

Untersuchungen zur Photo- fragmentierung in Edelgasmatrizen

Vergleich von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit

Untersuchung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en



Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV

-Chemie und Pharmazie-

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Tanja Roswitha Schaffer

aus Heidelberg

Regensburg 2005

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick
Promotionsgesuch eingereicht am: 19.04.2005
Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.2005
Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Krienke, Vorsitzender
Prof. Dr. B. Dick
PD Dr. A. Slenczka
Prof. Dr. J. Daub

Nihil tam difficile est, quin quaerando investigari posset

(Terenz)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
2. Grundlagen	9
2.1. Grundlagen der Absorptions- und Infrarotspektroskopie	9
2.2. Methode der Singulärwertzerlegung	13
2.3. Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften	15
3. Aufbau und Kalibrierung der Apparaturen	23
3.1. Methode der Matrixisolation	23
3.1.1. Wahl der Depositionstemperatur und -geschwindigkeit	25
3.1.2. Verhältnis Matrixgas-Substanz	26
3.1.3. Verunreinigungen	27
3.1.4. Matrixeffekte	27
3.2. Erzeugung tiefer Temperaturen	29
3.3. Matrixdeposition	32
3.4. Aufbau und Kalibrierung der Apparaturen	34
3.5. Detektion der Spektren	40
4. Synthese und Reinigung der Substanzen	42
4.1. Reinigung von tert-Butylnitrit	42
4.2. Synthese von tert-Butylthionitrit	42
4.3. Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en	44

5. Photochemie von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit	47
5.1. Einleitung und Fragestellung	47
5.2. Untersuchung von tert-Butylnitrit	50
5.2.1. Photochemie in Lösung	50
5.2.2. Photochemie in Edelgasmatrizen	65
5.2.3. Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen	78
5.3. Untersuchung von tert-Butylthionitrit	83
5.3.1. Photochemie in Lösung	83
5.3.2. Photochemie in Edelgasmatrizen	89
5.3.3. Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen	96
5.4. Vergleich von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit	102
6. Photochemie von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en	104
6.1. Einleitung und Fragestellung	104
6.2. UV/Vis-Spektren in Lösung	108
6.3. IR-Spektren in Inertmatrizen	109
6.4. Abfangreaktionen mit NO	113
6.4.1. Vorversuche mit NO in Edelgasmatrizen	114
6.4.2. Entwicklung eines geeigneten Modellsystems	117
6.4.3. DBH in NO-haltigen Matrizen	119
6.5. Ergebnisse und Diskussion	121
7. Zusammenfassung	122
A. Anhang	124
. Literaturverzeichnis	135

1. Einleitung

Viele Reaktionen laufen nach Belichtung mit geeigneter Wellenlänge ab. Durch die Absorption des Lichts wird das Molekül elektronisch angeregt. Elektronisch angeregte Zustände besitzen in der Regel nur eine kurze Lebensdauer. Die durch die Lichtabsorption aufgenommene überschüssige Energie kann in monomolekularen Prozessen sowohl in Form von Strahlung (Emission) als auch strahlungslos abgegeben oder in bimolekularen Prozessen auf andere Moleküle übertragen werden. Oft führt die Absorption von Licht auch zu einer photochemischen Umwandlung der Substanz, wie z.B. die cis-trans-Isomerisierung ungesättigter Verbindungen. Dabei handelt es sich häufig um einen reversiblen Prozess, wie bei der cis-trans-Isomerisierung von indigoiden Verbindungen [1] oder bei der cis-trans-Umlagerung des Retinals während des Sehprozesses [2]. Auch der lichtinduzierte Transfer von Protonen und Elektronen gehört zu diesen photochemischen Primärreaktionen. Wird im photochemischen Primärschritt eine σ -Bindung im Molekül gespalten, so spricht man von einer Photofragmentierung. Dabei werden im einfachsten Fall radikalische Fragmente wie NO abgespalten. Oftmals finden auch weitere Folgeprozesse statt, so dass weitere Bindungen in den Molekülen umgeordnet werden und nicht-radikalische Fragmente wie N_2 , CO, CO_2 usw. abgespalten werden. Diese Fragmentierungen und Umlagerungen macht man sich auch in der synthetischen organischen Chemie zum Aufbau neuer Funktionalitäten zu nutze. Dabei ist es zur Umsetzung gezielter Reaktionsabläufe wichtig, die Mechanismen der ablaufenden Reaktionen zu erschließen. Durch die Aufklärung dieser Reaktionsmechanismen wird zudem unser Verständnis chemischer Reaktionen auf molekularer Ebene verbessert.

Zur Untersuchung dieser Reaktionsmechanismen ist es vor allem wichtig, die Strukturen der während der Photoreaktion auftretenden Zwischenstufen zu charakterisieren. Diese Intermediate, die meist nur eine kurze Lebensdauer besitzen, können mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Die Methode der Abfangreaktion (chemical trapping) ist ein häufig angewandtes Verfahren [3]. Die instabilen Spezies werden dabei mit einer geeigneten Verbindung zur Reaktion

gebracht, wobei ein stabiles Molekül entsteht. Damit lässt sich zwar das zwischenzeitliche Auftreten eines reaktiven Moleküls nachweisen, da dessen Struktur und Eigenschaften in der gebildeten Verbindung jedoch verändert sind, lässt sich über die eigentliche Zwischenstufe meist nur wenig aussagen.

Die Spektroskopie liefert im Gegensatz dazu auf direktem Wege Aussagen über die reaktiven Spezies. Hier gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine sehr weit verbreitete Technik ist die Durchführung von Relaxationsexperimenten, wie z.B. die Blitzlichtphotolyse [4]. Die zeitaufgelöste Messung optischer Spektren bietet eine gute Möglichkeit, Bildung und Zerfall kurzlebiger Spezies zu untersuchen. Für die transiente Spektroskopie ist eine klare Definition des Anfangszeitpunktes nötig. Dies ist bei photochemischen Reaktionen gut möglich, bei thermischen Reaktionen ergeben sich aber einige Schwierigkeiten. Weitere Probleme ergeben sich bei der Aufnahme von IR-Spektren. Die IR-Spektroskopie ist besonders gut geeignet um neue und unbekannte Spezies zu identifizieren, da der Informationsgehalt von Schwingungsspektren für Struktur und dynamisches Verhalten sehr groß ist. Bei der Untersuchung mittels Blitzlichtphotolyse in Lösung ergeben sich erhebliche Störungen durch die Absorption des Lösungsmittels. Zusätzlich erhält man durch Wechselwirkungen der zu untersuchenden Zwischenstufe mit Lösungsmittelmolekülen sehr breite elektronische Absorptionsbanden. Anders verhält es sich bei der Matrixisolationsspektroskopie. Es handelt sich hierbei um eine stationäre Methode, bei der die Moleküle an der Weiterreaktion gehindert werden (physical trapping). Mit ihr gelingt es oft, kurzlebige Intermediate fast unbegrenzt zu stabilisieren und routinemäßig zu charakterisieren. Diese Technik ist im Gegensatz zur Blitzlichtphotolyse sowohl für photochemische als auch für thermische Reaktionen geeignet. Auch die Aufnahme von IR-Spektren ist bei der Verwendung von Edelgasen als Matrixmaterial leicht durchführbar, da feste Edelgase vom UV bis zum IR keine Absorptionsbanden besitzen. Des Weiteren sind die Moleküle in inerten Matrizen fast wechselwirkungsfrei isoliert, so dass man im Gegensatz zu Relaxationsexperimenten in Lösung schmale Absorptionsbanden erhält. Ein weiterer Vorteil der Matrixisolation ist der geringe apparative Aufwand im Vergleich zur Blitzlichtphotolyse.

In dieser Arbeit sollen zwei unterschiedliche Verbindungsklassen untersucht werden, von denen eine ein radikalisches, die andere ein nicht-radikalisches Fragment abspaltet. Dabei soll in beiden Fällen die Fragmentierung mittels der Matrixisolation untersucht werden. Zunächst werden in dieser Arbeit die Methode der Matrixisolation und der experimentelle Aufbau zur Registrierung der Spektren

beschrieben. Besonders umfangreiche Informationen über die untersuchten Moleküle erhält man durch gleichzeitiges Betrachten der UV/Vis- und IR-Spektren. Deshalb wurde hier eine Apparatur konstruiert, die die simultane Messung von IR- und UV/Vis-Spektren an ein und derselben Matrix ermöglicht.

Mit Hilfe dieser Apparatur soll die Photochemie des tert-Butylnitrits und des tert-Butylthionitrits untersucht und miteinander verglichen werden. Für beide Systeme soll zudem die Photochemie in Lösung untersucht werden, quantenchemische Berechnungen sollen die experimentellen Daten ergänzen. Von besonderem Interesse ist bei diesen beiden Systemen die der Fragmentierung vorgelagerte, lichtinduzierte trans-cis-Umwandlung. Bei Raumtemperatur existiert das tert-Butylnitrit ausschließlich, das tert-Butylthionitrit bevorzugt als trans-Rotamer. Vom tert-Butylnitrit ist das UV-Spektrum des cis-Rotamers noch nicht bekannt, das tert-Butylthionitrit wurde bislang noch gar nicht mittels Matrixisolationsspektroskopie untersucht.

Als weiteres System soll das 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en untersucht werden. Bei Belichtung eliminiert dieses Molekül schrittweise N_2 unter Bildung von Biradikalen. Bislang konnten weder diese Biradikale noch die als Intermediate postulierten Diazenylradikale mittels UV/Vis- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. In dieser Arbeit soll versucht werden, diese Spezies mit Hilfe der Matrixisolation nachzuweisen.

2. Grundlagen

2.1. Grundlagen der Absorptions- und Infrarotspektroskopie

Fällt Strahlung der Frequenz ν auf ein Molekül, so ist eine Absorption nur möglich, wenn das Molekül zwei Zustände in einem resonanten Energieabstand $\Delta E = h \cdot \nu$ besitzt und der tiefere der beiden Zustände besetzt ist.

Das Spektrum der gesamten elektromagnetischen Strahlung wird in Abhängigkeit von der Frequenz in unterschiedliche Bereiche eingeteilt (siehe Abb. 2.1).

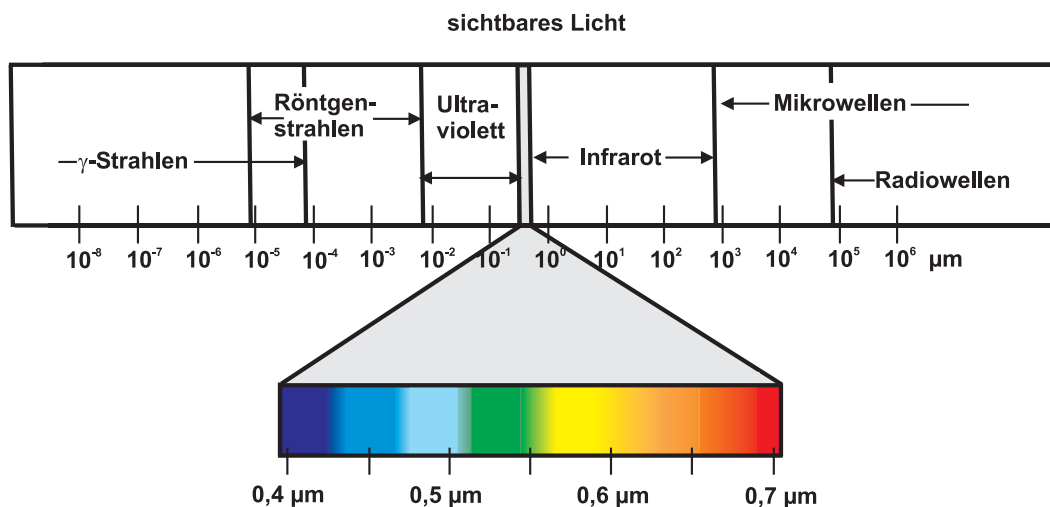


Abb. 2.1.: Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung.

Den Zusammenhang zwischen der Intensität I_0 des eintretenden Lichts in die Probe und der Intensität I des aus der Probe austretenden Lichts beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (2.1)$$

Den Quotienten I/I_0 bezeichnet man als Transmission T , ε ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, c die Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

des lichtabsorbierenden Stoffes und d die Dicke der durchstrahlten Schicht in cm. Die Darstellung des Lambert-Beerschen Gesetzes in der logarithmischen Form lautet:

$$E = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

E bezeichnet man als die optische Dichte (Extinktion, Absorption). Häufig verwendet man nicht den molaren Extinktionskoeffizienten, sondern den Absorptionsquerschnitt σ . Er hat die Dimension einer Fläche und wird üblicherweise in der Einheit cm^2 angegeben. Für den Zusammenhang von σ und ε gilt:

$$\ln 10 \cdot \varepsilon \cdot c = \sigma \cdot N \quad (2.3)$$

Die Konzentration c wird in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben, N ist die Anzahl der Teilchen pro cm^3 .

In dieser Arbeit werden zur Charakterisierung von Molekülen elektronische Absorptionsspektren und Infrarotspektren aufgenommen. Auf die Besonderheiten dieser beiden spektroskopischen Methoden soll hier kurz eingegangen werden:

Elektronische Absorptionsspektren werden im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektralbereiches aufgenommen (siehe Abb. 2.1). Die Banden werden durch ihre Frequenz (also ihre energetische Lage), ihre Breite, ihre Intensität, ihre Schwingungsstruktur und ihre Polarisationsrichtung charakterisiert. Die Lage einer Absorptionsbande wird durch die Energiedifferenz eines Übergangs aus dem Grundzustand $E_{i(\text{initial})}$ in einen energiereicheren Zustand $E_{f(\text{final})}$ bestimmt. Die Absorptionsintensitäten sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der die betreffenden Übergänge erfolgen. Damit es zu einer Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld des Lichts kommen kann, muss das Übergangsmoment μ_{if} von Null verschieden sein. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes:

$$W_{i \rightarrow f} \propto |\mu_{if}|^2 \quad (2.4)$$

$$\mu_{if} = \int d\tau \Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_f \quad (2.5)$$

Ψ_i^* und Ψ_f sind die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands. $\hat{\mu}$ ist der Dipoloperator und die Integration $d\tau = dx dy dz$ erfolgt über den gesamten Ortsraum. Das Übergangsmoment ist ein Vektor mit festen Komponenten im Molekülkoordinatensystem $\vec{\mu}_{if} = (\mu_{if}^x, \mu_{if}^y, \mu_{if}^z)$. Er wird auch durch seinen Betrag

$|\mu_{if}|$ und den Einheitsvektor \vec{e} in Richtung des Übergangsmomentes dargestellt: $\hat{\mu}_{if} = |\mu_{if}| \vec{e}$. Ein elektronischer Übergang findet nur dann statt, wenn mindestens eine der Komponenten ungleich Null ist. Durch das Verhältnis der drei Komponenten zueinander wird die Richtung, in welche der Elektronenübergang polarisiert ist, festgelegt. Es kann nur dann Licht absorbiert werden, wenn der elektrische Feldvektor in der Richtung des Übergangsmomentes schwingt.

Der Extinktionskoeffizient ε ist spezifisch für die Absorptionsintensität des Moleküls bei einer gegebenen Wellenlänge. Ein Übergang zwischen zwei elektronischen Übergängen erstreckt sich immer über einen Frequenzbereich $\Delta\nu$. Die Gesamtintensität eines elektronischen Übergangs mißt man deshalb durch den integralen Absorptionskoeffizienten $A = \int \epsilon(\nu) d\nu$ (in $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Er hängt mit der dimensionslosen Oszillatorstärke f zusammen:

$$f = \frac{4 \cdot m_e \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A \quad (2.6)$$

m_e ist die Masse, e die Ladung des Elektrons, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, c die Lichtgeschwindigkeit und N_A die Avogadrokonstante.

Die Größenordnung von f für erlaubte Elektronenübergänge liegt bei 1. Für die Beziehung zwischen Oszillatorstärke und Übergangsdipolmoment gilt:

$$f = \left(\frac{8\pi^2}{3}\right) \left(\frac{m_e \nu}{h e^2}\right) |\mu_{if}|^2 \quad (2.7)$$

ν ist die Frequenz, h das Plancksche Wirkungsquantum. Die Bestimmung des Übergangsmomentes ist für komplexe Moleküle aufwendig. Eine Antwort auf die Frage, ob das Übergangsmoment Null (und der Übergang damit verboten) oder ungleich Null (und damit erlaubt) ist, erhält man durch die Auswahlregeln:

- Spinauswahlregel:
Elektronenübergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität sind verboten.
- Symmetrierauswahlregel:
Der Elektronenübergang vom Grundzustand aus ist nur dann erlaubt, wenn der Integrand im Übergangsmomentintegral totalsymmetrisch ist.
- Laporte-Regel:
Elektronenübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind verboten.
- Franck-Condon-Prinzip:
Es haben die Elektronenübergänge die höchste Wahrscheinlichkeit, bei de-

nen die Geometrie des Molekülgerüsts im Ausgangs- und Endzustand die gleiche ist.

Absorbiert ein Molekül Frequenzen aus dem infraroten Spektralbereich, so wird es zu Schwingungen angeregt. Bei kleinen Auslenkungen der Atomkerne eines Moleküls aus ihren Gleichgewichtslagen ist die potentielle Energie näherungsweise durch das Hooksche Gesetz gegeben. Die Schwingungsenergien eines Moleküls lassen sich deswegen in guter Näherung durch die Energie E eines linearen, harmonischen Oszillators beschreiben:

$$E = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

Die Schwingungsquantenzahl v bezeichnet das Schwingungsniveau.

Die Grundschiwingung wird mit $v=0$, die erste angeregte Schwingung mit $v=1$ bezeichnet usw. Aus Gl. 2.8 erkennt man, dass auch der Schwingungsgrundzustand noch eine Schwingungsenergie besitzt, die Nullpunktsenergie genannt wird. Bei dieser harmonischen Näherung ist der Abstand zwischen benachbarten Schwingungsniveaus immer gleich, dadurch enthält das resultierende Spektrum nur eine einzige Linie. Diese Betrachtungsweise ist jedoch nicht realistisch, z.B. ist das Phänomen der sog. Oberschiwingung ($v=0$ nach $v=2$) nicht erklärbar. Daher ersetzt man das harmonische Modell durch das realistischere anharmonische Modell, bei dem die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus nicht mehr gleich sind.

Für das Auftreten von sichtbaren Signalen im IR-Spektrum ist es notwendig, dass die Schwingung zu einer periodischen Änderung des Dipolmoments führt. Das Molekül muss dabei nicht notwendigerweise ein permanentes Dipolmoment aufweisen, die Regel verlangt nur eine Änderung des Dipolmoments, das anfänglich durchaus Null betragen kann.

Die Anzahl Z an Normalschwingungen eines N -atomigen Moleküls beträgt für lineare Moleküle

$$Z = 3N - 6 \quad (2.9)$$

und für nicht-lineare Moleküle

$$Z = 3N - 5. \quad (2.10)$$

Man bezeichnet die Schwingungen als Valenzschwingung, wenn sich eine Bindungslänge ändert und als Deformationsschiwingung, wenn sich ein Bindungswinkel im Molekül ändert. Dabei liegen die Valenzschwingungen bei höheren

Frequenzen als die Deformationsschwingungen. Je nach Art der gebundenen Atome erhält man charakteristische Absorptionslagen, die zur Identifizierung der funktionellen Gruppen in Molekülen genutzt werden können. Abb. 2.2 gibt einen kurzen Überblick über die typischen Schwingungsbereiche verschiedener funktioneller Gruppen.

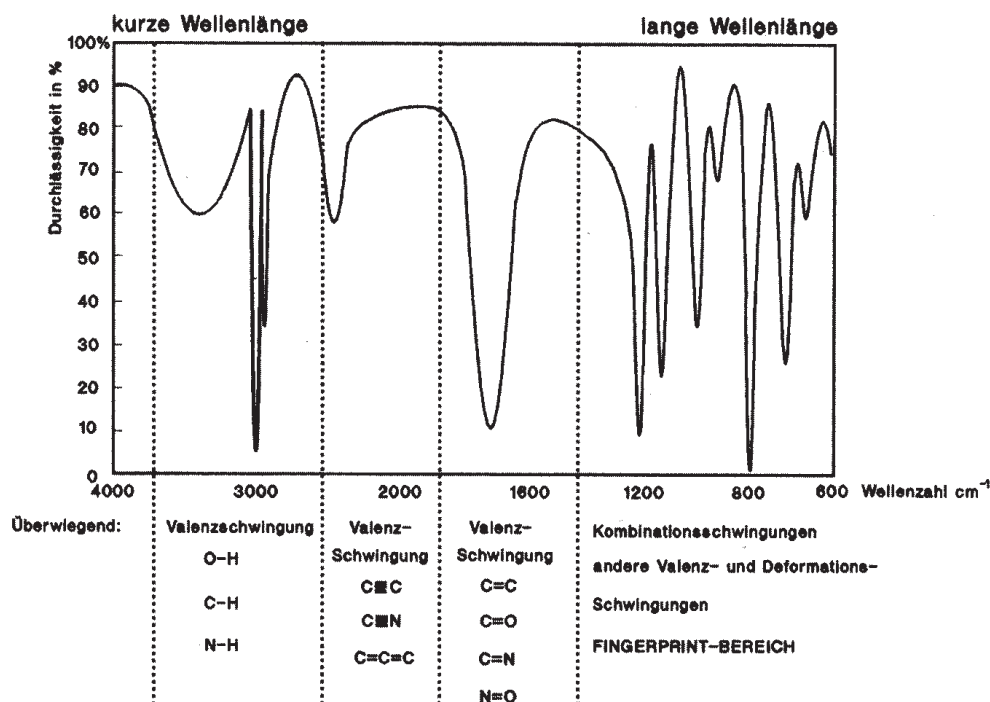


Abb. 2.2.: Typische Schwingungsbereiche im IR-Spektrum nach [5].

