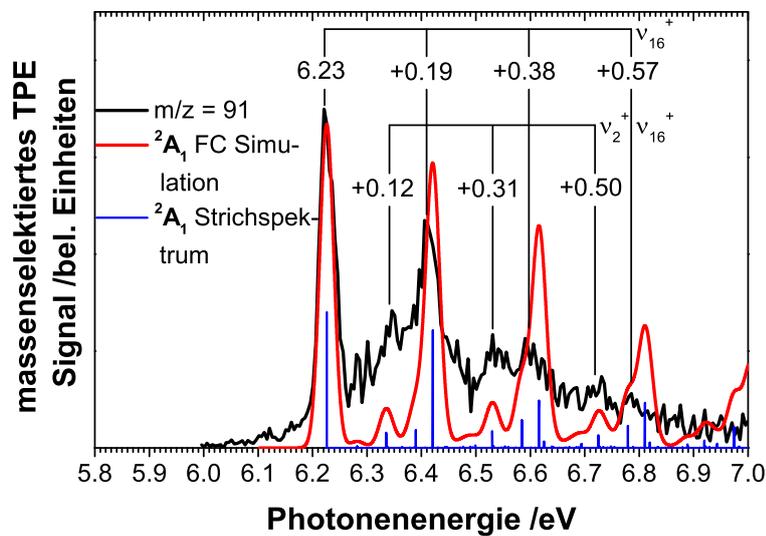


Abbildung 8.4: In schwarz ist das massenselektierte Photoelektronenspektrum des Tropyli zu sehen. Die *Franck-Condon* Simulation basiert auf dem blauen Strichspektrum, das ausgehend vom Radikal mit 2A_2 Symmetrie erhalten wurde. Das Strichspektrum wurde mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von 30 meV gefaltet und ergibt das rote Linienspektrum.

(+0.12 eV) oberhalb der IE_{ad} hat. Diese schwächere Progression beinhaltet auch Kombinationsbanden mit der Schwingung (+0.19 eV) aus der ersten Progression. Die zweite Progression wurde ebenfalls in der Rydbergstudie beobachtet.^[157] Da die Geometrien des energetischen Minimums als C_{2v} etabliert sind,^[152,153] muss die Zuordnung von *Johnson* überdacht werden. Nur totalsymmetrische Schwingungen, wie die a'_1 Banden im Falle von Tropyll, können als fundamentale Schwingung in einem Photoelektronenspektrum auftreten, wenn die vibronische Kopplung vernachlässigt wird. Während der Ionisation des Tropylls ändert sich die Symmetrie jedoch von C_{2v} nach D_{7h} , so dass der Übergang in der bekannten Untergruppe C_{2v} diskutiert werden muss. Die irreduziblen Darstellungen von e'_1 , e'_2 und e'_3 zerlegen sich somit in $a_1 \oplus b_2$, wenn man von D_{7h} nach C_{2v} geht.^[148] Da diese Summe die totalsymmetrische Darstellung a_1 beinhaltet, kann man davon ausgehen, dass diese doppelt entarteten Schwingungen, die symmetrisch zu σ_h sind, bei einem Übergang von $D_{7h} \leftarrow C_{2v}$ erlaubt sind.

8.3 Interpretation der Ergebnisse

8.3.1 Franck-Condon Simulation des Tropyllsignals und Zuordnung der Banden

Um die Schwingungsübergänge zuzuordnen, wurde eine *Franck-Condon*-(FC) Simulation mit dem Programm *FCfit*, *Version 2.8.8* durchgeführt.^[159–161] Als Ausgangsstruktur für das Radikal wurde sowohl die allylische Resonanzstruktur $\tilde{X} \ ^2B_1$ (Abb. 8.3) als auch die dienylische $\tilde{X} \ ^2A_2$ (Abb. 8.4) verwendet. Es wurden die Geometrien und Kraftkonstanten der *CASSCF* Rechnungen von *Stakhursky et al.* in der Simulation verwendet.^[152] Dabei gilt es zu beachten, dass deren Arbeit die *Jahn-Teller* Verzerrung richtig beschreibt und somit die bestmögliche Beschreibung des Radikalpotentials darstellt. *Stakhursky et al.* wählten (7/7) als aktiven Raum und verwendeten *6-31G** als Basissatz. Das Kation wurde mit dem DFT Funktional *B3LYP* und dem Basissatz *6-31G** mit dem *Gaussian 09* Programm berechnet.^[20] Für ein geschlossenschaliges Molekül ohne vibronische Verzerrung bietet ein DFT-Ansatz die gleiche Genauigkeit für die Geometrie und die Frequenzen wie *CASSCF*. Die berechneten Frequenzen stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[155] So wurde in der Berechnung ein C-C-Abstand von $r(\text{C-C}) = 1.399 \text{ \AA}$ erzielt, während *Pino et al.* $r(\text{C-C}) = 1.396 \text{ \AA}$ erhielt.^[155] Die berechneten Frequenzen wurden unskaliert verwendet und werden auch so angegeben. Die Berechnung des Kations wurde in der Punktgruppe C_s bzw. C_{2v} ausgeführt, da *Gaussian* nur Abelsche Punktgruppen berechnen kann. Für die Zuordnung der Schwingungen wurde sich auf die Nomenklatur von *Lee et al.*^[148] bezogen, die bereits von *Pino et al.*^[155] verwendet wurde.

Um die FC-Simulation besser mit dem experimentellen Spektrum vergleichen zu können, wurde das erhaltene Strichspektrum mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von 30 meV gefaltet. Wie man in Abbildung 8.3 sehen kann, stimmt die Simulation gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Die zentrale Progression mit einem Abstand von 1530 cm^{-1} ($+0.19\text{ eV}$) kann dadurch der doppelt entarteten Schwingung bei 1571 cm^{-1} zugeordnet werden. Bei dieser handelt es sich um eine C-C-Streckschwingung innerhalb der Ebene mit e'_3 Symmetrie (ν_{16}^+). Während der Ionisation ändert sich die Geometrie von C_{2v} nach D_{7h} , somit müssen sich die C-C-Abstände verändern und die entsprechende Streckschwingung sollte, wie beobachtet, aktiv sein. Außerdem sind in der Simulation, wie im experimentellen Spektrum, der erste ($+0.38\text{ eV}$, 16_0^2) und der zweite Oberton ($+0.57\text{ eV}$, 16_0^3) sichtbar. Augenscheinlich überschätzt die Simulation die Intensität der Obertöne. Diese Tatsache ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, dass die Grundzustandsgeometrie delokalisiert ist und für eine Simulation immer nur die Frequenzen des 2B_1 oder 2A_2 Zustandes verwendet werden. Außerdem wurde der *Jahn-Teller* Effekt zweiter Ordnung bei den Berechnungen des Grundzustandes vernachlässigt. Dennoch wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den simulierten Spektren ausgehend von 2B_1 (Abb. 8.3) und 2A_2 (Abb. 8.4) beobachtet, obwohl sich die Geometrien geringfügig unterscheiden. Der Grundzustand kann somit als Superposition des 2B_1 und 2A_2 Zustandes beschrieben werden. Dass beide Geometrien zu sehr ähnlichen Simulationen führen, erklärt warum der Ansatz des harmonischen Oszillators in diesem Fall so gut funktioniert.

Die erste Bande der zweiten Progression liegt $+0.12\text{ eV}$ oberhalb des Ursprungs und kann der ν_2^+ Schwingung (2_0^1) mit a'_1 Symmetrie zugeordnet werden. Eine Wellenzahl von 881 cm^{-1} wurde für ν_2^+ berechnet und entspricht der Ringatmungsmode. Diese Mode wurde ebenfalls bei $+862\text{ cm}^{-1}$ in der Rydbergstudie mittels MPI beobachtet.^[157] Da die Bande nicht stark ausgeprägt ist, war es nicht einfach, das Maximum in Abbildung 8.3 zu finden. Diese Ungenauigkeit kann die Abweichung vom berechneten Wert erklären. Zusätzlich wurden zwei weitere Banden als Kombinationsbanden mit ν_{16}^+ erkannt. Dabei handelte es sich um $2_0^1 16_0^1$ ($+0.31\text{ eV}$) und $2_0^1 16_0^2$ ($+0.50\text{ eV}$). Eine weitere Schwingung, die ebenfalls im MPI Spektrum bei $+1284\text{ cm}^{-1}$ zu sehen war, wurde auch im simulierten Strichspektrum vorhergesagt.^[157] Sie liegt am roten Rand der $+0.19\text{ eV}$ Bande und wird von dieser überlagert. Man kann sie ν_{17}^+ einer C-H Biegeschwingung innerhalb der Ebene zuordnen. Ihr berechneter Wert beträgt 1320 cm^{-1} .

8.3.2 Das TPE-Spektrum ab 7 eV

In Abbildung 8.5 ist das gesamte massenselektierte Photoelektronenspektrum bis 13.0 eV gezeigt. Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Schrittweite der Photonenergie bei 7 eV ändert. In der Abbildung wurde ein kleines Signal bei 7.25 eV beobachtet, dass mit großer

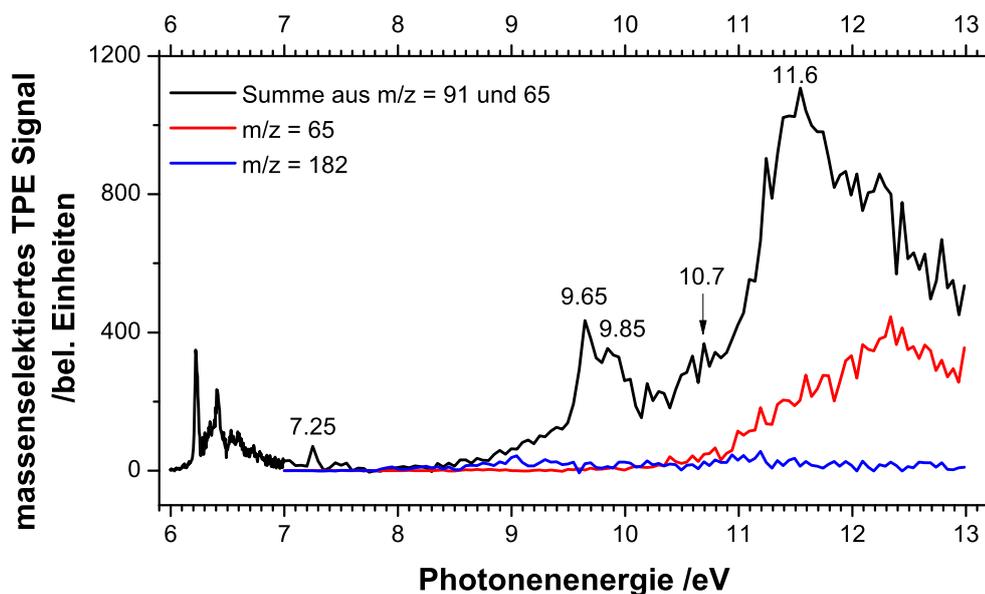


Abbildung 8.5: Gezeigt ist das massenselektierte Photoelektronenspektrum von Tropylium als Summe der Massen $m/z = 91$ (Tropylium) und $m/z = 65$ (schwarze Linie). Als rote Linie ist das TPE-Spektrum von $C_5H_5^+$ ($m/z = 65$) dargestellt, während die blaue Linie das Signal des Vorläufers Bitropylium ($m/z = 182$) wiedergibt.

Wahrscheinlichkeit der adiabatischen Ionisierungsenergie des Benzylradikals entspricht.^[162] Dieses stammt entweder aus einer Verunreinigung des Vorläufers oder aus einer Isomerisierung innerhalb der Pyrolyse. Benzyl ist etwa 70 kJ mol^{-1} stabiler als Tropylium,^[163–165] aber man kann eine hohe Aktivierungsbarriere in der Pyrolyse annehmen. Obwohl nicht auszuschließen war, dass das Signal der Masse $m/z = 91$ bei höheren Photonenergien zum Teil auch Benzyl beinhaltet, ist das Benzylsignal klein im Vergleich zu dem des Tropyliums in der Ionisationsregion. Daher sollte dessen Beitrag vernachlässigbar sein.

Mit aktiver Pyrolyse erscheint ab einer Photonenergie von ungefähr 8.55 eV ein zusätzliches Signal bei $m/z = 65$ im Massenspektrum. Dieses kann dem $C_5H_5^+$ zugeordnet werden. Das dazugehörige massenselektierte TPE Spektrum ist als rote Linie in Abbildung 8.5 gezeigt. Unterhalb von 10.55 eV ist der Peak im Massenspektrum klein und symmetrisch, wie in Abbildung 8.6 oben zu sehen ist. Auf Grund der kleinen Intensität war es schwierig die exakte Photonenergie zu bestimmen, aber das Signal erscheint bei etwa 8.55 eV . Die adiabatische Ionisierungsenergie des Cyclopentadienradikals wurde in einem hochaufgelösten Photoelektronenspektrum zu 8.428 eV bestimmt.^[166] Somit kann das Erscheinen des $C_5H_5^+$ in diesem Energiebereich dahingehend interpretiert werden, dass es direkt ionisiert wird und ein Nebenprodukt der Pyrolyse darstellt. Oberhalb von 10.55 eV stieg die Signalintensität erheblich an und die Peakform wurde asym-

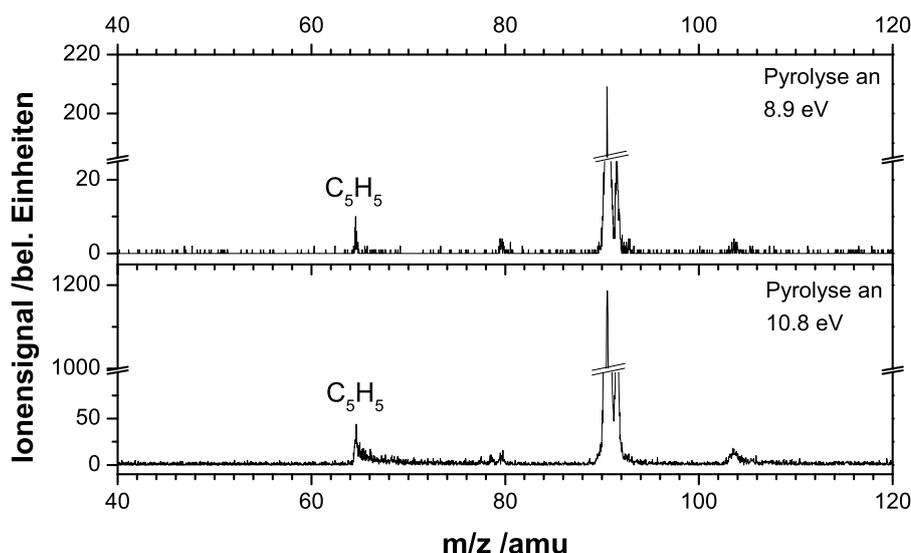


Abbildung 8.6: Wie oben zu sehen ist, besitzt die Masse $m/z = 65$ (C_5H_5) unterhalb einer Photonenenergie von etwa 10.55 eV eine symmetrische Peakform. Bei Photonenenergien über 10.55 eV wird das Signal asymmetrisch, da es jetzt aus dissoziativer Photoionisation stammt.

metrisch (Abb. 8.6 unten). Diese Asymmetrie deutet an, dass das $C_5H_5^+$ jetzt dissoziativ aus einem metastabilen Ion gebildet wird.^[13] Die Bildung des Cyclopentadien-Kations und Acetylen durch dissoziative Photoionisation von Tropyll kann diesen Anstieg des Massensignals oberhalb von 10.55 eV und die asymmetrische Peakform erklären.

Thermochemische Berechnungen zeigen, dass der Massenkanal $m/z = 65$ ab 10.52 eV zugänglich ist. Um diesen Wert zu berechnen wurden die Bildungsenthalpie des Tropyllkations bei 0 K (896 kJ mol^{-1}),^[167] die $\Delta_f H^0$ des Cyclopentadienradikals (276 kJ mol^{-1})^[168] sowie dessen IE_{ad} ($8.428 \text{ eV} = 813.18 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[166] und die $\Delta_f H^0$ des Acetylen ($226.88 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[169] verwendet. Damit beträgt die innere Energie des Tropyllions ungefähr 4.3 eV bevor es dissoziiert. Dieses Resultat stimmt gut mit den beobachteten 10.55 eV überein. Da die Pyrolyse nicht vollständig ist, muss auch die dissoziative Photoionisation des Vorläufers als Quelle für $C_5H_5^+$ berücksichtigt werden. Das Signal der Masse $m/z = 182$, das als blaue Linie in Abbildung 8.5 dargestellt ist, gehört sehr wahrscheinlich zu einem Isomer des Bitropylls. Man erkennt, dass das Signal über den gesamten untersuchten Energiebereich klein ist.

Zwischen 7 eV und 8.5 eV hat das Tropyllspektrum (Abb. 8.5) eine *Franck-Condon* Lücke. Bei 9.65 eV sieht man den Übergang in den ersten angeregten Zustand des Ions. Dieser hat eine Schulter bei 9.85 eV, die damit 200 meV über dem angeregten Zustand liegt. Folglich könnte es sich bei ihr entweder um eine Schwingung des ersten elektronischen angeregten Zustandes oder

um den nächsten angeregten Zustand handeln. Außerdem erkennt man ein verrauschtes Signal bei 10.7 eV, auf welches das intensivste Signal bei 11.6 eV folgt.

Der Peak bei 9.65 eV (Abb. 8.5) wurde bereits in der Literatur bei 9.63 eV^[154] beobachtet und stellt vermutlich den stabilsten Triplettzustand dar. Seine energetische Lage wurde 3.1 eV oberhalb des Grundzustandes berechnet.^[148] Damit würde er mit der neu bestimmten adiabatischen Ionisierungsenergie von 6.23 eV bei 9.33 eV liegen. *Lee et al.*^[148] haben zusätzlich noch weitere angeregte Zustände berechnet. Der nächste Triplettzustand wurde bei einer Anregungsenergie von 3.9 eV vorhergesagt,^[148] was einer Photonenenergie von 10.13 eV entspricht. Mit einer zeitabhängigen DFT Berechnung wurden für die beiden genannten Zustände Werte von 9.70 eV und 10.05 eV (*B3LYP/6-311G***) berechnet. Beide Triplettzustände besitzen E Symmetrie. Die beobachteten Anregungsenergien sind niedriger als die berechneten. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die *Jahn-Teller* Verzerrung in den doppelt entarteten Triplettzuständen. Die Schulter bei 9.85 eV könnte somit auf den zweiten angeregten Triplettzustand oder auf eine Normal-schwingung des ersten angeregten Zustandes zurückzuführen sein. So könnte beispielsweise eine C-C-Streckschwingung für die Schulter, die um ca. 1600 cm⁻¹ blau verschoben ist, verantwortlich sein.

Erst kürzlich wurden massenselektierte Tropykationen mittels elektronischer Spektroskopie in einer Neonmatrix untersucht.^[170] Eine Progression, die bei 275.1 nm (4.51 eV) beginnt, wurde dem ${}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^+ {}^1A_1$ Übergang des Tropylkations zugeordnet. Bei diesem handelt es sich um den ersten angeregten Singulettzustand des Ions und er entspricht 10.74 eV im Photoelektronenspektrum. Die Schulter bei ungefähr 10.7 eV in Abbildung 8.5 kann eventuell diesem Zustand zugeordnet werden. Allerdings sagen frühere Rechnungen den ersten angeregten Singulettzustand bei einer Photonenenergie von 11.3 eV^[148] bzw. 11.74 eV^[170] vorher. Die zeitabhängige DFT-Rechnung gibt einen Wert von 11.09 eV an, der in mäßiger Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist.^[148,170]

Für das Maximum bei 11.6 eV in Abbildung 8.5 sind die quantenmechanischen Vorhersagen weniger konsistent. So geben *Lee et al.* einen weiteren Triplettzustand bei 12.4 eV an,^[148] während die zeitabhängige *B3LYP* Rechnung sowohl einen Singulett als auch einen Triplettzustand im Bereich von 11.8 eV - 11.9 eV findet. Da die Rechnungen inkonsistent sind, ist eine eindeutige Zuordnung des Maximums schwierig.

8.4 Zusammenfassung

Es wurde die Photoionisation von Tropyyl ausgehend von Bitropyyl mittels der TPEPICO Methode und VUV-Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei konnte die erste Bande bei 6.23 eV

des massenselektierten Photoelektronenspektrums der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus einer Rydbergstudie überein. Mittels einer *Franck-Condon* Simulation konnten die beiden beobachteten Schwingungsprogressionen zugeordnet werden. Die erste Progression mit einem Abstand von 1530 cm^{-1} beruht auf der Mode ν_{16}^+ , einer e'_3 C-C-Streckschwingung mit einer berechneten Frequenz von 1571 cm^{-1} . Die schwächere Progression ist eine Kombination aus der Mode ν_2^+ einer a'_1 Ringatmung und der ν_{16}^+ Mode. Zusätzlich sah man in der Simulation noch die Mode ν_{17}^+ eine C-H Biegeschwingung in der Ebene, die ebenfalls aus der Rydbergstudie bekannt war. Außerdem konnte der erste Triplet- und Singulettzustand des angeregten Tropykations bei 9.65 eV und 10.7 eV in Übereinstimmung mit früheren Experimenten beobachtet werden. Zudem wurde eine Schulter bei 9.85 eV im TPE-Spektrum gesehen, die entweder dem zweiten angeregten Tripletzustand oder einer Schwingung des ersten angeregten Tripletzustandes entspricht. Die intensivste Bande wurde bei 11.6 eV beobachtet. Diese konnte jedoch mit den durchgeführten Berechnungen nicht eindeutig zugeordnet werden. Neben dem Tropolyl erscheint bei etwa 10.55 eV sein dissoziatives Zersetzungsprodukt, das Cyclopentadienkation. Dessen experimenteller Wert stimmt gut mit der Auftrittenergie, die aus einem thermodynamischen Kreis berechnet wurde, überein.

9 Das Borylen $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$

9.1 Kenntnisstand

Unter einem Borylen versteht man einen Liganden der Form $:\text{BR}$. Er ist isolobal zu einem Carben der Form $:\text{CR}^i\text{R}$ oder Kohlenstoffmonoxid (CO). In sehr vielen in der Industrie verwendeten Katalysatoren ist das Carbonyl oder ein Carben ein Ligand. Nicht selten sind diese sogar die aktiven Spezies, die übertragen werden sollen. Beispiele sind der Katalysator im Monsanto-Essigsäure-Verfahren^[171] oder Grubbs-Carbene.^[172–174] Das Besondere an Borliganden ist, dass ihre Bindungssituation und -stärke vergleichbar mit der des Carbonylliganden sind.^[175] So koordiniert der Borligand über ein besetztes p-Orbital (HOMO), das weitgehend am Boratom lokalisiert ist, an das Metallzentrum über dessen leeres d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ Orbital. Diese Bindung wird als eine σ -Hinbindung (Abb. 9.1 oben) bezeichnet. Der Borligand hat wie CO noch freie π -Orbitale, in die das Metallzentrum Elektronendichte aus seinem besetzten d_{xy} oder d_{xz} Orbital abgeben kann. Dieser Elektronenrücktransfer an den Liganden wird daher π -Rückbindung (Abb. 9.1 unten) genannt. Diese wechselseitige Verschiebung der Elektronendichte führt dazu, dass die Ligand-Metallbindung verstärkt wird.