2.2. Auswertung von Spektren mit Hilfe der Singulärwertzerlegung

Mit spektroskopischen Methoden läßt sich in chemischen Reaktionen das Verschwinden der Edukte und das Erscheinen der Produkte zeitlich verfolgen. Oft kann man dabei experimentell das alleinige Spektrum einer beitragenden Komponente nicht erhalten, diese Einzelspektren lassen sich aber mit Hilfe der Singulärwertzerlegung (Singular Value Decomposition SVD) extrahieren [6–8]. Im Folgenden soll dieses mathematische Verfahren kurz vorgestellt werden: Die Spektren einer Mischung aus verschiedenen Komponenten zu verschiedenen Zeitpunkten bilden eine Messmatrix D . Die Zeilen der Matrix enthalten die ge-

messenen Extinktionen zu den verschiedenen Reaktionszeiten (in dieser Arbeit Belichtungszeiten) und in den Spalten steht die Abhängigkeit der Extinktionen von der Wellenlänge. Idealerweise ist eine Meßmatrix D als Produkt zweier Matrizen S und C darstellbar.

$$D = SC \quad (2.11)$$

D ist die Matrix der gemessenen Spektraldaten

S ist die Matrix der Komponentenspektren

C stellt die Konzentrationsmatrix dar.

Dabei befinden sich in den Spalten der Matrix S die gesuchten Absolutspektren von Edukten, Intermediaten und Produkten. Die Zeilen der Matrix C zeigen die kinetische Gesetzmäßigkeit, nach der diese Spektren kombiniert werden müssen, d.h. die Konzentration der beteiligten Spezies.

Bei der Singulärwertzerlegung verwendet man ein äquivalentes mathematisches Konstrukt. Man beschreibt die Messmatrix D als ein Produkt

$$D = U W V^t \quad (2.12)$$

wobei die Matrix U die spektrale Information und die Matrix V die kinetische Information enthält, geordnet nach ihrer Relevanz für die Rekonstruktion der Messmatrix. Der Gewichtungsfaktor ist in der quadratischen Diagonalmatrix W enthalten. Für gewöhnlich enthält die Messmatrix D mehr Spektren, als für eine eindeutige Beschreibung des Systems notwendig ist. Daher befinden sich die entscheidenden Informationen für ihre Rekonstruktion nur in einigen wenigen Spalten von U und V . Alle weiteren Spalten in U und V enthalten nur Rauschen und können abgetrennt werden. Der kritische Punkt ist dabei die Bestimmung der Anzahl der signifikanten Komponenten. Betrachtet man die Matrix W in Abhängigkeit von der Zeilenzahl, so kann man die Anzahl an Komponenten (den Rang der Matrix) erkennen, die notwendig ist, um das System komplett zu beschreiben.

Im nächsten Schritt gibt man eine kinetische Gesetzmäßigkeit wie z.B. eine oder mehrere Exponentialfunktionen der Form $e^{-k_i t}$ vor. Diese werden einzeln in die Zeilen einer Matrix F eingesetzt, zuzüglich einer 1 für das konstante Hintergrundspektrum. Es gilt:

$$C = M F \quad (2.13)$$

Die Matrix M enthält ein Modell des Reaktionsablaufs, wobei jede Zeile eine Linearkombination festlegt, nach der aus den Exponentialfunktionen der Matrix F eine Konzentrationsabhängigkeit von der Zeit in der Matrix C berechnet wird. Setzt man $V^t = YF$, so lassen sich mit Hilfe der aus der SVD-Analyse erhaltenen Matrix V die Parameter der Matrix F und damit die Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Da sie die nichtlinearen Parameter im Gleichungssystem darstellen, erhält man sie durch ein iteratives Least-Square-Verfahren aus

$$|V^t - YF|^2 = \min \quad (2.14)$$

Die Messmatrix lässt sich somit schreiben als:

$$D \approx UWYF = UWYM^{-1}MF \quad (2.15)$$

und mit $C = MF$ ist $UWYM^{-1} = S$. Um die Parameter in der Modellmatrix M festzulegen benötigt man neben dem Modell des Reaktionsablaufs weitere Randbedingungen wie z.B. die Anfangskonzentrationen der beteiligten Spezies. Sind genügend Randbedingungen bekannt, ermöglicht dieses Verfahren eine Bestimmung der gesuchten Matrix C und damit auch der Matrix S . Der Vorteil der SVD gegenüber der konventionellen Analyse der Messmatrix A ist die Berücksichtigung der gesamten in der Messung enthaltenen Information bei der Anpassung und damit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Spektren bzw. eine geringere Standardabweichung für die kinetischen Parameter. Ist die Information nicht ausreichend um die Absolutspektren zu rekonstruieren, so erhält man zumindest eine Aussage über die Anzahl der beteiligten Spezies. Zur Durchführung der SVD wurde ein im Arbeitskreis entwickeltes Programm verwendet [9].

2.3. Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften

Quantenchemische Berechnungen molekularer Eigenschaften spielen in fast allen Bereichen der chemischen Forschung eine immer bedeutsamer werdende Rolle [10]. Sie werden insbesondere genutzt, um Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zu interpretieren oder um Daten zu gewinnen, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Im Folgenden sollen die wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Rechenoperationen kurz geschildert werden.

Nach den Postulaten der Quantenmechanik wird jeder stationäre (d.h. zeitunabhängige) Zustand eines molekularen Systems (bestehend aus Atomkernen und Elektronen) durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben, aus der die interessierenden Eigenschaften des Systems hergeleitet werden können. Ψ ist eine Eigenfunktion des für das System spezifischen Hamilton-Operators \hat{H} , also eine Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.16)$$

Der Eigenwert E repräsentiert die Gesamtenergie des Systems im Zustand Ψ , das durch den Hamiltonoperator \hat{H} beschrieben wird. Typischerweise besitzt dieser für N beliebige Teilchen die folgende Form:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\{r_i\}) \quad (2.17)$$

mit $\Delta_i = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2$ (Laplace-Operator) und $\{r_i\}$ als Gesamtheit aller Ortskoordinaten. Der erste Summand beschreibt die kinetische Energie, der zweite die Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators kann die Schrödingergleichung unter Verwendung eines Separationsansatzes in einen rein zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Teil zerlegt werden. So erhält man die zeitunabhängige Schrödingergleichung.

Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* lässt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung in einen elektronischen Anteil und einen Kernanteil zerlegen, wenn man annimmt, dass sich die Elektronen aufgrund ihrer wesentlich kleineren trägen Masse sofort an jede Kernkonfiguration anpassen, und im Gegenzug die Kerne effektiv nur das gemittelte Feld der Elektronen spüren [11]. Damit geht die zeitunabhängige Schrödingergleichung über in folgendes Gleichungssystem (adiabatische Näherung):

$$\begin{aligned} \Phi(\{x_i\}, \{X_A\}) &= \Phi_e(\{x_i\}; \{X_A\}) \cdot \Phi_K(\{X_A\}) \\ \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} \right] \Phi_e(\{x_i\}; \{X_A\}) &= E_e(\{X_A\}) \cdot \Phi_e(\{x_i\}; \{X_A\}) \\ \left[\hat{T}_K + \hat{V}_{KK} + E_e(\{X_A\}) \right] \Phi_K(\{X_A\}) &= E \cdot \Phi_K(\{X_A\}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Das heißt, man löst zuerst die elektronische Schrödingergleichung in den Elektronenkoordinaten $\{x_i\}$, die Kernkoordinaten $\{X_A\}$ werden dabei als Parameter behandelt. Diese so erhaltenen elektronischen Eigenwerte $E_e(\{X_A\})$ werden dann in die Kern-Schrödingergleichung eingesetzt. Die Summe $V_{KK} + E_e$ als Funktion der Kernkoordinaten heißt Potentialfläche. Die Minima dieser Potentialfläche kennzeichnen die geometrischen (Gleichgewichts-) Strukturen mehr oder weniger stabiler Moleküle. Auch die elektronische Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \Phi(\{x_i\}) = E \cdot \Phi(\{x_i\}) \quad (2.19)$$

ist im allgemeinen nicht ohne weitere Annahmen oder Näherungen lösbar. Als Ansatz für die Wellenfunktion wählt man im Hartree-Fock-Verfahren eine *Slaterdeterminante*:

$$\Phi(\{x_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \cdots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Die φ_k heißen *Spinorbitale*. Die Form der Slaterdeterminante leitet sich aus einem Produktansatz für die Wellenfunktion ab. Setzt man Gl. 2.20 in Gl. 2.19 ein, so erhält man unter der Nebenbedingung, dass die Spinorbitale zueinander orthonormiert sind und der Forderung nach möglichst niedriger Energie E durch Variationsrechnung die *Hartree-Fock-Gleichungen* Gl. 2.21:

$$\left\{ \hat{h}(x_i) + \sum_{l=1}^N \left[\hat{J}_l(x_i) - \hat{K}_l(x_i) \right] \right\} \varphi_k(x_i) = \epsilon_k \varphi_k(x_i), \quad (2.21)$$

bzw. kurz

$$\hat{f}(x_i) \varphi_k(x_i) = \epsilon_k \varphi_k(x_i) \quad (2.22)$$

\hat{f} ist der Fock-Operator. Die in Gl. 2.21 auftretenden Operatoren sind definiert als

$$\hat{h}(x_i)\varphi_k(x_i) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_k(x_i) \quad (2.23)$$

$$\hat{J}_l(x_i)\varphi_k(x_i) = \left[\int \varphi_l^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_l(x_j) dx_j \right] \varphi_k(x_i) \quad (2.24)$$

$$\hat{K}_l(x_i)\varphi_k(x_i) = \left[\int \varphi_l^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_k(x_j) dx_j \right] \varphi_l(x_i) \quad (2.25)$$

Da in Gl. 2.21 der Fock-Operator von seinen eigenen Eigenfunktionen abhängt, kann man die Lösung nur iterativ finden, d.h. indem man einen Satz von N besetzten Startorbitalen, den *Guess* vorgibt. Dieser wird in Gl. 2.21 eingesetzt und damit ein neuer, hoffentlich besserer Satz von Orbitalen ausgerechnet. Dies wird so lange wiederholt, bis sich sowohl das effektive Coulombfeld als auch die Energie E der Slaterdeterminante nicht mehr ändern, also *Konvergenz* erreicht worden ist. Diese Vorgehensweise nennt man *Self-Consistent-Field*-(SCF)-Methode. Zudem schränkt man in der Praxis die räumlichen Freiheitsgrade der Elektronen insofern ein, als man einen endlich großen *Basissatz* zur Berechnung der Orbitale zugrunde legt, der kein vollständiges Funktionensystem ist und die Orbitale ψ als Linearkombination dieser Basisfunktionen darstellt (*Linear Combination of Atomic Orbitals*-(LCAO)-Methode), also

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}, \quad (2.26)$$

mit K als Anzahl der Basisfunktionen und $\{\phi_{\nu}\}$ als Menge der Basisfunktionen [12].

Bei der Hartree-Fock-Näherung wird vernachlässigt, dass die Bewegung der Elektronen nicht voneinander unabhängig ist, sondern korreliert. Die exakte Energie des Systems liegt damit immer tiefer, als durch die Hartree-Fock-Theorie vorhergesagt, den Unterschied zwischen tatsächlicher und Hartree-Fock-Energie nennt man *Korrelationsenergie*:

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (2.27)$$

Um die Korrelationsenergie und damit verbundene Änderungen in der Elektronenverteilung zumindest näherungsweise erfassen zu können, sind mehrere alternative Ansätze zur Hartree-Fock-Theorie erdacht worden. Hier soll dabei nur auf die dichtefunktionaltheoretischen Methoden eingegangen werden. Die *Dichtefunktionaltheorie* [13] besitzt einen anderen Ausgangspunkt als die zuvor

besprochenen Hartree-Fock-basierten Methoden. Man versucht nicht mehr eine genäherte Wellenfunktion aufzustellen, die von allen Elektronenkoordinaten abhängt, sondern beschränkt sich auf die Berechnung der Gesamtelektronendichte $\rho(r)$. Motiviert wird dies durch das erste Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass sich die Energie und alle molekularen Eigenschaften des Grundzustandes eindeutig aus der Ladungsverteilung $\rho(r)$ ergeben [13, 14]. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem stellt ein Variationsprinzip für die Dichte analog dem für die Wellenfunktion auf: die Grundzustandsdichte ist diejenige, die in der niedrigsten Energie resultiert [14]. Was man dazu braucht, ist das Dichtefunktional der Energie $E[\rho(r)]$; leider ist dies aber nicht bekannt. Den Durchbruch der Dichtefunktionaltheorie brachte die Theorie von Kohn und Sham [15], die das kinetische Energiefunktional $T[\rho(r)]$ näherungsweise durch das eines *wechselwirkungsfreien* N -Teilchensystems beschreibt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das wechselwirkungsfreie Referenzsystem dieselbe Dichte $\rho(r)$ besitzt wie das reale N -Elektronensystem, wenn nur das *externe* Einteilchenpotential $v_s(r_i)$ geeignet gewählt wird. Der Referenzhamiltonoperator schreibt sich dann als:

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^N v_s(r_i) \quad (2.28)$$

Das wechselwirkungsfreie Referenzsystem hat den Vorteil, dass seine *exakte* Wellenfunktion als Slaterdeterminante geschrieben werden kann und das Energiefunktional bekannt ist. Die Energie in einem solchen System ist

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int_{R^3} v_s(r)\rho(r)dr \quad (2.29)$$

mit

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{(s)} | -\frac{1}{2}\Delta_i | \varphi_i^{(s)} \rangle \quad (2.30)$$

und

$$\rho(r) = \sum_{s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{(s)}(x)|^2 \quad (2.31)$$

(s ist die Spinkoordinate).

Für die Gesamtenergie des *realen* Systems bekommt man den Ausdruck

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{J[\rho]} + \int_{R^3} v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.32)$$

Die beiden Integralterme beschreiben die klassische Coulombwechselwirkung der Elektronenverteilung $\rho(r)$ (inklusive Selbstwechselwirkung) und die Wechselwirkung mit dem externen Potential $v(r)$; $E_{xc}[\rho]$ ist das *Austausch-Korrelationsfunktional* der Kohn-Sham-Theorie und ist definiert über

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (2.33)$$

mit $V_{ee}[\rho]$ als exaktem Elektron-Elektron-Wechselwirkungsfunktional, so dass Gl. 2.32 formal exakt ist. Die Bestimmungsgleichungen für die Kohn-Sham-Orbitale $\varphi^{(s)}$ - die *Kohn-Sham-Gleichungen* - die zur minimalen Energie E gehören, werden durch die Anwendung des Variationsprinzips für die Dichten auf Gl. 2.32 erhalten. Sie lauten:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + v_s(r_i) \right\} \varphi_k^{(s)}(x_i) = \epsilon_k^{(s)} \varphi_k^{(s)}(x_i), \quad (2.34)$$

mit

$$v_s(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.35)$$

$$= v(r) + \int_{R^3} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}[\rho](r) \quad (2.36)$$

$v_{xc}[\rho](r)$ heißt Austausch-Korrelationspotential. Vereinfacht ausgedrückt spaltet man das Austausch-Korrelationspotential in eine Summe aus Austausch- und Korrelationspotential auf, für die man unterschiedliche Näherungen machen kann. Aufgrund dieser Näherungen sind DFT-Rechnungen nicht mehr variationell, d.h. die berechnete Energie kann kleiner als der exakte Wert sein. Als besonders erfolgreich in der Vorhersage molekularer Eigenschaften zeigte sich das von Becke et al. entwickelte B3LYP-Funktional, das drei empirisch bestimmte Parameter enthält [16].

Die Dichtefunktionaltheorie von Kohn und Sham ist ebenso wie die Hartree-Fock-Theorie zunächst darauf ausgelegt, elektronische Grundzustände zu beschreiben. In beiden Fällen kann man die Methoden so erweitern, dass man den jeweils energetisch niedrigsten Zustand jeder Multiplizität und irreduziblen Darstellung der molekularen Punktgruppen berechnen kann. Nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem definiert die Grundzustandsdichte das externe Potential v und damit den Hamiltonoperator des Systems. Damit sind auch alle angeregten Zustände als Funktionale der Grundzustandsdichte anzusehen, was nun die Frage aufwirft, wie diese Funktionale aussehen. Aufbauend auf

diesen Überlegungen erfolgt die Berechnung angeregter Zustände mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (Time-Dependent DFT, TD-DFT), die kurz erläutert werden soll.

Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödingergleichung mit dem nun zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{W} + \hat{v}(t)$, mit \hat{T} als kinetischem Energieoperator, \hat{W} als dem Wechselwirkungsoperator der Teilchen des Systems und dem zeitabhängigen externen Potential $\hat{v}(t)$. Im weiteren sei vorausgesetzt, dass $\hat{v}(t)$ ein multiplikativer, spinunabhängiger Operator ist, der für $t < t_0$ zeitunabhängig ist und sich um $t = t_0$ in eine Taylor-Reihe entwickeln lässt. Unter diesen Annahmen gilt das Runge-Gross-Theorem, so dass dann das externe Potential bis auf einen rein zeitabhängigen Summanden $C(t)$ durch die Dichte $\rho(r, t)$ bestimmt ist [17], und alle Erwartungswerte $\langle \hat{O} \rangle(t)$ ein Funktional von $\rho(r, t)$ sind, solange $\langle \hat{O} \rangle$ keine Ableitung nach t enthält. Das Runge-Gross-Theorem entspricht somit dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem im zeitabhängigen Fall. Durch Annahme eines wechselwirkungsfreien Referenzsystems, das bei geeignetem gewähltem externen Potential $v_s(r, t)$ die gleiche Dichtefunktion $\rho(r, t)$ liefert wie das reale System, kann man die zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen herleiten [17, 18]:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + v_s(r_i, t) \right\} \varphi_k^{(s)}(x_i, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k^{(s)}(x_i, t), \quad (2.37)$$

wobei

$$v_s(r, t) = v(r, t) + \int_{R^3} \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|} dr' + v_{xc}[\rho](r, t). \quad (2.38)$$

Für das zunächst unbekannte zeitabhängige Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}[\rho](r, t)$ wird eine adiabatische Näherung durchgeführt:

$$v_{xc}[\rho(r', t')](r, t) \approx v_{xc}[\rho(r', t)](r), \quad (2.39)$$

das heißt, statt des explizit zeitabhängigen Austausch-Korrelationsfunktional, das zugleich ein Funktional der zeitabhängigen Dichte ist, verwendet man das zeitunabhängige Austausch-Korrelationspotential mit der Dichte zur Zeit t ; v_{xc} hängt jetzt nur noch implizit über die Dichte von t ab. Durch diese Näherung werden sämtliche Relaxationseffekte der Elektronenverteilung vernachlässigt und angenommen, dass sich die Elektronendichte instantan an das äußere Feld v bzw. v_s anpasst.

Als nächsten Schritt überlegt man sich einen Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen Störung $v_1(r, t) := v(r, t) - v_0(r)$ und der damit induzierten Dichteänderung. Damit ist es möglich, dynamische Polarisierbarkeiten $\alpha(\omega)$ (mit ω als Frequenz des äußeren Feldes) von Molekülen auszurechnen, aber auch Anregungsenergien, bei denen $\alpha(\omega)$ Polstellen besitzt, wie folgende Gleichung für die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(\omega) := \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ zeigt [18, 19]:

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (2.40)$$

Die Summe läuft dabei über alle Zustände i des Moleküls. f_i bezeichnet die Oszillatorstärke des Übergangs $0 \rightarrow i$,

$$f_i = \frac{2}{3}(E_i - E_0)|\langle \Psi_0 | r | \Psi_i \rangle|^2, \quad (2.41)$$

die Anregungsenergie ist durch ω_i gegeben. Die Gleichungen, die man schließlich erhält sollen hier nicht wiedergegeben werden. Letzten Endes läuft es darauf hinaus, ein Matrixeigenwertproblem mit den Eigenwerten ω_i^2 zu lösen [18–21]. Dabei zeigt sich, dass die Anregungsenergien im wesentlichen durch die KS-Orbitalenergiedifferenzen bestimmt werden. Die Oszillatorstärken f_i können aus den Eigenvektoren berechnet werden [18, 22], die angeregten Zustände lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Eigenvektoren näherungsweise als CIS-artige Wellenfunktionen darstellen, wodurch die Klassifizierung der angeregten Zustände möglich wird [23].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie zunächst die Geometrien der interessierenden Moleküle optimiert, darauf aufbauend wurden die Schwingungsfrequenzen berechnet. Für einige der berechneten Moleküle wurden mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (Time-dependent DFT) auch noch die Anregungsenergien berechnet, um eine Aussage über die elektronischen Übergänge des Moleküls zu gewinnen.

In dieser Arbeit wurde das Programmpaket GAUSSIAN98 [24] verwendet. Für die Rechnungen wurde ein handelsüblicher Pentium4-Rechner herangezogen.

3. Aufbau und Kalibrierung der Apparaturen

3.1. Methode der Matrixisolation

Die Matrixisolationmethode wurde 1954 von G. C. Pimentel [25] entwickelt, um reaktive Moleküle mittels stationärer Molekülspektroskopie zu studieren. In diesem Zusammenhang wird der Begriff Matrix für ein starres Hüllmaterial verwendet, das einen anderen Stoff, der meist in großer Verdünnung vorliegt, einschließt. Die interessierenden Moleküle werden aus der Gasphase mit einem Überschuß an Matrixgas bei tiefen Temperaturen (4 - 50 K) auf eine Kaltfläche kondensiert. So werden die Gastmoleküle in einen starren Käfig aus umgebenden Wirtsmolekülen eingebettet und voneinander isoliert. Weil keine Diffusion möglich ist, werden in inerten Matrizen bimolekulare Reaktionen unterdrückt. Daher können Spezies, die unter Normalbedingungen sehr reaktiv sind, über einen längeren Zeitraum hinweg stabilisiert werden. Diese können dann mit üblichen spektroskopischen Methoden wie Infrarot-, Raman-, ESR-, und UV/Vis-Spektroskopie, charakterisiert werden. Die Matrix-Technik eignet sich gut, um bei Photoreaktionen entstehende energiereiche Zwischenprodukte wie freie Radikale, hochgespannte Verbindungen usw. zu untersuchen [26, 27]. Allgemeine Literatur zur Matrixisolation findet man in [3, 28–30]. Zur Herstellung der Matrizen können die verschiedensten gasförmigen Substanzen wie O_2 , F_2 , Cl_2 , CO , CH_4 , N_2 und alle Edelgase außer He verwendet werden. Die Edelgase, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, sind besonders gut geeignet, da sie chemisch inert sind (Ausnahme Xe, siehe [31]), kein permanentes Dipolmoment besitzen und die Polarisierbarkeit gering ist. Ihre Polarisierbarkeit nimmt mit ihrer Stellung im Periodensystem zu (siehe Tab. 3.1).

Im üblicherweise verwendeten Spektralbereich sind die Edelgasmatrizen fast völlig transparent. Die energetisch niedrigsten Absorptionsbanden liegen im Vakuum-UV. Im fernen Infrarot (ca. 100 cm^{-1}) erscheinen Banden, die Gitterschwingungen zuzuordnen sind [30]. Edelgase kristallisieren in der kubisch dichte-

Matrixmaterial	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Stickstoff
Durchmesser (\AA)	3.0	3.8	4.2	4.6	4.34
Polarisierbarkeit (\AA^3)	0.39	1.63	2.46	4.02	1.76
Substitutionsplatz (\AA)	3.16	3.75	3.99	4.34	3.99
oktaedrischer Hohlraum (\AA)	1.31	1.56	1.65	1.80	-
tetraedrischer Hohlraum (\AA)	0.71	0.85	0.90	0.97	-
Sublimationstemperatur in K bei 10^{-6} Torr	9	31	42	58	29

Tab. 3.1.: Eigenschaften der gebräuchlichsten Matrixmaterialien, übernommen aus [38].

testen Kugelpackung (cubic close-packed oder face-centered cubic (fcc)). Dies ist bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes die stabilste Form [32]. In Gegenwart von Störungen können sie in der energetisch fast gleichwertigen hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) kristallisieren. In der hcp hat jedes Atom wie in der fcc 12 nächste Nachbarn. Eine einfach substituierte Einbaulage hat im hcp-Gitter Punktsymmetrie D_{3h} im Gegensatz zu O_h bei der kubisch dichtesten Packung [32]. Beim schnellen Ausfrieren der Matrix können aber keine regelmäßigen Kristalle entstehen, da sich auf der Kaltfläche viele Kristallisationskeime bilden, die schnell und unregelmäßig weiterwachsen. Die Struktur der Matrix wird am besten durch ein mikrokristallines Modell repräsentiert, in dem sich Regionen mit geordneter Struktur mit amorphen Bereichen abwechseln [30]. Die Gastmoleküle können nun entweder in kristallinen oder glasartigen Bereichen eingefügt werden. In den kristallinen Bereichen werden organische Moleküle aufgrund ihrer Molekülgröße nicht auf Zwischengitterplätze eingebaut, sondern sie besetzen einen oder mehrere Gitterplätze [33].

Die Herstellung reaktiver Spezies erfolgt entweder vor dem Abscheiden in der Matrix, indem das Gasgemisch durch eine Hochtemperatur- oder Entladungszone geschickt wird, oder aber erst *in situ* in der Matrix. Hier werden die Spezies durch Bestrahlen mit Licht (Photolyse) oder durch chemische Reaktionen in der Matrix erzeugt. Bei Nicht-Edelgas-Matrizen ist auch eine Reaktion mit den Matrixmolekülen selbst möglich.

Die Matrixisolationstechnik, insbesondere mit Argon als Inertgas, hat weite Verbreitung gefunden, da sie ohne großen Aufwand vielseitig anwendbar und für die meisten spektroskopischen Verfahren geeignet ist. Sie wird bei der Spektroskopie langlebiger Moleküle eingesetzt um hochaufgelöste Spektren zu erhalten.

Besonders bei Molekülen, deren geringer Dampfdruck eine Aufnahme von Gasphasenspektren verhindert, ist diese Methode von Vorteil. Auch zur Klärung von Reaktionsmechanismen ist sie oft hilfreich, weil entstehende Zwischenstufen in der Matrix abgefangen, stabilisiert und anschließend durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden können.

Bei der Herstellung der Matrizen sind mehrere Gesichtspunkte zu betrachten: die Wahl der optimalen Depositionstemperatur und -geschwindigkeit, das Verhältnis von Matrixgas zu Substanz, der Einfluss von Verunreinigungen und die Wechselwirkung der Matrix mit dem Gastmaterial. Diese Aspekte werden im Folgenden kurz diskutiert.

3.1.1. Wahl der Depositionstemperatur und -geschwindigkeit

Temperatur und Geschwindigkeit der Matrixdeposition sind entscheidend für die optische Qualität der Matrix und für die Schärfe der Struktur der Absorptionsbanden.

Zur Herstellung der Matrizen wird das gasförmige Gemisch aus Gastmolekülen und Wirtsmaterial im gewünschten Verhältnis auf einem meist transparenten, gekühlten Fenster kondensiert. Der Aufdampfvorgang kann entweder kontinuierlich (slow-spray-on, SSO) oder gepulst (pulsed matrix isolation, PMI) erfolgen. Beim kontinuierlichen Verfahren wird die Matrix mit einem konstanten Gasstrom aufgedampft. Die Geschwindigkeiten der SSO variieren sehr stark. In der Literatur werden Depositionsraten von 1 - 10 mmol · h⁻¹ beschrieben [34]. Bei der PMI wird die Matrix durch eine große Anzahl einzelner Pulse erzeugt. Ein definiertes Volumen wird dabei auf die gekühlte Matrix gebracht. Die zugeführte Energie bewirkt bei jedem Puls eine lokale Erwärmung (Tempern) der Matrix und damit ein besseres Kristallwachstum. Das Gasvolumen pro Puls beträgt typischerweise 10 - 30 cm³ [35]. Nach jedem Puls wird so lange gewartet, bis die Temperatur wieder auf den Wert vor dem Puls gefallen ist. Laut Literatur sind die mit der PMI-Methode erstellten Matrizen häufig von besserer optischer Qualität als die durch SSO hergestellten [35, 36]. In unserem Labor stehen beide Methoden zur Verfügung, dabei konnten aber keine signifikanten Unterschiede in der Qualität der hergestellten Matrizen beobachtet werden.

Unabhängig von der Art des Aufdampfens ist es sehr wichtig, die Temperatur richtig zu wählen, da ansonsten keine klaren Matrizen entstehen. Tab. 3.2 stellt die empirisch ermittelten Temperaturen und Aufdampfraten der in dieser Arbeit verwendeten Matrixgase zusammen.

Matrixmaterial	Neon	Argon	Xenon
Schmelzpunkt in K	24.4	83.9	116.6
Depositionstemperatur in K	4.2	25	50
mittlere Depositionsgeschwindigkeit in mmol/h	9	15	12

Tab. 3.2.: Schmelzpunkt und empirisch ermittelte Parameter für die Deposition der verschiedenen Matrixmaterialien.

Die Wahl der Depositionstemperatur stellt einen Kompromiß zwischen optimaler Isolation der Moleküle und Matrix-Transparenz dar. Um optisch transparente Matrizen zu erhalten, sollte die Temperatur möglichst hoch sein, um ein gutes Kristallwachstum zu ermöglichen. Je höher jedoch die gewählte Temperatur, desto geringer ist die Isolierung, da vor allem kleinere Moleküle ab der Hälfte der Schmelztemperatur des Matrixmaterials zu diffundieren beginnen bzw. ein Abdampfen der Matrix stattfindet. Das Herstellen der Matrizen bei etwa einem Drittel der Schmelztemperatur des Wirtsmaterials erwies sich für Argon und Xenon als ideal. Neonmatrizen sind nach unseren Erfahrungen von besserer Qualität, wenn sie bei Temperaturen unterhalb eines Drittels des Schmelzpunktes hergestellt werden.

Die Deposition der Edelgase erfordert ein genaues Einhalten der ermittelten Temperatur und Depositionsgeschwindigkeit. Nach der Deposition wird die Matrix langsam auf die Basistemperatur des verwendeten Kryostaten abgekühlt. Durch das Abkühlen des Substrates entstehen in der Matrix Sprünge, die die Messungen im allgemeinen nicht stören. Sie bewirken lediglich eine geringe Abnahme der Transparenz. Bei zu schnellem Abkühlen bekommt die Matrix sehr große Sprünge und fällt evtl. von der Substratscheibe ab.

3.1.2. Verhältnis Matrixgas-Substanz

Die zu untersuchenden Moleküle lassen sich am einfachsten in die Matrix einbauen, wenn sie bei Raumtemperatur ausreichend Dampfdruck besitzen. So können sie dem Matrixgas im gewünschten Verhältnis beigemischt werden. Ist dies nicht der Fall, so werden sie mit einem kleinen Ofen, der sich kurz vor der Kaltfläche befindet, in die Gasphase gebracht und dem Matrixgas beigemischt.

Das Verhältnis Matrixgas zu Substanz sollte möglichst groß sein, um die Gefahr von Molekülaggregaten zu vermeiden bzw. zu minimieren.

Um eine vollständige Isolierung der Gastmoleküle zu erreichen, dürfen diese nur von Matrixatomen umgeben sein. Für die Wahrscheinlichkeit P , dass sich kein anderes Gastmolekül auf einem benachbarten Gitterplatz befindet, findet man: $P = (1 - r)^N$ [32]. N ist die Anzahl der direkt umgebenden Gitterplätze und r das Verhältnis Gastteilchen zu Matrixteilchen. Nimmt man an, dass ein Gastmolekül ein Gitteratom ersetzt, so erhält man für eine Isolationswahrscheinlichkeit von $P = 99\%$ mit $N = 12$ (kubisch bzw. hexagonal dichteste Kugelpackung) ein Dotierungsverhältnis von 1 : 1000. Je größer die eingebauten Moleküle werden, desto mehr umgebende Gitterplätze gibt es und umso kleiner muss das Verhältnis Gastmoleküle zu Matrixmolekülen werden. Bei diesen Überlegungen wurde angenommen, dass eine Wechselwirkung nur bei direktem Kontakt der Gastmoleküle erfolgt.

Manche Moleküle neigen dazu, auch bei hoher Verdünnung Aggregate zu bilden. Z.B. liegt CH_3NO_2 auch bei einem Mischungsverhältnis von 3000 : 1 in einer Stickstoffmatrix noch teilweise dimerisiert vor [36]. Es wurden Matrizen mit unterschiedlicher Konzentration an Substanz hergestellt und Spektren registriert, um sicher zu stellen, dass keine Dimere vorhanden waren.

3.1.3. Verunreinigungen

Verunreinigungen stellen ein schwerwiegendes Problem bei der Matrixisolation dar. IR-aktive Verunreinigungen wie z.B. H_2O sind in den IR-Spektren deutlich zu erkennen. Im schlimmsten Falle aggregieren die Verunreinigungen mit der Substanz. Die resultierenden Absorptionen sind meist sehr schwer zuzuordnen. Verunreinigungen im Matrixgas selbst sollten durch Wahl möglichst hochwertiger Gase eingeschränkt werden. In dieser Arbeit wurden folgende Reinheitsgrade eingesetzt: Argon 6.0, Xenon 4.0 (beide Messer-Griessheim) und Neon 5.0 (Linde).

3.1.4. Matrixeffekte

Die Matrixumgebung lässt die isolierte Spezies nicht völlig unbeeinflusst. Es treten verschiedene Wechselwirkungen auf.

Physikalische Effekte:

Die Moleküle liegen in der Matrix im elektronischen und vibronischen Grundzustand vor, angeregte Zustände werden nicht stabilisiert. Kleine Moleküle wie OH, NH₂ und NH₃ können im Matrixkäfig rotieren, was man durch die Messung von Rotationsspektren nachweisen kann. Im Gegensatz zu Gasphasenspektren ist es bei größeren Molekülen möglich, rotationslose Übergänge zu beobachten, da sie im Kristall eingebunden nicht mehr rotieren können. Aufgrund der niedrigen Temperatur, der unpolaren Umgebung und der Abwesenheit von Rotation werden die Banden schärfer. Vor allem im IR-Bereich tritt eine Bandenverschmälerung auf, was zu einer Verminderung der Überlappung einzelner Banden führt.

Die Matrixumgebung verstärkt vor allem bei den schweren Edelgasen die Spin-Bahn-Kopplung. Moleküle, die in organischen Gläsern bei 77 K sowohl fluoreszieren als auch phosphoreszieren zeigen in Matrizen der schweren Edelgase (Argon, Krypton und Xenon) verstärkt Phosphoreszenz [37].

Durch die unterschiedliche Wechselwirkung der Matrix mit dem Grund- bzw. angeregten Zustand ergibt sich eine Verschiebung der Anregungsenergie gegenüber der Gasphase (matrix shift). Die Matrixverschiebung wird durch $\Delta E = E_{Matrix} - E_{Gas}$ beschrieben. Je nachdem, ob sich die Übergangsenergie E langwellig oder kurzwellig verschiebt, spricht man von einer *Rotverschiebung* (red shift) oder von einer *Blauverschiebung* (blue shift). Die Verschiebung wächst beim Übergang von Neon zu Xenon, also mit wachsender Polarisierbarkeit des Matrixgases (siehe Tab. 3.1).

Die Absorptionsspektren in der Matrix unterscheiden sich von den Gasphasenspektren durch das Vorhandensein verschiedener Einbaulagen. Prinzipiell kann der Einbau von Gastmolekülen abhängig von ihrer Größe auf unterschiedlichen Plätzen erfolgen. Ganz kleine Moleküle oder Atome, wie z.B. Wasserstoff, können auf einem Zwischengitterplatz (oktaedrischer oder tetraedrischer Hohlraum) eingebaut werden. Kleine Moleküle können je nach ihrer Größe und der des Matrixatoms ein einziges Matrixatom ersetzen (Gitterplatz). Größere Moleküle substituieren mehrere Atome [33]. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind zu groß um in einen tetraedrischen bzw. oktaedrischen Hohlraum zu passen, sie belegen daher immer mindestens einen Gitterplatz. Die Gastmoleküle weisen normalerweise in der Matrix nicht dieselbe Gestalt auf wie ein Cluster von Matrixatomen, sondern nehmen unterschiedliche Einbauplätze ein. Je nach Einbaulage ist die Wechselwirkung zwischen Gastmolekül und Matrix verschieden,

was zu veränderten Anregungsenergien für die einzelnen Einbaulagen führt. Deshalb können zwei oder mehr Banden beobachtet werden, wo nur eine erwartet wird. Je größer die Anzahl benachbarter substituierter Matrixatome ist, desto mehr Einbaulagen treten auf.

Chemische Effekte:

Matrizen aus reaktiven Materialien wie O₂ oder CO werden verwendet, wenn eine Reaktion mit der Matrix gewollt ist. Auch die Edelgase sind nicht völlig inert, bei der Verwendung von Xenon kann auch das Matrixmaterial in die Reaktion eingreifen [31].

Käfigeffekt (cage-effect):

Die Matrixumgebung beeinflusst das Dissoziationsverhalten der Gastmoleküle. Da nur Atome und kleine Moleküle durch die Matrix diffundieren können, bleiben die meisten Photodissoziationsprodukte nebeneinander im *Lösungsmittelkäfig*. Ein ausgeprägter Käfigeffekt kann sich bei Photodissoziationen bemerkbar machen, wenn die gebildeten Produkte (hauptsächlich Radikale) keine Barriere überwinden müssen um zu rekombinieren. In diesem Fall beobachtet man keine Photoreaktion. Die Wechselwirkungen zweier Moleküle, die nebeneinander im Matrixkäfig vorliegen, führen zu einer Störung der Spektren beider Moleküle [39]. Diese Störungen wirken sich besonders in der Schwingungsspektroskopie aus, können aber auch eine deutliche Verschiebung der elektronischen Banden zur Folge haben.

3.2. Erzeugung tiefer Temperaturen

Für die Matrixexperimente wurden je nach Matrixmaterial zwei verschiedene Kryostaten verwendet. Um Neonmatrizen herstellen zu können, sind Temperaturen $\leq 8\text{ K}$ notwendig. Für Matrixexperimente mit Neon wird deshalb mit einem Helium-Durchflusskryostaten gearbeitet. Für die Matrixmaterialien Argon und Xenon wird aufgrund niedrigerer Betriebskosten hauptsächlich ein zweistufig arbeitender closed-cycle Refrigerator-Kryostat eingesetzt. Ein closed-cycle Kryostat kann außerdem bei lang andauernden Belichtungsexperimenten tagelang ununterbrochen in Betrieb bleiben.

Am Kühlfinger des closed-cycle Kryostaten (ROK 300, Leybold Heraeus) ist eine Substratscheibe aus BaF_2 befestigt. Um einen guten Kältekontakt mit dem Kühlfinger zu erzielen, befindet sich ein Indiumring zwischen ihm und der BaF_2 -Scheibe. Die Deposition des Matrixmaterials erfolgt durch ein Quarzrohr, das bis nahe vor die Substratscheibe reicht. Die Qualität der Matrizen hängt entscheidend vom Abstand des Quarzrohres von der Substratscheibe ab. Es definiert die Auffächerung des Gasstroms ins Vakuum. Je größer die Entfernung, umso schlechter ist nach unserer Erfahrung die optische Qualität und umso geringer die Schichtdicke.

Die Kaltfläche ist von einem selbstgebauten Strahlenschutzschild aus Messing umgeben, das drei runde Öffnungen aufweist. Zwei davon befinden sich in der Detektionsrichtung, das dritte ist in der Decke des Strahlenschutzschildes, so dass durch das obere Fenster im Kryostatenkopf eine direkte Betrachtung der Matrix möglich ist.

Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Temperaturkontrollgerät (ITC4, Oxford), das mit einem Kohlewiderstand im Innern des Kryostaten verbunden ist. Der Kryostateninnenraum wird durch eine Drehschieberpumpe als Vorpumpe und eine Turbomolekularpumpe (COMBIVAC CM 31, Leybold Heraeus) evakuiert. Das Abkühlen erfolgt, nachdem das Kontrollgerät (Combitron CM 330) einen Druck von unter 10^{-6} mbar anzeigt.

Die Vorpumpe ist - ebenso wie die Pumpe an der Gasmischapparatur - mit Schläuchen versehen, die die Abluft in den Abzug leiten. So wird eine Kontamination des Labors mit den vermessenen Substanzen vermieden.

Der andere Kryostat, ein Helium-Durchflusskryostat, wurde so modifiziert, dass die Substratscheibe während der Messung um eine Achse gedreht werden kann. Dazu wurde ein neues Gehäuse für die Thermostatisiereinheit eines käuflichen Kryostaten (Optistat CF-V) in der Feinmechanischen Werkstatt der Universität Regensburg angefertigt. Auch hier dient ein selbstgebautes Hitzeschild aus Messing zur Abschirmung der Wärmestrahlung. Dieses Hitzeschild besitzt ebenfalls drei Öffnungen, zwei davon in der Detektionsebene, das dritte 90° zu den beiden anderen Öffnungen. Damit ist es möglich, Messungen im stationären Strahlungsfeld durchzuführen.

Abb. 3.1 veranschaulicht schematisch die verschiedenen wählbaren Positionen. Je nach Experiment werden in diesem Kryostaten Fenster und Substratscheiben

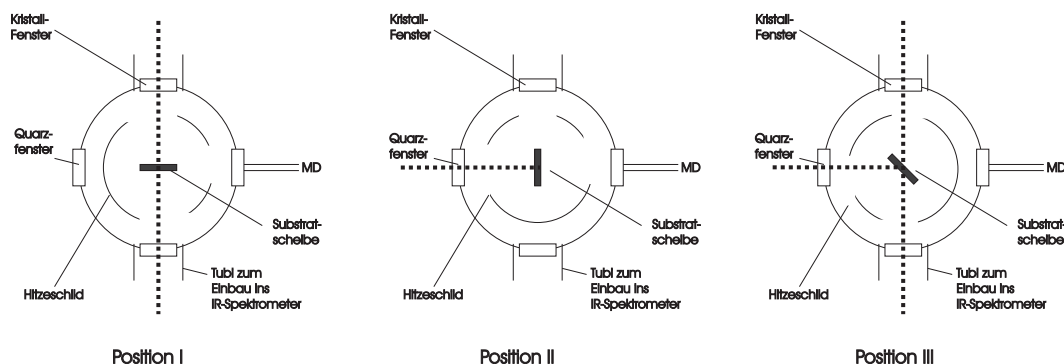


Abb. 3.1.: Mögliche Anordnungen der Substratscheibe im He-Durchflusskryostaten.

Position I: Substratscheibe in Messposition

Position II: Substratscheibe in Bedampfungs- und Belichtungsposition

Position III: Gleichzeitiges Belichten und Messen

MD: Matrixdeposition durch SSO oder PMI

aus KBr oder BaF₂ verwendet. Wie auch bei dem anderen Kryostaten wird ein Indiumring zwischen der Substratscheibe und dem Kühlfinger eingebaut.

Das Aufdampfen des Matrixgases erfolgt hier aus geometrischen Gründen nicht durch ein Quarzrohr. Hier ist das Ende der Aufdampfkapillare in einen Flansch eingelötet, der anstelle eines Fensters in das Kryostatengehäuse eingesetzt wird. Mit diesem Kryostaten kann man sowohl Matrizen nach der SSO- als auch nach der PMI-Methode erzeugen. Anstelle des Flansches mit der Kapillare kann eine gepulste Düse direkt vor die Kaltfläche montiert werden. Damit können auch Substanzen mit niedrigem Dampfdruck in ausreichender Konzentration in die Matrix gebracht werden.

Die Regelung der Durchflußmenge an flüssigem Helium erfolgt durch eine Membranpumpe (GF, Oxford) und einem Gasflußregler (VC31, Oxford). Die Membranpumpe saugt das abdampfende Heliumgas ab.

Die Temperaturregelung erfolgt hier mit einem ITC502-Temperaturkontrollgerät, der Sensor ist in diesem Fall ein Rhodium-Eisen-Widerstand. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt wie beim Leybold-Kryostaten beschrieben.

3.3. Matrixdeposition

Eine schematische Skizze des Depositionsvorgangs ist in Abb. 3.2 zu finden.