Nach den Berechnungen von *Ehlers et al.*^[175] ist die energetische Lage der leeren π -Orbitale (LUMO) am Borliganden vergleichbar mit denen des Carbonyls, während das besetzte σ -Orbital (HOMO) am Bor energetisch erheblich höher liegt als das am Kohlenstoffatom des COs. Durch die höhere Energie des σ -Orbitals am Bor wird das Orbital diffuser und kann dadurch besser mit dem d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ am Metallzentrum überlappen. Als Resultat hat der Borylenligand eine stärkere σ -Donoreigenschaft als das Carbonyl. Da die Lage der Akzeptororbitale bei beiden vergleichbar ist, führt die stärkere σ -Hinbindung dazu, dass der Borligand thermodynamisch stabiler gebunden ist. Das energetisch höher liegende σ -Orbital (HOMO) ist auf der anderen Seite auch für den kleineren HOMO-LUMO Abstand am Borliganden verantwortlich. Dieser kleinere Abstand macht das Borylen kinetisch instabil, so dass es leicht von Nucleophilen angegriffen werden kann.^[175] Eine kinetische Stabilisierung der Borliganden ist nach *Ehlers et al.* damit nur durch eine sterische Abschirmung über sperrige Reste R zu erreichen.^[175]

Zusätzlich kann der Borylenligand wie das Carbonyl eine verbrückende Position einnehmen. So

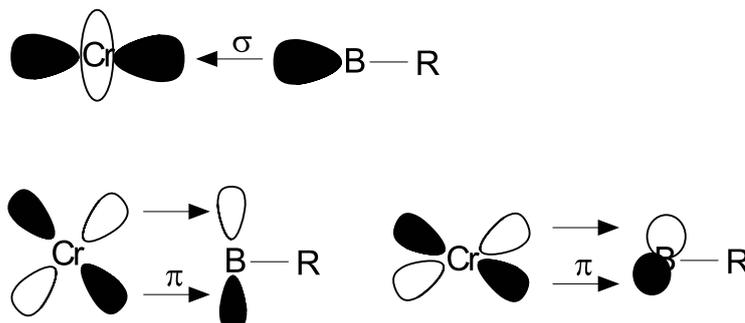


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der σ -Hin- und π -Rückbindung eines Borliganden

sind aus der Gruppe von *Prof. Braunschweig* terminale,^[176] zweifach^[177,178] und dreifach^[179] verbrückende Borylenliganden bekannt. Eine halbverbrückende Position ist unter anderem vom hier untersuchten Borylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ bekannt.^[180] Außerdem sind Borylenliganden in der Regel trans-dirigierend wie ein Experiment mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ zeigt.^[181] Dieser trans-Effekt liegt in der Bindungsart begründet. Die starke σ -Hinbindung führt dazu, dass mehr Elektronendichte am Metall ist. Da die Akzeptoreigenschaft des Borliganden nicht stärker als beim CO ausgeprägt ist, wird die Elektronendichte, die zusätzlich am Metall ist, nicht ausschließlich an das Bor zurücktransferiert, sondern zum Teil auf den Liganden in trans-Stellung übertragen, wodurch dessen Bindung geschwächt wird. Damit wird bevorzugt dieser Ligand abgespalten. An dieser leeren Koordinationsstelle kann dann ein neuer Ligand eintreten.^[182]

Der Borylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Abb. 9.2) ist durch die beiden Trimethylsilylgruppen sterisch abgeschirmt, so dass er mäßig luft- und wasserstabil ist. Er und seine Homologen, die statt Chrom ein Wolfram- oder Molybdänatom als Metallzentrum haben, kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$.^[181] Der Winkel M-B-N ist bei allen drei Komplexen nahezu linear (Cr: $177.4(4)^\circ$, Mo: $177.81(11)^\circ$ und W: $177.9(5)^\circ$). Zusätzlich ist im Chrom-Borylenkomplex der Bor-Stickstoff-Abstand mit $1.353(6)$ Å kurz, so dass aus dem Abstand und dem Winkel Cr-B-N folgt, dass die B-N-Bindung eine Doppelbindung ist.^[181]

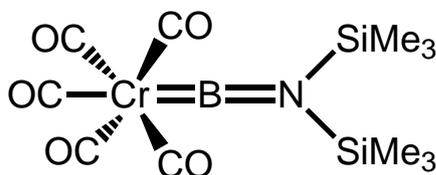


Abbildung 9.2: Struktur des Borylens $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$

9.2 Motivation

Der Borylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Abb. 9.2), der in der Arbeitsgruppe von *Professor Braunschweig* synthetisiert worden ist,^[181,183] wurde mittels Synchrotronstrahlung untersucht, um die thermodynamischen Eigenschaften des Komplexes zu erforschen. Interessant ist der Borylenkomplex unter dem Aspekt, dass er eine mäßige Luft- und Wasserstabilität besitzt und damit nicht zu den sehr reaktiven Vertretern seiner Klasse zählt. Diese Stabilität macht den Komplex als Studienobjekt für thermodynamische Untersuchungen ideal, da er ohne größeren Aufwand d.h. außerhalb einer Glovebox gehandhabt werden kann. Außerdem ist er damit eine gute Beispielverbindung für Borylenkomplexe, die eventuell einmal eine katalytische Funktion einnehmen können. Um katalytische Prozesse verstehen zu können, ist unter anderem die Kenntnis thermodynamischer Größen, wie z.B. die Bindungsenergien der einzelnen Liganden, von Bedeutung.

9.3 Ergebnisse

9.3.1 Auswertung der Massenspektren

Bei der spektroskopischen Untersuchung des Borylenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mittels Synchrotronstrahlung wurde das Probengefäß nach dem Design von C. Schon verwendet (Abschnitt 3.2.2.1). Die Probe wurde auf 90 °C erhitzt und ohne Verwendung der Pyrolyse im Molekularstrahl untersucht. In Abbildung 9.3 ist das Massenspektrum des Komplexes bei mehreren Photonenenergien gezeigt. Bei einer Photonenenergie von 8 eV (Abb. 9.3 oben) sieht man nur das Mutterionensignal mit einer Masse von $m/z = 363$. Bei 10 eV (Abb. 9.3 Mitte) ist das Massensignal der Mutter immer noch der dominierende Peak, aber es sind zusätzlich viele Fragmentsignale bei $m/z = 335, 307, 279, 146, 74$ und 73 zu erkennen. Keine Fragmentsignale des Borylenkomplexes sind der Hexacarbonylchrom-Komplex ($[\text{Cr}(\text{CO})_6]$) mit der Masse $m/z = 220$ und das Disilanamin $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit der Masse $m/z = 161$. Beide Massensignale stammen aus der Synthese.^[184] Der Hexacarbonylchrom-Komplex ist das Edukt für die Synthese des Borylenkomplexes, während das Disilanamin als Nebenprodukt aus dem Lithiumsalz $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht. Ihre Ionisierungsenergien stimmen mit denen aus der Literatur überein (Tabelle 9.1). So gibt *Das et al.*^[185] für $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ einen Wert von etwa 8.24 eV an, während in der vorliegenden Arbeit mit der gleichen Methode (PEPICO) 8.25 eV gefunden wurde. Für $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ findet man bei *Starzewski et al.* 8.66 eV,^[186] während im vorliegendem Experiment 8.6 eV ermittelt wurde. Auch das Massensignal bei $m/z = 192$ ist kein Dissoziationsprodukt des Borylenkomplexes, sondern ist ein Fragment des Edukts $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, von dem ein CO-Ligand

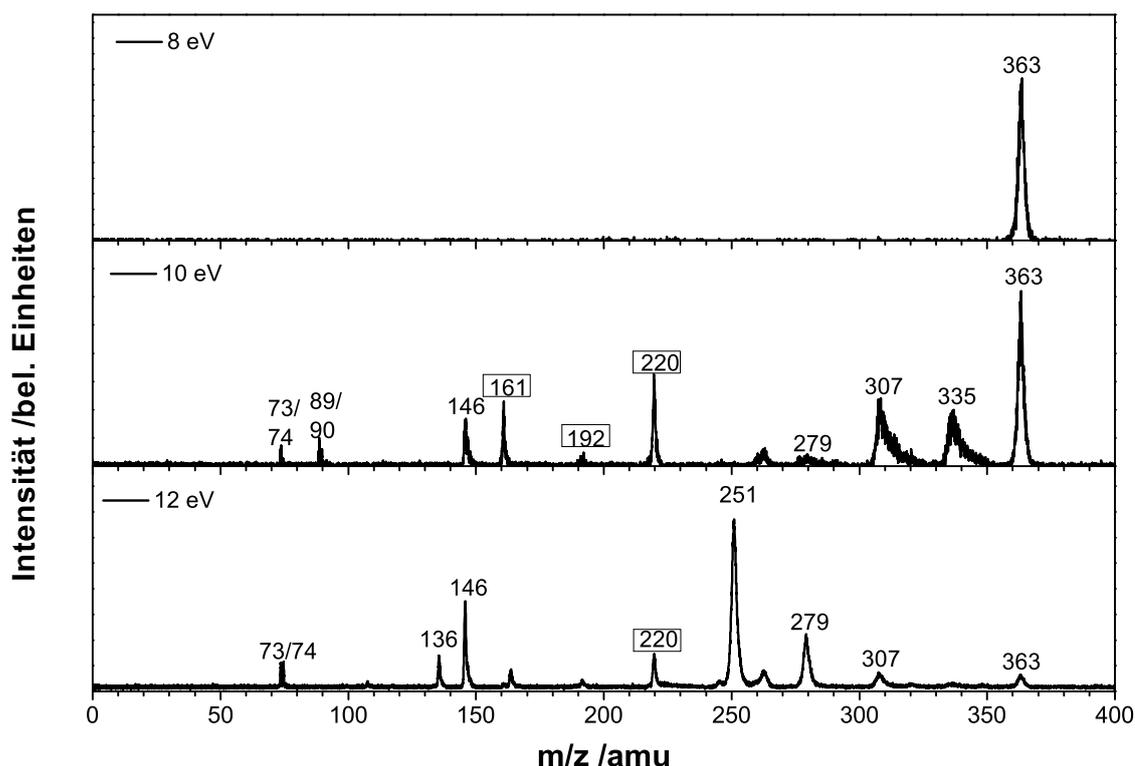


Abbildung 9.3: Massenspektrum des Borylenkomplexes bei den Photonenenergien 8 eV (oben), 10 eV (Mitte) und 12 eV (unten). Alle eingrahmten Massen gehören nicht zum Borylenkomplex, sondern stammen aus Verunreinigungen.

abgespalten wurde ($[\text{Cr}(\text{CO})_5]$). Bei höheren Photonenenergien werden noch weitere Fragmentationen des Hexacarbonylchrom-Komplexes beobachtet (siehe Tabelle 9.1).

Bei eingehender Betrachtung der anderen Signale in Abbildung 9.3 Mitte fällt auf, dass es mehrere Signale gibt, die einen Abstand von 28 amu aufweisen. Dazu gehören die Peaks mit den Massen $m/z = 335, 307, 279$. Sie alle sind Fragmentationen des Borylenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$, die einen (335), zwei (307) oder drei (279) Carbonylliganden verloren haben. Auffällig ist zudem, dass diese Signale nicht symmetrisch sind, sondern einen asymmetrischen Kurvenverlauf auf der Seite der hohen Flugzeiten aufweisen. Die Ursache der Asymmetrie wird im Unterkapitel 9.3.3 erklärt.

Die anderen Signale, die beobachtet wurden, sind $m/z = 146, 90, 89, 74, 73$. Die beiden zuletzt genannten ließen sich als HSiMe_3 bzw. SiMe_3 identifizieren und können sowohl aus dem Mutterion als auch aus ihren Fragmentationen stammen. Zum Teil scheint nicht nur ein Trimethylsilyl abgespalten zu werden, sondern zwei gleichzeitig, da auch $(\text{SiMe}_3)_2$ mit der Masse $m/z = 146$ beobachtet wurde. Auch dieses konnte aus dem Kation des Borylenkomplexes oder einem seiner

Tabelle 9.1: Zusammenstellung aller auftretenden Fragmentionen

m/z	Zuordnung	IE/AE [eV]	Literaturwert [eV]
363	$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	7.2 (IE _{ad})	
335	$[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	$8.44 \pm 0.14^{\text{a}}$	
307	$[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	$10.04 \pm 0.13^{\text{a}}$	
279	$[(\text{CO})_2\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	$10.82 \pm 0.17^{\text{a}}$	
251	$[(\text{CO})\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	$11.42 \pm 0.12^{\text{a}}$	
223	$[\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	$12.55 \pm 0.22^{\text{a}}$	
320	$[(\text{OC})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)]^+$	11.0 ^b	
292	$[(\text{OC})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)]^+$	12.8 ^b	
246	? ^c		
263	? ^c		
220	Cr(CO) ₆	8.25 (IE)	8.24 ^[185]
192	Cr(CO) ₅	9.8	
164	Cr(CO) ₄	10.35 ^b	
136	Cr(CO) ₃	11.0	
108	Cr(CO) ₂	12.0	
80	Cr(CO)	13.1	
51/52	Cr		
161	HN(SiMe ₃) ₂	8.6 (IE)	8.66 ^[186]
146	Me ₃ Si - SiMe ₃	9.35	
106	? ^c		
90	1,2-Dimethoxyethan (DME)	9.3 (IE)	9.3 ^[187]
89	? ^c	9.05	
74	HSiMe ₃	10.0	
73	SiMe ₃	9.5	
44	CO ₂	13.8 (IE)	13.777 ^[188]
32	O ₂	12.1 (IE)	12.08 ^[189]
28	CO	14.0 (IE)	14.0 ^[189]
18	H ₂ O	12.6 (IE)	12.6 ^[190]

a) Werte wurden in einem Fitprozess bestimmt b) Aufgrund von Signalüberschneidungen, geringer Intensität oder geringem Signal-zu-Rausch Verhältnis sind die Werte abgeschätzt worden c) Für diese Massensignale lassen sich keine plausiblen Fragmente herleiten.

Fragmentationen entstehen. Worum es sich bei der Masse 89 handelt, kann nicht ermittelt werden, da sich kein Fragment ableiten lässt, das dieser Masse entsprechen könnte. Die Masse $m/z = 90$ lässt sich dem 1,2-Dimethoxyethan (DME) zuordnen und ist vermutlich ein Lösemittelrest aus der Synthese.

In Abbildung 9.3 unten sieht man das Massenspektrum bei 12 eV. Wie dort erkennbar ist, nimmt das Signal des Borylenkomplexkations und seiner ersten beiden Tochterionen stark ab. Dafür ist die Masse $m/z = 279$ sehr viel größer und ein weiteres Fragmentation bei $m/z = 251$ ($[(\text{CO})\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$) ist zu sehen. Bei noch höheren Photonenenergien beobachtet man auch das Fragmentation, bei dem alle Carbonylliganden vom Chrom abgespalten wurden ($m/z = 223$), und weitere Fragmente, die aus dem Edukt $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ stammen. Insgesamt wurde bis zu einer Energie von 15 eV gemessen. Nicht beobachtet wurde die Abspaltung des Borliganden $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$. Damit ist der Borligand entsprechend der Theorie der stabilste Ligand des Chroms. Alle beobachteten Fragmentationen, deren Masse und ihre Zuordnung, sofern dies möglich war, sind in Tabelle 9.1 aufgelistet. Wie die Auftretensenergien für die Fragmente der CO-Verlustreihe des Broylenkomplexes ermittelt wurden, wird im Abschnitt 9.3.3 erläutert. Ein Vergleich mit der Literatur erfolgt bei der Diskussion.

9.3.2 Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie

Um die Bindungsenergie der Carbonylliganden des kationischen Borylenkomplexes bestimmen zu können, müssen die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) und die Auftretensenergien der einzelnen Fragmentationen bekannt sein. Die IE_{ad} kann aus dem Spektrum des gesamten Ionensignals (Abb. 9.4 kleines Bild) und aus dem Schwellenphotoelektronen- (TPE) Spektrum (Abb. 9.4) ermittelt werden. Sie beträgt (7.2 ± 0.1) eV unter der Voraussetzung, dass das TPE-Signal bei niedrigeren Photonenenergien von heißen Banden verursacht wird. Für die adiabatische Ionisierungsenergie wurden mit dem Basissatz $6-31+G^*$ 7.15 eV (*B3LYP*), 7.20 eV (*BLYP*) und 7.57 eV (*BP86*) berechnet. Auch bei der Erweiterung des Basissatzes auf *aug-cc-pVTZ* für die Funktionale *BLYP* und *BP86* blieben die Werte mit 7.13 eV und 7.49 eV nahe am experimentellen Wert. Die experimentelle vertikale Ionisierungsenergie (IE_{vert}) entspricht dem ersten Maximum in Abbildung 9.4 und hat einen Wert von 7.6 eV. Vergleicht man die IE_{vert} mit den berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien, so bekommt man eine durchschnittliche Abweichung von 0.34 eV. Diese Abweichung würde zu einer IE_{ad} von 7.26 eV führen, so dass eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert vorliegt. Für die Berechnung der Ionisierungsenergien wurden die relativistischen Effekte des Chroms nicht berücksichtigt.

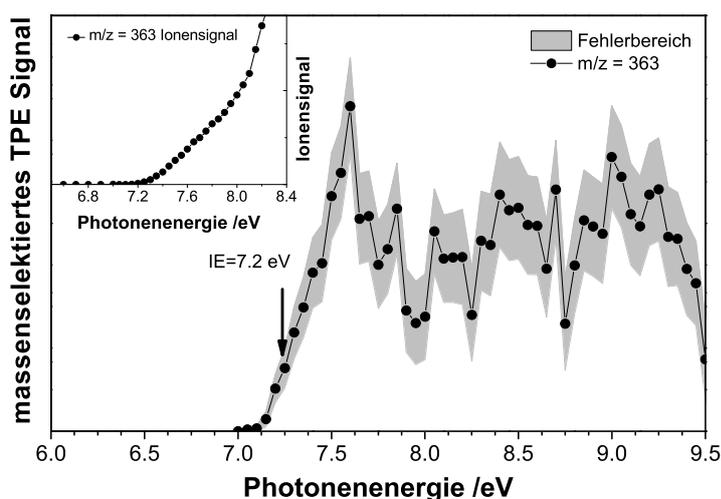


Abbildung 9.4: Aus dem massenselektierten Schwellenphotoelektronenspektrum und der Ionenstromkurve (kleines Bild) erhält man eine adiabatische Ionisierungsenergie von 7.2 eV.

9.3.3 Analyse des sequenziellen Carbonylverlusts

Wie man aus den Massenspektren in Abbildung 9.3 und der Tabelle 9.1 erkennen kann, entstehen aus dem Borylenkomplex sehr viele Fragmente. Da aber bei einigen Fragmenten, wie beispielsweise dem Trimethylsilyl ($m/z = 73$) oder dem $\text{Me}_3\text{Si} - \text{SiMe}_3$ ($m/z = 146$), nicht eindeutig festzustellen war, aus welchem Ion sie abgespalten wurden, wurden sie in der anschließenden Analyse der thermodynamischen Eigenschaften nicht berücksichtigt. Das Gleiche gilt für die Ionen $[(\text{OC})_4\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)]^+$ und $[(\text{OC})_3\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)]^+$. Damit wird im Folgenden nur der sequenzielle Verlust der CO-Liganden untersucht ohne die anderen Fragmente, die in einer parallelen Reaktion auch entstehen können, zu berücksichtigen. Dass es sich um einen sequenziellen CO-Verlust handelt, erkennt man im Breakdowndiagramm am steilen Anstieg der Fragmentationkurven. Bei einer parallelen Reaktion wäre der Kurvenanstieg flach, da zwei oder mehr Dissoziationskanäle miteinander in Konkurrenz stehen.

Die Auftrittsenergien der Fragmentionen erhält man aus einem Breakdowndiagramm, das bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde. Bei genauer Betrachtung der Massenspektren (Abb. 9.3) und der Flugzeitkurven für die Massen $m/z = 335$ und 307 fällt auf, dass die Kurvenverläufe nicht symmetrisch sind. Die asymmetrische Form des Massensignals resultiert daraus, dass die Ionen viele interne Freiheitsgrade besitzen und damit an der Dissoziationsschwelle nur langsam dissoziieren ($k < 10^7 \text{ s}^{-1}$). Somit dissoziieren nicht alle Moleküle, die oberhalb der Schwelle liegen, innerhalb der in der Apparatur detektierbaren Zeitspanne. Als Resultat wird eine kinetische Verschiebung^[42,43] (Abschnitt 2.3.3.1) beobachtet. Dies erkennt man nicht nur an der Form der

Tochterionen, sondern auch daran, dass das TPE-Spektrum des Mutterions über einen Bereich von mehr als 2 eV beobachtet werden konnte (Abb. 9.4).

Somit muss bei der Bestimmung der Auftrittsennergien die kinetische Verschiebung berücksichtigt werden. Dazu wurde das Programm *Minimal Pepico*^[13] verwendet, das nicht nur das Breakdowndiagramm simulieren, sondern zudem die Ratenkonstanten der Dissoziationsprodukte zur Dissoziationsschwelle extrapolieren kann. Die allgemeine Funktion und die benötigten Eingaben sind in den Abschnitten 2.3.3 und 12.1 erläutert. Bei der Eingabe wurde immer die Rechnung mit dem stabilsten Spinzustand der Komplexe verwendet. Der stabilste Spinzustand ist ein Singulett für den neutralen Borylenkomplex, ein Dublett für $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ und $[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, ein Quartett für $[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ und jeweils ein Sextett für $[(\text{CO})_2\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, $[(\text{CO})\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ und $[\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$. (Die Energien aller möglichen Spinzustände sind im Anhang Tabelle 12.4 aufgelistet.)

9.3.3.1 Die ersten beiden Carbonylverluste

Da die einzelnen Carbonylverluste sequenziell verlaufen, ist es möglich in einem ersten Ansatz nur die ersten beiden CO-Dissoziationen zu berücksichtigen. Diese Herangehensweise war sinnvoll, da damit sehr lange Rechenzeiten des Computers vermieden wurden. Die ersten beiden Dissoziationen wurden ausgewählt, da bei ihnen eine kinetische Verschiebung anhand der asymmetrischen Flugzeitkurven (time of flight, TOF) zu beobachten ist. Die verbleibenden drei CO-Dissoziationen zeigen, wenn überhaupt, nur einen Ansatz von Asymmetrie womit eine Extrapolation der Ratenkonstanten $k(E)$ entfällt. Die drei letzten CO-Dissoziationen wurden somit erst in einem zweiten Schritt hinzugefügt.

Beim Fitansatz, der nur die ersten beiden Dissoziationen berücksichtigt, wird als unimolekulares Modell *SSACM* gewählt, da die Übergangszustände der Carbonylverluste nicht explizit berechnet worden sind. Der Kurvenverlauf der Flugzeit (TOF) konnte nicht als experimentelle Größe zur Bestimmung der experimentellen Raten verwendet werden, da die untere Grenze von ungefähr 10000 registrierten Tochterioneneingängen am Detektor bei beiden CO-Dissoziationen nicht erreicht wurde. Die registrierte Anzahl der ersten Tochter lag bei 50-55 und die der zweiten Tochter bei 150-160 in 120 Sekunden. Somit wurde stattdessen die CoG-Kurve (Center of Gravity) verwendet.

Trotz der Verwendung der CoG-Daten ließen sich das Breakdowndiagramm und die experimentellen Raten nicht reproduzierbar fitten. Die Verwendung des *RRKM* Modells anstelle der *SSACM* Methode verbesserte das Resultat nicht. Bei der Fehleranalyse wurde festgestellt, dass bedingt durch die aus den berechneten Kationenfrequenzen bestimmten Zustandsdichten und

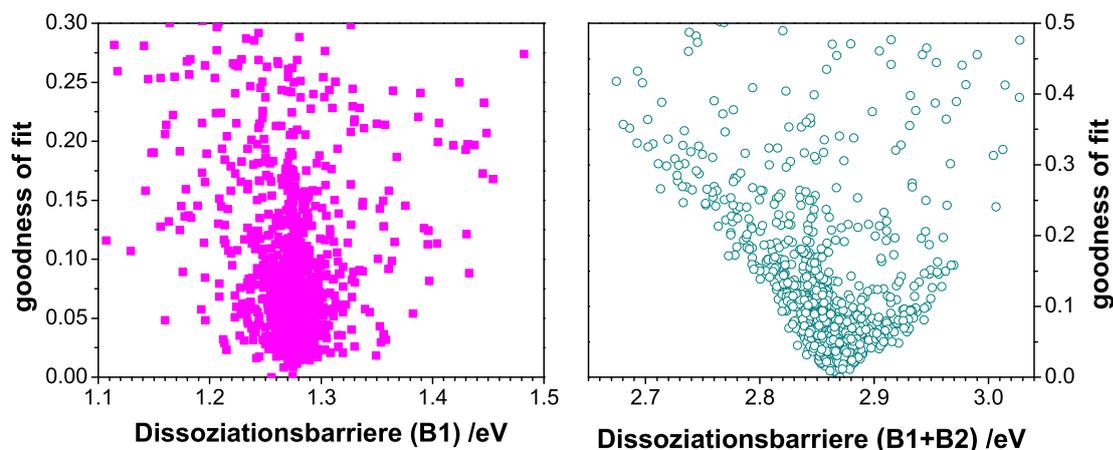


Abbildung 9.5: Hier ist die *goodness of fit* gegen die Dissoziationsbarriere des ersten (links) und der Summe aus dem ersten und zweiten CO-Verlust (rechts) aufgetragen. Die Abbildungen stammen aus dem Monte Carlo Prozess und basieren auf unterschiedlichen Startbedingungen (Anzahl und Auswahl der gelöschten Frequenzen). Die Barrieren beziehen sich auf die energetische Lage des Mutterions, das 7.2 eV über dem neutralen Komplex liegt.

Zustandssummen kein Wert für den Fitparameter c aus dem *rigidity* Faktor gefunden wurde (Abschnitt 2.3.3.1). Eine mögliche Ursache für die „falschen“ Zustandsdichten und Zustandssummen können die kleinen harmonischen Frequenzen sein, die für den Komplex berechnet wurden. Wenn einige dieser kleinen, berechneten Frequenzen in Wirklichkeit internen Rotationen entsprechen, dann werden sowohl die Werte für die Zustandssummen als auch die für die Zustandsdichten zu groß berechnet. Deshalb sollte man diese Frequenzen nicht berücksichtigen. Zur Überprüfung wurden alle Kationenfrequenzen, die kleiner als 100 cm^{-1} waren, temporär entfernt. Diese Maßnahme verbesserte das Fitresultat kaum, so dass dies als Grund ausgeschlossen werden konnte.

Die zweite Ursache für die „falschen“ Zustandssummen bzw. Zustandsdichten ist, dass durch die Größe des Moleküls auch bei hohen Überschussenergien die durchschnittliche Energie, die in einem Freiheitsgrad vorliegt, klein ist. Die Anharmonizität ist die Triebkraft für eine intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR), die wiederum die Voraussetzung für eine statistische Dissoziation ist. Da die Komplexe aber nur harmonisch berechnet werden konnten, ist die Anharmonizität, die in der Realität vorhanden ist, nicht berücksichtigt. Dadurch, dass die Anharmonizität in den quantenmechanischen Rechnungen nicht berücksichtigt wird, kann der Phasenraum bei großen Molekülen falsch, das heißt nicht der Realität entsprechend, berechnet werden.^[191]

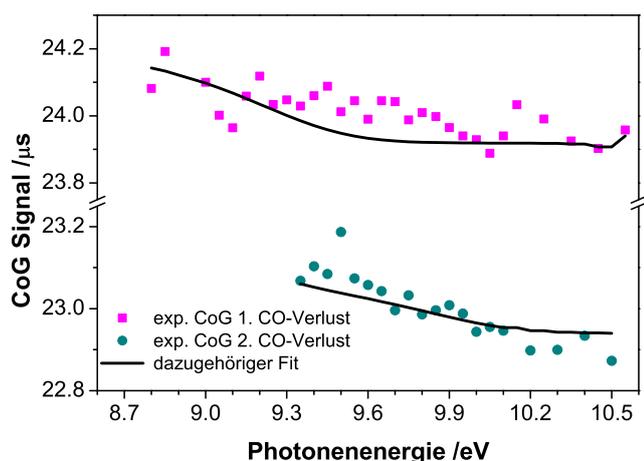


Abbildung 9.6: Fit der CoG-Kurven für den ersten und zweiten Carbonylverlust

Um diese langsamere intramolekulare Schwingungsumverteilung zu berücksichtigen, wurde der Fit durch eine Monte Carlo Analyse erweitert. Im Monte Carlo Prozess wurden in knapp 3000 Fitroutinen zufällig 0 bis 19 und anschließend 0 bis 13 Frequenzen des Mutterions und der ersten beiden Tochterionen gelöscht. Dabei zeigte sich, dass es für die Bestimmung der Auftrittsenergie weitgehend irrelevant war, welche Frequenzen gelöscht wurden, da eine signifikante Häufung bei einer bestimmten Bindungsenergie auftrat, wie in Abbildung 9.5 zu sehen ist. Das exakte Vorgehen und die Analyse des Monte Carlo Verfahrens ist in Abschnitt 12.4 beschrieben. Wie in Abbildung 9.5 links erkennbar ist, hat die Dissoziationsenergie für den ersten Carbonylverlust eine symmetrische Verteilung um den Wert (1.27 ± 0.13) eV. Für die Summe der ersten und zweiten Dissoziation wird stattdessen eine leicht asymmetrische Verteilung beobachtet (Abb. 9.5 rechts). Somit liegt der Wert nicht bei 2.87 eV dem Minimum, sondern verringert sich durch die Asymmetrie auf (2.86 ± 0.11) eV, da alle Werte bei der Bestimmung der Bindungsenergie berücksichtigt wurden. Für die Auftrittsenergie des ersten Carbonylverlusts ergibt sich somit ein Wert von (8.47 ± 0.13) eV. Die AE_{0K} der zweiten CO Dissoziation ist (10.06 ± 0.11) eV. Wegen der Unsicherheit wurde als Fehler für beide Bindungsenergien und Auftrittsenergien die dreifache Standardabweichung (3σ) angenommen.

Aus den Fits des Monte Carlo Prozesses wurde einer ausgewählt, der den durchschnittlichen Bindungsenergien sehr nahe kommt und bei dem möglichst wenige Frequenzen gelöscht wurden. Im ausgewählten Fit, der auch für das Fitten aller Carbonylverluste verwendet wurde, wurden sieben Frequenzen im ersten Tochterion, fünfzehn im zweiten Tochterion und eine im Mutterion entfernt. Die experimentellen CoG-Kurven und deren Fit sind in Abbildung 9.6 gezeigt und stellen die Daten dieses ausgewählten Fits dar. Diese Kurvenverläufe können jedoch als repräsentativ für alle angesehen werden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Punkten

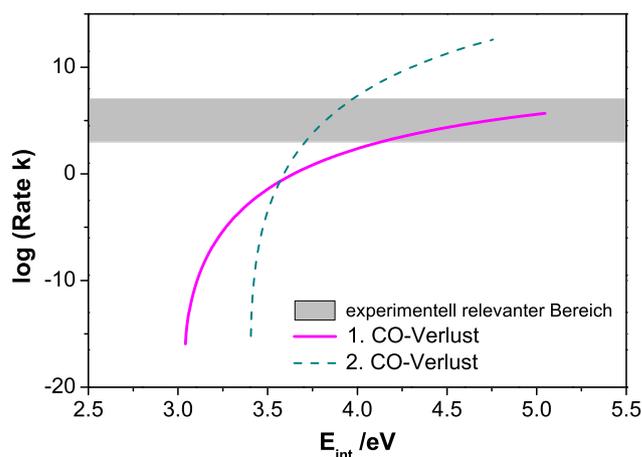


Abbildung 9.7: Gezeigt sind die Ratenkonstanten $k(E)$ des ersten und zweiten Carbonylverlustes gezeigt. Der grau hinterlegte Bereich gibt den experimentell zugänglichen Bereich an, der durch die Experimentalkammer gegeben ist ($10^3 - 10^7 \text{ s}^{-1}$).

und der gefitteten Kurve ist im Rahmen der geringen Signalstärke gut. Eine hundertprozentige Übereinstimmung ist in Anbetracht der kleinen Signalstärke der beiden Dissoziationen nicht zu erreichen. Die Ratenkurven $k(E)$ für die beiden ersten Carbonylverlustreaktionen sind in Abbildung 9.7 zu sehen. Man erkennt, dass der erste CO-Verlust im experimentell relevanten Bereich von $10^3 < k < 10^7 \text{ s}^{-1}$ einen sehr langsamen Anstieg hat, während der zweite Carbonylverlust schon erheblich schneller erfolgt. Der Grund für diese Beschleunigung liegt vermutlich daran, dass der Übergangszustand für den zweiten CO-Verlust produktähnlicher ist.

9.3.3.2 Alle Carbonylverluste

Nachdem die Analyse der beiden langsamen Dissoziationen abgeschlossen war, wurde das Break-down-Diagramm um die drei fehlenden Dissoziationen ergänzt. Diese sind auf der Zeitskala des Experiments schnell, d.h. sie dissoziieren bevor sie in die Driftregion des Detektors gelangen. Die Ursache dafür ist, dass jetzt weniger Liganden an die Fragmentionen gebunden sind. Folglich haben sie weniger Schwingungsfreiheitsgrade und die Zustandsdichte wird kleiner. Nur die dritte Dissoziation hat einen flacheren Anstieg im Bereich von $10^3 < k < 10^7 \text{ s}^{-1}$, da der erste und zweite Carbonylverlust der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Überschussenergie wird jetzt schnell auf alle Freiheitsgrade verteilt und somit wurden die Zustandsdichte und Zustandssummen vom *Minimal Pepico* Programm richtig berechnet. Deshalb mussten die Raten nicht mehr gefittet werden. Für die beiden langsamen Dissoziationen ist dies auch nicht mehr notwendig, da sie bereits extrapoliert wurden und keine große Veränderung der Auftrittenergien zu erwarten war. Deshalb wurde an Stelle von *SSACM RRKM* als unimolekulares Modell ausgewählt.

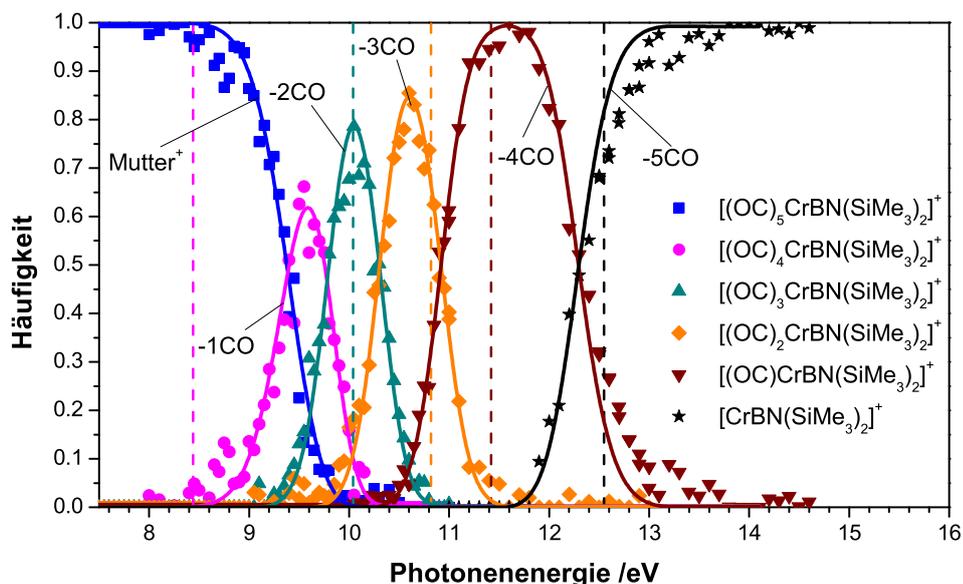


Abbildung 9.8: Breakdowndiagramm des Borylens $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$. Die Punkte zeigen die experimentellen Daten, die durchgezogenen Linien spiegeln den Fit wider, während die senkrechten gestrichelten Linien die ermittelten Auftretensenergien bei 0 K angeben.

Das Ergebnis des Fits ist in Abbildung 9.8 zu sehen. Dort sind die experimentellen Daten des Breakdowndiagramms als Punkte und die entsprechenden Fits als durchgängige Linien gezeigt. Die senkrechten, gestrichelten Linien geben jeweils die Auftretensenergie der einzelnen Dissoziationen an. Wie an der pinken Linie zu sehen ist, beträgt die AE_{0K} für die erste Dissoziation (8.44 ± 0.14) eV. Sie liegt damit bei einer Energie, bei der in Abbildung 9.8 nur Rauschen zu beobachten ist. Somit wird an ihr die kinetische Verschiebung besonders deutlich. Durch das Hinzufügen der schnellen Dissoziation hat sich die Auftretensenergie des ersten Carbonylverlusts von (8.47 ± 0.13) eV auf (8.44 ± 0.14) eV verkleinert. Diese leichte Verschiebung ist im Rahmen des Fehlers vernachlässigbar. Damit ist gerechtfertigt, dass beim Fit aller Carbonylverluste die Raten der ersten und zweiten Dissoziation nicht mehr berücksichtigt wurden. Eine ähnlich kleine Verschiebung ist auch für die zweite Dissoziation zu erkennen, die nun einen Wert von (10.04 ± 0.13) eV hat. Für die dritte Auftretensenergie wurde einen Wert von (10.82 ± 0.17) eV ermittelt, während man für die vierte (11.42 ± 0.12) eV und für die fünfte (12.55 ± 0.22) eV erhält.

Der Fehler der Auftretensenergien wurde dadurch bestimmt, dass die Dissoziationsenergie des besten Fits so lange erhöht bzw. verringert wurde bis eine gerade noch akzeptable Übereinstimmung erreicht war. Der Bereich mit einer tolerierbaren Übereinstimmung für den Fit liegt zwischen 1000 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} . Ergaben sich für die Erhöhung und Verminderung des Wertes nicht

die gleiche Fehlergrenze, wurde der größere von beiden als Fehler angenommen. Der auf diese Weise ermittelte Wert der Bindungsenergie wurde als Fehler der Auftrittsenergie angenommen.

Für schnelle Dissoziationen lässt sich die AE_{0K} oft einfach bestimmen, indem die Photonenenergie verwendet wird, bei der das Signal des Mutterions im Breakdowndiagramm verschwindet.^[192] Da die thermische Energie des Ausgangsmoleküls von Null verschieden ist, verschiebt sich die Auftrittsenergie etwas zu kleineren Energien (Rotverschiebung). Wenn eine kinetische Verschiebung vorliegt, dann verursacht sie eine Blauverschiebung der Auftrittsenergie, wie im Fall der ersten CO Dissoziation. Denn nur der Teil der Überschussenergie, der im Tochterion verbleibt, steht dem System für die nächste Dissoziation noch zur Verfügung. Dies führt zu einer Verbreiterung des Dissoziationsbereichs und zur Blauverschiebung. Beides ist im Breakdowndiagramm (Abb. 9.8) zu erkennen.^[13]

9.4 Diskussion

Für den Borylenkomplex $[(CO)_5CrBN(SiMe_3)_2]$ ergibt sich eine adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) von 7.2 eV. Dieser Wert ähnelt dem von vergleichbaren Komplexen. So beträgt die IE_{ad} (7.30 ± 0.05) eV für $[(C_6H_6)Cr(CO)_3]$,^[193] (7.69 ± 0.02) eV für $[CpMn(CO)_3]$ ^[194] und (7.24 ± 0.04) eV für $[Co(CO)_2NOPEt_3]$.^[195] Für den Komplex $[Cr(CO)_6]$ wurde eine Ionisierungsenergie von über 8 eV gefunden.^[196] Daraus ist ersichtlich, dass der Borligand einen großen Einfluss auf die Ionisation eines Chromcarbonylkomplexes ausübt. Die Bedeutung des Borliganden ist vergleichbar mit denen anderer organischer Liganden wie Cyclopentadienyl (Cp) oder C_6H_6 (Benzyl = Bz). Ein direkter Vergleich der adiabatischen Ionisierungsenergie mit anderen Pentacarbonylkomplexen ist nicht möglich, da für sie immer nur eine vertikale Ionisierungsenergie bestimmt wurde.^[197] Für die Komplexe mit einem Stickstoffatom im Heterozyklus des Liganden ergaben sich in Photoelektronenspektren vertikale Ionisierungsenergien zwischen 7.2 eV und 7.5 eV.^[197] Es handelt sich dabei um einen Bereich in dem auch der betrachtete Borylenkomplex liegt.

Aus der AE_{0K} und der IE_{ad} des Borylenkomplexes lassen sich die Cr-CO Bindungsenergien des Kations berechnen. Die Bindungsenergien für alle Carbonylverluste sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Wenn man sie mit den berechneten Werten (Tabelle 9.2, 2. Zeile) vergleicht, fällt als erstes die gute Übereinstimmung für die erste Bindungsenergie auf. Dies ist umso erfreulicher, da diese gute Übereinstimmung auf Grund der kleinen Signalstärke überraschend war. Jedoch wird die zweite Bindungsenergie in der DFT-Rechnung um 0.79 eV unterschätzt. Da die Abweichung damit fast dem berechneten DFT-Wert entspricht, wird die Genauigkeit der experimentellen AE_{0K} in Frage gestellt. Wenn man allerdings berücksichtigt, dass die AE_{0K} eine Energiedifferenz ist,

Tabelle 9.2: Vergleich von sequenziellen CO Dissoziationsenergien [eV] in unterschiedlichen Chromkomplex-Kationen

	BDE ₁	BDE ₂	BDE ₃	BDE ₄	BDE ₅
$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$					
Expt. ^{a)}	1.24 ± 0.14	1.60 ± 0.13	0.78 ± 0.17	0.60 ± 0.12	1.14 ± 0.22
DFT	1.37	0.81	0.88	0.63	0.96
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$					
<i>Das et al.</i> ^{[185]b)}	1.49	0.22	0.83	0.66	1.36
<i>Qi et al.</i> ^[196]	1.19	0.56	0.77	0.65	1.92
$[\text{BzCr}(\text{CO})_3]^+$					
<i>Li et al.</i> ^[193]	1.03 ± 0.05	0.60 ± 0.05	1.04 ± 0.05	-	-

a) vorliegende Arbeit b) BDEs (Bindungsenergien) wurden mit Hilfe der Auftretensenergien von *Das et al.* berechnet.^[185]

dann kann nicht nur eine Bindungsenergie betroffen sein. Stattdessen muss auch ein benachbarter Wert davon betroffen sein. Die Übereinstimmung der ersten und der dritten bis fünften Bindungsenergie mit dem jeweiligen theoretischen Wert ist jedoch gut. Damit ist ein Fehler des Fits unwahrscheinlicher und der Anstieg innerhalb der ersten und zweiten Bindungsenergie ist real. Dass zwischen den einzelnen Dissoziationsenergien ein großer Unterschied vorliegen kann, zeigen die Bindungsenergien der Komplexe $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ und $[\text{BzCr}(\text{CO})_3]^+$ (Tabelle 9.2), bei denen ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde.

Dieses Verhalten kann durch den sogenannten trans-Effekt erklärt werden (Abschnitt 9.1). Die σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaft des Borylenliganden ist größer als im Carbonylliganden, wodurch er einen stärkeren trans-Effekt als das CO besitzt. Der trans-Effekt bewirkt, dass die Bindung zur Carbonylgruppe, die dem Borylenliganden gegenübersteht, im Vergleich zu den anderen Carbonylliganden destabilisiert wird. Für den neutralen Borylenkomplex wurden weder in den Rechnungen noch in der Kristallstrukturanalyse Hinweise auf einen trans-Effekt gefunden.^[183] Die Cr-CO-Abstände aller Liganden im Komplex $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ unterscheiden sich maximal um 1-2 pm und sind damit gleichwertig. Die genaue Struktur aller berechneten Borylenkomplexe mit Angaben zu den Bindungslängen ist in Abbildung 9.9 aufgeführt. In der berechneten Geometrie des $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ Kations hingegen hat sich die Cr-CO-Bindung des transständigen Carbonyls um 9 pm verlängert, während sich der Cr-CO-Abstand der anderen COs nur um 5 pm vergrößert hat. Dieser Unterschied in der Zunahme der Bindungslängen suggeriert einen trans-Effekt im Kation. Somit ist es naheliegend, dass der transständige CO-

Ligand als erstes dissoziiert. Diese Annahme wurde bereits durch Ligandenaustauschreaktionen bestätigt.^[175,181]

Bei den weiteren CO-Dissoziationen ist der Einfluss des trans-Effekts geringer. Dennoch hat es den Anschein, dass der erste, dritte und fünfte Carbonylverlust im Borylenkomplex mit einer geringeren Dissoziationsenergie erfolgt als im $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ Komplex. Betrachtet man die berechneten Geometrien der drei Strukturen in Abbildung 9.9, so sieht man, dass in allen drei Strukturen eine Carbonylgruppe trans zum Borliganden steht. Auf Grund dieser trans-Stellung des CO ist die Bindung geschwächt und man beobachtet eine geringere Dissoziationsenergie. Beim zweiten und vierten Carbonylverlust steht kein CO trans zum Borliganden (Abb. 9.9), so dass bei ihnen kein trans-Effekt auftritt.

Im Fall des $[\text{BzCr}(\text{CO})_3]$ Komplexes, der in einem TPEPICO-Experiment untersucht wurde, sind die erste und dritte Bindungsenergie nahezu identisch.^[193] Zudem weisen beide eine kinetische Verschiebung auf, die bei der zweiten CO-Dissoziation nicht beobachtet wurde. Die Bindungsenergie der zweiten Dissoziation besitzt mit 0.60 eV auch nur etwa 60% der beiden anderen Bindungsenergien. Damit sind die ersten beiden Liganden schwächer gebunden als es im Borylenkomplex der Fall ist. Daran zeigt sich, dass die Koordinationszahl und die Geometrie einen großen Einfluss auf die Bindungsenergie innerhalb der Komplexe hat und nicht nur ein einzelner Ligand.

9.5 Zusammenfassung

Der Borylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ wurde mittels der TPEPICO Methode am Synchrotron des *Paul Scherrer Instituts* untersucht. Dabei konnte die adiabatische Ionisierungsenergie des Komplexes auf (7.1 ± 0.1) eV bestimmt werden. Mit steigender Photonenenergie wurden alle Carbonylliganden sequenziell abgespalten, während der Borligand auch bei 15 eV noch nicht dissoziierte. Von den abgespaltenen Carbonylliganden konnte die Auftrittsenergie bei 0 K unter Berücksichtigung der kinetischen Verschiebung mittels der SSACM Methode gefittet werden. Dabei ergab sich für die $\text{AE}_{0\text{K}}$ des ersten Carbonylverlusts ein Wert von (8.44 ± 0.14) eV. Für die zweite Auftrittsenergie wurde (10.04 ± 0.13) eV bestimmt, während für die dritte (10.82 ± 0.17) eV gefunden wurde. Die vierte und fünfte $\text{AE}_{0\text{K}}$ betragen (11.42 ± 0.12) eV und (12.55 ± 0.22) eV.