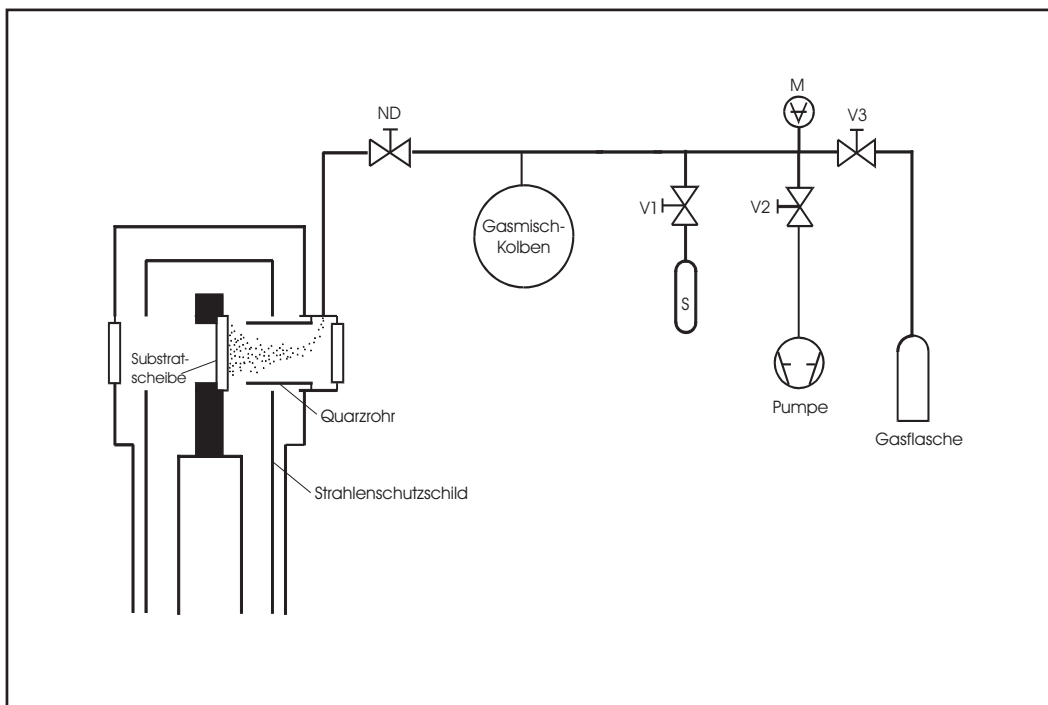


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau einer Matrixisoliationsapparatur.

Die Flasche des jeweils benutzten Matrixgases ist über einen Druckminderer, ein Kapillarrohr und ein Ventil (V3) mit dem Gasmischkolben aus Glas verbunden. Dieser ist zum Schutz vor Verletzungen im Fall einer Implosion auf der Außenseite mit Klebeband versehen und zum Schutz der Substanzen vor Bestrahlung durch Umgebungslicht mit Alufolie umwickelt. Ein weiteres Ventil (V2) befindet sich zwischen dem Vorratsgefäß und einer Pumpe, über die das Vorratsgefäß evakuiert und mit deren Hilfe der Ausgangsdruck eingestellt wird. Die Herstellung der Mischung Matrixgas/Substanz erfolgt bei der SSO-Methode bei Raumtemperatur über den Dampfdruck der verwendeten Substanz und durch Zumischen von reinem Matrixgas. Das Einleiten des Wirtsmaterials in das Vorratsgefäß findet mit einer Druckdifferenz von etwa 3 bar statt, um durch die entstehenden Turbulenzen eine gute Mischung von Wirt und Gast zu erreichen. Der Ausgangsdruck wird vor der Deposition der Matrix auf 800 mbar eingestellt. Die Aufdampfgeschwindigkeit wird durch ein Nadelventil (ND) geregelt und die Menge des verbrauchten Gemisches durch den Druckabfall im Vorratsgefäß bestimmt. Bei beiden Apparaturen kann das Gasgemisch kontinuierlich aufgedampft werden.

Die optimale Einstellung des Nadelventils wird für jedes Matrixgas empirisch ermittelt. Das Gas strömt über ein Kapillarrohr und beim closed-cycle-Kryostat zusätzlich durch ein Quarzrohr an der Eintrittsöffnung des Kryostaten auf die Kaltfläche. Das Quarzrohr stellt sicher, dass der Großteil der Gasmischung auf die Kaltfläche trifft. Es endet etwa 0,5 cm vor der gekühlten Substratscheibe. Dieser Abstand ist ebenso wie die Einstellung des Nadelventils und die Depositionstemperatur wichtig für die optische Qualität der Matrizen. Bereits geringfügige Änderungen rufen eine Trübung der Matrix hervor. Deshalb ist das Quarzrohr dauerhaft mit Teflonband fixiert. Bei dem Helium-Durchflusskryostaten kann aus geometrischen Gründen auf das Quarzrohr verzichtet werden.

Im Falle der PMI-Methode wird das Nadelventil an der Gasmischapparatur entfernt, die Kapillare wird mit der gepulsten Düse verbunden, die anstelle eines Fensters in das Kryostatengehäuse montiert wird. Die Substanz wird dabei direkt in die Düse gegeben. Je nach Dampfdruck der Substanz kann dabei über eine Abzweigung bei Bedarf reines Matrixgas vor der Kaltfläche zu dem Gasstrom aus der Düse beigemischt werden. Je nach Matrixmaterial konnten bei Pulsraten von 30 - 50 Pulsen pro Minute Matrizen von hervorragender optischer Qualität hergestellt werden.

Die Substratscheiben bestehen genauso wie die Fenster je nach Experiment aus BaF_2 oder KBr. Beide Materialien sind sowohl im UV als auch im IR hinreichend transparent.

KBr ist im UV bis 230 nm und im IR bis 400 cm^{-1} transparent, BaF_2 besitzt gute UV-Durchlässigkeit bis 150 nm und ist im IR bis 750 cm^{-1} einsetzbar [40]. Für Experimente, bei denen nur IR-Spektren aufgenommen werden, kann KBr gut verwendet werden. Sind zusätzlich die UV-Spektren von Interesse, ist BaF_2 vorzuziehen. BaF_2 hat noch dazu den Vorteil, dass es von Luftfeuchtigkeit nicht angegriffen wird, ist jedoch teurer und spröder als KBr.

3.4. Aufbau und Kalibrierung der Apparaturen

In dieser Arbeit wurden die Spektren in Edelgasmatrizen in drei verschiedenen Apparaturen vermessen.

In zwei dieser Apparaturen wird der He-Durchflusskryostat direkt in die Probenräume handelsüblicher Spektrometer eingebracht, einmal in ein UV/Vis-Spektrometer (Lambda 9, Perkin Elmer), das andere Mal in ein FT-IR-Spektrometer (IFS25, Bruker). Das Photolyselicht wird über Spiegelsysteme und Quarzlinsen auf die Substratscheibe gelenkt. Mit diesen Apparaturen ist jeweils nur eine spektroskopische Untersuchungsmethode an ein und derselben Matrix möglich.

Um mit Hilfe der Singulärwertzerlegung über die voneinander getrennten IR-Signale der einzelnen Spezies eine Rekonstruktion der überlappenden UV/Vis-Spektren zu erreichen, ist es jedoch notwendig, dass die Konzentration in der Matrix mit jeder Untersuchungsmethode zu jedem Zeitpunkt identisch ist - also jeweils ein und die selbe Matrix betrachtet wird. Deshalb soll in dieser Arbeit eine Apparatur konzipiert werden, mit der Photolyseexperimente sowohl mit IR- als auch UV/Vis-Spektroskopie simultan verfolgt werden können.

Da die Untersuchung mit zwei spektroskopischen Methoden über längere Zeiträume durchgeführt werden sollten, wird für diese Apparatur ein closed-cycle-Kryostat (ROK 300, Leybold Heraeus) verwendet. Damit kann die Matrix bei relativ geringen Betriebskosten problemlos über längere Zeiträume hinweg stabilisiert werden. Der Nachteil ist allerdings, dass der closed-cycle-Kryostat nicht problemlos in den Probenraum eines Spektrometers eingebracht werden kann. Die IR-Spektren sollen mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers (IFS88, Bruker) aufgenommen werden. Die maximale Auflösung dieses Spektrometers beträgt $0,25\text{ cm}^{-1}$. Dieses Spektrometer wurde so modifiziert, dass das Licht der internen Lichtquellen über einen Spiegel durch ein Loch in der Seitenwand des Spektrometers nach außen gelenkt werden kann. Der Detektor wird mit einer der vorhandenen externen Schnittstellen verbunden. Aus einem der beiden Strahlengänge des Spektrometers wurden alle notwendigen Spiegel entnommen und auf der optischen Bank neu aufgebaut. So können alle Optionen des Spektrometers auch außerhalb des Probenraums genutzt werden. Die Aufnahme und Visualisierung der IR-Spektren erfolgt mit dem Programm OPUS [41].

Als wichtigste Rahmenbedingung dieser aufzubauenden Apparatur ist zu beachten, dass drei verschiedene Strahlengänge kombiniert werden, so dass die Matrix belichtet und mit zwei spektroskopischen Methoden charakterisiert werden kann.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass an kritischen Stellen nur optische Komponenten verwendet werden dürfen, die für Frequenzen vom UV bis ins IR geeignet sind. Wenn dies nicht zu realisieren ist, müssen die optischen Komponenten während der Messung geändert werden. Da für Messungen im Infraroten Wasser und CO_2 ausgeschlossen werden müssen, muss die gesamte Optik mit einem geschlossenen, gasundurchlässigen Gehäuse versehen werden, der Innenraum muss mit Stickstoff gespült werden. Alle notwendigen Änderungen in den einzelnen Strahlengängen müssen bei geschlossenem Gehäuse möglich sein.

Um dies zu realisieren, wird hinter der Matrix ein Spiegel montiert, der mit Hilfe eines Schrittmotors und einer Computersteuerung [58] reproduzierbar in definierte Positionen gebracht werden kann. Dieser Spiegel hat zwei Seiten: die eine Seite ist mit Gold bedampft und ist geeignet, das IR-Licht weiter auf den Detektor umzuleiten. Die andere Seite ist ein mit MgF_2 beschichteter Aluminiumspiegel und dient dazu, das Photolyselicht auf die Matrix und das UV/Vis-Licht auf die Detektoren umzulenken. Das Programm steuert gleichzeitig drei Verschlüsse in der Apparatur. Einer davon sitzt vor der zur Belichtung verwendeten Xenonlampe (XBO 450, Osram) in der Wand des Gehäuses (V3), zwei befinden sich in dem Gehäuse, einer davon in der Austrittsöffnung des IR-Spektrometers (V1), der zweite vor der Matrix (V2). Sie sollen empfindliche Komponenten vor hochenergetischem Photolyselicht schützen und Streulicht vermindern. Abb. 3.3 zeigt den Aufbau der Apparatur.

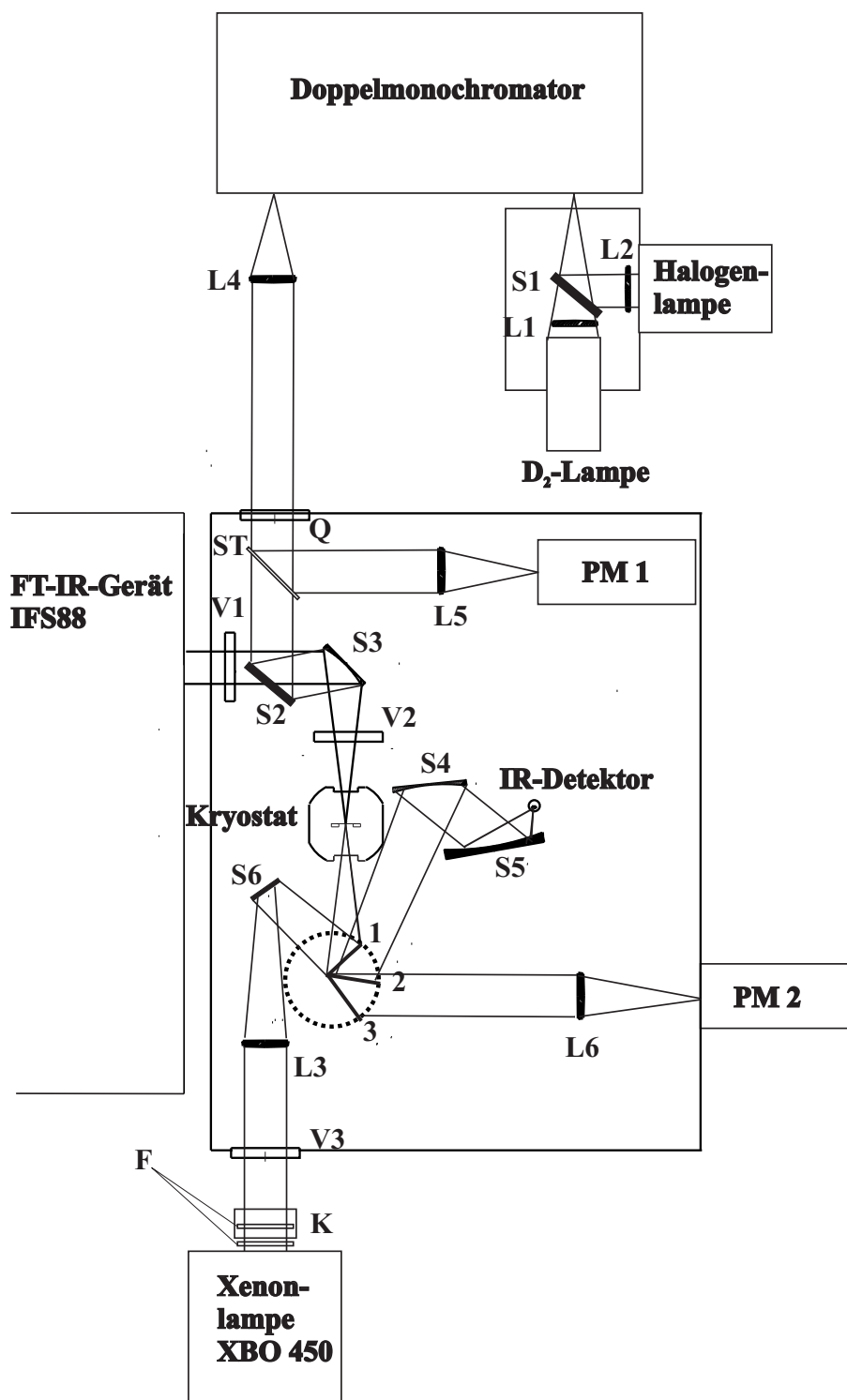


Abb. 3.3.: Apparatur zur gleichzeitigen Aufnahme von IR- und UV/Vis-Spektren einer belichteten Matrix.

S1, S2: Planspiegel, die nach oben aus dem Strahlengang entfernt werden können; S3, S4, S5: Spiegel aus dem IR-Spektrometer; S6: Planspiegel; L1 - L6: Quarzlinsen; V1, V2, V3: computergesteuerte Verschlüsse; Q: Quarzfenster; ST: Strahlteiler; F: Glasfilter; K: Wasserküvette; 1,2,3: computergesteuerte Positionen des Drehspiegels.

Einer der aus dem FT-IR-Spektrometer entnommenen torischen Spiegel (S3) wird so aufgebaut, dass das Messlicht auf der Substratscheibe des Kryostaten fokussiert wird. Nach dem Passieren des Kryostaten wird das Licht über die Goldseite des Drehspiegels (Position 2) und zwei weitere torische Spiegel (S4, S5) auf den IR-Detektor (stickstoffgekühlter MCT-Detektor, InfraRed Inc.) fokussiert. Das Photolyselicht wird durch geeignete Filter (F), eine Wasserküvette (K) und den Verschluss V3 in das Gehäuse geleitet, fällt durch eine Quarzlinse (L3) auf einen MgF_2 -bedampften Aluminiumspiegel (S6) und wird über die Position 1 des Drehspiegels auf die Matrix gelenkt.

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren soll zunächst die Technik des Photonen-zählens verwendet werden, da diese maximale Empfindlichkeit mit minimaler photochemischer Belastung der Probe verbindet [54,57]. Der Vorteil dieser Technik besteht vor allem darin, dass an jeder Wellenlängenposition so lange gemessen wird, bis eine vorher festgelegte Anzahl von Photonen vom Referenz-photomultiplier gezählt worden ist. Intensitätsschwankungen der Lampen bei unterschiedlichen Wellenlängen werden so im Gegensatz zum handelsüblichen Spektrometer ausgeglichen, da hier nur eine Einstellung der Scangeschwindigkeit möglich ist. Außerdem kann man mit Hilfe der Photonen-zähltechnik durch die Verwendung kleiner Lichtintensitäten auch sehr lichtempfindliche Moleküle gut untersuchen, die ansonsten durch das Messlicht selbst Photoreaktionen durchführen würden.

Dazu werden in dieser Apparatur zwei Peltier-gekühlte Photomultiplier (9893Q, Thorn Emi Electron Tubes, Gehäuse LCT 50) verwendet. Die Photonen werden mit einem Zweikanalzähler SR400 von Stanford Research Systems gezählt. Der Ablauf der Messung erfolgt computergesteuert [59]. Als Lichtquellen dienen zwei verschiedene Lampen: von 200 - 400 nm wird eine D_2 -Lampe (D 200 F, Hanau), von 350 - 700 nm eine Halogenlampe (Osram, 12 V, 100 W) verwendet. Beide Strahlengänge werden mit je einer Quarzlinse (L1, L2) so justiert, dass das erste Gitter des Doppelmonochromators (Spex, 1401, 1800 Gitterfurchen pro mm) optimal ausgeleuchtet ist. Der Monochromatorantrieb ist linear in Wellenzahlen. Ein Spiegel (S1) ermöglicht den Lampenwechsel, er kann nach oben aus dem Strahlengang entfernt werden. Das monochromatische Licht verlässt den Monochromator, wird durch eine Linse (L4) in ein paralleles Bündel transformiert und fällt durch ein Quarzfenster (Q) in das Innere des Gehäuses. Um das Licht auf die Matrix zu lenken, muss der Spiegel S3 verwendet werden, der auch für

den IR-Strahlengang eingesetzt wird. Dieser Spiegel ist mit einer Aluminiumoberfläche versehen. Seine Reflexivität ist auch im UV noch über 90 %, so dass seine Verwendung kein Problem darstellt. Die Umlenkung des Strahls erfolgt durch den Spiegel S2. Da dieser Spiegel den IR-Strahl blockiert, kann er bei geschlossenem Gehäuse nach oben aus dem Strahlengang entfernt werden. Über die Spiegelposition 3 wird das Licht auf den Referenz-Photomultiplier gelenkt, eine Quarzlinse (L5) fokussiert das Messlicht auf die Photokathode. Zwischen dem Quarzfenster und dem Spiegel S2 befindet sich eine Quarzplatte als Strahlteiler (ST), hiermit werden etwa 8 % des Messlichts ausgekoppelt und durch die Linse L4 auf den Referenz-Photomultiplier (PM1) gelenkt. Die Kalibrierung dieser Apparatur erfolgt mit Hilfe einer Ne-Ar-Gasentladungslampe. Ein aus dem Vergleich der tabellierten Werte [60] und der gemessenen Werte erzeugtes Ausgleichspolynom zweiten Grades wurde zur Korrektur der Monochromatorwellenlängen auf Vakuumwellenlängen herangezogen.

Auf diese Art und Weise ist es wie gewünscht möglich, IR- und UV/Vis-Spektren an ein und derselben belichteten Matrix zu vermessen. Allerdings benötigt man gerade für die Messungen im UV sehr lange Einzählzeiten. Auch das Anfahren der Wellenlänge und das Auslesen der Daten nimmt einige Zeit in Anspruch. Im Laufe der Zeit verliert die Matrix vor allem im UV an Transparenz, da sich größere Kristalle bilden. Deshalb kommt es zu einer starken Verschiebung der Grundlinie. Auch ist die Verwendung von Linsen für diesen breiten Spektralbereich wenig geeignet. Die Linsen vor den Detektoren müssten für bessere Abbildungsverhältnisse während der Messung nachjustiert werden. Dies ist aber nicht reproduzierbar möglich. Für die Auswertung mittels der Singulärwertzerlegung benötigt man sehr gutes Datenmaterial, eine Auswertung der so erhaltenen Spektren ist nicht gut möglich.

Deshalb musste eine alternative Methode zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren gefunden werden, welche die Messzeiten so reduziert, dass die Qualität der Matrix hinreichend erhalten bleibt. Die vorhandene Linsenoptik sollte durch eine Spiegeloptik ersetzt werden. Dies wurde durch die Verwendung eines Gitterspektrographen (MS 260i, LOT Oriel) mit CCD-Kamera (DH 720, ANDOR Technology) möglich. Durch den Multiplexvorteil reduziert sich die Messzeit von zuvor fast einer Stunde auf wenige Minuten. Abb. 3.4 zeigt die Apparatur, die nach den neuen Anforderungen aufgebaut wurde.

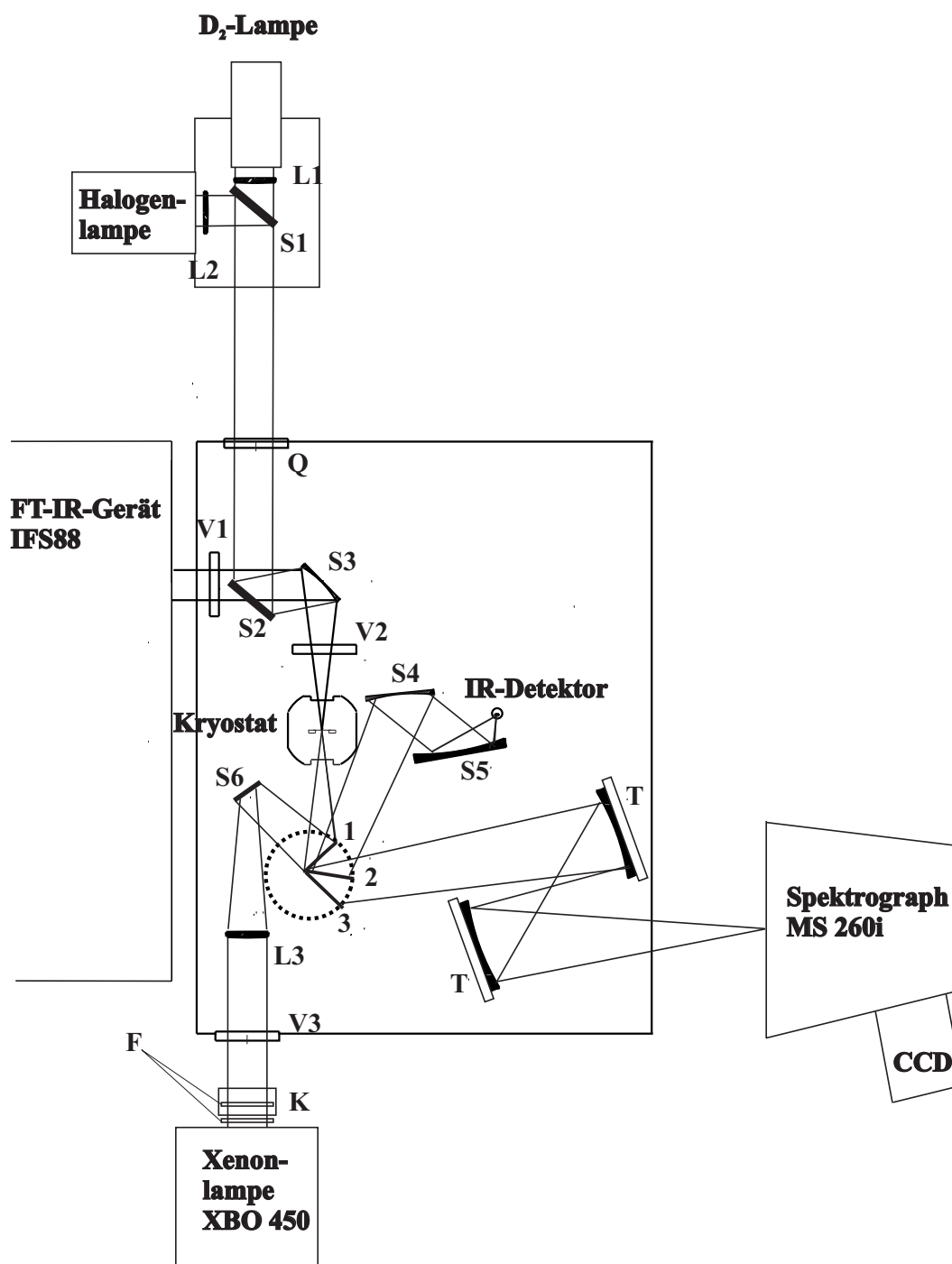


Abb. 3.4.: Verbesserte Apparatur zur gleichzeitigen Aufnahme von IR- und UV/Vis-Spektren einer belichteten Matrix.