Damit konnte gezeigt werden, dass die experimentelle Ratenkurve der Dissoziation auch dann gefittet werden kann, wenn die experimentellen Signale stark verrauscht sind und eine kleine Intensität aufweisen. Die Ratenkurven wurden unter der Voraussetzung, dass die intramolekulare

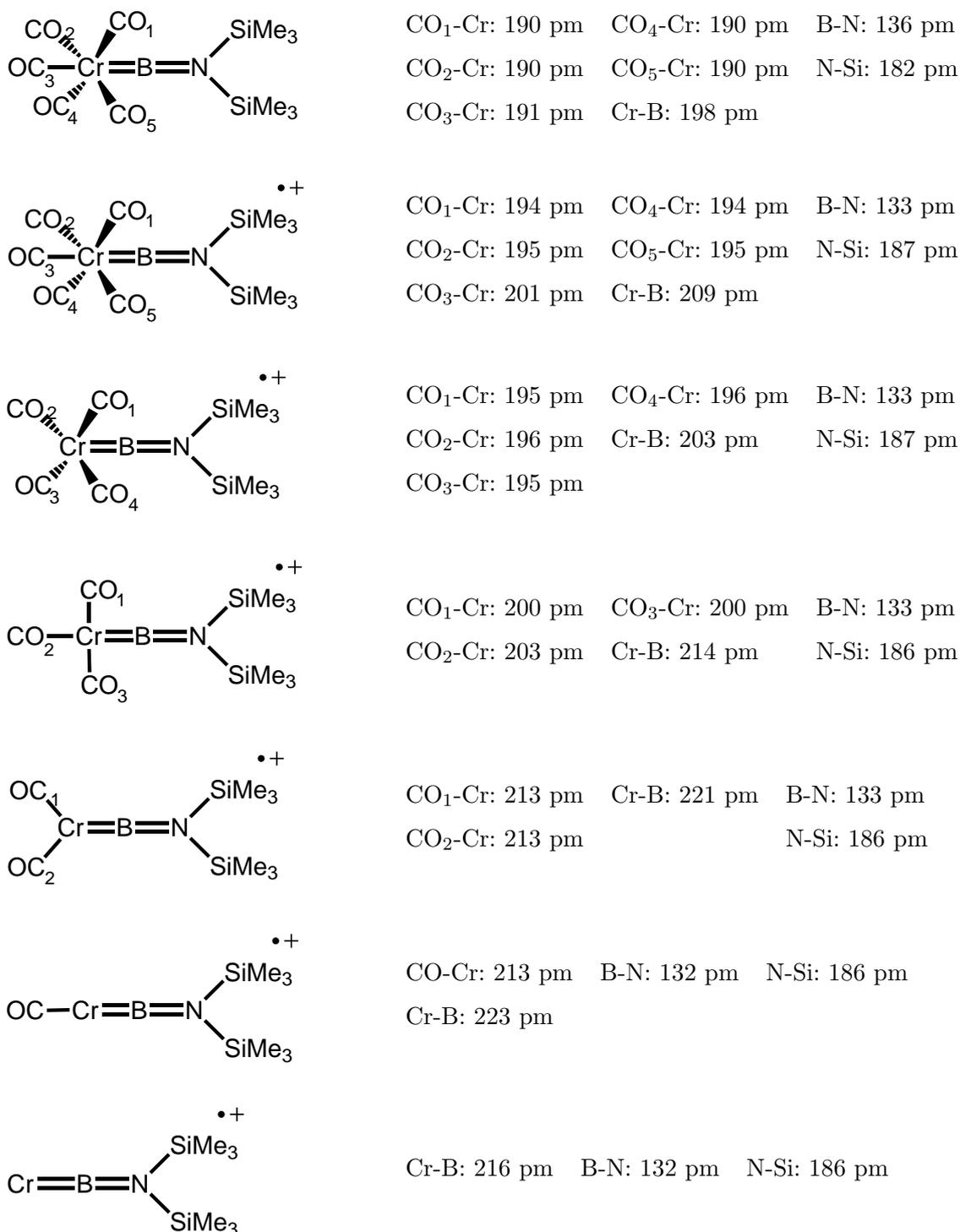


Abbildung 9.9: Gezeigt sind die Struktur und Bindungslängen des neutralen Borylenkomplexes, seines Ions und aller Tochterionen

Schwingungsumverteilung langsam verläuft und damit einige Moden entkoppelt sind, modelliert. Durch einen einfachen thermodynamischen Zyklus wurden aus den Auftrettsenergien der Kationen die Bindungsenergien der Carbonylliganden berechnet. Dabei bekam man für die erste Bindungsenergie einen Wert von 1.24 eV, während für die zweite 1.60 eV gefunden wurden. Die dritte Bindungsenergie ist mit 0.78 eV vergleichbar mit der vierten, für die 0.60 eV erhalten wurde. Die fünfte und letzte Bindungsenergie lag mit 1.14 eV wieder etwas höher. Dadurch, dass der Borligand nicht abgespalten wurde, bestätigt sich die Annahme, dass er der stabilste Ligand des Komplexes ist. Ein Vergleich mit dem Komplex $[\text{BzCr}(\text{CO})_3]^+$ zeigte, dass der Borylenligand die CO-Cr-Bindung weniger destabilisierte als der Benzyligand. Da die zweite Bindungsenergie im Kation erheblich stärker ist als die erste, legte dieser Befund einen starken trans-Effekt des Borylenliganden nahe.

10 Zusammenfassung der Dissertation

Brillianten Strahlungsquellen werden heute vielfach in der Forschung eingesetzt um Kristallstrukturen, Oberflächeneigenschaften oder Reaktionen zu untersuchen.^[4] Als Strahlungsquellen werden dafür bevorzugt Freie Elektronenlaser oder Synchrotrons eingesetzt, da sie über weite Bereiche durchstimmbare sind und einen hohen Photonenfluss bereitstellen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden beide Lichtquellen verwendet um einerseits Isomere von Kohlenwasserstoffradikalen zu identifizieren und andererseits das Verhalten von Borylen und aromatischen Verbindungen bei Photoionisation zu dokumentieren. Die ausschlaggebenden Ergebnisse werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Freie Elektronenlaser (FEL) sind eine relativ junge Technologie und daher sind trotz ihrer Leistungsfähigkeit für bestimmte Fragestellungen in der Literatur noch wenige Beispiele bekannt.^[31] Aus diesem Grund war das erste Experiment am FEL ein Testlauf, mit dem die Frage beantwortet wurde, ob es möglich ist ein IR-Spektrum von Allylradikalen in der Gasphase zu generieren. Das Allylradikal wurde ausgewählt, da sein IR-Spektrum hinreichend bekannt ist und es mit seiner kleinen Dipolmomentänderung eine gute Beispielverbindung für Kohlenwasserstoffradikale darstellt. Trotz der kleinen Änderung des Dipolmoments und der geringen Teilchendichte der Radikale in der Gasphase konnte ein zufriedenstellendes IR-Spektrum mit der IR-UV-Doppelresonanzmethode aufgenommen werden und die beobachteten Banden mittels der Literatur den Moden ν_{11} , ν_{10} , ν_4 und ν_{15} zugeordnet werden.^[75] Der Erfolg dieses Testradikals führte zur Untersuchung weiterer Kohlenwasserstoffe mit dem FEL.

Das 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben wurde pyrolytisch aus 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-diazirin erzeugt. Dabei kam es in der Pyrolyse nicht nur zur Abspaltung des Diazirins, sondern auch beim Großteil der Carbene zu einer Umlagerung zu Trifluorstyrol. Neben dem Hauptprodukt Trifluorstyrol wurde das Triplett 3-Trifluoromethyl-3-Phenyl-carben als Nebenprodukt identifiziert. Zusätzlich wurden die Isomerisierungsbarrieren von 178 kJ mol^{-1} für den Triplett-Übergangszustand und 167 kJ mol^{-1} für den Singulett-Übergangszustand berechnet.

Als letztes Projekt am FEL wurden die Radikale 1-Phenylpropargylradikal und das 3-Phenylpropargylradikal, die als Rußvorläufer gelten,^[94] mittels IR-Spektroskopie identifiziert. Dabei wurde gezeigt, dass sie anhand ihrer IR-Spektren im Fingerprintbereich unterscheidbar sind und sie sich

nicht ineinander oder in das dritte Isomer Indenyl umlagern. Trotz dieser Unterscheidbarkeit bilden sich ausgehend von beiden Radikalen jeweils die identischen Dimerisierungsprodukte im Massenzustand $m/z = 230$ (*p*-Terphenyl) und $m/z = 228$ (1-Phenylethinylnaphthalin). Interessant war neben der Bildung der gleichen Dimerisierungsprodukte die Exklusivität dieser Produkte, das heißt es wurden keine weiteren Isomere in den beiden Massenzuständen gefunden. Damit muss der Reaktionsmechanismus, der zum *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin führt, kinetisch sehr viel schneller sein als die Pfade, die bei anderen Isomeren enden. Die Massen $m/z = 230$ und $m/z = 228$ waren bereits aus einer massenspektrometrischen Studie ausgehend von Benzol und Ethin bekannt, in der ihre Struktur jedoch nicht geklärt wurde.^[99] Somit müssen die gefundenen Dimerisierungsprodukte *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin wichtige Intermediate bei der Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Ruß sein.

Von gasförmigen 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxydianhydrid (NTCDA) wurde mittels der Schwellenphotoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Methode (TPEPICO) am Synchrotron Schwellenphotoelektronenspektren aufgenommen. Dabei konnte die adiabatische Ionisierungsenergie zu 9.66 eV bestimmt werden. Weiterhin wurden noch fünf angeregte Zustände beobachtet, die mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen zugeordnet werden konnten.

In einem ähnlichen Projekt wurde die Photoionisation des Cycloheptatrienradikals (Tropyl) ausgehend von Bitropyl untersucht. Dabei konnte die erste Bande bei 6.23 eV der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet werden. Mit einer *Franck-Condon* Simulation konnten zudem die beiden beobachteten Schwingungsprogressionen zugeordnet werden. Die erste Progression mit einem Abstand von 1530 cm^{-1} beruht auf der Mode ν_{16}^+ einer e'_3 C-C-Streckschwingung, während die schwächere Progression eine Kombination aus der Mode ν_2^+ einer a'_1 Ringatmung und der ν_{16}^+ Mode ist. Außerdem konnte der erste Triplett- und Singulettzustand des angeregten Tropylkations bei 9.65 eV und 10.7 eV in Übereinstimmung mit früheren Experimenten zugeordnet werden.^[154,170] Zudem wurde eine Schulter bei 9.85 eV und die intensivste Bande bei 11.6 eV beobachtet, die beide nicht eindeutig interpretiert werden konnten. Neben dem Tropyl erscheint bei etwa 10.55 eV sein dissoziatives Zersetzungsprodukt, das Cyclopentadienylkation, dessen Auftrittsenergie mit einem thermodynamischen Kreis berechnet wurde.

Der Borylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ wurde mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei konnte die adiabatische Ionisierungsenergie des Komplexes auf (7.1 ± 0.1) eV bestimmt werden. Mit steigender Photonenenergie wurden alle Carbonylliganden sequenziell abgespalten, während der Borligand auch bei 15 eV noch nicht dissoziierte. Von den abgespaltenen Carbonylliganden konnte die Auftrittsenergie bei 0 K unter Berücksichtigung der kinetischen Verschiebung mit dem *Minimal Pepico* Programm^[13] gefittet werden. Dabei ergaben sich für die $\text{AE}_{0\text{K}}$ des ersten Carbonylverlusts (8.44 ± 0.14) eV. Für die zweite und dritte Auftritts-

energie wurden (10.04 ± 0.13) eV und (10.82 ± 0.17) eV gefunden, während die vierte und fünfte AE_{0K} (11.42 ± 0.12) eV und (12.55 ± 0.22) eV betragen. Durch einen einfachen thermodynamischen Zyklus wurden aus den Auftrittsenergien der Kationen die Bindungsenergien der Carbonylliganden berechnet. Dabei ergaben sich in der Reihenfolge der Dissoziationen folgende Bindungsenergien: 1.24 eV, 1.60 eV, 0.78 eV, 0.60 eV und 1.14 eV. Da die zweite Bindungsenergie im Kation erheblich stärker ist als die erste, legt dieser Befund einen starken trans-Effekt des Borylenliganden nahe.

Mit dieser Dissertation konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass es mit dem Licht des Freien Elektronenlasers und des Synchrotrons möglich ist verschiedenste reaktive Intermediate und außergewöhnliche Moleküle wie das Borylen in der Gasphase zu untersuchen. Außerdem macht die Arbeit deutlich wie rasant die Entwicklung der Strahlungsquellen vorangeht. Waren vor zehn Jahren noch Mittlungszeiten von 20 Minuten für ein Spektrum notwendig,^[198,199] so können heute größere Signalintensitäten bei Mittlungszeiten von ein bis zwei Minuten erzielt werden.

In der Dissertation wurden als thermodynamische Größen die adiabatische Ionisierungsenergie der Moleküle sowie die Auftrittsenergien der Fragmente und die Bindungsenergien bestimmt. Zudem war es möglich Isomere anhand ihrer IR-Spektren im Vergleich mit berechneten Spektren zuzuordnen und ihre Dimerisierungsprodukte zu identifizieren. Damit wurden mit *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin zwei weitere bedeutende Intermediate im Bildungsmechanismus von Ruß strukturell aufgeklärt. Die Beteiligung dieser Dimerisierungsprodukte am Bildungsmechanismus der PAK initiiert zukünftige Fragen. Denn was geschieht mit *p*-Terphenyl und 1-Phenylethinylnaphthalin nach ihrer Formation? Reagieren sie chemisch zu noch größeren Rußmolekülen oder setzt bei ihnen bereits die Akkumulation zu Partikeln ein? Zusätzlich ist die Frage, ob Phenylpropargyl aus der Reaktion von Phenyl- und Propargylradikalen entsteht noch offen. Die erzielten Resultate haben einen wichtigen Schritt im Bildungsmechanismus der PAK identifiziert und damit die Grundlage für zukünftige Experimente gelegt.

11 Summary

Brilliant light sources like free electron lasers and synchrotrons can be used to investigate crystal structures, reactions, or surface properties.^[4] These light sources are applied due to their high photon flux and broad wavelength tunability. A free electron laser was employed in the presented work to identify isomers of hydrocarbon radicals and carbenes. By contrary, the photoionization properties of borylene and aromatic radicals were observed using synchrotron radiation. The important results will be summarized in the following.

Since the free electron laser technique is rather new, there is rather little knowledge about its research potential for specific scientific questions.^[31] Hence, the first experiment performed at the free electron laser facility was a test with allyl radicals. Allyl was a good test candidate for other hydrocarbon radicals due to its small change in the dipole moment and low density in the gas phase. Despite the small change in the dipole moment and particle density a satisfying IR spectrum could be obtained with the IR-UV double resonance method. The observed bands were assigned to the modes ν_{11} , ν_{10} , ν_4 , and ν_{15} according to the literature.^[75] Thus, other hydrocarbon radicals are accessible with this technique.

The 3-trifluoromethyl-3-phenyl-carbene was pyrolytically generated from 3-trifluoromethyl-3-phenyl-diazirine. After the thermal dissociation of the diazirine a high percentage of the formed carbene rearranged to trifluorostyrene in the pyrolysis. In addition to the main product trifluorostyrene triplet 3-trifluoromethyl-3-phenyl-carbene was found as a minor product and identified by a comparison with computed IR spectra. Furthermore the barriers for the triplet and singlet transition state were calculated to be 178 kJ mol^{-1} and 167 kJ mol^{-1} , respectively.

As a last project with the free electron laser the proposed soot precursors 1-phenylpropargyl radical and 3-phenylpropargyl radical^[94] were identified by their IR spectrum. Both isomeric radicals are distinguishable by IR spectroscopy and do not isomerize into each other or the third isomere indenyl. Additionally, identical dimerisation products are formed in the observed mass channels $m/z = 230$ and 228 , *p*-terphenyl and 1-phenylethynynaphthalene, respectively. This exclusive appearance of just one isomer in each mass channel instead of a broad variety was a striking discovery. Thus, their formation mechanism must be kinetical much faster than those pathways leading to other isomeric products. Since the masses $m/z = 230$ and $m/z = 228$ were also found in

a mass spectrometric study of benzene and acetylene, where their structures were not identified experimentally.^[99] The dimerization products *p*-terphenyl and 1-phenylethynynaphthalene must be important intermediates in the soot formation.

The first compound examined at the *Swiss Light Source* was 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride (NTCDA). Its threshold photoelectron spectrum was recorded and analyzed applying the threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO) technique. The adiabatic ionization energy of NTCDA was determined as 9.66 eV. Five additional excited states were observed and assigned by quantum mechanical computations.

In a similar project the photoionization of the cycloheptatrienyl radical (tropylium) was examined. The adiabatic ionization energy was identified to be 6.23 eV. With the help of a *Franck-Condon* simulation the two observed progressions were assigned to the mode ν_{16}^+ , a C-C stretching with e_3' symmetry and a combination of ν_2^+ , an a_1' ringbreathing, and ν_{16}^+ . Furthermore, the first excited triplet and singlet states were observed at 9.65 eV and 10.7 eV, respectively, and were assigned according to literature.^[154,170] A shoulder at 9.85 eV might be the second triplet state or an excited vibration, while the most intense peak appears at 11.6 eV. A distinct assignment of the latter band was not possible employing computations. At approximately 10.55 eV the tropylium ion begins to photoionize dissociatively to form the cyclopentadienyl ion. This value is in good agreement with the appearance energy calculated using a thermochemical cycle.

The thermodynamic properties of the borylene complex $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ were studied with VUV synchrotron radiation. The adiabatic ionization energy was determined as (7.2 ± 0.1) eV. With rising photon energy all five carbonyl ligands dissociate sequentially, while the boron ligand stays in place. Even at the highest measured energy value of 15 eV the boron ligand did not dissociate. The 0 K appearance energies of the fragments of this sequential CO loss were identified with a fitting procedure including the kinetic shift. The determined value for the first $\text{AE}_{0\text{K}}$ is (8.44 ± 0.14) eV. For the second and third appearance energy (10.04 ± 0.13) eV and (10.82 ± 0.17) eV were appointed. The fourth and fifth $\text{AE}_{0\text{K}}$ were determined as (11.42 ± 0.12) eV and (12.55 ± 0.22) eV, respectively. Using a simple thermodynamic cycle the following binding energies of the cationic complex were obtained: 1.24 eV, 1.60 eV, 0.78 eV, 0.60 eV, and 1.14 eV. The higher second bond dissociation energy in comparison with the first one indicates a strong trans effect of the borylene ligand.

The thesis demonstrates the potential of free electron lasers and synchrotrons to investigate reactive intermediates and unusual molecules like borylene. Moreover it exhibits the fast development of these light sources. Ten years ago it lasted 20 minutes to record a single spectrum providing a small ion intensity.^[198,199] Nowadays one or two minutes are needed to measure one spectrum exhibiting significantly higher intensities. Hence, the evolution of synchrotrons and

free electron lasers has developed considerably and is still proceeding rapidly.

Thermodynamic properties like the adiabatic ionization energy, the appearance energy of the fragments and binding energies were determined. Additionally, different isomers and their dimerization products were identified by their measured IR spectrum. With these experiments the structure of the dimerization products *p*-terphenyl and 1-phenylethynynaphthalene, two important intermediates in soot formation, were resolved. These dimerization products initialize future questions: What will happen with *p*-terphenyl and 1-phenylethynynaphthalene after their formation? Will they be involved in a subsequent chemical reaction or start to accumulate? These questions and whether the phenylpropargyl radicals are formed in a reaction of benzene with propargyl radicals should be answered in the future. The obtained results identified an important step in the mechanism of soot production and are the basis for further experiments.

12 Anhang

12.1 Bedienung des Minimal Pepico Programms

In Abbildung 12.1 ist eine Eingabedatei aus der Fitroutine für den Borylen-Komplex aus Kapitel 9 gezeigt. Es handelt sich um eine Eingabedatei, in dem nur die Dissoziation der ersten beiden Carbonylgruppen berücksichtigt wurde. Bevor auf die einzelnen Eingaben eingegangen wird, gibt es ein paar allgemeine Grundsätze zu beachten. Das *Minimal Pepico* Programm läuft unter Windows und verwendet die englische Dezimaltrennweise. Die Zahlen, die in der abgebildeten Eingabedatei vor den aus vier Buchstaben bestehenden Befehlsworten stehen, sind hier nur als Bezugspunkt eingefügt und sind nicht Bestandteil der Eingabedatei. Dort sind alle Befehle, Zahlen und sonstige Eingaben immer mit einem Leerzeichen voneinander getrennt und stehen in einer Zeile (unabhängig davon wie lang die Zeile wird). Um einen Befehl zu deaktivieren, wird vor das Befehlswort ein Leerzeichen eingefügt. Die Eingabedatei und alle Textdateien, auf die sich in der Eingabedatei bezogen wird, müssen sich im gleichen Ordner befinden.

```
1  OUTP  1
2  ADIA  7.2
3  FWHM  20
4  PRES  60
5  RESO  30
6  TEMP  308
7  SYMM  1 2
8  TAIL  -1600 1000
9  SMID  8
10 MULT  1 1
11 BARR  12000 14284
12 NEUR  RotPflneut.txt
13 NEUE  C FreqPflneut.txt
14 IOND  C C
```

15	IONF	Pflkatfreq.txt M1COfreq.txt
16	TSSU	C C
17	TSSF	M1COfreq.txt M2COfreq.txt
18	TSRS	C C
19	TSRF	RotConsM1CO.txt RotConsM2CO.txt
20	FPST	1 1
21	LIGV	FreqCO.txt FreqCO.txt
22	LIGR	RotCO.txt RotCO.txt
23	RIGT	0 0
24	RIGF	100 400
25	LDIM	2 2
26	IDIM	3 3
27	TDIM	2 2
28	MASS	363 335 307
29	SRAT	ratekn6zoo_o.txt
30	TOF1	5.4e-2 1.0e-2 55.0e-2 675 1128
31	TOFD	5 5
32	TOFP	8 5 5 1
33	PHOT	8.20 8.25 8.30 8.35 8.40 8.45 8.50 8.55 8.60 8.65 8.70 8.75 8.80 8.85 8.90 8.95 9.00 9.05 9.10 9.15 9.20 9.25 9.30 9.35 9.40 9.45 9.50 9.55 9.60 9.65 9.70 9.75 9.80 9.85 9.90 9.95 10.00 10.05 10.10 10.15 10.20 10.25 10.30 10.35 10.40 10.45 10.50 10.55 10.60 10.65
34	BRAK	0.00 0.00 0.00 0.00 2.98 4.84 3.53 0.00 1.97 8.77 7.32 13.27 11.46 4.86 5.20 6.22 13.58 11.85 17.16 21.15 28.51 23.76 32.87 38.73 51.05 38.01 62.58 66.16 52.55 58.40 54.91 52.61 37.91 34.57 29.22 24.86 15.84 2.57 8.26 7.21 0.00 0.97 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
35	BRAK	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 3.17 7.43 0.00 0.81 3.89 2.55 4.41 9.56 14.79 14.85 20.44 31.70 29.79 37.25 40.10 54.42 64.32 70.78 72.75 84.16 97.43 90.41 92.42 98.46 95.21 98.27 100.00 96.43 100.00 99.03 100.00 100.00 100.00
36	LSQF	

```

37 BRTR    0.0002
38 PEAK    2485.87 2391.84 2287.80
39 EXPT    27 28 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46
           47 48 49 50 51 52 53 54 56 57 58 60 61 62
40 EXFI    x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
           x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt x.txt
41 MCAS    6500
42 COGC    2367 2458 2263 2365
43 COGP    2408.16 2419.16 2410.00 2400.17 2396.48 2405.86
           2411.85 2403.40 2404.77 2402.92 2406.00 2408.83
           2401.25 2404.53 2398.98 2404.50 2404.27 2398.79
           2401.00 2399.78 2396.52 2394.04 2392.92 2388.83
           2394.03 2403.30 2399.08 2355.72 2392.49 2390.26
           2359.28 2395.82
44 COGP    0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
           2306.81 2310.37 2308.45 2318.71 2307.40 2305.81
           2304.30 2299.65 2303.27 2298.63 2299.60 2300.84
           2298.81 2294.37 2295.56 2294.63 2289.81 0.00 2289.98
           2293.43 0.00 2287.28
45 CURV    7.50 0.01 350 SimBreakn6zoo_o.brk
46 STOF    toffilen6zoo_o.txt
47 OPTT
48 OPTP    B1 B2
49 OPTP    11
50 OPTP    B1 B2 11 21

```

Abbildung 12.1: Gezeigt ist die Eingabedatei für zwei sequenzielle Dissoziationen als Beispiel für eine Eingabedatei des *Minimal Pepico* Programms

Jetzt zu den einzelnen Befehlen aus Abbildung 12.1:

- Zeile 1 Die Zahl hinter dem Befehl gibt an wie ausführlich die Ausgabedatei geschrieben werden soll. Im Normalfall reicht es wenn dort eine 1 steht.
- Zeile 2 An dieser Stelle wird die adiabatische Ionisierungsenergie eingegeben. Diese sollte immer ein experimenteller Wert und kein berechneter sein, damit der Fit so genau wie möglich wird.
- Zeile 3 Hier wird die Halbwertsbreite des TOF-Signals in cm^{-1} angegeben.
- Zeile 4 Hinter **PRES** wird die Auflösung der Photonenenergie in cm^{-1} angegeben. Der Wert sollte zwischen 50 - 60 liegen, wobei die Grenzen inbegriffen sind.
- Zeile 5 **RESO** setzt die Energieauflösung der vom Programm auszuführenden Rechnungen fest. Der Wert wird in cm^{-1} eingegeben. 8 ist in der Regel ein sehr guter Wert.
- Zeile 6 Mit dem Befehl **TEMP** wird die Temperatur der neutralen Muttermoleküle in Kelvin angegeben. Dieser Wert sollte am Beginn eines Fitprozesses variiert werden, um zu prüfen, ob eine etwas höhere oder niedrigere Temperatur ein besseres Resultat liefert. Wenn ein Monte Carlo Ansatz erfolgt, muss die Temperatur für alle Fits gleich bleiben.
- Zeile 7 Die Zahlen hinter dem Befehl **SYMM** geben die Symmetrie der Dissoziation an. Sie muss für jede Dissoziation erneut angegeben werden, d.h. bei zwei Dissoziationen müssen an dieser Stelle zwei Zahlen stehen. Der Wert der Zahl gibt an wie viele gleichwertige Abgangsgruppen es gibt.
- Zeile 8 Hier werden die Abzugsspannungen der experimentellen Apparatur angegeben. Da sie sich in der Regel nicht ändern, bleiben diese Werte immer gleich.
- Zeile 9 Das Programm kann die berechneten Dichtefunktionale glätten. Die Zahl hinter **SMID** gibt an, wie viele Punkte berücksichtigt werden sollen. Glätten ist immer dann sinnvoll, wenn eine kleine Barriere erwartet wird.
- Zeile 10 Hinter **MULT** wird für jede Dissoziation die Anzahl der möglichen Dissoziationskanäle angegeben. Bei einer Sequenz von Dissoziationen muss für jede Dissoziation eine Zahl angegeben werden. Die einzelnen Zahlen werden durch ein Leerzeichen voneinander getrennt. So schreibt man z.B. bei zwei gleichwertigen Abgangsgruppen, bei denen entweder die eine oder die andere abgespalten werden kann, eine 2.