S1, S2: Planspiegel, die nach oben aus dem Strahlengang entfernt werden können; S3, S4, S5: Spiegel aus dem IR-Spektrometer; S6: Planspiegel; L1 - L3: Quarzlinsen; V1, V2, V3: computergesteuerte Verschlüsse; Q: Quarzfenster; T: torische Spiegel; F: Glasfilter; K: Wasserküvette; 1,2,3: computergesteuerte Positionen des Drehspiegels.

Der Monochromator wurde entfernt und die Lampen direkt vor das Eintrittsfenster des Gehäuses montiert. Die Linsen wurden durch eine Kombination aus zwei torischen Spiegeln (T) ersetzt. Da nun keine gleichzeitige Aufnahme von Referenz und Probe mehr möglich ist, muss zu Beginn der Messung ein Spektrum des leeren Probenraums aufgenommen werden.

Mit Hilfe dieser Methode können nun gleichzeitig IR- und UV/Vis-Spektren an ein und derselben Matrix aufgenommen werden. Für die Messungen wird ein Gitter mit 300 Furchen/mm und einer Blazewellenlänge von 500 nm verwendet. Durch Auswahl verschiedener Mittenwellenlängen kann in einem breiten spektralen Intervall gemessen werden. Die Kalibrierung der Apparatur erfolgt durch das Vermessen einer Ne-Ar-Gasentladungslampe für die unterschiedlichen Mittenwellenlängen. Für jede Mittenwellenlänge wird durch Vergleich der Literaturwerte mit den tatsächlichen Messwerten ein Ausgleichspolynom zweiten Grades generiert, mit dessen Hilfe eine Umrechnung in Vakuumwellenlängen möglich ist.

3.5. Detektion der Spektren

Zur Detektion der IR-Spektren wird im IFS88 ein stickstoffgekühlter MCT-Detektor verwendet. Die maximale Auflösung des Spektrometers beträgt $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Im IFS25 wird ein DTGS-Detektor eingesetzt. Dieses Spektrometer besitzt eine maximale Auflösung von 2 cm^{-1} . Zu Beginn der Messungen wird ein Hintergrundspektrum des kalten Kryostaten aufgenommen. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses werden bis zu 144 Scans gemittelt.

Die UV/Vis-Spektren werden mit Hilfe der CCD-Kamera aufgenommen. Der Chip besteht aus 1024×128 Pixeln. Zur Verringerung des thermischen Rauschens wird der Chip auf eine Temperatur von -30°C gekühlt. Durch Aufnahme von Teilspektren bei verschiedenen Mittenwellenlängen des Gitters können die Spektren über einen weiten Frequenzbereich registriert werden. Zur Aufnahme der Spektren wird mit dem Modus des *full vertical binning* gearbeitet. Hierbei werden die Pixel der einzelnen Spalten aufaddiert. Vor jeder Messung werden die Dunkelzählraten des Chips eingezählt, diese werden von der nachfolgenden Probenmessung abgezogen. Die Reflexivität des Gitters und die spektrale Empfindlichkeit der Kamera variieren sehr stark mit der Wellenlänge. Um diesen Effekt auszugleichen, wird jeweils zu Beginn der Messung für jede Mittenwellenlänge und jede eingesetzte Lampe die optimale Einzählzeit bestimmt, so dass in den spektralen Bereichen, in denen die Lampenintensität, die Reflexivität des

Gitters sowie die Empfindlichkeit der Kamera gering sind, entsprechend länger eingezählt wird.

Bei der Justage des Strahlengangs ist besonders darauf zu achten, dass der Chip im Image-Modus gleichmäßig ausgeleuchtet ist, da ansonsten Artefakte auftreten. Aus geometrischen Gründen werden die Randspalten des Chips nur unzureichend ausgeleuchtet, die daraus resultierenden Messpunkte sind deshalb für die weitere Auswertung mit Skepsis zu betrachten. Durch die Messungen bei verschiedenen Mittenwellenlängen kann dieser Effekt aber bedingt ausgeglichen werden.

4. Synthese und Reinigung der Substanzen

4.1. Reinigung von tert-Butylnitrit

Das tert-Butylnitrit (Aldrich) wird mit Trockenmittel vorgetrocknet und im Vakuum (3 Torr) bei 30 °C fraktionierend destilliert. Die gereinigte Substanz wird unter Argon im Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt.

4.2. Synthese von tert-Butylthionitrit

Die Synthese von tert-Butylthionitrit wird, wie in [42, 43] beschrieben, in einer evakuierten Glasapparatur (Glasbläserei der Universität Regensburg) bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Sauerstoff, der zu unerwünschten und zudem äußerst heftigen Nebenreaktionen führen kann, muss durch Spülen mit Argon möglichst vollständig aus der Apparatur entfernt werden. Das evakuierte Reaktionsgefäß (1,41) wird im Anschluss mit je 23 mMol (400 mbar) Stickstoffmonoxid (Linde, 99,5 %) und Stickstoffdioxid (Aldrich, 99,5 %) befüllt. Der aktuelle Druck und damit die bereits vorliegende Gasmenge kann über ein an der Apparatur angeschlossenes Barometer verfolgt werden. Durch ein Septum werden nun langsam 46 mMol (3,2 ml) tert-Butylthiol (Aldrich) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Das so hergestellte Gemisch aus NO(g), NO₂(g) und Thiol(l) wird mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, wodurch sich aus den Stickoxiden festes, tiefblaues Distickstofftrioxid bildet (siehe Gleichung (4.1)). Wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, reagiert das Thiol mit dem Distickstofftrioxid zu Thionitrit und Wasser, was sich in einer Farbänderung von tiefblau nach dunkelrot zeigt (siehe Gleichung (4.2)).



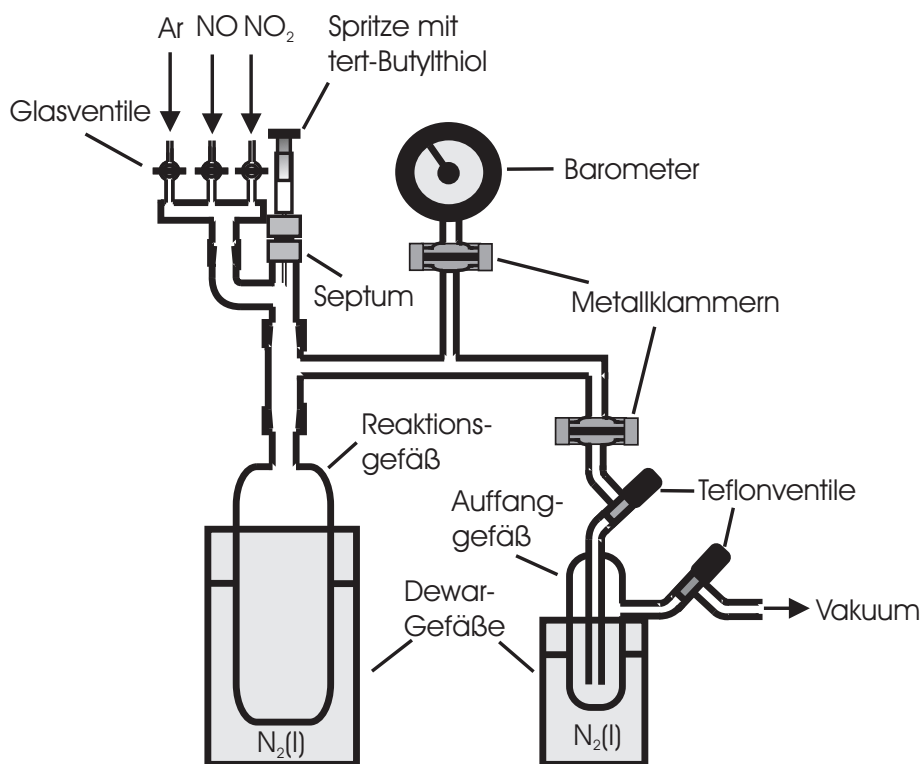


Abb. 4.1.: Syntheseapparatur zu Darstellung von tert-Butylthionitrit aus tert-Butylthiol und Distickstofftrioxid nach [44].

Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen wird solange abgekühlt und aufgetaut bis keine braunen nitrose Gase mehr zu erkennen sind. Da das erhaltene Thionitrit vom ebenfalls entstandenen Wasser abgetrennt werden muss, wird das Auffanggefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Produkt während des Auftauens vorsichtig destilliert. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 91 % (5 g, 42 mMol). Das Produkt ist eine tiefrote Flüssigkeit, die in dünnen Schichten und in Lösung grün erscheint. Tert-Butylthionitrit ist thermisch und photochemisch instabil und wird deshalb im Gefrierschrank bei -25°C aufbewahrt. So gelagert kann es über mehrere Monate verwendet werden.

4.3. Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

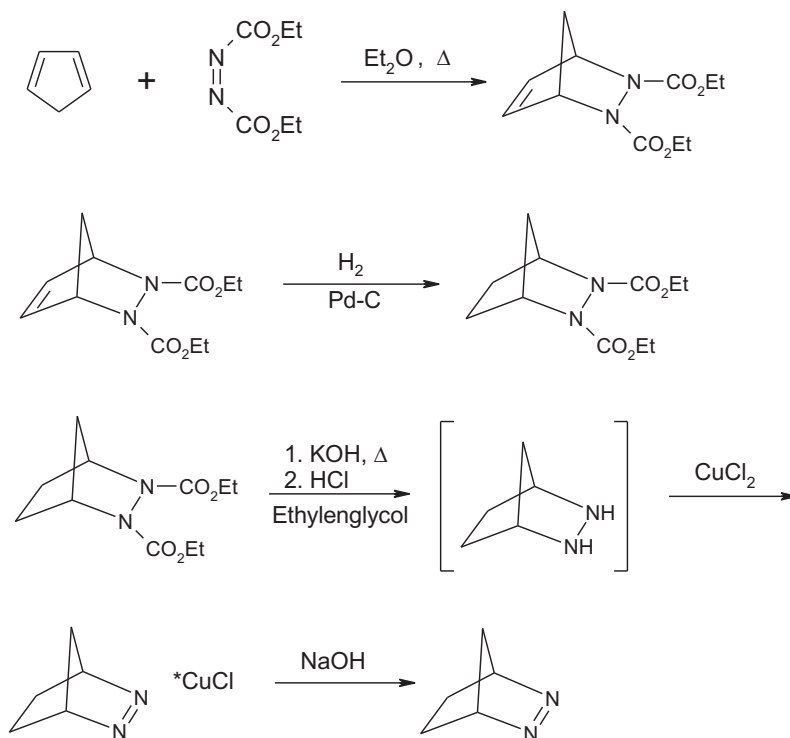


Abb. 4.2.: Syntheseroute zur Darstellung von DBH nach [45].

Für die Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (DBH) wird eine vierstufige Synthese nach [45] durchgeführt. Abb. 4.2 zeigt die einzelnen Stufen.

Synthese von Diethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und mechanischem Rührer werden 100 g (57 mMol) Ethylazodicarboxylat in 85 ml absolutem Diethylether gelöst. Über den Tropftrichter werden 40 g (60 mMol) frisch umkondensiertes Cyclopentadien tropfenweise und unter Rühren zu der Etherlösung gegeben. Durch die Zugabe beginnt die Lösung zu sieden, die Temperatur wird wenn nötig mit Hilfe eines Eisbads reguliert. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Lösung so lange rühren, bis die gelbe Farbe des Esters verschwunden ist (ca. 4 h). Der Tropftrichter und der Rückflusskühler werden entfernt und durch einen Stopfen und eine Destillationsbrücke ersetzt. Der Ether und das nicht umgesetzte Dien werden abdestilliert, die letzten Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine weitere Aufreinigung des Rohprodukts

durch fraktionierte Destillation war nicht möglich, da auch bei einem besseren als in der Literatur genannten Vakuum keine Destillation erfolgte, sondern durch die entsprechende Retro-Diels-Alder-Reaktion der gebildete Ring unter Rückbildung des Diens und des Dienophils wieder geöffnet wurde.

Man erhält so 142,8 g Produkt. Im NMR kann Dicyclopentadien als Nebenprodukt identifiziert werden.

Synthese von Diethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxylat

Das im ersten Schritt erhaltene rohe Diethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.2]hept-5-en-2,3-dicarboxylat wird in 100 ml absolutem Ethanol gelöst. Die Lösung wird in insgesamt sieben Portionen geteilt, die in der Autoklavenstation der Universität Regensburg mit jeweils 0,2 g Pd/C (5 %) in einen 250 ml-Schüttelautoklaven überführt werden. Es wird ein Druck von 100 bar Wasserstoff aufgepresst und das Autoklavenrohr in die Schüttelhalterung eingesetzt. Nach etwa 2 h ist der Wasserstoff praktisch komplett absorbiert, in einem weiteren Schritt werden noch einmal 100 bar Wasserstoff nachgepresst und der Ansatz wird über Nacht weiter inkubiert. Am nächsten Morgen wird die Lösung aus dem Autoklaven entnommen, der Katalysator wird über einen Faltenfilter abfiltriert und das Ethanol im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält 138,67 g Rohprodukt. Auch hier war eine weitere destillative Aufreinigung wie in der Literatur angegeben nicht möglich.

Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

Ein 2 l-Dreihalskolben mit einem Magnetrührstäbchen wird mit 0,8 l Ethylenglycol befüllt und dann 20 min mit Stickstoff unter leichtem Erwärmen gesättigt. Daraufhin wird die Gaseinleitung durch einen Rückflusskühler und ein bis in das Lösungsmittel reichendes Thermometer ersetzt. 165 g Kaliumhydroxid werden in vier Portionen hinzugefügt. Nachdem das Lösungsmittel auf 125 °C erhitzt wurde, werden über einen Tropftrichter 138 g Diethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarboxylat, so schnell es seine Viskosität zulässt, unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Sobald die Reaktionstemperatur jedoch 130 °C erreicht, muss die Heizplatte entfernt werden. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionsmischung etwa 2 Stunden bei 125 °C rühren. Nach dem Abkühlen wird die Mischung geteilt und die beiden Hälften langsam in je ein 2 l-Becherglas, die jeweils 0,3 kg Wasser und Eis sowie 142 ml konz. Salzsäure enthalten, überführt.

Nach dem vollständigen Ansäuern werden die beiden Gemische auf 40 °C erwärmt und mit 5 N Ammoniumhydroxid-Lösung neutralisiert. Jeweils ein Drittel dieser neutralen Lösung werden in ein weiteres 2 l-Becherglas umgefüllt und die folgenden Arbeitsschritte werden in allen drei Reaktionsgefäßen gleichermaßen durchgeführt. Unter langsamem Rühren werden zu dieser neutralen Mischung 25 ml einer 2 N Kupfer(II)chlorid-Lösung gegeben. Die blau-grünliche Farbe der Kupfer(II)chlorid-Lösung schlägt dabei in ein kräftiges Rot um und ein Niederschlag voluminöser roter Kristalle des Kupferchelatkompleses von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en ist zu sehen. Daraufhin wird der pH-Wert durch weitere Zugabe von 5 N Ammoniumhydroxid-Lösung auf 5 bis 6 eingestellt. Die Zugabe der 25 ml Kupfer(II)chlorid-Lösung, gefolgt von der Neutralisation der dabei entstehenden Salzsäure mit Ammoniumhydroxid wird insgesamt fünfmal durchgeführt. Der rote Niederschlag wird mit einem Büchnertrichter abfiltriert, während das Filtrat wiederum mit 25 ml-Portionen der Kupfer(II)chlorid-Lösung und der 5 N Ammoniumhydroxid-Lösung zur Neutralisation versetzt wird. Dies wiederholt man solange, bis das Filtrat klar und rot bei einem pH-Wert von 3 bis 4 ist und trüb und grün bei einem pH-Wert von 6 ohne weitere Bildung des roten Niederschlags. Der vereinigte Niederschlag der drei Reaktionsgefäße wird vorsichtig mit 314 ml einer 20 % Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit je 250 ml 95 % Ethanol gewaschen. Daraufhin wird das Produkt im Büchnertrichter so trocken wie möglich gesaugt.

Der rote Niederschlag wird in einen 1 l-Kolben mit einem Magnetrührstäbchen und 300 ml dest. Wasser überführt. Man fügt unter Rühren langsam eine kalte Lösung von 45 g Natriumhydroxid in 75 ml Wasser zu. Die gelb-orange Suspension wird dann 48 Stunden in einem Perforator mit 700 ml Pentan extrahiert. Dieser Pentan-Extrakt wird über 10 g wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Das Rohprodukt wird zur weiteren Aufreinigung sublimiert. Übrig bleiben 12 g (22 % Ausbeute bezogen auf die Gesamtreaktion) 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en als weißer, kristalliner Feststoff. Die Substanz wird im Gefrierschrank bei -25 °C aufbewahrt.

5. Vergleich der Photochemie von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit

5.1. Einleitung und Fragestellung

Die Substanzklasse der Alkylnitrite ist für viele Anwendungen von großem Interesse. So stellen die Alkylnitrite (vor allem das Methylnitrit) wichtige Prozesschemikalien dar, die industriell von großer Bedeutung sind. Abb. 5.1 zeigt auf, wie mit Hilfe des Methylnitrits großtechnisch verschiedenste funktionelle Gruppen aufgebaut werden können. Daneben eignen sich Alkylnitrite als Additive in elektrochemischen Zellen [47].

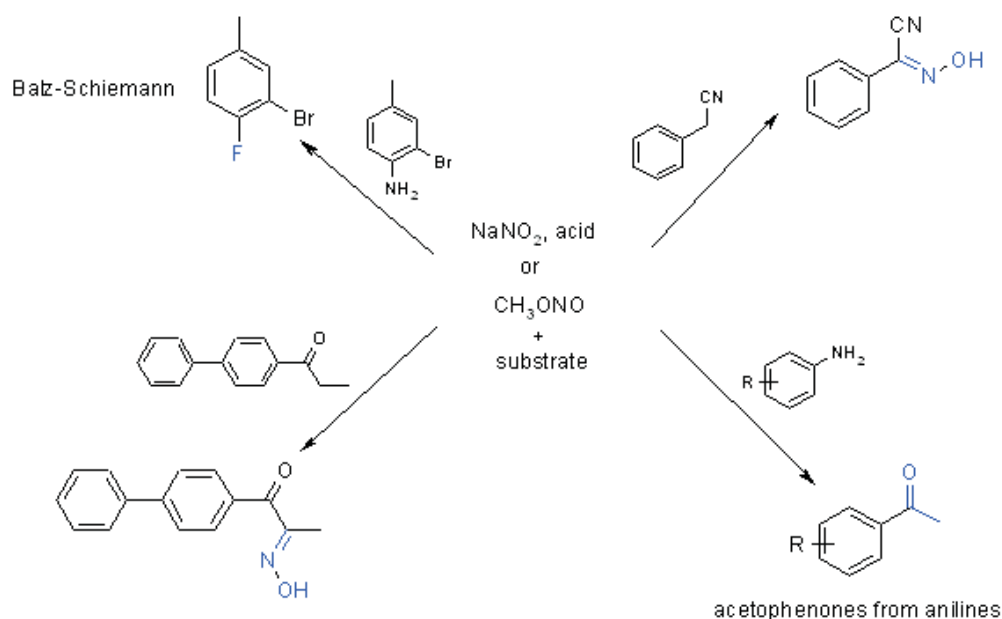
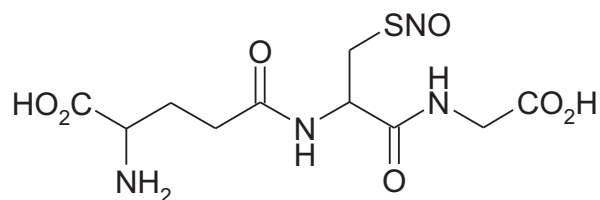


Abb. 5.1.: Aufbau von verschiedensten funktionellen Gruppen durch Reaktionen von Methylnitrit nach [46].

Es konnte gezeigt werden, dass Alkylnitrite auch während der Verbrennung von Diesel-Kraftstoff in Kraftfahrzeugen gebildet werden [48]. Auch bei der Verbrennung von Alkoholen als nachwachsende Rohstoffe an Stelle von Erdölprodukten ist eine Bildung von Alkylnitriten zu erwarten. Auf diese Weise können Alkylnitrite in die Atmosphäre gelangen, so dass die Untersuchungen möglicher photochemischer Reaktionen und auftretender Nebenprodukte von großem Interesse ist. Gerade die Methode der Matrixisolation ist gut geeignet um atmosphärenchemische Fragestellungen zu untersuchen.