- Zeile 11 Das Programm braucht für den Fitprozess zu Beginn abgeschätzte Bindungsenergien in cm^{-1} . Für diesen ersten Wert verwendet man am besten einen, der aus quantenmechanischen Berechnungen stammt. Nachdem ersten erfolgreichen Fit ist es ratsam die Werte durch die aus der Fitroutine gewonnenen zu ersetzen. Diese werden solange ersetzt bis der neu simulierte Wert ungefähr der der Eingabedatei ist. Die Abweichung darf dabei 200 - 300 cm^{-1} betragen, da der exakt gleiche Wert in der Regel nicht reproduziert wird. Es werden so viele Bindungsenergien angegeben wie Dissoziationen ablaufen. Die Reihenfolge ist dabei die der Dissoziationen.
- Zeile 12 Mit **NEUR** wird der Name der Datei angegeben, in der sich die Rotationskonstanten der neutralen Mutter in GHz (wichtig!) befinden. Die Werte stammen aus quantenmechanischen Berechnungen. Die Rotationskonstanten stehen in der Textdatei in drei Zeilen untereinander.
- Zeile 13 Das Befehlswort **NEUE** fordert, dass die Schwingungsfrequenzen der neutralen Mutter in der unter dem nachstehenden Dateinamen gespeicherten Textdatei zu finden sind. Vor den Dateinamen wird ein **C** geschrieben, das durch ein Leerzeichen vom Dateinamen abgetrennt ist. Dieses besagt, dass die Zustandsdichte aus den Frequenzen, die durch die nachstehende Datei „verlinkt“ ist, berechnet werden sollen.
- Zeile 14 An dieser Stelle wird dem Programm mitgeteilt, ob es die Zustandsdichte berechnen oder auslesen soll. Ein **C** sagt, dass sie berechnet werden soll, während ein **F** für Auslesen steht. Normalerweise lässt man sie berechnen, so dass **F** sehr selten verwendet wird. Dieser Befehl wird für jede Dissoziation eingegeben. Im Beispiel aus Abbildung 12.1 werden zwei Dissoziationen betrachtet und damit muss zweimal der Buchstabe **C** gesetzt werden.
- Zeile 15 In der Reihenfolge der Dissoziationen werden die Dateinamen genannt, in denen sich die Schwingungsfrequenzen der Fragmentionen befinden. Dabei müssen die Frequenzen des letzten Fragmentions, das nicht mehr dissoziiert, nicht angegeben werden, da dessen Energieverteilung nicht mehr berechnet werden muss (siehe hierzu Abschnitt 2.3.3.1).
- Zeile 16 Entsprechend zu Zeile 14 wird nach dem Befehl **TSSU** mit einem **C** angegeben ob die Anzahl der Übergangszustände berechnet werden soll. Auch hier muss die gleiche Anzahl an **C**s eingegeben wie Übergangszustände angegeben werden. Die Reihenfolge der Eingabe entspricht dabei der der Dissoziation.
- Zeile 17 Nach dem Befehl **TSSF** werden die Frequenzen der Übergangszustände über die entsprechenden Textdateien angegeben.

- Zeile 18 Es werden so viele **Cs** angegeben wie Rotationszustandsdichten berechnet werden sollen.
- Zeile 19 Hinter **TSRF** werden die Namen der Textdateien, in denen die Rotationskonstanten (in GHz) für die Fragmentationen stehen, angegeben. Siehe hierzu auch Zeile 12.
- Zeile 20 Hinter dem Befehl **FPST** wird die Methode für die Berechnung der unimolekularen Ratenkonstante ausgewählt. Diese muss für jede Dissoziation angegeben werden. Mit der Zahl 0 wählt man *RRKM*, mit der 1 *SSACM* aus.
- Zeile 21 Hier werden in der Reihenfolge, in der sie gebildet werden, die Dateien genannt, die die Schwingungsfrequenzen der Abgangsgruppe beinhalten. Ist die Abgangsgruppe wie beim Borylen-Komplex immer die gleiche, wird dieselbe Datei entsprechend oft eingegeben.
- Zeile 22 Die Textdateien, in denen sich die Rotationskonstanten der neutralen Abgangsgruppe (in GHz) befinden, werden entsprechend zu Zeile 21 angegeben.
- Zeile 23 Für Abgangsgruppen mit einem kleinen Dipolmoment wird eine **0** eingegeben, für solche mit einem großen Dipolmoment eine **1**. Für jede Abgangsgruppe wird eine **0** oder **1** benötigt, die entsprechend ihrer Dissoziationsreihenfolge nacheinander genannt werden. Hat man wie im Beispiel aus Abbildung 12.1 nur eine Abgangsgruppe, dann wird die gleiche Zahl entsprechend oft genannt. Diese Eingabe ist nur wichtig wenn *SSACM* als Methode ausgewählt wurde.
- Zeile 24 Mit **RIGF** wird ein Startwert für den *rigidity* Faktor für jede Dissoziation abgeschätzt. In der Regel ist 500 ein guter Startwert, aber theoretisch ist jeder Wert wählbar. Läuft ein Fit nicht an oder konvergiert nicht, dann ist es ratsam den Startwert für den *rigidity* Faktor zu variieren. Gibt das Programm nach einem erfolgreichen Fit einen anderen *rigidity* Faktor aus, dann sollte dieser statt des ursprünglichen Startwertes für weitere Fits verwendet werden.
- Zeile 25 Hinter **LDIM** wird der Rotationsfreiheitsgrad für jede neutrale Abgangsgruppe angegeben. Für ein lineares Molekül wie CO ist dieser 2.
- Zeile 26 Bei **IDIM** wird die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade für jedes ionische Fragment angegeben. Im Beispiel sind die Fragmente nicht linear oder atomar und haben damit 3 Rotationsfreiheitsgrade.
- Zeile 27 Hier schreibt man bis auf wenige Ausnahmefälle für jede Dissoziation eine 2.
- Zeile 28 Hinter **MASS** werden die Massen des Mutterions und aller beteiligter Fragmentationen in der Reihenfolge ihrer Bildung angegeben. Die Einheit ist amu.

- Zeile 29 Sollen die gefitteten Ratenkonstanten $k(E)$, die während des Fits erzeugt werden, gespeichert werden, dann wird an dieser Stelle ein Dateiname eingegeben. Unter dem gewählten Dateinamen erstellt *Minimal Pepico* eine Textdatei in der die Informationen abgespeichert werden. Wenn der Dateiname nach einem Fit nicht geändert wird, überschreibt das Programm in einem weiteren Durchlauf automatisch die alte Datei.
- Zeile 30 Die angegebenen fünf Werte sind experimentell durch die Apparatur festgelegt und werden nicht verändert.
- Zeile 31 Das Programm *Minimal Pepico* rechnet mit Kanälen und nicht mit Flugzeiten. Entsprechend müssen die Flugzeiten in Kanälen angegeben werden. Dabei ist zu beachten, dass das Programm maximal 6500 Kanäle berücksichtigen kann. Hinter **TOFD** wird die Halbwertsbreite für jedes Fragmentationensignal in Kanälen angegeben.
- Zeile 32 Hinter dem Befehl **TOFP** wird die Halbwertsbreite des Mutterions für jeweils den halben Peak in Kanälen angegeben. Das Programm wurde so programmiert, dass es an dieser Stelle nicht zwei sondern vier Werte benötigt, da es darauf angepasst wurde einen Peak im Peak zu berücksichtigen. In der Regel liegt keine Peak im Peak Situation vor, aber dennoch müssen vier halbe Halbwertsbreiten angegeben werden. Daher sollten die Werte eher etwas kleiner sein als zu groß, da sonst das TOF- bzw. CoG-Spektrum nicht gut simuliert werden kann.
- Zeile 33 Nach dem Befehl **PHOT** werden alle Photonenenergien des Breakdowndiagramms in aufsteigender Reihenfolge in EINER Zeile (in eV) angegeben.
- Zeile 34/35 Nach **BRAK** werden die relativen Intensitäten des ersten Fragmentions in EINER Zeile genannt. Wichtig ist dabei, dass die Zahlen von 0% - 100% angegeben werden und nicht von 0 - 1! Außerdem ist darauf zu achten, dass die Anzahl der eingegebenen Werte mit denen von Zeile 33 und allen anderen Zeilen mit **BRAK** übereinstimmt. Auch wenn das Signal dauerhaft 0 oder 100 ist, müssen die Zahlen eingegeben werden. In einer zweiten, dritten, etc. **BRAK**-Zeile werden die Häufigkeiten der anderen Fragmentionen angegeben. Die Häufigkeit des Mutterions wird nicht angegeben, da das Programm diese automatisch aus den Informationen der Tochterionen berechnet. (Dass die Werte in Abb. 12.1 nicht alle in einer Zeile stehen, ist der Darstellung geschuldet und entspricht nicht der Eingabe in der Eingabedatei.)
- Zeile 36 Der Befehl **LSQF** bewirkt, dass das Programm zum Fitten der Bindungsenergien die Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Außerdem veranlasst dieser Befehl die Algorithmen toleranter gegenüber negativen Werten in den experimentellen Breakdownkurven zu sein.

- Zeile 37 Die Zahl entspricht dem Gewichtungsfaktor des Breakdownfits im Bezug zum CoG-Fit. Da sich das Breakdowndiagramm sehr viel besser anfitten lässt als die CoG-Kurve, muss der Fit des Breakdowndiagramms schwächer gewertet werden, da sonst die CoG-Kurven kaum berücksichtigt werden. Dieser Wert kann verändert werden um entweder die CoG-Kurve oder das Breakdowndiagramm stärker zu gewichten. Der Gewichtungsfaktor hat somit einen direkten Einfluss auf die Güte des Fits (*goodness of fit*).
- Zeile 38 Hinter dem Befehl **PEAK** wird die Kanalnummer für die Mutter und alle im Fit berücksichtigten Fragmentionen (Tochter1, Tochter2, etc.) angegeben.
- Zeile 39 Nach dem Befehl **EXPT** werden die Positionen von Zeile 33 (**PHOT**) angegeben, die für die CoG-Kurve relevant sind. Damit wird statt der Photonenenergie 9.50 eV deren Platz in der Reihe mit 27 angegeben. Es müssen hier keine aufeinanderfolgenden Zahlen sein, sondern es können auch einzelne Photonenenergien ausgelassen werden, wenn der entsprechende Wert der CoG ein Ausreißer ist. Auch hier stehen alle Werte in einer Zeile.
- Zeile 40 Hier wird eine x.txt Datei angegeben, in der 6501 Zeilen mit einer 2 stehen. 6501 ist die maximale Anzahl, da sie um eins größer ist als die maximale Anzahl an Kanälen, die das Programm verarbeiten kann. Die Datei hat keine konkrete Bedeutung, wird aber von *Minimal Pepico* eingefordert. Diese muss so oft eingefügt werden wie Zahlen hinter dem Befehl **EXPT** (Zeile 39) stehen. Wenn eine Photonenenergie aus **EXPT** gelöscht wird, muss auch einmal die x.txt Datei entfernt werden.
- Zeile 41 Hinter dem Befehl **MCAS** wird die vom Benutzer festgelegte Kanalanzahl eingegeben. Im Beispiel aus Abbildung 12.1 wurde der maximal mögliche Wert verwendet.
- Zeile 42 An dieser Stelle werden die Integrationsgrenzen für jedes Tochterion in Kanälen angegeben. Für zwei Fragmentionen müssen damit hinter **COGC** vier Zahlen stehen.
- Zeile 43/44 Hier wird die in Kanäle umgerechnete Flugzeit des CoG-Wertes für alle in Zeile 39 (**EXPT**) ausgewählten Photonenenergien für das erste Fragmention angegeben. Für jedes weitere Fragmention wird eine weitere Zeile beginnend mit dem Befehl **COGP** eingefügt. Da sich alle Zeilen mit dem Befehl **COGP** auf die eine **EXPT** Zeile (Zeile 39) beziehen, werden Werte die nicht berücksichtigt werden sollen gleich Null gesetzt. Große Verbesserungen beim Fitten der CoG-Kurve erreicht man, wenn einzelne Punkte der Kurve herausgelöscht oder dazugenommen werden. Wenn sich der Fit der CoG-Kurve bei Variation der Temperatur, des *rigidity* Faktors, des Gewichtungsfaktors oder der Reduzierung der Frequenzen nicht verbessert, sollte man dazu

übergehen Ausreißer zu löschen. Um zu sehen, ob das Löschen eines bestimmten Punktes einen positiven Einfluss auf den Fit hat oder nicht, sollte immer nur ein Punkt nach dem anderen entfernt werden. Denn ist der Punkt wichtig, kann er einfacher wieder eingefügt und ein anderer getestet werden. Aus diesem Grund ist es hilfreich am Beginn möglichst viele Punkte einzufügen, da es im Fitprozess einfacher ist Punkte zu entfernen als Punkte, die noch nie berücksichtigt wurden, einzufügen. Soll ein Wert entfernt werden, kann sein Wert auf 0 gesetzt werden, wenn eine andere CoG den Punkt ebenfalls benötigt. Ist der Punkt in keiner CoG-Kurve mit einem Wert ($\neq 0$) besetzt, dann kann er in allen **COGP** Zeilen und in der **EXPT** Zeile gelöscht werden. Außerdem muss eine x.txt Datei nach **EXFI** entfernt werden.

- Zeile 45 Der Befehl **CURV** bewirkt, dass das Breakdowndiagramm simuliert und gespeichert werden soll. Die erste Zahl teilt *Minimal Pepico* mit bei welcher Photonenenergie (in eV) es mit der Berechnung beginnen soll. Die zweite Zahl gibt den Abstand bis zur nächsten Photonenenergie (in eV) an, während die letzte Zahl angibt, wie oft der Algorithmus die zweite dazu addieren soll. Der anschließende Dateiname gibt den Namen vor, unter dem das simulierte Breakdowndiagramm gespeichert werden soll. Um ein Überschreiben der Datei zu vermeiden, sollte vor jedem neuen Fit der Dateiname geändert werden.
- Zeile 46 Hinter **STOF** wird dem Programm mitgeteilt, unter welchen Namen es die TOF- bzw. CoG-Kurve speichern soll. Auch hier gilt, dass die Datei automatisch bei der nächsten Fitroutine überschrieben wird, wenn der Name nicht geändert wird.
- Zeile 47 **OPTT** veranlasst das Programm eine Optimierung durchzuführen. Folgen darauf keine Zeilen, die mit **OPTP** (siehe Zeile 48 – 50) beginnen, wird alles optimiert. Befinden sich jedoch **OPTP** Zeilen nach der **OPTT** Zeile, dann werden die Daten unter der Berücksichtigung der **OPTP** Zeilen gefittet.
- Zeile 48 Der Befehl **OPTP** bedeutet, dass das Nachstehende optimiert werden soll. In diesem Fall soll die 1. und die 2. Bindungsenergie gefittet werden. B steht für Bindungsenergie und die Zahl dahinter gibt an, um welche es sich dabei handelt. B1 steht folglich für die erste Bindungsenergie.
- Zeile 49 Hier gibt der **OPTP** Befehl an, dass nur die erste Ratenkonstante optimiert werden soll. Die erste Zahl gibt an um die wievielte Ratenkonstante es sich handelt, während die zweite Zahl immer eine 1 ist.
- Zeile 50 Bei dieser Kombination werden alle Bindungsenergien und alle Ratenkonstanten gleichzeitig gefittet. Wenn diese Zeile aktiviert ist, würde man die Zeile 48 und 49

deaktivieren, um keine doppelten Befehle zu haben. Ob man jede Bindungsenergie oder Ratenkonstante einzeln oder zusammen hinter **OPTP** angibt, ist dem Benutzer überlassen.

Das Programm *Minimal Pepico* hat noch mehr Befehlswörter, die für spezielle Fragestellungen entwickelt worden sind. Diese werden an dieser Stelle nicht erläutert, sondern können im mitgelieferten PDF „PEPICO_keywords.pdf“ nachgelesen werden. Bei den vorgestellten Befehlen handelt es sich um die wichtigsten. Wenn man einen parallelen Prozess ohne kinetische Verschiebung simulieren möchte, benötigt man die Zeilen 37 - 44 und Zeile 46 nicht. Außerdem fügt man in der Regel als 37. Zeile den Befehl **NOTOF** ein um dem Programm mitzuteilen, dass keine TOFs simuliert werden. Damit müssen auch keine Ratenkonstanten gefittet werden.

12.2 Ergänzende Abbildungen zum Kapitel Phenylpropargylradikale

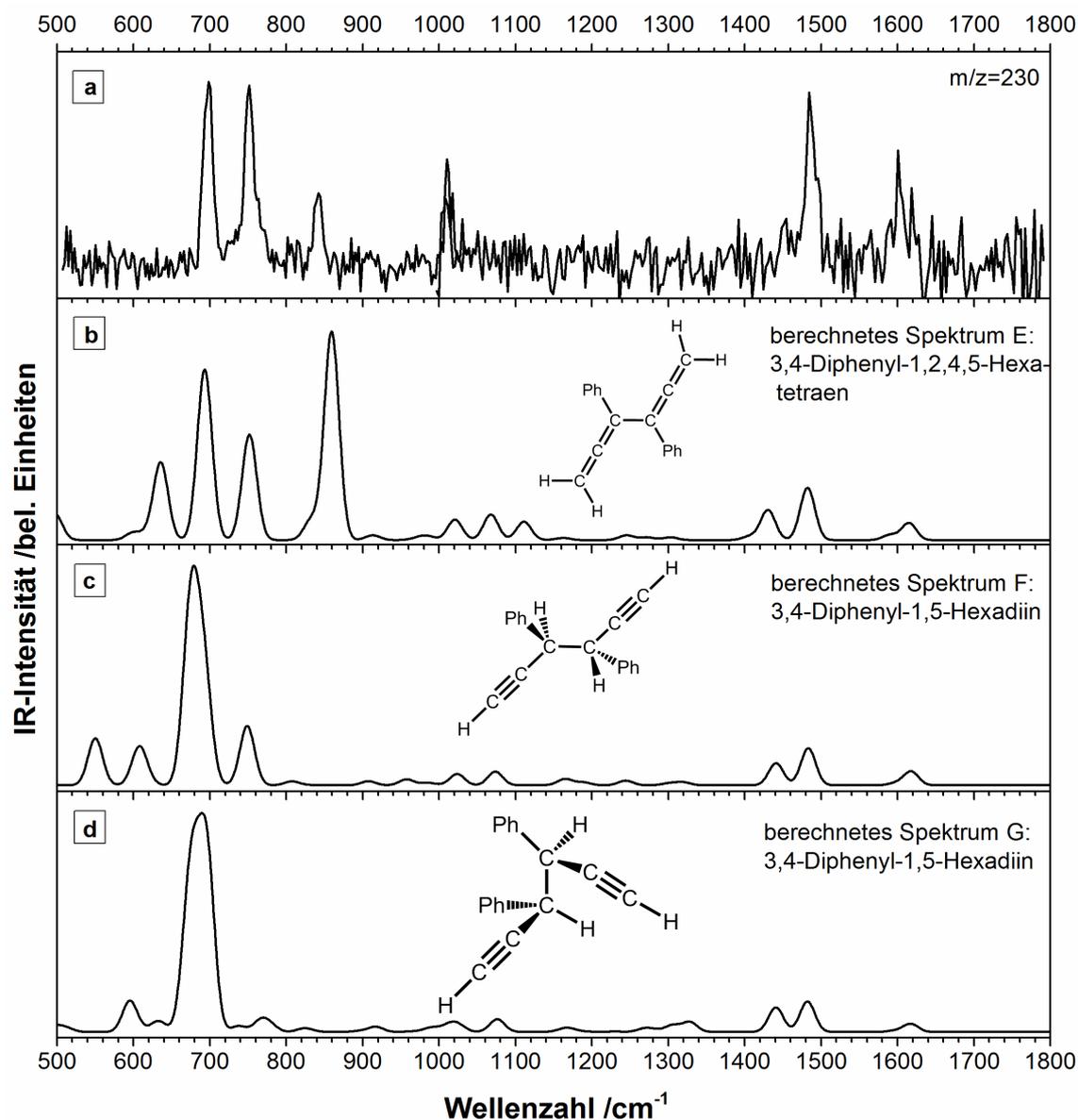


Abbildung 12.2: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum der Masse $m/z = 230$, das ausgehend von 1PPR aufgenommen wurde (a). Darunter befinden sich die mit DFT berechneten Spektren des 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-Hexatetraen (b) und des 3,4-Diphenyl-1,5-Hexadiin in zwei Rotationsisomeren (c und d).