Auch die Untersuchung der analogen Schwefel-Nitroso-Verbindungen, der Alkylthionitrite, ist von großem Interesse. Einige der Thionitrite zeichnen sich vor allem durch ihre biologische Aktivität aus [49]. Sie werden *in vivo* durch die Reaktion von Thiolen mit NO gebildet. Ein prominenter Vertreter ist das S-Nitrosoglutathion (GSNO, siehe Abb. 5.2). Die biogenen Thionitrite dienen als Speicher für NO und sind wichtig für die Signaltransduktion und die Immunabwehr [50].



S-Nitrosoglutathion (GSNO)

Abb. 5.2.: Biogene Thionitrite wie das S-Nitrosoglutathion dienen *in vivo* der Speicherung von NO und sind an der Signaltransduktion und Immunabwehr beteiligt [50].

In den IR-Spektren der Alkylnitrite ist die O-N=O-Gruppe durch drei starke Absorptionsbereiche bei 600 cm^{-1} (O-N=O), 800 cm^{-1} (N-O) und 1650 cm^{-1} (N=O) charakterisiert. Es liegen dabei in den meisten Fällen zwei Bandensysteme vor, die aus der Existenz zweier Rotamere cis-trans bzw. syn-anti resultieren [51]. Diese Rotationsisomerie wird auch bei der einfachsten Nitritverbindung, der Salpetrigen Säure HONO beobachtet [52,53]. Bei primären Alkylnitriten, wie dem Methylnitrit, überwiegt dabei das cis-Rotamer [54,55]. In der Reihe der sekundären Nitrite gewinnt das trans-Rotamer immer mehr an Bedeutung, da hier die Stabilisierung der cis-Form durch zunehmende sterische Abstoßung abnimmt. Bei den tertiären Alkylnitriten wie dem tert-Butylnitrit ist im Spektrum bei Raumtemperatur nur noch ein einziges Bandensystem vorhanden, das dem

trans-Rotamer entspricht. Bei Belichtung von tert-Butylnitrit in Argonmatrizen erscheinen aber auch hier Banden, die der cis-Form zugeordnet werden [56].

Die Photochemie der Thionitrite wurde in den letzten Jahren ausführlich untersucht [44, 61–66]. Bei der Interpretation der IR-Spektren wurde auch bei primären Alkylthionitriten wie dem Methylthionitrit bei Raumtemperatur nur ein einziges Bandensystem beobachtet. Bei einer ersten Interpretation der Spektren wurde das beobachtete Bandensystem dem cis-Rotamer zugeordnet [42, 43]. In einem späteren Experiment mit Methylthionitrit [67] konnte gezeigt werden, dass diese erste Zuordnung falsch war und die beobachteten Banden dem trans-Rotamer entsprechen. Ferner wurde berichtet, dass bei einer Erniedrigung der Temperatur auf -60°C ein zweites Bandensystem erscheint, das der cis-Form entspricht. Diese Ergebnisse wurden in weiteren Messungen auch mit anderen Thionitriten bestätigt [68–71].

Die UV/Vis-Spektren der beiden Rotamere des Methylnitrits überlappen teilweise. Bestrahlt man Argonmatrizen, die Methylnitrit enthalten, mit einem Farbstofflaser, so kann man eine selektive Photolyse der trans-Form durchführen, so dass das cis-Rotamer übrig bleibt [54]. Die UV/Vis-Spektren des cis- und trans-Methylthionitrits sind hingegen gänzlich getrennt. Bestrahlt man in Argonmatrizen eingelagertes Methylthionitrit, so kann man eine lichtinduzierte, reversible Isomerisierung beobachten, die beiden Rotamere können durch Belichtung selektiv ineinander umgewandelt werden [72]. Diese Eigenschaft ist vor allem für eine mögliche Verwendung als optischer Schalter von Interesse [73, 74]. In dieser Arbeit soll die Photochemie des tert-Butylnitrits und des tert-Butylthionitrits untersucht werden. Bislang konnten noch keine UV/Vis-Spektren von der cis-Form des tert-Butylnitrits aufgenommen werden. Die IR- und UV/Vis-Spektren des tert-Butylthionitrits wurden bislang noch nicht veröffentlicht. Auch hier ist vor allem die Untersuchung der in der Literatur bereits beschriebenen cis-trans-Isomerie von Interesse [70]. Die dazu bereits vorhandenen NMR- und Kristallstrukturdaten sollen in dieser Arbeit um die IR- und UV/Vis-Spektren erweitert werden. Diese Daten lassen den Schluß zu, dass tert-Butylthionitrit bei Raumtemperatur in beiden Rotameren vorkommt, wobei die trans-Form bevorzugt wird.

Zur Charakterisierung dieser beiden Moleküle soll zum einen die jeweilige Photochemie in Lösung mit der Photochemie in Edelgasmatrizen verglichen werden, zum anderen sollen beide Substanzen einander gegenübergestellt werden. Die experimentellen Befunde sollen dabei durch ab-initio Rechnungen ergänzt werden.

5.2. Untersuchung von tert-Butylnitrit

5.2.1. Photochemie in Lösung

5.2.1.1. Photoreaktion

Die Photochemie des tert-Butylnitrits in Lösung wird mit der UV/Vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur untersucht. Als Lösungsmittel dient n-Hexan in Uvasol-Qualität (Merck). Die Spektren werden mit Hilfe eines käuflichen UV/Vis-Spektrometers (Perkin Elmer, Lambda 9) aufgenommen. Abb. 5.3 zeigt das UV/Vis-Spektrum von tert-Butylnitrit in n-Hexan bei Raumtemperatur.

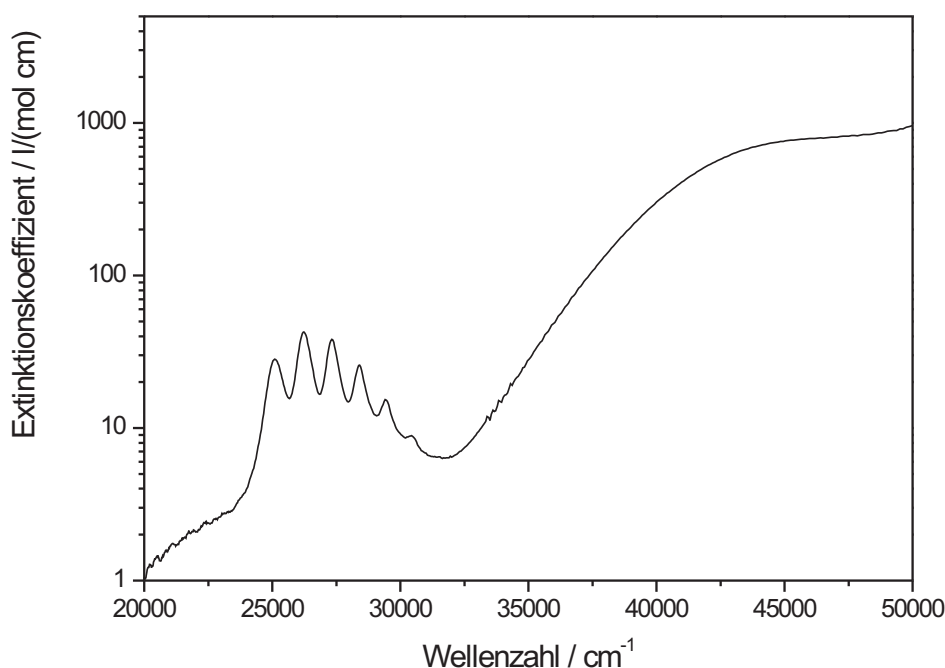


Abb. 5.3.: Absorptionsspektrum von tert-Butylnitrit in n-Hexan bei Raumtemperatur.

Die Belichtung erfolgt mit einer Xenonhochdrucklampe (XBO 450, Osram). Vor der Lampe befindet sich eine Wasserküvette und eine Filterkombination aus einem WG 280 und einem BG 23. Der so aus dem Lampenspektrum selektierte Wellenlängenbereich (siehe Abb. 5.4) wird mit Hilfe einer Linse direkt auf die Quarzküvette fokussiert, die die Lösung der jeweils untersuchten Konzentration an tert-Butylnitrit enthält. Einige Spektren werden unter Sauerstoffausschluss

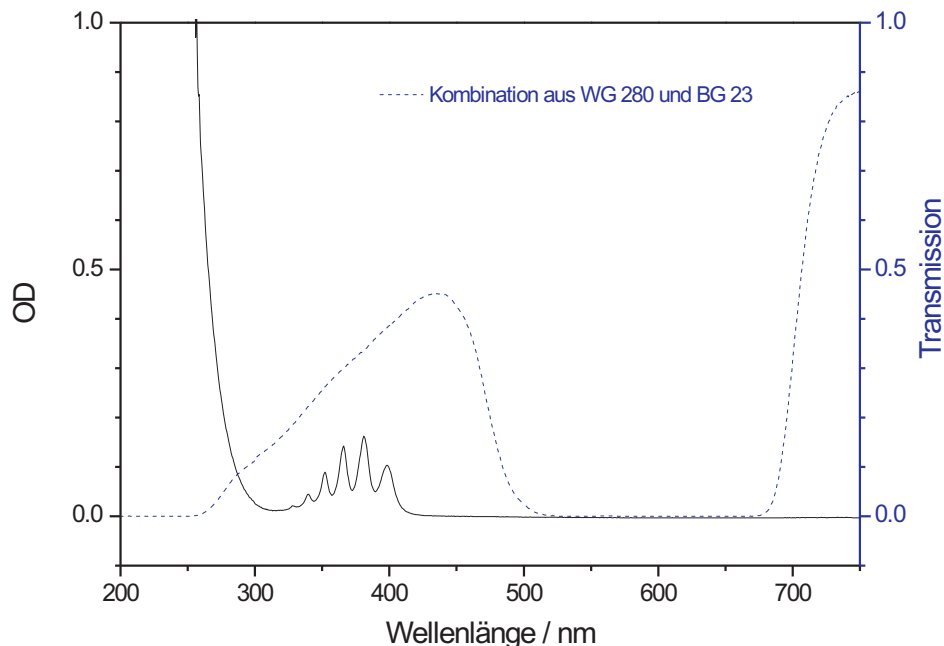


Abb. 5.4.: Transmissionsspektren der Filterkombination aus WG 280 und BG 23 und Absorptionsspektrum von tert-Butylnitrit.

aufgenommen. Dazu werden die Lösungen in einer mit einem Septum modifizierten Küvette vor dem Belichten für einige Minuten mit Argon gespült.

Es werden Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration an tert-Butylnitrit belichtet und vermessen. Es fällt auf, dass die Banden des tert-Butylnitrits während der Belichtung abnehmen (siehe Abb. 5.5). Bei hoch konzentrierten Lösungen entsteht nach einigen Minuten Belichtungszeit plötzlich ein neuer Peak bei 294 nm (siehe Abb. 5.6, Spektren C bis E), der bei niedrig konzentrierten Lösungen in Gegenwart von O_2 nicht beobachtet wird (siehe Abb. 5.5).

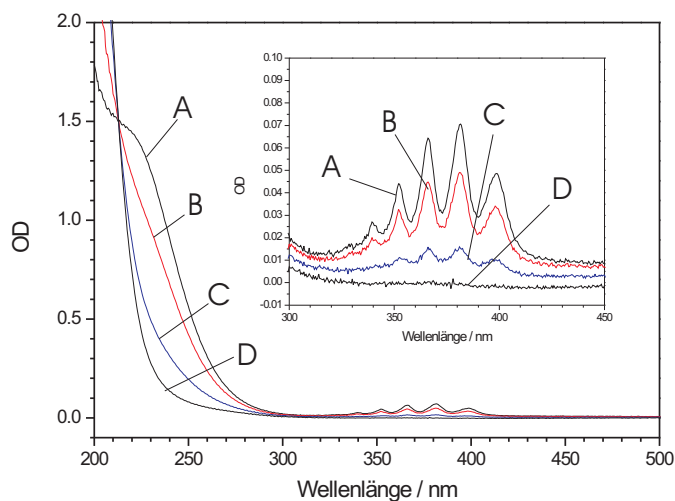


Abb. 5.5.: Veränderung des UV/Vis-Spektrums einer niedrig konzentrierten tert-Butylnitritlösung unter Sauerstoffatmosphäre.
 Spektrum A: ohne Belichtung
 Spektren B nach D: zunehmende Belichtungsdauer.

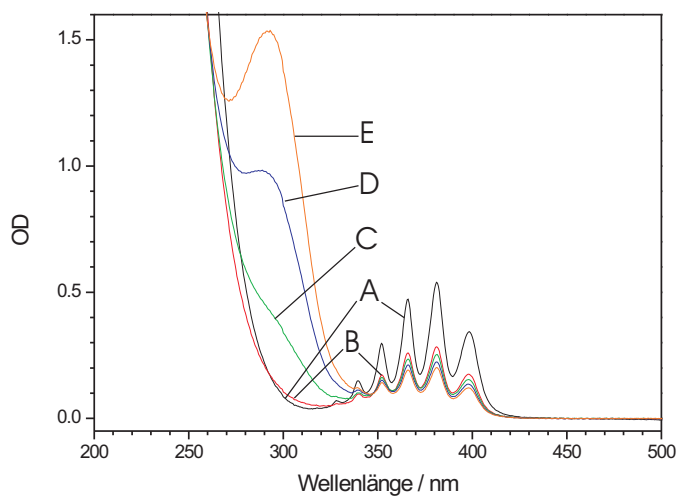


Abb. 5.6.: Veränderung des UV/Vis-Spektrums einer hoch konzentrierten tert-Butylnitritlösung unter Sauerstoffatmosphäre.
 Spektrum A: ohne Belichtung
 Spektren B nach E: zunehmende Belichtungsdauer.

Dieses Photoprodukt ist im Dunkeln über Stunden hinweg stabil. Bei weiterer Belichtung verschwindet der neu gebildete Peak wieder. Der Primärschritt dieser Photolyse besteht aus der homolytischen Spaltung der O-NO-Bindung unter Bildung von tert-Butoxyradikalen und NO. Um einen eventuellen Einfluss von vorhandenem Sauerstoff auf die Photoreaktion zu prüfen, wurden die Messungen mit argongespülten Lösungen wiederholt.

Es zeigt sich, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff die Entstehung des Zwischenprodukts auch bei niedrigen Konzentrationen erfolgt (siehe Abb. 5.7), das Zwischenprodukt erscheint bereits nach der ersten Belichtung und nicht erst verzögert.

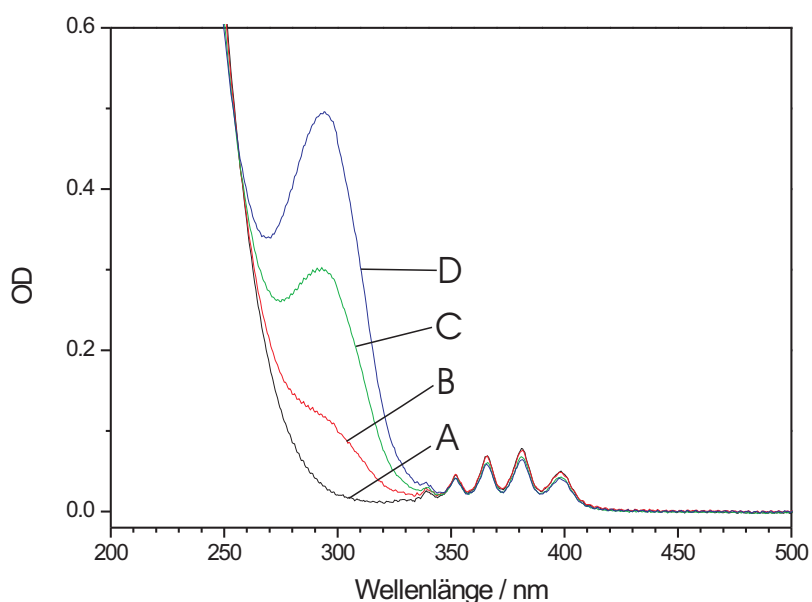


Abb. 5.7.: Photolyse einer mit Argon gespülten, niedrig konzentrierten Lösung von tert-Butylnitrit. Hier erscheint nun ebenfalls das Zwischenprodukt und zwar bereits ab dem ersten Belichtungsschritt.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B nach D: zunehmende Belichtungsdauer

In einem weiteren Experiment wird die Sauerstoffstabilität des gebildeten Zwischenprodukts untersucht. Dazu wird eine argongespülte Lösung von tert-Butylnitrit zunächst belichtet, dann wird Luft in die Küvette eingetragen und erneut ein Spektrum aufgenommen. Es zeigt sich, dass das Zwischenprodukt im Dunkeln stabil gegenüber dem zugefügten Sauerstoff ist. Wird diese Lösung weiter belichtet, so verschwindet das Zwischenprodukt wieder, und zwar sehr viel

schneller als bei der Abwesenheit von Sauerstoff. Es wird im Laufe der weiteren Photolyse auch nicht wieder gebildet. Abb. 5.8 zeigt den Verlauf dieses Experiments. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass das Zwischenprodukt mit einer weiteren Spezies im photochemischen Gleichgewicht steht, die mit Sauerstoff weiterreagiert.

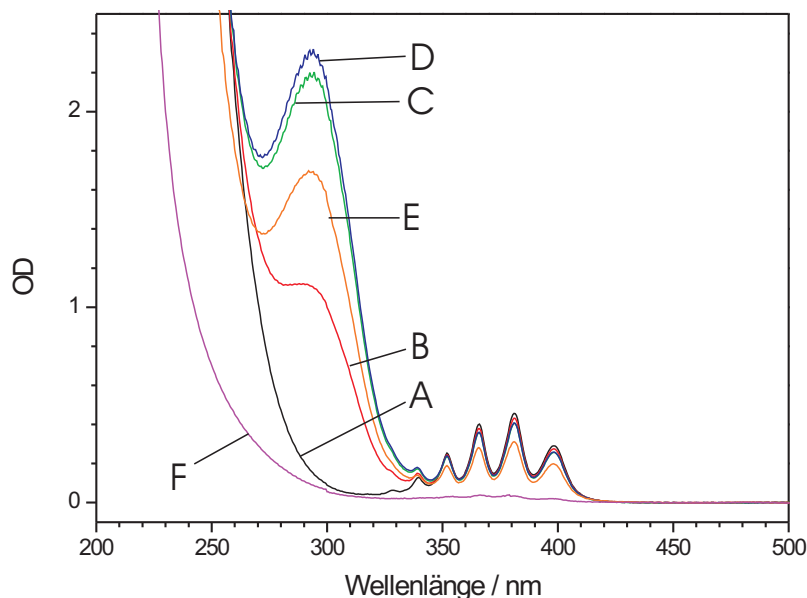


Abb. 5.8.: Photolyse einer mit Argon gespülten, hoch konzentrierten Lösung von tert-Butylnitrit. Nach den ersten Belichtungsschritten wurde Luft-sauerstoff in die Küvette eingetragen. Im Dunkeln zeigt sich das Zwischenprodukt stabil gegenüber Sauerstoff, bei weiterer Belichtung verschwindet es jedoch.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B und C: zunehmende Belichtungsdauer

Spektrum D: Luftzufuhr und warten

Spektren E und F: zunehmende Belichtungsdauer.

Um die Veränderung aller im UV/Vis-Bereich detektierbaren Einzelkomponenten der Photoreaktion vollständig nachvollziehen zu können, wird eine stark verdünnte Lösung von tert-Butylnitrit mit Argon gespült und entsprechend belichtet. Abb. 5.9 zeigt die dabei gemachten Beobachtungen.

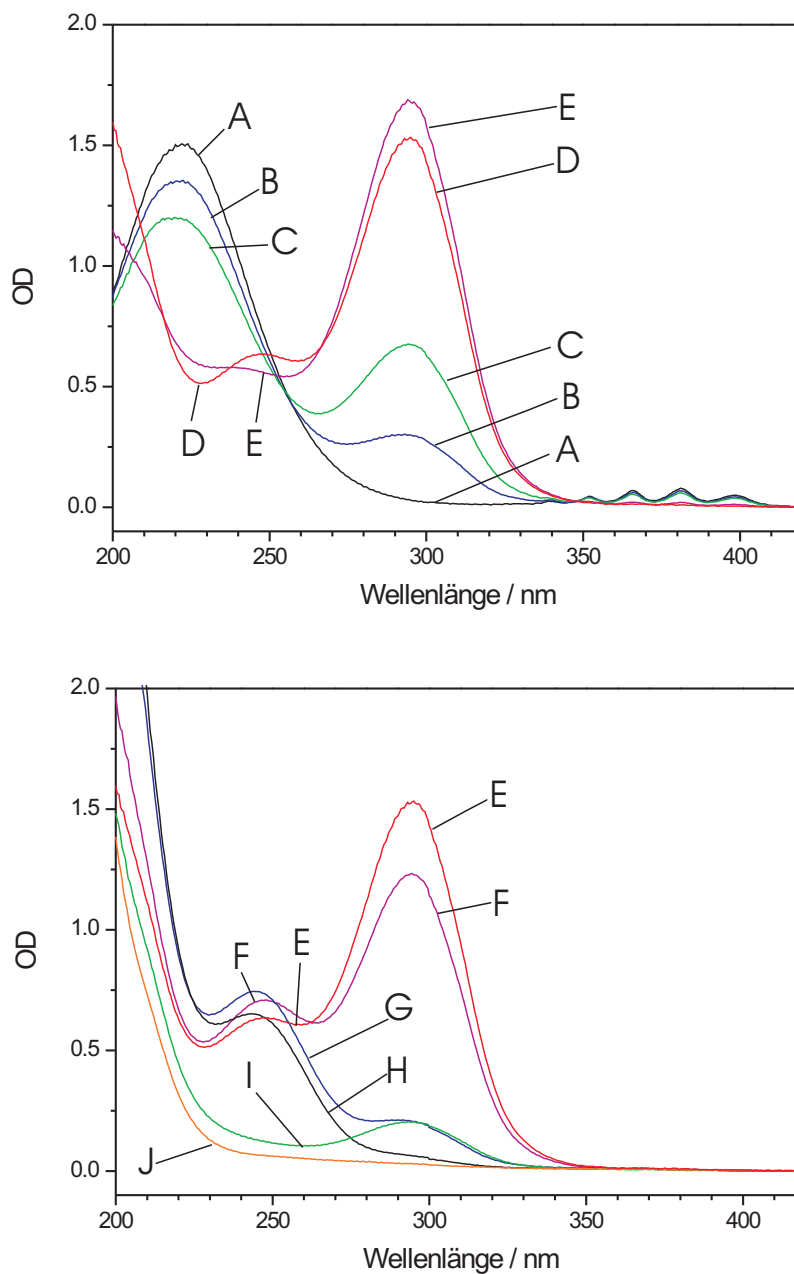


Abb. 5.9.: Photolyse einer mit Argon gespülten, sehr verdünnten Lösung von tert-Butylnitrit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Spektren in zwei Grafiken wiedergegeben.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B bis H: zunehmende Belichtungsdauer mit Filter

Spektren I und J: zunehmende Belichtung ohne Filter.