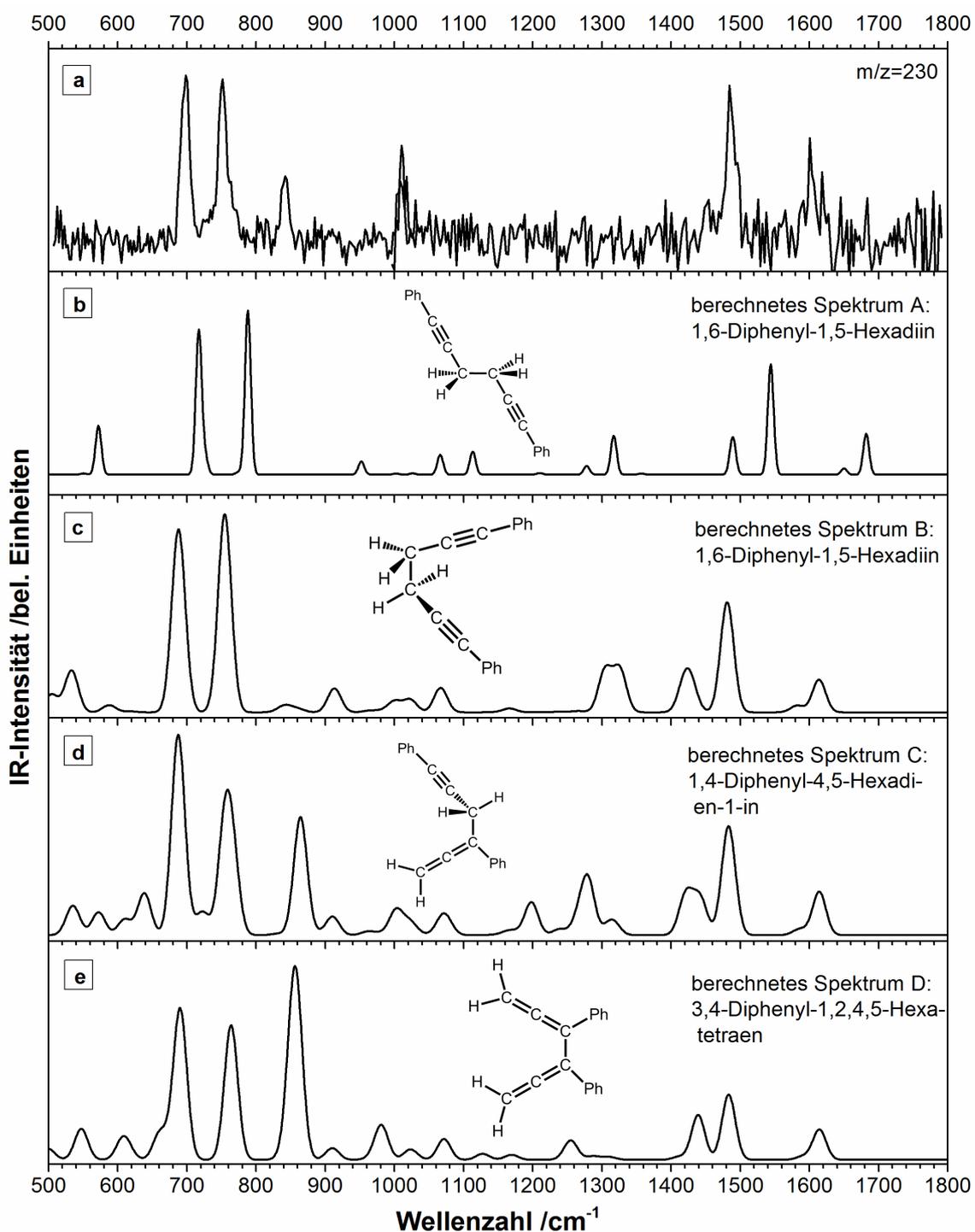


Abbildung 12.3: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum der Masse $m/z = 230$, das ausgehend vom IPPR aufgenommen wurde (a). Darunter befinden sich die mit ωB97XD berechneten Spektren der Isomere und Rotamere 1,6-Diphenyl-1,5-hexadiin (b und c), 1,4-Diphenyl-4,5-Hexadien-1-in (d) und 3,4-Diphenyl-1,2,4,5-Hexatetraen (e). Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass es sich bei Isomer A, dem 1,6-Diphenyl-1,5-hexadiin, um einen Übergangszustand mit einer negativen Frequenz handelt.

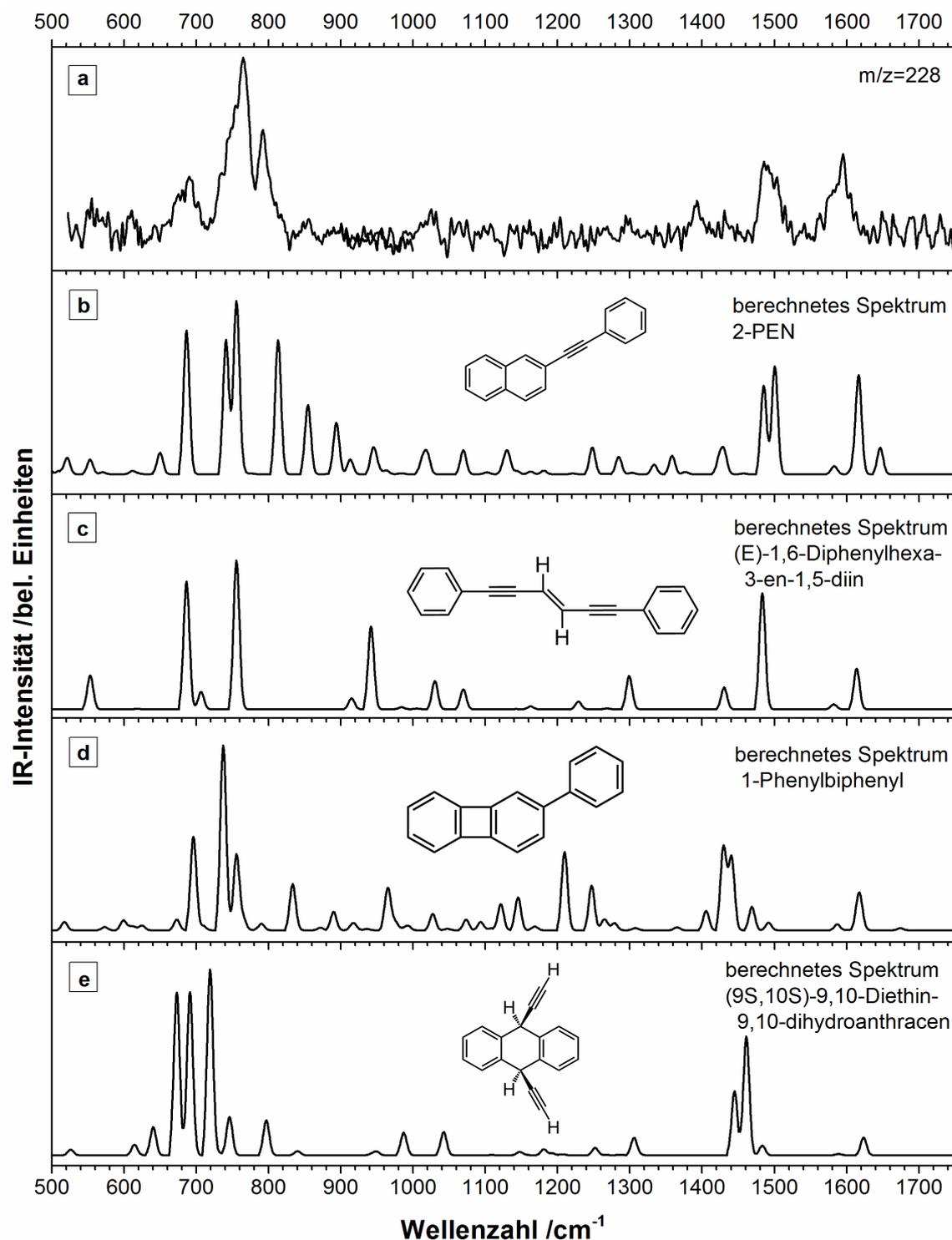


Abbildung 12.4: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 228$, das ausgehend vom 3PPR aufgenommen wurde (a). Im zweiten Abschnitt (b) ist das berechnete Spektrum von 2-Phenylethynyl-naphthalin (2-PEN) dargestellt. Darunter befinden sich die berechneten IR-Spektren von (E)-1,6-Diphenylhexa-3-en-1,5-diin (c), 1-Phenylbiphenyl (d) und (9S, 10S)-9,10-Diethin-9,10-dihydroanthracene (e).

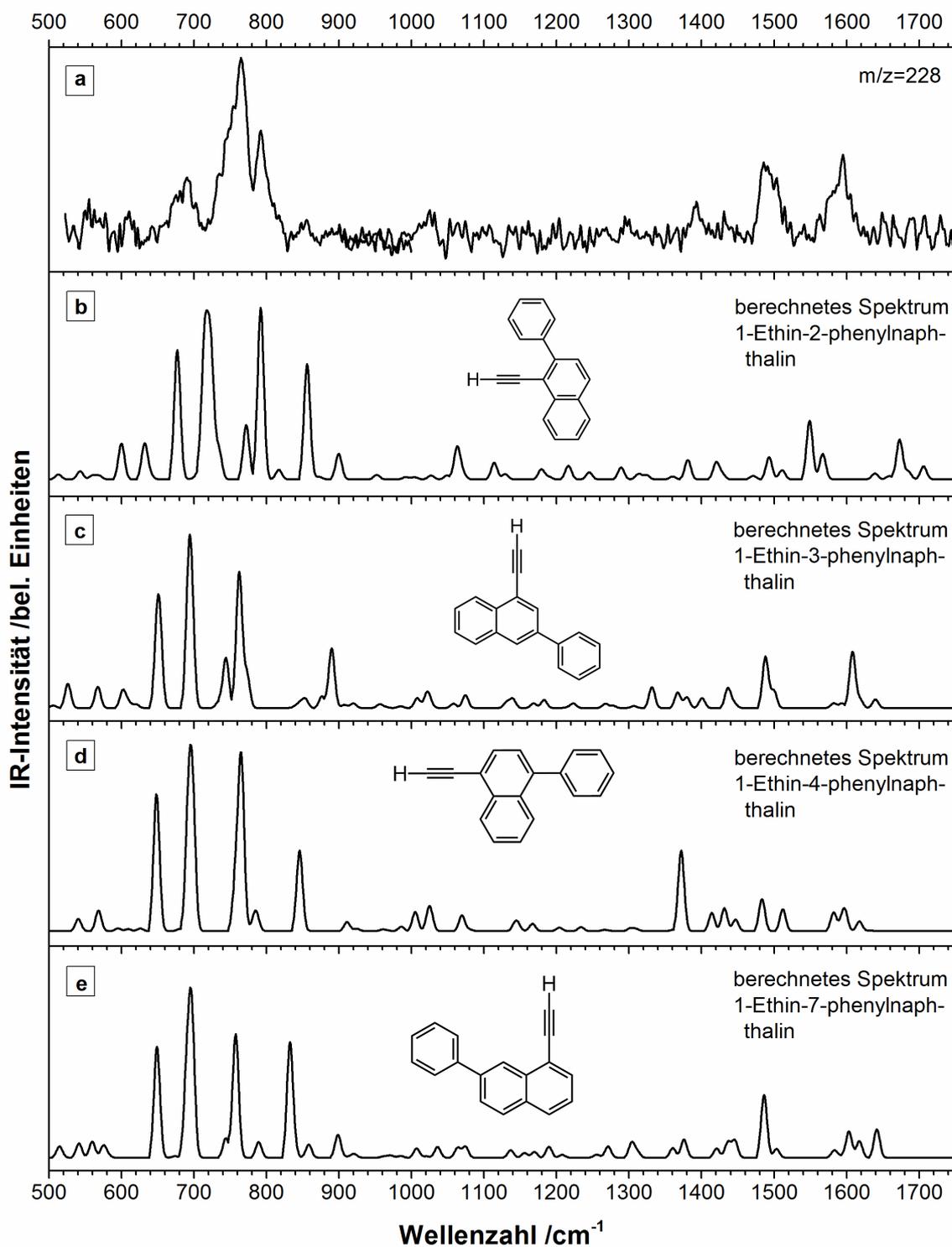


Abbildung 12.5: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massensignals $m/z = 228$, das ausgehend vom 3PPR aufgenommen wurde (a). Darunter befinden sich die berechneten IR-Spektren von 1-Ethin-2-phenylnaphthalin (b), 1-Ethin-3-phenylnaphthalin (c), 1-Ethin-4-phenylnaphthalin (d) und 1-Ethin-7-phenylnaphthalin (e).

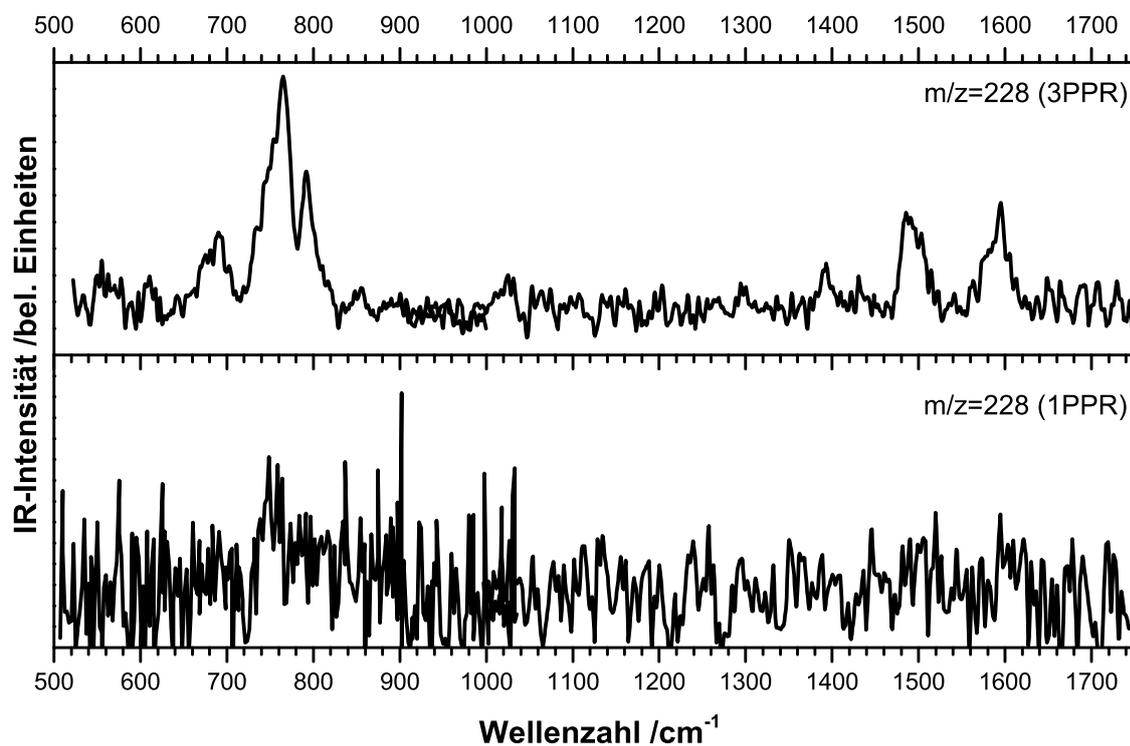


Abbildung 12.6: Gegenüberstellung der IR-UV-Spektren der Masse $m/z = 228$ ausgehend von 3PPR (oben) und 1PPR (unten).

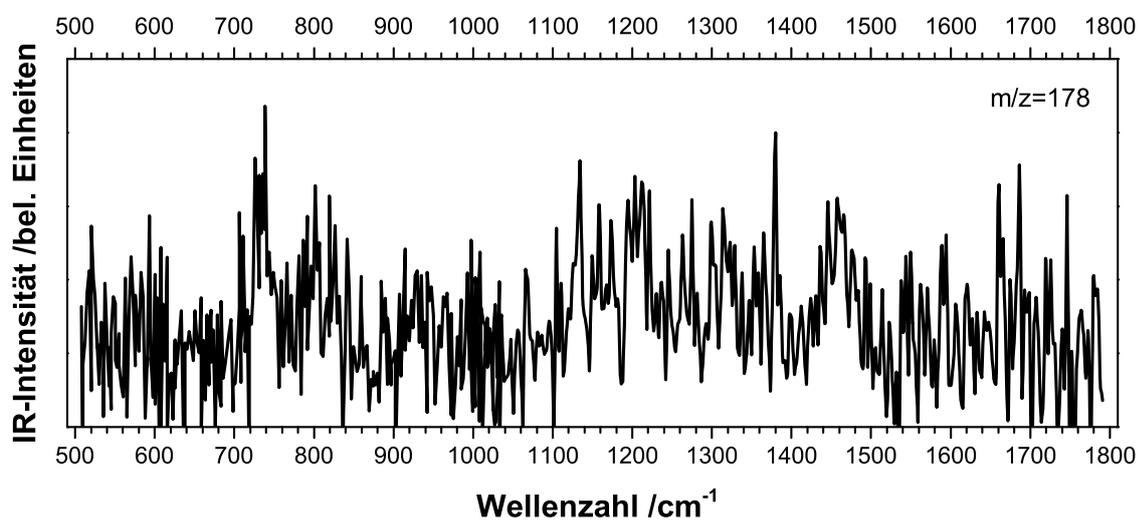


Abbildung 12.7: Gezeigt ist das experimentelle IR-UV-Spektrum des Massenkanals $m/z = 178$, das ausgehend von 1PPR gemessen wurde. Mittels eines Literaturspektrums konnte es Phenanthren zugeordnet werden.^[116]

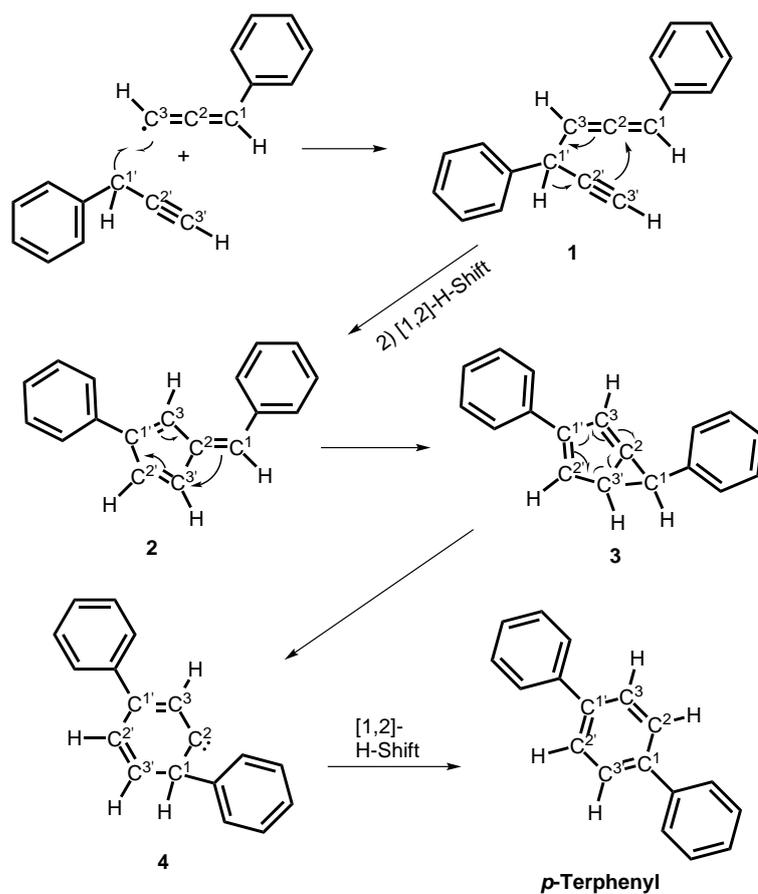


Abbildung 12.8: Möglicher Bildungsmechanismus zu *p*-Terphenyl ausgehend von 1PPR

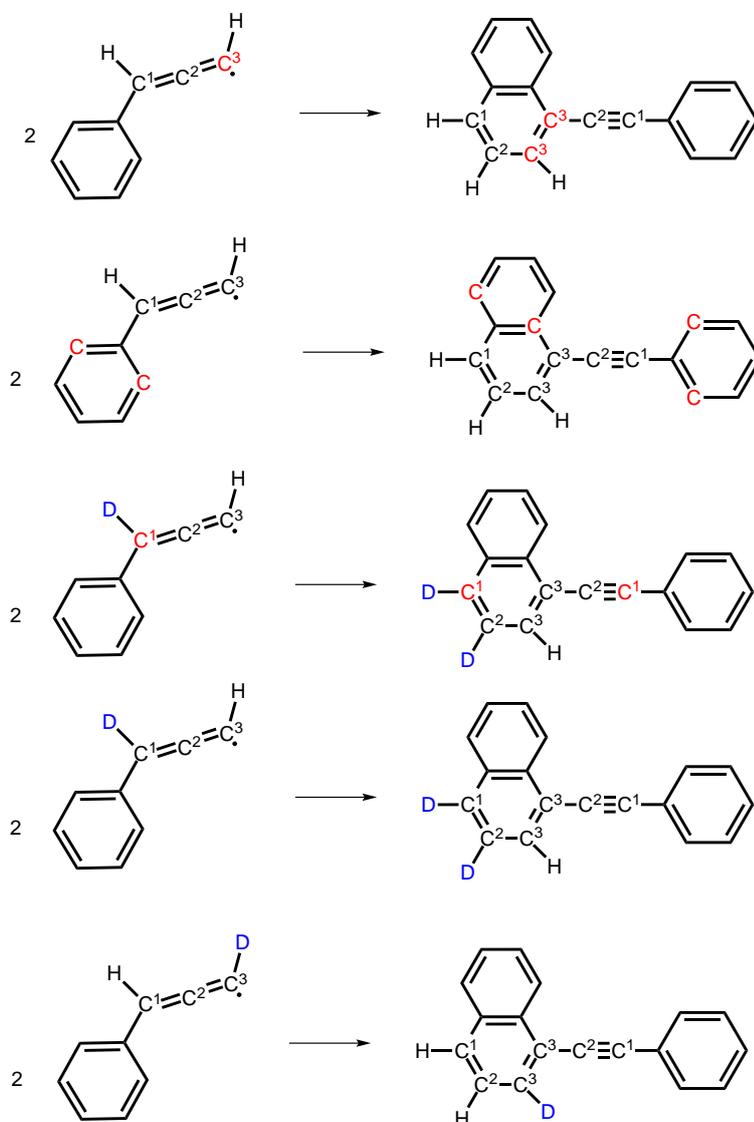


Abbildung 12.9: Es sind die isotopenmarkierten Edukte des 1PPRs und die entsprechenden Produkte des 1-Phenylethynynaphthalins gezeigt. Die rot markierten C-Atome symbolisieren die ¹³C-markierten Stellen.

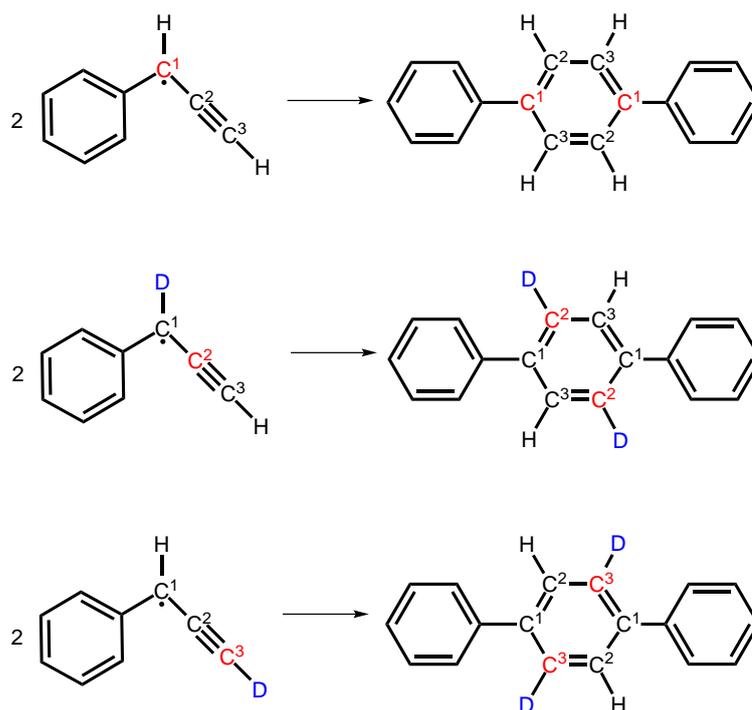


Abbildung 12.10: Es sind die isotopenmarkierten Edukte des 1PPRs und die entsprechenden Produkte des *p*-Terphenyls gezeigt. Die rot markierten C-Atome symbolisieren die ^{13}C -markierten Positionen.

12.3 Ergänzungen zum Kapitel Cycloheptatrienradikal

In Abbildung 12.11 oben ist das massenselektierte TPE-Spektrum des Bitropyls ohne Pyrolyse dargestellt. Wie man dort erkennt, beginnt das Signal ab 7.9 ± 0.05 eV zu steigen. Nahezu gleichzeitig kann auch das Tropylnsignal aus dissoziativer Photoionisation detektiert werden (Abb. 12.11 unten). Dieses fast gleichzeitige Auftauchen des Tropyls ist vermutlich auf einen schwach gebundenen kationischen Zustand zurückzuführen. Überraschenderweise zeigt das Bitropylsignal ein Maximum nach Einsetzen der dissoziativen Photoionisation. Als Ursache für dieses Maximum kann entweder eine Umlagerung des Bitropyls zu einem anderen Isomer oder eine Verunreinigung aus der Synthese verantwortlich sein. Das Maximum dieses Signals liegt bei 9.05 ± 0.1 eV. Der ermittelte Wert legt nahe, dass es sich um Bibenzyl handelt, das sowohl aus einer Verunreinigung als auch aus einer Isomerisierung stammen kann. Die Ionisierungsenergie für Bibenzyl wurde von *Pignataro et al.* zu 9.0 eV bestimmt und ist die bestmögliche Erklärung für das Signal.^[200]

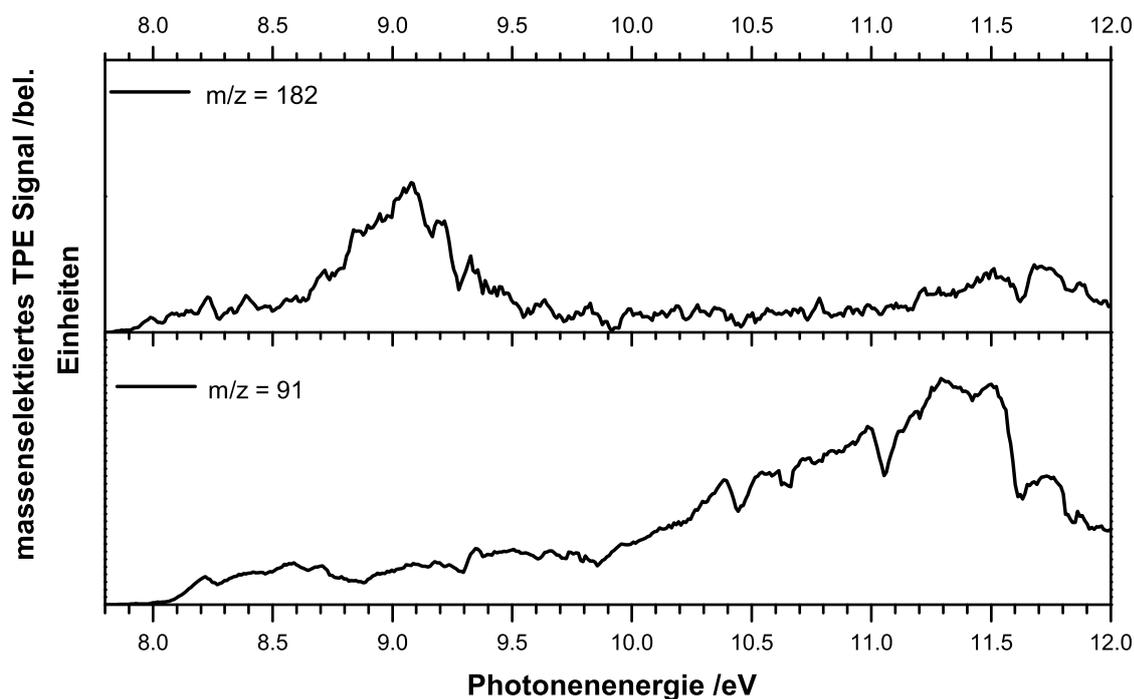


Abbildung 12.11: Oben ist das massenselektierte TPE-Spektrum des Bitropyls, das ohne Pyrolyse aufgenommen wurde, dargestellt. Unten ist das Spektrum des Tropyls aus dissoziativer Photoionisation zu sehen.

12.4 Monte Carlo Analyse des Borylenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$

Wenn man von einem Monte Carlo Verfahren spricht, ist kein eindeutiges mathematisches Verfahren gemeint, sondern eine Idee, wie man zu einer Lösung kommt. Denn je nach Fragestellung kann der Lösungsweg sehr unterschiedlich aussehen. Was also ist ein Monte Carlo Verfahren? Am besten beschreiben lässt es sich durch den folgenden Satz: „Monte Carlo ist die Lösung, die basierend auf einer Wahrscheinlichkeitsmethode für ein nichtwahrscheinlichkeitstheoretisches Problem ermittelt wird“.^[201] Die Art und Weise wie Monte Carlo in der vorliegenden Arbeit verwendet worden ist, soll nun erläutert werden.

Der erste und zweite Carbonylverlust im Borylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ verläuft langsam und besitzt jeweils eine kinetische Verschiebung, während die letzten drei CO-Gruppen schnell abgespalten werden. Um die Fitroutine mit dem *Minimal Pepico* Programm (Abschnitt 2.3.3.1) zu vereinfachen, wurden zunächst die ersten beiden Carbonylverluste gefittet. Dabei zeigte sich, dass ein reproduzierbares Ergebnis nicht erzielt werden konnte, wie bereits in Abschnitt

9.3.3.1 ausführlich beschrieben wurde. Die Ursache dafür ist, dass die Schwingungen des Borylenkations und die seiner ersten beiden Fragmentionen harmonisch berechnet wurden. Dies ist kein Fehler der quantenmechanischen Kalkulation sondern die Basis aller Berechnungen. Da die intramolekulare Schwingungsumverteilung in der Realität aber über die Anharmonizität erfolgt, kann dies zu Problemen führen. Wenn die Zustandsdichte und die Zustandssumme der einzelnen Komponenten nur aus den harmonischen Frequenzen berechnet wird, dann überschätzt es diese erheblich, da die Anharmonizität in den quantenmechanischen Rechnungen nicht berücksichtigt ist. Um dieser Überschätzung der Zustandsdichte und der Zustandssumme entgegenzuwirken, wurden in einem Monte Carlo Ansatz zufällig Frequenzen gelöscht und anschließend das *Minimal Pepico* Programm ausgeführt.

So wurden in einer ersten Fitroutine von einem zusätzlichen Programm zufällig 0 bis 19 Frequenzen des Mutterions, des ersten Fragmentions und des zweiten Fragmentions gelöscht. Nachdem die Frequenzen gelöscht waren, wurde das *Minimal Pepico* Programm auf 1373 unterschiedliche Startbedingungen angewendet. Da nicht unnötig viel Rechenzeit mit nicht konvergierenden Fits verbracht werden sollte, waren alle einzelnen Fits auf 20 Minuten beschränkt. Entweder waren sie innerhalb dieses Zeitfensters fertig oder sie wurden automatisch abgebrochen. Anschließend wurde von allen 1373 Fits die erste und zweite Bindungsenergie (B1 und B2), der Wert für die Variable c des *rigidity* Faktors (siehe Formel 2.16) für die erste und zweite Ratenkonstante und der *Goodness of Fit* (GF) für das Breakdownndiagramm sowie die CoG-Kurve ausgelesen. Außerdem wurde die Anzahl der gelöschten Frequenzen und deren Nummer angegeben. Der *Goodness of Fit* gibt dabei an, wie gut die Übereinstimmung zwischen den modellierten und den experimentellen Werten ist.

Bei Fits, die in der Monte Carlo Analyse berücksichtigt wurden, musste die Variable c des *rigidity* Faktors für beide Ratenkonstanten $10 < c < 9500$ sein (siehe Formel 2.16). Liegt c außerhalb dieses Bereiches sind die Werte physikalisch sinnlos und damit auch der Fit. Das Kriterium, $10 < c < 9500$, erfüllten nur 294 der 1373 ausgeführten Fits. Aus den verbliebenen Fits wurde einer ausgewählt, in dem möglichst wenige Frequenzen bei den einzelnen Ionen gelöscht wurden und der das Breakdownndiagramm gut reproduzierte. Die Startbedingungen dieses Fits stellten die Startbedingungen für weitere 1600 Fitroutinen dar, bei denen zufällig 0 bis 13 Frequenzen in jedem Ion gelöscht werden sollten. Im ausgewählten Fit wurden eine Schwingung im Mutterion, drei im ersten Fragmention und 14 im zweiten Fragmention gelöscht. Aus der zweiten Fitroutine erfüllten 954 der 1600 Fits das Kriterium für die Variable c . Insgesamt wurden damit 1248 Fits in der Monte Carlo Analyse berücksichtigt.

Bei der Auswertung des Monte Carlo Ergebnisses wurde zuerst der *gesamt Goodness of Fit* (gGF) für jeden einzelnen Fit berechnet, da er nicht automatisch ausgegeben wurde. Dazu wird

der GF der Breakdownkurve mit dem Gewichtungsfaktor ($2 \cdot 10^{-4}$) aus dem *Minimal Pepico* Programm multipliziert und dann zu der GF der CoG-Kurve addiert:

$$gGF = GF(Breakdown) \cdot 2 \cdot 10^{-4} + GF(CoG) \quad (12.1)$$

Anschließend wird die relative Abweichung (A_i) des gGF zum kleinsten, und damit besten, gGF (gGF_{min}) und zum Mittelwert (\overline{gGF}) nach folgender Formel gebildet:

$$A_i = \frac{gGF_i - gGF_{min}}{gGF - gGF_{min}} \quad (12.2)$$

gGF_i ist der *gesamt Goodness of Fit* des i-ten Fits. Ausgehend von der relativen Abweichung (A_i) eines jeden Fits kann für jeden Fit ein Gewichtungsfaktor w_i erzeugt werden. Dieser Gewichtungsfaktor gibt an wie gut die Übereinstimmung des jeweiligen Fits mit dem gGF_{min} ist und wie stark sein Wert bei der Bestimmung der Bindungsenergien berücksichtigt werden soll. Eine einzelne Bindungsenergie wurde komplett miteinbezogen, wenn w_i gleich eins war, oder gar nicht berücksichtigt, wenn w_i gleich Null war. Der Gewichtungsfaktor w_i wurde nach Formel 12.3 berechnet:

$$w_i := \begin{cases} 0 & \text{für } A_i > 0.6 \\ \frac{0.6 - A_i}{0.6} & \text{für } A_i \leq 0.6 \end{cases} \quad (12.3)$$

Unter Verwendung des Gewichtungsfaktors wird der durchschnittliche Wert für die erste (B1) und zweite Bindungsenergie (B2) bestimmt:

$$\overline{B1} = \frac{\sum_i B1_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (\overline{B2} \text{ analog}) \quad (12.4)$$

Damit wurde für die erste Bindungsenergie ein Wert von 10283.56 cm^{-1} (1.27 eV) und für die zweite eine Bindungsenergie von 12784.31 cm^{-1} (1.59 eV) erhalten. Die Standardabweichung berechnet sich nach:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum w_i (B1_i - \overline{B1})^2}{\sum w_i}} \quad (\text{analog für } \overline{B2}) \quad (12.5)$$

Damit ergeben sich nach der Monte Carlo Analyse für die erste Bindungsenergie ein Wert

von $10283.56 \text{ cm}^{-1} \pm 342.06 \text{ cm}^{-1}$ ($1.27 \text{ eV} \pm 0.13 \text{ eV}$) und für die zweite Bindungsenergie B2 $12784.31 \text{ cm}^{-1} \pm 347.97 \text{ cm}^{-1}$ ($1.59 \text{ eV} \pm 0.13 \text{ eV}$).

12.5 Ergänzungen zum Kapitel Borylen

Tabelle 12.2: Liste aller Frequenzen des Borylenkations und der ersten beiden Fragmentionen. Alle Schwingungen, die mit einem d gekennzeichnet sind, wurden nach dem Monte Carlo Verfahren entfernt.

$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]
12	17	5
25	22	22
42	53	32
46 (d)	55	56
57	58	56
59	66 (d)	64 (d)
71	81	79
78	84	80
85	91	87
87	95	104
95	95	111
98	108	137
104	128	144
110	136	166
124	142	168
134	169	175
139	176	177
169	179	180
170	185	188
178	188	192
185	200	201
188	205	211
198	208	229 (d)
206	212	232

12.5. ERGÄNZUNGEN ZUM KAPITEL BORYLEN

$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]
208	231	239 (d)
213	235	251 (d)
230	248	254
233	255	283 (d)
240	264	312
255	312	320
265	325 (d)	328
319	334	340
321	339	353
325	341	372
342	352	393
345	394	403 (d)
350	400	475
364	444	516
390	449	519 (d)
405	492	567
414	517	608
448	519	634
467	570 (d)	691
479	589 (d)	696
495	603	702
515	616	703
523	638	706
582	690	710
596	695 (d)	711
607	702	781
629	703	787
636	706	795
690	709	796
696	711	864
701	781	882 (d)
702	788	887 (d)
705	796	891
707	796	896

$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]
711	863	899
781	882	1318
788	888	1322 (d)
796	890	1323 (d)
796	896	1323
863	899	1329
883	1320	1335
888	1322	1456
890	1324	1460
897	1324	1463
899	1330	1463
1320	1337	1465
1322	1456	1466
1324	1460	1474
1325	1463	1475
1331	1464	1479
1337	1467	1481
1456	1467	1485
1460	1474	1485
1463	1475 (d)	1565
1464	1480	2125
1467	1481	2144
1467	1486 (d)	2195
1474	1487	3048
1475	1544	3048
1480	2092	3051
1481	2113	3051
1486	2128	3052
1487	2190	3053
1560	3051	3118 (d)
2096	3051	3119
2119	3051	3122
2131	3052	3123
2165	3053	3124

12.5. ERGÄNZUNGEN ZUM KAPITEL BORYLEN

$[(\text{CO})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]	$[(\text{CO})_3\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ [cm ⁻¹]
2203	3054	3125
3051	3121	3137
3051	3121	3137
3051	3122	3143 (d)
3052	3122	3145 (d)
3053	3124	3147
3054	3125	3148 (d)
3121	3145	
3121	3145	
3122	3145	
3123	3148	
3124	3149	
3125	3151	
3146		
3146		
3146		
3148		
3148		
3152		

Tabelle 12.4: Es sind die Energien aller Spinzustände der Fragmentionen aufgeführt, sofern sie berechnet werden konnten.

Fragmention	Multiplizität	Energie [Hartree]
[(OC) ₄ Cr=B=N(SiMe ₃) ₂] ⁺	Dublett	-1438.35192391
	Quartett	-1438.34429784
	Sextett	-1438.31523333
[(OC) ₃ Cr=B=N(SiMe ₃) ₂] ⁺	Dublett	-1324.98388247
	Quartett	-1325.01284711
	Sextett	-1325.00345169
[(OC) ₂ Cr=B=N(SiMe ₃) ₂] ⁺	Dublett	-1211.62237412
	Quartett	-1211.65285053
	Sextett	-1211.67118188
[(OC)Cr=B=N(SiMe ₃) ₂] ⁺	Dublett	-1098.25445461
	Quartett	-1098.29577438
	Sextett	-1098.33854478
[Cr=B=N(SiMe ₃) ₂] ⁺	Dublett	-
	Quartett	-
	Sextett	-984.990887949

12.6 Fehlversuch Aceton

12.6.1 Motivation

Neben dem Allylradikal, dem Trifluoromethylcarben und den Phenylpropargylradikalen wurde auch Aceton am Freien Elektronenlaser *FELIX* untersucht. Die Fragestellung dieses Experiments bezog sich auf das Pyrolyseprodukt der Masse $m/z = 43$, dessen Struktur geklärt werden sollte. In der Literatur geht man davon aus, dass bei der thermischen Zersetzung von Aceton, das Acetyl- und das Methylradikal gebildet werden.^[202,203] Das Acetylradikal besitzt eine Ionisierungsenergie von 7.0 eV.^[204] Bei einem Experiment am Synchrotron wurde für die Masse

$m/z = 43$ aber eine Ionisierungsenergie von 9.7 eV beobachtet.^[14] Daher stellte sich die Frage, ob in der Pyrolyse nicht das Acetylradikal, sondern ein isomeres Radikal gebildet wird. Als mögliches Isomer wurde Vinoxyl in Betracht gezogen, von dem eine Ionisierungsenergie von 10.85 eV bekannt ist.^[205] Andere Isomere sind energetisch deutlich instabiler als Acetyl und kommen somit nicht in Betracht.^[206] Daher sollte die Masse $m/z = 43$ mittels seines IR-Spektrums eindeutig zugeordnet werden.

12.6.2 Ergebnis

Als UV-Wellenlänge wurden 340 nm und 350 nm gewählt, da bei diesen Energien die Masse $m/z = 43$ ionisiert wird, wenn der Laserstrahl mit einer Linse in die Ionisationsregion fokussiert wird. Der Vorläufer Aceton wird bei diesen Wellenlängen nicht ionisiert. Um Aceton zu beobachten muss man weiter im Blauen anregen.^[207] Während des IR-UV-Doppelresonanzexperiments wurde jedoch eine ungewöhnliche Beobachtung gemacht. Das Ionensignal der Masse $m/z = 43$ ist mit IR-Licht größer als bei reiner UV-Einstrahlung (Abb. 12.12). Damit bewirkt der IR-Laser kein Ausbleichen des Ionensignals, sondern einen positiven Anstieg. Dieser Anstieg des Ionensignals konnte auch durch Optimierung des experimentellen Aufbaus nicht vermieden werden. Bei genauer Betrachtung des positiven Signals fiel auf, dass es bei Wellenzahlen zu beobachten war, bei denen aus der Literatur bekannte Banden von Aceton liegen (Abb. 12.12).^[116] Damit wurde im Massenspektrum der Masse $m/z = 43$ nicht dessen IR-Spektrum, sondern das des Acetons als positives Signal gesehen.

12.6.3 Problemlösungsansätze

Dadurch, dass man das IR-Spektrum des Acetons ($m/z = 58$) im Massenspektrum $m/z = 43$ sieht, kann davon ausgegangen werden, dass die Pyrolyse nicht vollständig verläuft. Da aber Aceton auf Grund der UV-Wellenlänge nicht ionisiert wurde, hatte man keine Indikation dafür, wieviel Aceton im Molekularstrahl vorliegt. Dennoch wurde versucht seine Konzentration im Molekularstrahl zu verringern. Eine Erhöhung des leistungsabhängigen Pyrolysewiderstandes von 40 W auf 70 W hat nicht dazu geführt, dass das Aceton vollständig pyrolysiert wurde. Auch das Abkühlen der Probe auf 0 °C konnte nicht verhindern, dass Aceton im Molekularstrahl neben der Masse $m/z = 43$ vorlag. Zusätzlich wurde noch der Hintergrunddruck des Trägergases Argon variiert, aber auch dessen Veränderung unterdrückte das positive Ionensignal im Massenspektrum $m/z = 43$ nicht.

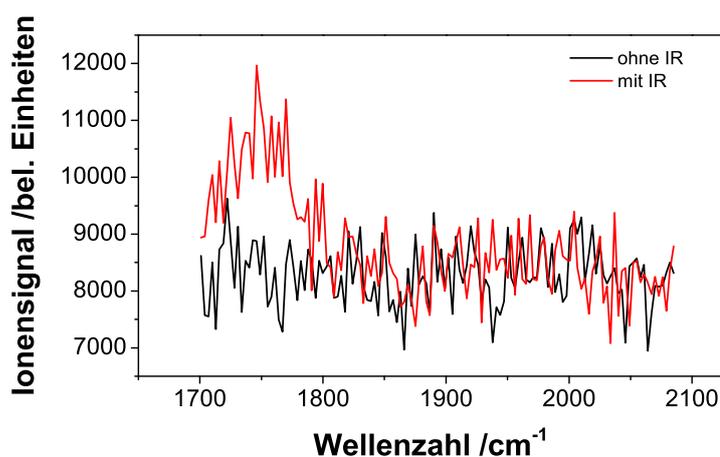


Abbildung 12.12: Ionensignalkurven des Massensignals $m/z = 43$ mit und ohne IR-Laserlicht. Die beobachtete Bande bei 1740 cm^{-1} gehört eindeutig zu Aceton, dessen Signal in einem konventionellen Gasphasenspektrum bei 1750 cm^{-1} zu sehen ist.^[116] Die berechnete Carbonylschwingung des Acetylradikals liegt bei 1925 cm^{-1} . Damit ist das Aceton eindeutig identifiziert.

12.6.4 Mögliche Erklärung für das Scheitern

Die Ursache für das positive Signal im Massenkanal $m/z = 43$ ist vermutlich, dass die Konzentration des Acetons im Molekularstrahl sehr viel größer war als die des Acetyl- oder Vinoxylradikals. Außerdem ist davon auszugehen, dass das IR-Laserlicht so intensiv ist, dass ein einzelnes Acetonmolekül mehrere Photonen der gleichen Energie absorbiert. Folglich liegt das Acetonmolekül nicht im ersten angeregten Schwingungszustand vor, sondern ist höherer Schwingungsangeregung. Dass die Probenmoleküle in der Regel mehr als ein Photon absorbieren, war bekannt, aber dass der Absorptionsquerschnitt des Acetons so groß ist und es so viele IR-Photonen absorbiert, dass es dissoziiert, wurde nicht erwartet. Die Dissoziation ist die einzige Erklärung dafür, dass das Ionensignal der Masse $m/z = 43$ bei Hinzuschalten des IR-Lasers ansteigt. Denn wird lediglich das UV-Licht eingestrahlt, so können wegen der Wellenlänge von 340 nm nur die Radikale der Masse $m/z = 43$ ionisiert werden und man bekommt ein Ionensignal mit einer gewissen Intensität. Die Acetonmoleküle, die ebenfalls im Molekularstrahl vorliegen, können nicht detektiert werden und bleiben so unentdeckt. Bei Einstrahlung des IR-Lichts absorbiert das Aceton so viele Photonen, dass es sich alleine durch das IR-Laserlicht zersetzt. Dabei entstehen Fragmente mit der Masse $m/z = 43$, die nicht pyrolytisch entstanden sind. Diese können jedoch wie die thermisch generierten Radikale durch die UV-Strahlung ionisiert werden. Damit ist das Ionensignal mit IR-Laser größer als ohne, da auch mehr Radikale zur Ionisation bereitstehen, nämlich die pyrolytisch und die dissoziativ gebildeten Radikale.