Man erkennt wie in Abb. 5.9 dargestellt, dass der zu Beginn der Belichtung bei 294 nm gebildete Peak bei weiterer Belichtung wieder verschwindet (Spektren B bis G). Dafür erscheint ein zweiter Peak bei 246 nm (ab Spektrum D). Durch Belichtung mit dem Filtersystem (BG 23 und WG 280) kann der Peak bei 294 nm komplett umgesetzt werden (Spektrum H). Wird nun das Filtersystem entfernt und auch mit dem höherenergetischen UV-Anteil der Xenonlampe belichtet, so verschwindet der Peak bei 246 nm wieder unter anscheinender Rückbildung des Peaks bei 294 nm (Spektrum I). Bei weiterer Belichtung verschwindet jede charakteristische Absorption (Spektrum J).

Bei tertiären Alkylnitriten könnten sich die im ersten Schritt nach der Homolyse der O-NO-Bindung gebildeten Alkoxyradikale durch weitere Abspaltung von Alkylresten in stabilere Moleküle (Ketone) umlagern. Die sekundär abgespaltenen Alkylradikale und ihre Folgeprodukte könnten prinzipiell für die in Abb. 5.9 beobachteten Phänomene verantwortlich sein. Allerdings würde man dann im Falle des tert-Butylnitrits die Abspaltung eines Methylradikals unter Bildung von Aceton erwarten. Die Absorption des Acetons kann in den vorliegenden Spektren aber nicht gefunden werden. Um die Möglichkeit der weiteren Stabilisierung der Alkoxyradikale durch Fragmentierung auszuschließen oder zu bestätigen, werden die bereits mit dem tert-Butylnitrit durchgeführten Experimente mit Methylnitrit wiederholt. In dem ersten Schritt der Photoreaktion werden NO und Methoxyradikale gebildet, die unter den Messbedingungen keine Möglichkeit der weiteren Fragmentierung aufweisen. Durch den Vergleich mit diesen Daten sollen weitere Schlüsse gezogen werden.

Da Methylnitrit unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, wird es für jede Messung neu erzeugt. Dazu wird eine Lösung aus 2 g NaNO_2 , 10 ml Wasser und 2 ml Methanol in einen Kolben mit einem Septum überführt. Durch das Septum wird eine Kanüle gestochen, die mit einem dünnen Silikonschlauch versehen ist. Am zweiten Ende des Silikonschlauches befindet sich eine weitere Kanüle, die direkt durch das Septum einer speziell konstruierten Quarzküvette gestochen ist. Eine zweite Kanüle an der Küvette dient dem Druckausgleich. Durch das Septum des Rundkolbens werden mit Hilfe einer Spritze 3 ml verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaktion zu Methylnitrit findet sofort unter deutlicher Gasentwicklung statt, das gasförmige Produkt wird durch den Schlauch direkt in die mit n-Hexan gefüllte Küvette geleitet. Die Konzentration des Methylnitrits wird in der Lösung durch Durchleiten von Argon eingestellt, die Kontrolle der Konzentration erfolgt durch zwischenzeitliches Aufnehmen von UV-Spektren.

Die genaue Konzentration kann dabei nur geschätzt werden, da die Extinktionskoeffizienten nicht genau bekannt sind. Sie liegen aber sehr wahrscheinlich in der gleichen Größenordnung wie die des tert-Butylnitrits, wo die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten über die Einwaage an Substanz sehr exakt möglich ist.

Abb. 5.10 zeigt das Spektrum von Methylnitrit in n-Hexan bei Raumtemperatur und den zur Photolyse aus dem Lampenspektrum selektierten Wellenlängenbereich. Für die Belichtung wird der gleiche Aufbau wie beim tert-Butylnitrit verwendet, hier wurde eine Filterkombination aus einem WG 320 und einem BG 23 gewählt.

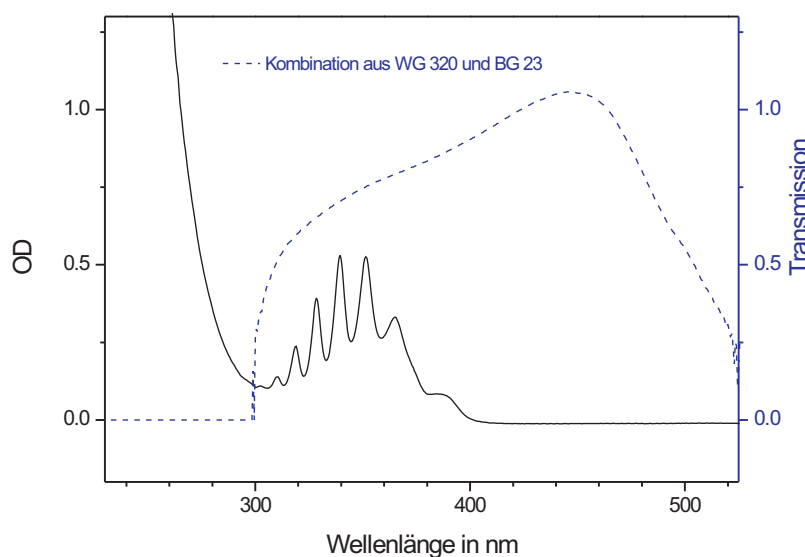


Abb. 5.10.: Absorptionsspektrum von Methylnitrit und Transmissionsspektrum einer Filterkombination aus WG 320 und BG 23.

Die Experimente liefern folgende Ergebnisse:

Das Methylnitrit verhält sich völlig analog zum tert-Butylnitrit. Bei Anwesenheit von Sauerstoff bildet sich auch in hoch konzentrierten Lösungen von Methylnitrit mit Verzögerung eine Verbindung mit einer intensiven Absorption bei 294 nm (siehe Abb. 5.11, Spektren D bis F), auch diese Verbindung verschwindet bei weiterer Belichtung wieder (siehe Abb. 5.11, ab Spektrum F).

In niedrig konzentrierten Lösungen entsteht dieses Zwischenprodukt nicht. Bei der Vermessung argongespülter Lösungen entsteht das Zwischenprodukt sofort nach dem ersten Belichtungsschritt, bei Zugabe von Luftsauerstoff ist es im Dun-

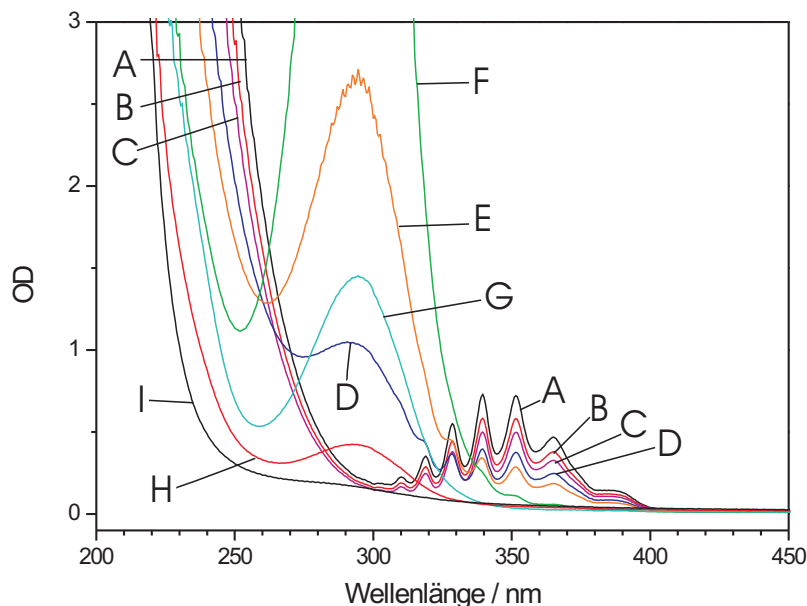


Abb. 5.11.: Veränderung des UV/Vis-Spektrums einer hoch konzentrierten Methylnitritlösung. Es fällt auf, dass auch hier zunächst nur die Banden des Methylnitrits an Intensität verlieren, nach einiger Zeit erscheint ein zusätzlicher Peak bei 294 nm, der bei weiterer Belichtung wieder verschwindet.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B bis I: zunehmende Belichtung.

keln stundenlang stabil, bei weiterer Belichtung verschwindet es wieder.

Wie man in Abb. 5.12 erkennt, ähnelt die Situation beim Methylnitrit sehr den Beobachtungen, die beim tert-Butylnitrit gemacht wurden. Auch hier scheint ein zweites Zwischenprodukt unterhalb von 250 nm im Verlauf der Reaktion zu entstehen, in diesem Fall ist aber kein klares Maximum zu erkennen.

Diese Experimente weisen deutlich darauf hin, dass die weitere Bildung des Zwischenprodukts 1 - eventuell über mehrere nicht detektierbare Zwischenstufen - direkt über die Alkoxyradikale erfolgt. Alles weist darauf hin, dass es bei der Bildung von Zwischenprodukt 1 eine Parallelreaktion der Zwischenstufen mit Sauerstoff gibt, das Zwischenprodukt 1 wird erst gebildet, nachdem der im n-Hexan gelöste Sauerstoff verbraucht ist.

In einem weiteren Experiment soll ein möglicher Einfluss des verwendeten Lö-

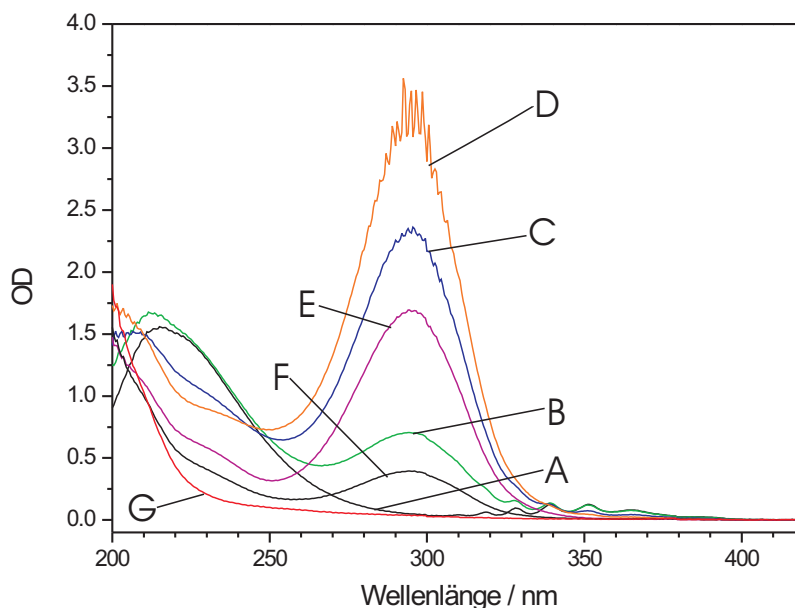


Abb. 5.12.: Photolyse einer mit Argon gespülten, sehr verdünnten Lösung von Methylnitrit.

Spektrum A. ohne Belichtung

Spektren B bis D: zunehmende Belichtungsdauer mit Filter

Spektren E bis G: zunehmende Belichtungsdauer ohne Filter.

sungsmittels auf die Reaktion untersucht werden. Dazu wird die Photolyse von tert-Butylnitrit in Perfluorhexan wiederholt. Vor Belichtung wird die Lösung sorgfältig mit Argon gespült. Es zeigt sich, dass in dem inerten Lösungsmittel keine Zwischenprodukte entstehen. Die Photoreaktion in n-Hexan muss also unter Beteiligung des Lösungsmittels ablaufen.

Eine Untersuchung der Konzentrationsprofile der detektierbaren Spezies soll zur weiteren Analyse herangezogen werden.

5.2.1.2. Interpretation der Spektren

Für die weitere Interpretation der Photoreaktionen in n-Hexan werden die Konzentrationsprofile der einzelnen Spezies analysiert. Die Grundlage dazu liefert das Lambert-Beersche Gesetz (siehe Gl. 2.2). Die Veränderung der Konzentration kann durch eine Auftragung der Extinktion bei der Wellenlänge des Maximums gegen die Belichtungszeit dargestellt werden. Diese Kurven können durch Exponentialfunktionen angefitet werden und mit den Kurvenverläufen der an-

deren Spezies verglichen werden. Dadurch kann ermittelt werden, ob eine Spezies über einen oder zwei Kanäle gebildet wird oder verschwindet.

Im Falle des *tert*-Butylnitrits werden die Konzentrationsprofile bei 398 nm (S_1 *tert*-Butylnitrit) und 298 nm (Zwischenprodukt 1) ausgewertet. Eine seriöse Auswertung des Konzentrationsverlaufs des Zwischenprodukts 2 ist aufgrund der Daten leider nicht möglich.

Das Anfitten mit Hilfe des Programms Origin [75] zeigt folgendes Verhalten (siehe Abb. 5.13):

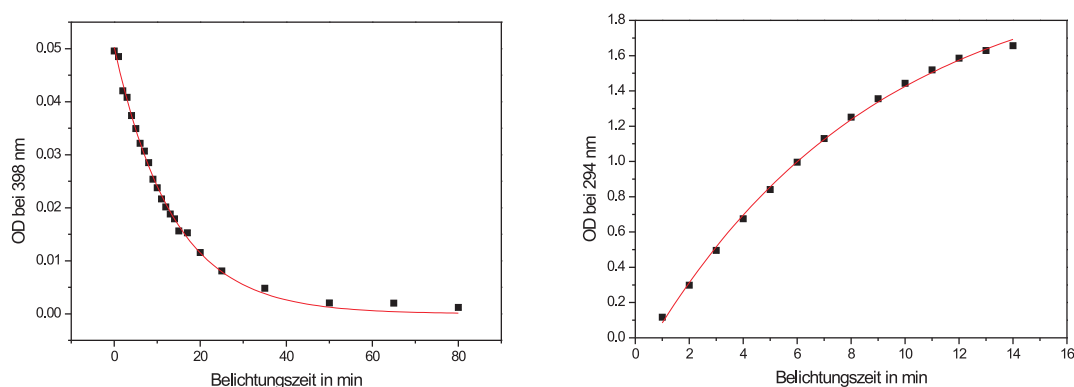


Abb. 5.13.: Konzentrationsprofile von *tert*-Butylnitrit (linke Seite) und dem Zwischenprodukt 1 (rechte Seite) im Laufe der Photolyse.

Sowohl das Verschwinden des *tert*-Butylnitrits als auch die Bildung des Zwischenprodukts 1 lassen sich monoexponentiell anfitten. Auch das Verschwinden des Zwischenprodukts 1 lässt sich monoexponentiell anfitten, es verschwindet deutlich langsamer als es gebildet wird.

In den Experimenten, bei denen nach einer Weile Luft zugesetzt wurde, verschwindet das Nitrit ebenfalls nur mit einer einzigen formalen Geschwindigkeitskonstante.

Für das Methylnitrit erhält man das analoge Ergebnis, hier werden die Extinktionen bei 365 nm (S_1 Methylnitrit) und 295 nm (Zwischenprodukt 1) analysiert. Auch hier verschwindet das Nitrit monoexponentiell, das Zwischenprodukt 1 entsteht monoexponentiell.

Bislang konnten folgende Beobachtungen der Photochemie von tert-Butylnitrit und Methylnitrit in Lösung gemacht werden:

- tert-Butylnitrit und Methylnitrit verhalten sich in n-Hexan analog; eine Fragmentierung der primär gebildeten Alkoxyradikale kann keine Ursache für die beobachteten Phänomene sein
- Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff erscheint in n-Hexan ein Zwischenprodukt bei 294 nm erst dann, wenn bereits ein Großteil des Nitrits zersetzt ist
- Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff entsteht in n-Hexan sofort ein Zwischenprodukt bei 294 nm
- Die Entstehung des Zwischenprodukts lässt sich in beiden Fällen monoexponentiell anfiten
- Dieses erste Zwischenprodukt ist im Dunkeln stabil gegenüber Luftsauerstoff
- Bei weiterer Belichtung verschwindet dieses Zwischenprodukt wieder; bei Anwesenheit von Luftsauerstoff verschwindet es deutlich schneller als ohne Sauerstoff
- In Lösung entsteht im Fall von tert-Butylnitrit kein Aceton, das Endprodukt / die Endprodukte besitzen keine aussagekräftigen Absorptionsbanden im UV; NMR-Untersuchungen zeigen, dass das Endprodukt tert-Butanol ist
- In inerten Lösungsmitteln entsteht kein Zwischenprodukt

5.2.1.3. Ergänzende Untersuchungen und Diskussion der Ergebnisse

An der Humbolt-Universität zu Berlin [76] wurden die Photoreaktionen von tert-Butylnitrit in n-Hexan mit der ESR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass parallel zu den beiden im UV sichtbaren Zwischenprodukten zwei Triplett-Signale in den ESR-Spektren auftreten und verschwinden. Bei beiden Zwischenprodukten handelt es sich demnach um Radikale. Die Struktur der Signale weist auf Radikale mit einem Stickstoffatom, wie es bei Nitroxyradikalen der Fall ist, hin. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der beiden Zwischenprodukte mit Literaturwerten [77] zeigt, dass die Kopplungskonstante von 1,41 mT

am Stickstoff des Zwischenprodukts 2 sehr gut mit den tabellierten Werten für Nitroxylradikale mit zwei identischen Alkylsubstituenten überein stimmt. Für die Kopplungskonstante des Zwischenprodukts 1 von 0,72 mT kann keine Entsprechung in der Literatur gefunden werden.

Führt man die Photolyse in Perfluorhexan durch, so werden keinerlei radikalische Spezies beobachtet.

Aus allen bisher getätigten Beobachtungen soll nun ein mögliches Schema der ablaufenden Reaktionen konstruiert werden. Dieses Modell muss folgende Bedingungen erfüllen:

- Der erste Schritt der Photolyse besteht in der Abspaltung von NO
- Während der Reaktion entsteht tert-Butanol
- Das n-Hexan nimmt selbst an der Reaktion teil
- Zwischenprodukt 1 entsteht nicht sofort, es muss im photochemischen Gleichgewicht mit einer weiteren, nicht im UV/Vis detektierbaren Spezies stehen, die selbst eine Reaktion mit Sauerstoff eingehen kann; dabei ist die Bildung von Zwischenprodukt 1 aus dieser Spezies nicht lichtinduziert
- Mit dem Verschwinden von Zwischenprodukt 1 entsteht offensichtlich ein Zwischenprodukt 2, beide Zwischenprodukte sind Nitroxylradikale

Alkylnitrite gehen bei Belichtung die *Barton-Reaktion* ein (siehe Abb. 5.14). Dabei abstrahieren die gebildeten Alkoxyradikale einen Wasserstoff unter Bildung eines Alkohols und eines Alkylradikals. Diese Reaktion kann sowohl intra- als auch intermolekular ablaufen.

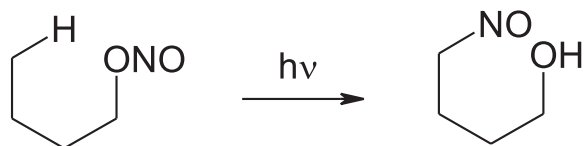


Abb. 5.14.: Reaktion von Alkylnitriten in der Barton-Reaktion nach [78].

Das Entstehen des tert-Butanols zeigt, dass in dem vorliegenden Fall das tert-Butoxyradikal ein Wasserstoffatom aus dem n-Hexan abstrahiert, unter Bildung eines Hexylradikals. Die Hexylradikale gelangen nun so lange mit dem im System

vorhandenen Sauerstoff zur Reaktion, bis der komplette Sauerstoff verbraucht ist.

In der ESR-Spektroskopie werden häufig Nitrosoverbindungen zur Stabilisierung reaktiver Radikale eingesetzt, dabei addiert sich das zu charakterisierende Radikal unter Ausbildung eines zweiten, langlebigeren Radikals an die NO-Gruppe der Abfangverbindung [84]. Analog kommt es wahrscheinlich zur Entstehung von Zwischenprodukt 1. Wir postulieren als Zwischenstufe 1 das Addukt aus einem Hexylradikal und tert-Butylnitrit (siehe Substanz 1 aus Abb. 5.15). Bei weiterer Belichtung zerfällt dieses Zwischenprodukt zu einem tert-Butoxyradikal und Nitrosohexan. Das tert-Butoxyradikal reagiert mit dem Lösungsmittel zu einem weiteren Hexylradikal, das Nitrosohexan bildet zusammen mit einem Hexylradikal ein weiteres Nitroxylradikal, das Zwischenprodukt 2 (siehe Substanz 2 aus Abb. 5.15). Zwischenprodukt 2 zerfällt bei weiterer Belichtung vermutlich zu Dodecan und NO.

Abb. 5.15 zeigt noch einmal komplett das vorgeschlagene Reaktionsmodell.

Bislang wurde ein dem Zwischenprodukt 1 analoges Nitroxylradikal noch nicht beobachtet. Die ESR-Kopplungskonstante von 0,72 mT liegt zwischen der eines Nitroxylradikals mit zwei Alkylresten und der von NO₃ [79]. Dies ist ebenso wie die Übereinstimmung der experimentellen und tabellierten Werte für das Zwischenprodukt 2 ein starker Hinweis darauf, dass der hier postulierte Mechanismus tatsächlich so abläuft.