Warum man bei den Wellenzahlen, bei denen ausschließlich die Masse $m/z = 43$ IR-Photonen absorbieren würde und Aceton keine Bande besitzt, kein Ausbleichen des Ionensignals beobachtet hat, ist nicht abschließend geklärt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Absorptionsvermögen des Acetyls oder Vinoxys so klein ist, dass sie nicht detektiert werden können. Andererseits wäre auch denkbar, dass pyrolytisch und dissoziativ nicht die gleichen Isomere der Masse $m/z = 43$ gebildet werden. Wenn man davon ausgeht, dass sehr viel Aceton im Molekularstrahl vorliegt und damit auch eine größere Menge an dissoziativ gebildeter Masse $m/z = 43$, dann könnte die Konzentration des pyrolytisch erzeugten Fragments unter die Nachweisschwelle fallen. Somit kann kein Ausbleichen beobachtet werden.

Das dissoziativ gebildete Fragment der Masse $m/z = 43$ ist nicht mit der IR-Strahlung spektroskopierbar, da es durch diese erst gebildet wird und damit die Bandeninformation des Acetons trägt, die auch experimentell beobachtet wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.psi.ch/zahlen-und-fakten>, (28.09.12).
- [2] Broschüre: "Nahaufnahme", http://pr.desy.de/e113/index_ger.html, (28.09.12).
- [3] J. Falta, T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, 1 Aufl., Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [4] KFS Broschüre: Forschung mit Synchrotronstrahlung in Deutschland - Status und Perspektiven (2001), <http://sni-portal.uni-kiel.de/kfs/Infos/Synchrotronforschung.php>, (28.09.12).
- [5] M. Almasian, J. Grzetic, J. van Maurik, J. D. Steill, G. Berden, S. Ingemann, W. J. Buma, J. Oomens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2259–2263.
- [6] I. León, E. J. Cocinero, A. M. Rijs, J. Millán, E. Alonso, A. Lesarri, J. A. Fernández, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 568–575.
- [7] I. Leon, E. J. Cocinero, J. Millan, A. M. Rijs, I. Usabiaga, A. Lesarri, F. Castano, J. A. Fernandez, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 074303.
- [8] S. J. Kim, B. Born, M. Havenith, M. Gruebele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6486–6489.
- [9] S. Ebbinghaus, K. Meister, B. Born, A. L. DeVries, M. Gruebele, M. Havenith, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12210–12211.
- [10] http://hasylab.desy.de/facilities/sr_and_fel_labs/fel_labs/, (08.10.12).
- [11] http://sbfel3.ucsb.edu/www/v1_fel.html, (08.10.12).
- [12] B. Noller, L. Poisson, R. Maksimenka, O. Gobert, I. Fischer, J. M. Mestdagh, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3041–3050.
- [13] B. Sztáray, A. Bodi, T. Baer, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1233–1245.
- [14] K. H. Fischer, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2009**.
- [15] H. Winick, *Spektrum der Wissenschaft* **1988**, *1*, 74.

- [16] H. Baumgärtel, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 6–18.
- [17] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2004.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [20] 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [23] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [24] <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/cgibin/pseudopotentiale.pl?language=en;job=getreadme>, (2.2.13).
- [25] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, 1 Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [26] J. E. McGrady, P. J. Dyson, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 203–207.
- [27] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [28] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [29] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405–3416.
- [30] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [31] R. G. Satink, G. Meijer, G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15714–15715.
- [32] A. M. Rijs, M. Kabelác, A. Abo-Riziq, P. Hobza, M. S. de Vries, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1816–1821.
- [33] T. Baer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 443–457.
- [34] J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom.* **1972**, *9*, 397–406.
- [35] T. Baer, J. Booze, K.-M. Weitzel, *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, World Scientific Pub Co Inc., Kap. "Photoelectron Photoion Coincidence Studies of Ion Dissociation Dynamics", **1991**, S. 259–296.
- [36] J. C. Creasey, D. M. Smith, R. P. Tuckett, K. R. Yoxall, K. Codling, P. A. Hatherly, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4350–4360.

- [37] O. Dutuit, T. Baer, C. Metayer, J. Lemaire, *Int. J. Mass Spectrom.* **1991**, *110*, 67–82.
- [38] J. W. Keister, T. Baer, R. Thissen, C. Alcaraz, O. Dutuit, H. Audier, V. Troude, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1090–1097.
- [39] K.-M. Weitzel, J. Mähnert, M. Penno, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 371–380.
- [40] B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 3763–3768.
- [41] T. Baer, B. Sztáray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bödi, C. Skull, D. Palathinkal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1507–1513.
- [42] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 191–211.
- [43] C. Lifshitz, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2002**, *8*, 85–98.
- [44] W. Stevens, B. Sztáray, N. Shuman, T. Baer, J. Troe, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 573–582.
- [45] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics. Theory and Experiments*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [46] Mündliche Aussage von Dr. Andras Bodi.
- [47] A. Bodi, B. Sztáray, T. Baer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 613–623.
- [48] K. H. Fischer, M. Schneider, I. Fischer, B. Pfaffinger, H. Braunschweig, B. Sztáray, A. Bodi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4533–4540.
- [49] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8125–8130.
- [50] B. Noller, Dissertation, Universität Würzburg, **2009**.
- [51] C. Schon, Dissertation, Universität Würzburg, **2011**.
- [52] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [53] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213.
- [54] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.
- [55] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 4003–4005.
- [56] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2319–2321.
- [57] A. L. Brown, D. C. Dayton, M. R. Nimlos, J. W. Daily, *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1276–1285.
- [58] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8540–8547.

- [59] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, G. B. Ellison, M. R. Nimlos, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9043–9056.
- [60] J. R. Buckland, R. L. Folkerts, R. B. Balsod, W. Allison, *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 933–935.
- [61] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [62] G. von Helden, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1671–1688.
- [63] A. M. Rijs, E. R. Kay, D. A. Leigh, W. J. Buma, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9669–9675.
- [64] P. Hemberger, Dissertation, Universität Würzburg, **2011**.
- [65] <http://www.psi.ch/sls/accelerator>, (23.10.12).
- [66] <http://www.psi.ch/sls/beamlines-at-sls>, (23.10.12).
- [67] M. Johnson, A. Bodi, L. Schulz, T. Gerber, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2009**, *610*, 597–603.
- [68] A. Bodi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 034101.
- [69] http://www.psi.ch/sls/vuv/Station1_IntroEN/VUV_Photoionization_Overview.pdf, (27.01.13).
- [70] D. W. Minsek, J. A. Blush, P. Chen, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2025–2027.
- [71] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, P. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4704–4711.
- [72] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 732–740.
- [73] K. Holtzhauer, C. Cometta-Morini, J. F. M. Oth, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 219–229.
- [74] J. W. Huang, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1583–1596.
- [75] S. Nandi, P. A. Arnold, B. K. Carpenter, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7514–7524.
- [76] J. D. Getty, M. J. Burmeister, S. G. Westre, P. B. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 801–805.
- [77] E. Hirota, C. Yamada, M. Okunishi, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2963–2970.
- [78] J. Brunner, H. Senn, F. M. Richards, *J. Biol. Chem.* **1980**, *255*, 3313–3318.
- [79] X. Zhao, G. Wu, C. Yan, K. Lu, H. Li, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5580–5583.

- [80] O. O. Grygorenko, O. S. Artamonov, I. V. Komarov, P. K. Mykhailiuk, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 803–823.
- [81] M.-G. Song, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19688–19690.
- [82] R. A. Moss, Y. Shen, L. Wang, K. Krogh-Jespersen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4752–4754.
- [83] B. Noller, L. Poisson, R. Maksimenka, I. Fischer, J.-M. Mestdagh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14908–14909.
- [84] B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, C. Alcaraz, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5384–5391.
- [85] E. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3739–3740.
- [86] A. K. Maltsev, V. A. Korolov, O. M. Nefedov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Übersetzung)* **1984**, *33*, 510–521.
- [87] P. L. Heinze, D. J. Burton, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2714–2720.
- [88] A. Köckritz, Atemlos in Peking, In: Die Zeit, No. 4, S. 2, vom 17.01.2013.
- [89] E. Lauterbach, Umweltzonen in der Stadt sind kein Tabu, In: Mainpost (Onlineausgabe), vom 24.01.2013.
- [90] <http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/feinstaub.htm>, (11.2.2013).
- [91] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, *Combust. Sci. and Tech.* **1997**, *128*, 295–342.
- [92] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2028–2037.
- [93] J. A. Miller, *26th Symp. (Int.) Comb.* **1996**, 461–480.
- [94] U. Alkemade, K. H. Homann, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **1989**, *161*, 19–34.
- [95] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 20–34.
- [96] B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4641–4646.
- [97] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner Jr., S. E. Stein, *21th Symp. (Int.) Comb.* **1988**, 1067–1076.
- [98] J. A. Miller, C. F. Melius, *Combust. and Flame* **1992**, *91*, 21–39.
- [99] B. Shukla, M. Koshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2427–2437.

- [100] A. Comandi, T. Malewicki, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2409–2434.
- [101] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7783–7799.
- [102] S. D. Thomas, F. Communal, P. R. Westmoreland, *Preprint of the Fuel Chemistry, American Chemical Society* **1991**, *36*, 1448–1455.
- [103] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, A. Fahr, *23th Symp. (Int.) Comb.* **1990**, 85–90.
- [104] P. Hemberger, M. Steinbauer, M. Schneider, I. Fischer, M. Johnson, A. Bodi, T. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4698–4703.
- [105] P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4093–4101.
- [106] C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Law, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 806–813.
- [107] L. I. Smith, J. S. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2962–2966.
- [108] N. J. Reilly, D. L. Kokkin, M. Nakajima, K. Nauta, S. H. Kable, T. W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3137–3142.
- [109] N. J. Reilly, M. Nakajima, B. A. Gibson, T. W. Schmidt, S. H. Kable, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 144313.
- [110] R. Linder, M. Nispel, T. Häber, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 260–264.
- [111] R. Linder, K. Seefeld, A. Vavra, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *453*, 1–6.
- [112] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [113] A. Golan, M. Ahmed, A. M. Mebel, R. I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 341–347.
- [114] F. Zhang, R. I. Kaiser, V. V. Kislov, A. M. Mebel, A. Golan, M. Ahmed, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1731–1735.
- [115] E. Uggerud, *Mass. Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 285–308.
- [116] NIST Standard Reference Database Number 96. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2008.
- [117] U. Nüchter, G. Zimmermann, V. Francke, H. Hopf, *Liebigs Ann.* **1997**, 1505–1515.
- [118] G. H. Coleman, R. D. Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 132–134.
- [119] M. S. Newman, A. Kutner, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4199–4204.

- [120] G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [121] E. W. Colvin, B. J. Hamill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, *0*, 869–874.
- [122] K. Miwa, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett.* **1994**, 107–108.
- [123] P. B. Valkovich, J. L. Conger, F. A. Castiello, T. D. Brodie, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 901–902.
- [124] W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8578–8579.
- [125] P. J. Lu, W. Pan, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8315–8318.
- [126] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471–473.
- [127] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475.
- [128] S. Tanida, K. Noda, H. Kawabata, K. Matsushige, *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 571–574.
- [129] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M. K. Riede, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 034506.
- [130] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, F. Reinert, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 4013–4017.
- [131] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **1998**, *414*(3), 423–434.
- [132] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 2818–2826.
- [133] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14741–14748.
- [134] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 146406.
- [135] S. A. Pshenichnyuk, A. S. Komolov, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 761–766.
- [136] J. Ziroff, S. Hame, M. Kochler, A. Bendounan, A. Schöll, F. Reinert, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 161404.
- [137] A. Schöll, L. Kilian, Y. Zou, J. Ziroff, S. Hame, F. Reinert, E. Umbach, R. H. Fink, *Science* **2010**, *329*, 303–305.
- [138] P. Jeon, H. Lee, J. Lee, K. Jeong, J. Lee, Y. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 073305.
- [139] C. R. Braatz, G. Öhl, P. Jakob, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 134706.
- [140] D. Asthana, M. R. Ajayakumar, R. P. Pant, P. Mukhopadhyay, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6475–6477.

-
- [141] C. K. Chan, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, A. Kahn, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 831–837.
- [142] B. A. Thrush, J. J. Zwolenik, *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 196–200.
- [143] F. A. Elder, A. C. Parr, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1027–1028.
- [144] W. Von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352–356.
- [145] W. G. Fateley, E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1471–1481.
- [146] C. Sourisseau, H. Hervieu, *Spectrochim. Acta A* **1978**, *34*, 881–887.
- [147] J. Howard, D. Graham, *Spectrochim. Acta A* **1985**, *41*, 815–824.
- [148] E. P. F. Lee, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4007–4013.
- [149] D. E. Wood, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1150–1151.
- [150] H. J. Silverstone, D. E. Wood, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2311–2323.
- [151] B. J. Smith, N. E. Hall, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 165–171.
- [152] V. L. Stakhursky, I. Sioutis, G. Tarczay, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084310.
- [153] I. Sioutis, V. L. Stakhursky, G. Tarczay, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084311.
- [154] T. Koenig, J. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2240–2242.
- [155] T. Pino, F. Güthe, H. Ding, J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10022–10026.
- [156] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boyé-Péronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4818–4830.
- [157] R. D. Johnson III, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7108–7113.
- [158] G. C. Eiden, K.-T. Lu, J. Badenhoop, F. Weinhold, J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8886–8895.
- [159] D. Spangenberg, P. Imhof, K. Kleineremanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2505–2514.
- [160] M. D. B. Daniel C. Harris, *Symmetry and spectroscopy - An introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, Dover Publ., New York, **1989**.
- [161] W. Demtröder, *Experimentalphysik Band 3 Atome, Moleküle und Festkörper*, 3 Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [162] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3290–3294.

- [163] W. R. Roth, F. Hunold, M. Neumann, F. Bauer, *Liebigs Ann.* **1996**, *1996*, 1679–1690.
- [164] D. J. DeFrees, R. T. McIver Jr., W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3334–3338.
- [165] B. J. Smith, N. E. Hall, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 165–171.
- [166] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 293–296.
- [167] S. K. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 260–265.
- [168] P. M. Nunes, F. Agapito, B. J. Costa Cabral, R. M. Borges dos Santos, J. A. Martinho Simoes, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5130–5134.
- [169] (Hrsg.: D. R. Stull, H. Prophet), *JANAF Thermochemical tables*, 2 Aufl., (Hrsg.: D. R. Stull, H. Prophet), Midland, Mich., **171**.
- [170] A. Nagy, J. Fulara, I. Garkusha, J. P. Maier, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 3022–3025.
- [171] D. Forster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, *0*, 1639–1645.
- [172] S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270–3272.
- [173] H. E. Blackwell, D. J. O’Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58–71.
- [174] S. J. Miller, S.-H. Kim, Z.-R. Chen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2108–2109.
- [175] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [176] H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [177] H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 18–26.
- [178] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [179] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461.
- [180] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832.
- [181] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [182] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2005**.

- [183] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357.
- [184] Mündliche Aussage von Bernd Pfaffinger.
- [185] P. R. Das, T. Nishimura, G. G. Meisels, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2808–2812.
- [186] K. A. O. Starzewski, H. T. Dieck, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 311–325.
- [187] A. D. Baker, G. H. Armen, S. Funaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, *0*, 2519–2523.
- [188] R. Frey, B. Gotchev, O. F. Kalman, W. B. Peatman, H. Pollak, E. W. Schlag, *Chem. Phys.* **1977**, *21*, 89–100.
- [189] D. W. Turner, D. P. May, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 471–476.
- [190] M. S. Banna, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4759–4766.
- [191] U. Lourderaj, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2236–2253.
- [192] K.-M. Weitzel, M. Malow, G. K. Jarvis, T. Baer, Y. Song, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8267–8270.
- [193] Y. Li, J. E. McGrady, T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4487–4494.
- [194] Y. Li, B. Sztáray, T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9388–9396.
- [195] Z. Gengeliczki, B. Sztáray, T. Baer, C. Iceman, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9393–9402.
- [196] F. Qi, X. Yang, S. Yang, H. Gao, L. Sheng, Y. Zhang, S. Yu, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4911–4918.
- [197] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2011.
- [198] T. Schüßler, H.-J. Deyerl, S. Dümmler, I. Fischer, C. Alcaraz, M. Elhanine, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9077–9080.
- [199] I. Fischer, T. Schüßler, H.-J. Deyerl, M. Elhanine, C. Alcaraz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *261*, 227–233.
- [200] S. Pignataro, V. Mancini, G. Innorta, G. Distefano, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27*, 534–536.
- [201] M. H. Kalos, P. A. Whitlock, *Monte Carlo Methods*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [202] E. A. Fogleman, H. Koizumi, J. P. Kercher, B. Sztáray, T. Baer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5288–5294.
- [203] W. M. Trott, N. C. Blais, , E. A. Walters, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3150–3158.

- [204] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1, 1–861.
- [205] R. M. Lambert, M. I. Christie, R. C. Golesworthy, J. W. Linnett, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1968**, *302*, 167–183.
- [206] J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, J. A. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5772–5781.
- [207] S. Dziarzhyski, Dissertation, Christian-Albrecht-Universität Kiel, **2008**.

Publikationsliste

1. P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, I. Fischer, **The B 1B_1 State of Cyclopropenylidene, c-C₃H₂** *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 228-231.
2. A. N. Swinburne, M. J. Paterson, K. H. Fischer, S. J. Dickson, E. V. B. Wallace, W. J. Belcher, A. Beeby, J. W. Steed, **Colourimetric Carboxylate Anion Sensors Derived from Viologen-Based Receptors** *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1480-1492.
3. K. H. Fischer, P. Hemberger, I. Fischer, A. M. Rijs, **Infrared Spectra of Reactive Species Generated by Flash Pyrolysis in a Free Jet** *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3228-3230.
4. K. H. Fischer, I. Fischer, A. Bodi, **Threshold Photoelectron Spectrum of Isolated NTCDA** *Z. Phys. Chem.* **2011**, *225*, 715-721.
5. K. H. Fischer, M. Schneider, I. Fischer, B. Pfaffinger, H. Braunschweig, B. Sztáray, A. Bodi, **Bonding in a Borylene Complex Investigated by Photoionization and Dissociative Photoionization** *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4533-4540.
6. M. Steinbauer, J. Giegerich, K. H. Fischer, I. Fischer, **The photodissociation dynamics of the ethyl radical, C₂H₅, investigated by velocity map imaging** *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014303.
7. P. Hemberger, A. Bodi, C. Schon, M. Steinbauer, K. H. Fischer, C. Kaiser, I. Fischer, **A pass too far: dissociation of internal energy selected paracyclophane cations, theory and experiment** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11920-11929.
8. K. H. Fischer, J. Herterich, I. Fischer, S. Jaeqx, A. M. Rijs, **Phenylpropargyl Radicals and Their Dimerization Products: An IR/UV Double Resonance Study** *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8515-8522.
9. K. H. Fischer, P. Hemberger, A. Bodi, I. Fischer, **Photionisation of the tropyli radical** *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 681-688.

Danksagung

Die Dissertation wäre ohne Unterstützung und Hilfe Anderer nicht möglich gewesen. Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer*. Er hat mir mit zahlreichen Aufenthalten in Holland und in der Schweiz ermöglicht, unterschiedliche Messtechniken, Fragestellungen und Menschen kennenzulernen. Außerdem bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine Bereitschaft selbst nachts für wissenschaftliche Fragen zur Verfügung zu stehen.

Bei *Prof. Dr. Anke Krüger* bedanke ich mich für die sehr hilfreichen Diskussionen über mögliche Bildungsmechanismen des *p*-Terphenyl und des 1-Phenylethinylnaphthalins.

Dr. Patrick Hemberger, meinem früheren Kollegen und jetzigem Kooperationspartner, danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit im In- und Ausland und für die regen Diskussionen.

Meinem Kollegen *Dr. Michael Steinbauer*, der zeitgleich mit mir im Arbeitskreis mit der Diplomarbeit angefangen hat, danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die gemeinsam geplanten Geschenke und Aktionen.

Jörg Herterich danke ich für seine Unterstützung bei den Messungen am Freien Elektronenlaser, die Durchführung der FTIR-Messungen und für die vielen lustigen Geschichten, die lange Tage kurzweilig gestalten konnten. Den ehemaligen Zula- und Bachelor-Studierenden *Hans-Christian Schmitt* und *Matthias Kastner* danke ich für ihre Mithilfe bei den FTIR-Messungen.

Beim besten Nusseckenbäcker *Jens Giegerich* bedanke ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und seine innovativen Vorschläge bei den täglichen Herausforderungen wie der zentrischen Streckung eines Moleküls im Raum und den wissenschaftlichen Diskussionen.

Meinem Bürokollegen *Fabian Holzmeier* möchte ich für die Einführung in Lyx und die abwechslungsreichen Gesprächsthemen im Büro danken. Leider konnte nicht abschließend geklärt werden, wer der persönliche Assistent des Anderen war.

Mit meinen ehemaligen Bürokolleginnen *Melanie Lang* und *Dr. Juliane Köhler* verbindet mich der gemeinsame Kampf für die Sauberkeit vor der Kaffeemaschine und viele lustige Gespräche. Außerdem hatten wir als Zimmergenossinnen auf diversen Tagungen immer sehr viel Spaß.

Thiemo Gerbich und *Philipp Constandinidis* danke ich für die angenehme Atmosphäre und die netten Gespräche in den Pausen beim Kickern.

Den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises *Dr. Christof Schon*, *Dr. Michael Schneider* und *Dr. Markus Margraf* danke ich für die vielen kleinen Hilfestellungen und die Weitergabe ihrer Erfahrung. *Dr. Christof Schon* danke ich noch besonders für das Korrekturlesen der Arbeit.

Martin Kullmann, meinem Bürokollegen während des Zusammenschreibens, danke ich für die fachfremden Diskussionen in den Kaffeepausen und die Motivation während langer Arbeitstage.

Dr. Roland Colditz danke ich für die vielen informativen Gespräche über die aktuelle Politik und seine Erzählungen aus der Zeitgeschichte während des Mittagessens.

Dr. Andras Bodi danke ich für die zweiwöchige Einführung in das Programm Minimal Pepico und seine Unterstützung während der Messzeiten an der VUV-Beamline der SLS. Außerdem hat er die „exotischen“ Rechnungen für die Veröffentlichungen durchgeführt.

Prof. Dr. Anouk Rijs und *Sander Jaecx*, unseren Kooperationspartnern am Freien Elektronenlaser, sage ich Danke für die Zusammenarbeit und die Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

Johannes Auerswald danke ich für die Synthese des 1-Phenylethinylnaphthalins als Vergleichssubstanz für die FTIR-Messung und *Bernd Pfaffinger* für die Synthese des Borylens.

Den Mitarbeitern des AK Engels, besonders *Christof Walter*, *Thomas Schmidt*, *Dr. Volker Settels* und *Dr. Johannes Pfister*, möchte ich für ihre vielen Erklärungen, Hilfestellungen und guten Ratschläge für die Durchführung meiner Berechnungen danken.

Den Mitarbeitern der Elektro- und Feinmechanikwerkstätten danke ich für die schnelle und unbürokratische Hilfe bei den „Notfällen“ im Laboralltag. Ein großes Dankeschön an die Sekretärinnen und Festangestellten, die für einen reibungslosen Ablauf sorgen und meist im Hintergrund agieren. Bedanken möchte ich mich auch bei Glasbläser *Berthold Fertig* für seine schnelle Hilfe.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Korrekturlesern *Sabine Schulz*, *Thomas Fischer* und *Raisa Davydova*.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Freund *Felix Bergler* bedanken. Er hat mich während des Zusammenschreibens immer wieder motiviert und mit leckerem Essen sowie Humor vom Stress abgelenkt. Vielen Dank auch für das Korrekturlesen der gesamten Arbeit und vieler früher Fragmente, die häufig noch unausgeführte Gedankenketten enthielten.

Am Schluss möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern, für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion danken. Ihr habt mir immer den Rücken freigehalten, wenn mal wieder alles zusammen kam.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „*Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung*“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, 14. Mai 2013

Kathrin Helena Fischer

Diplomchemikerin