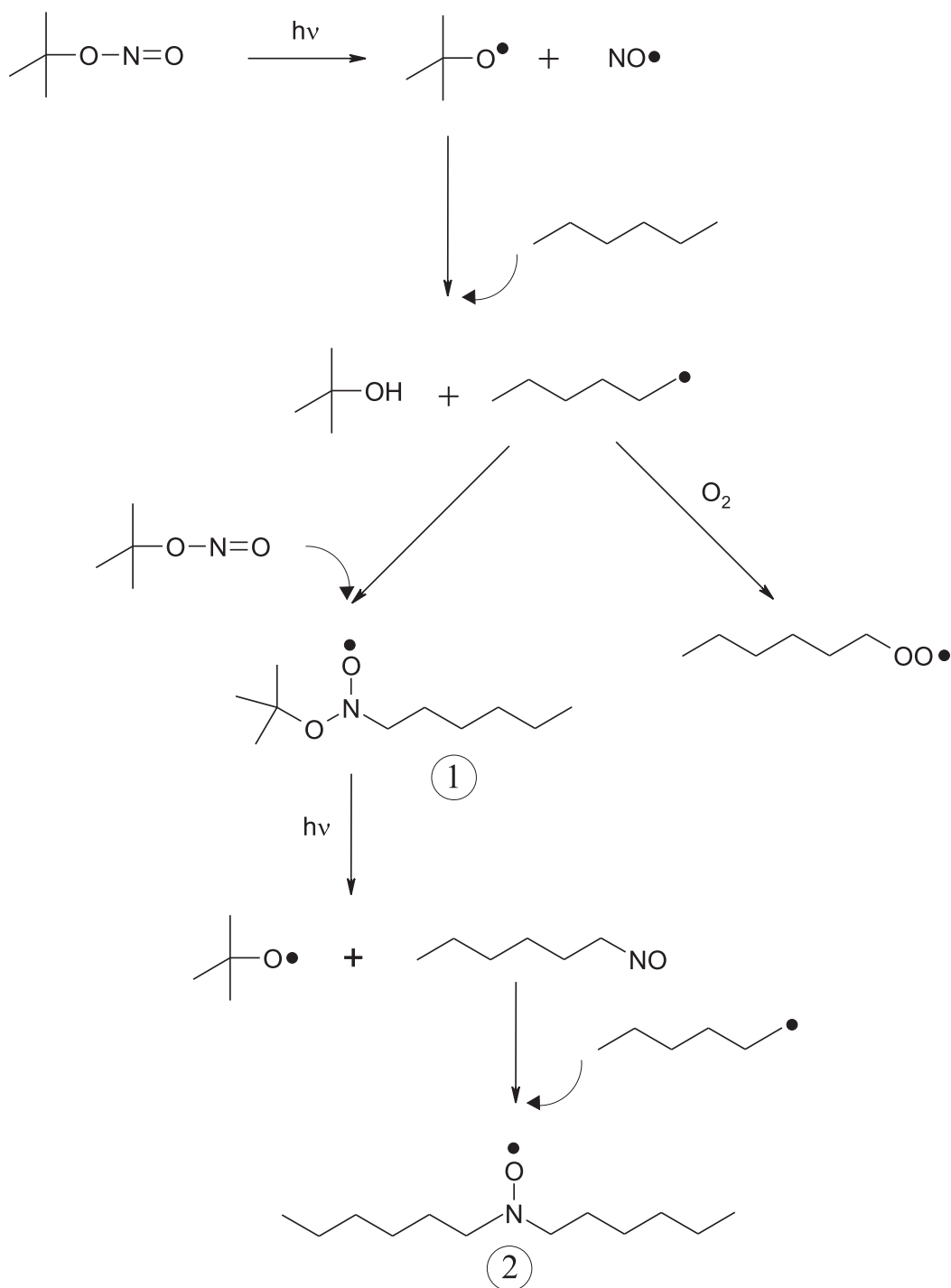
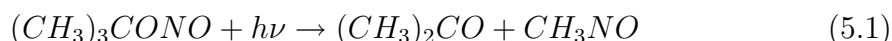


Abb. 5.15.: Modell der Photolysereaktion von tert-Butylnitrit in n-Hexan. Die Zahlen 1 und 2 kennzeichnen die Zwischenprodukte, die in den UV-Spektren zu erkennen sind.

5.2.2. Photochemie in Edelgasmatrizen

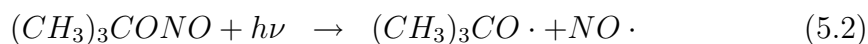
Die Photolyse des tert-Butylnitrits in Argonmatrizen wurde im IR bereits vor dieser Arbeit untersucht [56]. Dabei wurde das Entstehen neuer IR-Banden beobachtet, die der cis-Form des tert-Butylnitrits zugeordnet werden. Eine Untersuchung mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurde bislang noch nicht veröffentlicht.

Die Photodissoziation von tert-Butylnitrit führt zu Nitrosomethan und Aceton, wie mit IR-Messungen nachgewiesen wurde:



Das monomere Nitrosomethan zeigt eine deutliche Absorption im Roten. Sein Entstehen sollte sich deshalb auch in UV/Vis-Spektren beobachten lassen. In dieser Arbeit soll unter anderem das Vis-Spektrum von Nitrosomethan in der Matrix aufgenommen werden, das in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Beabsichtigt ist weiterhin eine detaillierte Untersuchung der Kinetik der Photolyse.

Auf der Basis von IR-Spektren wurde für die Photolyse von tert-Butylnitrit folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Durch FT-IR-Matrixspektren, die zu unterschiedlichen Belichtungszeiten aufgenommen werden, kann der zeitliche Verlauf dieser Reaktion gut untersucht werden. Darüber hinaus können bei Raumtemperatur nicht fassbare Intermediate stabilisiert und identifiziert werden.

Für die Untersuchung der Photolyse im UV und sichtbaren Spektralbereich wurde eine Matrix mit tert-Butylnitrit mit der Xenonhochdrucklampe und der Filterkombination aus BG 23 und WG 280 belichtet. Abb. 5.16 zeigt das elektronische Spektrum einer Neonmatrix im Verlauf der Photolyse.

Die Absorptionsbanden des tert-Butylnitrits werden mit fortschreitender Belichtungszeit kleiner. Es entstehen neue Banden von 580 - 700 nm, die dem Ni-

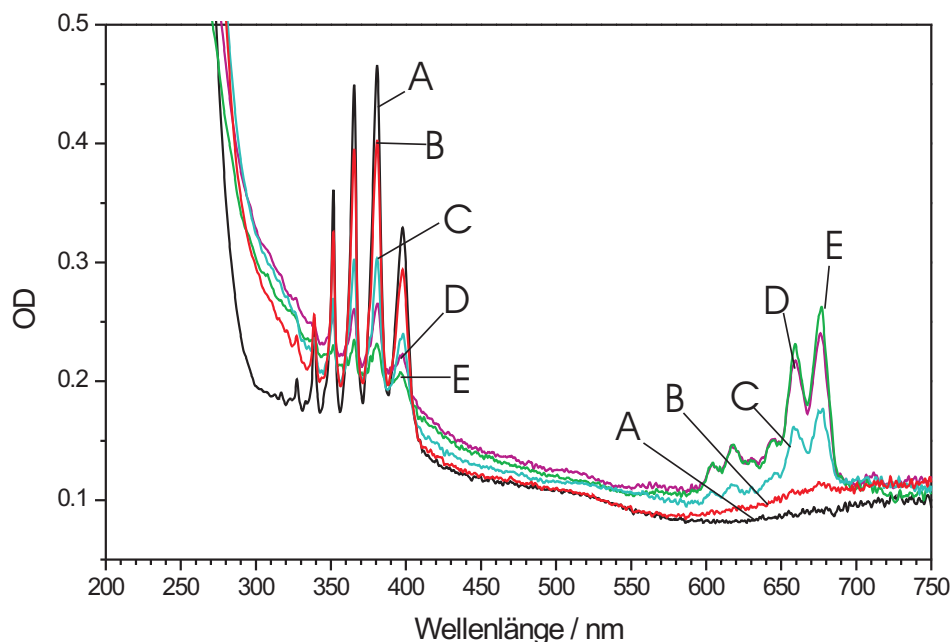


Abb. 5.16.: Veränderung des UV/Vis-Spektrums von *tert*-Butylnitrit in Neon im Laufe der Photolyse.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektrem B nach E: zunehmende Belichtungsdauer.

trosomethan zugeordnet werden können und eine zusätzliche, unstrukturierte Absorption um 300 nm, die dem entstehenden Aceton entspricht. Die Banden des Nitrosomethan-Monomers treten nur bei verdünnten Matrizen auf. Wird die Konzentration an *tert*-Butylnitrit zu hoch gewählt, so entstehen wahrscheinlich Nitrosomethan-Dimere, die keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Es kann aber keine Veränderung in den Banden des *tert*-Butylnitrits festgestellt werden, wie es bei einer Entstehung des *cis*-Rotamers zu erwarten wäre. Im Falle des Methylnitrits sind die Spektren der *cis*- und *trans*-Form deutlich zu unterscheiden. Die während der Photolyse von *tert*-Butylnitrit neu entstehenden IR-Banden könnten auch zu anderen Reaktionsprodukten gehören. Hier soll eine weitere Untersuchung im IR Aufschluss bringen.

Für eine genauere kinetische Analyse werden Matrixspektren herangezogen, die nach Belichtung einer Matrix mit 0,2 mol% *tert*-Butylnitrit in Argon erhalten wurden. In Abb. 5.17 sind einige Spektren dargestellt. Spektrum A ist die unbelichtete Matrix, die Spektren B bis D wurden mit fortschreitender Belichtungs-

dauer registriert.

Man kann die Peaks in drei Gruppen einteilen: Einige verschwinden während der Belichtung wie Peak 4, einige Peaks entstehen wie die Peaks 1 und 3. Dann beobachtet man noch Peaks, die entstehen und mit steigender Belichtungszeit wieder kleiner werden. Bei Peak 2 ist dies der Fall. Allein aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass mindestens drei Spezies beteiligt sind. Um Aussagen über die Kinetik der stattfindenden Reaktion zu machen, wird der zeitliche Verlauf der Reaktion dargestellt.

Im Verlauf der Photolyse nimmt die Konzentration der Substanz, die zu Peak 4 gehört, stetig ab, die Substanzen, die zu den Peaks 1 und 3 gehören werden kontinuierlich gebildet. Das Produkt zu Peak 2 steigt erst schnell an und fällt mit zunehmender Belichtungszeit langsam ab. In der Literatur wird Peak 2 dem cis-tert-Butylnitrit zugeordnet. Hier wird diese Verbindung zunächst als Intermediat bezeichnet. Peak 4 gehört zu dem Edukt trans-tert-Butylnitrit, Peak 1 ist die Carbonylschwingung des Acetons. Peak 3 wird der N=O-Valenzschwingung des Nitrosomethans zugeordnet. In Tab. 5.1 ist die komplette Zuordnung der Peaks dargestellt.

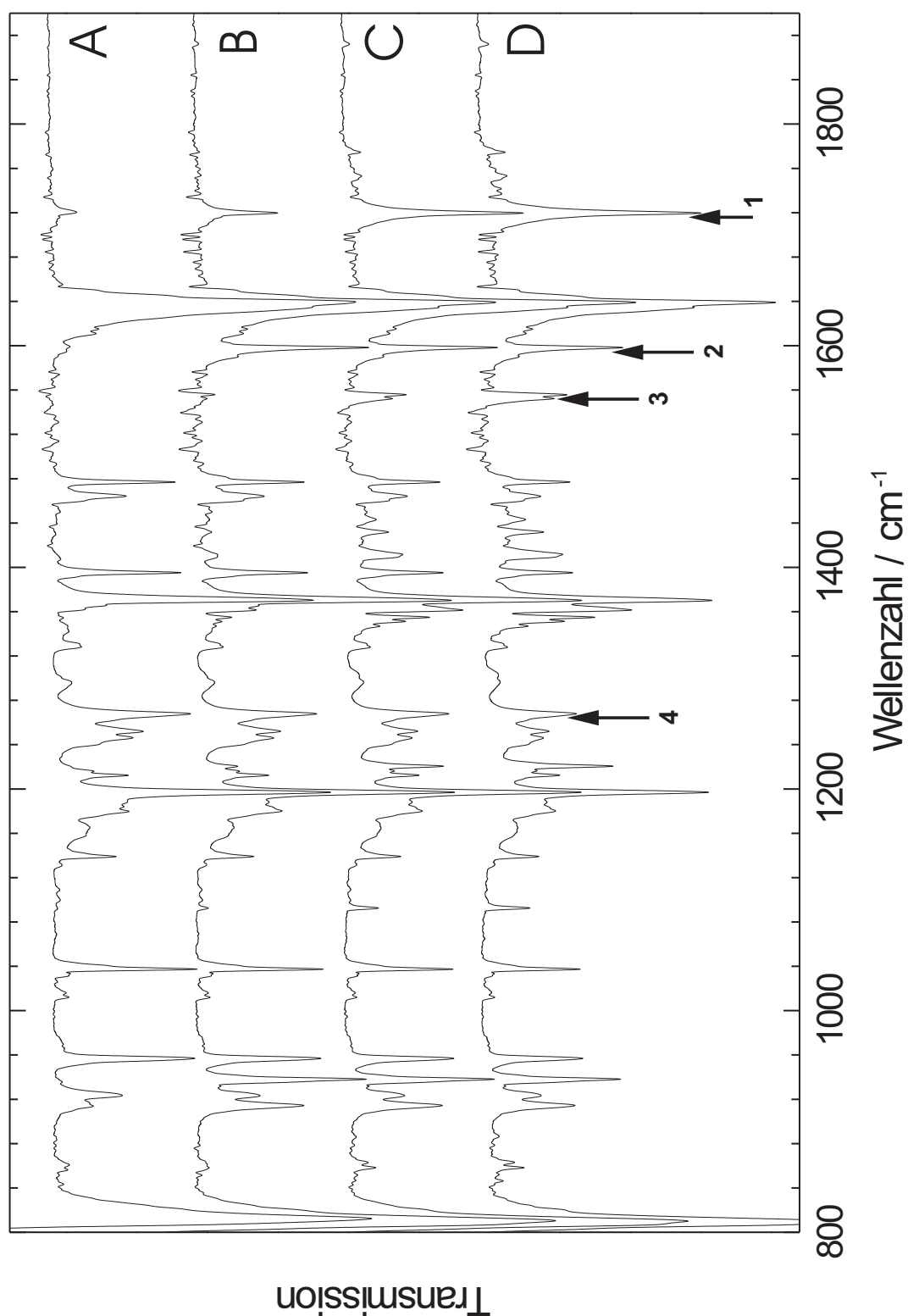


Abb. 5.17.: Veränderung des IR-Spektrums während der Belichtung. Peak 4 verschwindet während der Belichtung, die Peaks 1 und 3 entstehen und Peak 2 entsteht und wird bei weiterer Belichtung wieder kleiner.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B nach D: zunehmende Belichtung.

Frequenz in cm^{-1}	Substanz	Zuordnung
3002, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2988, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2944, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H sym. Valenzschwingung
2914, w (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H sym. Valenzschwingung
1871, w (+)	Stickstoffmonoxid	N=O sym. Valenzschwingung
1720, s (+)	Aceton	C=O sym. Valenzschwingung
1639, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	N=O sym. Valenzschwingung
1598, s (+/-)	cis-tert-Butylnitrit	N=O sym. Valenzschwingung
1558, m (+)	Nitrosomethan	N=O sym. Valenzschwingung
1477, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1464, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1460, w (+/-)	cis-tert-Butylnitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1443, s (+)	Aceton	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1432, m (+)	Aceton	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1411, m (+)	Nitrosomethan	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1395, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-C Valenzschwingung
1371, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-C Valenzschwingung
1369, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	C-C Valenzschwingung
1363, s (+/-)	cis-tert-Butylnitrit	C-C Valenzschwingung
1360, s (+)	Aceton	C-C Valenzschwingung
1355, s (+)	Aceton	C-C Valenzschwingung
1351, m (+)	Aceton	C-C Valenzschwingung
1346, m (+)	Nitrosomethan	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1340, m (+)	Aceton	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1268, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1251, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1246, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1220, m (+)	Aceton	Deformationsschwingung (Torsion)
1212, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1197, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1180, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1139, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1092, m (+)	Aceton	Deformationsschwingung (Torsion)
1037, s (-)	trans-tert-Butylnitrit	Deformationsschwingung (Torsion)
957, m (-)	trans-tert-Butylnitrit	Deformationsschwingung (Torsion)
939, s (+/-)	cis-tert-Butylnitrit	Deformationsschwingung (Torsion)
915, m (+/-)	cis-tert-Butylnitrit	Deformationsschwingung (Torsion)

Tab. 5.1.: Tabellarische Darstellung des Spektrums aus Abb. 5.17.

(+): Intensität nimmt während der Belichtung zu

(-): Intensität nimmt während der Belichtung ab

(+/-): Intensität nimmt während der Belichtung erst zu und dann ab

s: große Intensität

m: mittlere Intensität

w: schwache Intensität

Um den Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, werden die Kurven der einzelnen Verbindungen mit Hilfe der global fit-Methode von Origin [75] kinetisch analysiert, d.h. die Konzentrationsprofile aller vier Spezies werden simultan angefitet. Durch den Vergleich der formalen Geschwindigkeitskonstanten soll der Zusammenhang zwischen den beteiligten Substanzen gefunden werden.

Der Konzentrationsverlauf von *trans-tert*-Butylnitrit wird mit der Summe zweier Exponentialfunktionen wiedergegeben. Dies läßt darauf schließen, dass zwei parallel ablaufende Reaktionen am Verschwinden des *trans-tert*-Butylnitrits beteiligt sind. Man erhält für die beiden formalen Geschwindigkeitskonstanten $k'_1 = 508 \text{ min}^{-1}$ und $k'_2 = 3,07 \text{ min}^{-1}$.

Die Extinktionsprofile von Aceton und Nitrosomethan werden mit einem monoexponentiellen Wachstum beschrieben und erhält dafür die formale Geschwindigkeitskonstante k'_2 des Zerfalls von *trans-tert*-Butylnitrit. Auch der Verlauf des Intermediats wird durch die Summe zweier Exponentialfunktionen beschrieben. Das Verhalten wird gleichfalls mit den formalen Geschwindigkeitskonstanten k'_1 für das Ansteigen der Konzentration und k'_2 für den Abfall der Konzentration wiedergegeben. Beide formalen Geschwindigkeitskonstanten beschreiben lichtinduzierte Reaktionen. In Abb. 5.18 sind die Konzentrationsverläufe und angefiteten Kurven der Peaks 1 bis 4 dargestellt. Die entsprechende Fitgleichung und Nebenbedingungen sind in Anhang zusammengefasst.

Ein Modell für die ablaufende Photolysereaktion muss also folgende Bedingungen erfüllen:

- *trans-tert*-Butylnitrit zerfällt biexponentiell mit den formalen Geschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2
- das Produkt steigt monoexponentiell mit der formalen Geschwindigkeitskonstante k'_2
- das Intermediat steigt mit k'_1 und fällt mit k'_2 , wobei beide Reaktionen lichtinduziert sind

Die einfachste Möglichkeit, drei Verbindungen und zwei Geschwindigkeitskonstanten miteinander in Beziehung zu setzen, ist das Modell der Konsekutivreaktion:



Dieses Modell kann aber auf die Reaktion nicht zutreffen, da das Edukt A nach diesem Modell monoexponentiell zerfällt. In der hier beobachteten Re-

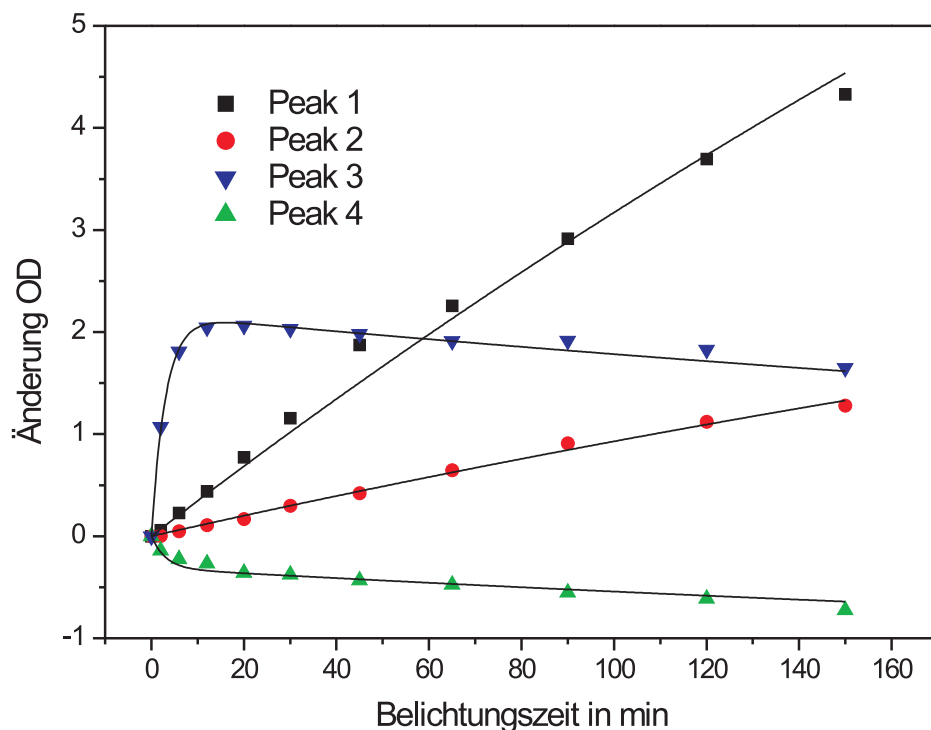


Abb. 5.18.: Auswertung der IR-Spektren. Dargestellt ist der Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Verbindungen während der Photolyse. Die Punkte beschreiben die experimentellen Werte, die Kurven den gefitteten Konzentrationsverlauf.

aktion zerfällt das Edukt aber biexponentiell. Die Geschwindigkeitskonstante, mit der das Edukt zerfällt, lässt sich gut zur Beschreibung des Entstehens des Intermediats heranziehen. Nach Belichtungszeiten die größer als $1/k'_1$ sind, ist das Verhältnis zwischen Edukt und Intermediat konstant. Dies ist dann möglich, wenn Edukt und Intermediat im Gleichgewicht stehen. Die formale Geschwindigkeitskonstante k'_1 beschreibt also die Einstellung des Gleichgewichts. Damit muss die Umwandlung vom Edukt in das Intermediat reversibel sein. Abb. 5.19 zeigt ein Modell, bei dem die Einstellung des Gleichgewichtes und die bis dahin für den Ablauf der Reaktion postulierten Schritte berücksichtigt werden. Bei dem beobachteten Intermediat würde es sich nach diesem Modell entweder um das tert-Butoxyradikal oder um freies NO handeln. Beide Radikale bilden sich reversibel in einem lichtinduzierten Schritt aus trans-tert-Butylnitrit. Dieses Modell stimmt aber nicht mit den experimentellen Befunden überein. Zum

einen ist die Weiterreaktion der Radikale mit der formalen Geschwindigkeitskonstanten k_f nicht lichtinduziert. Außerdem weisen die beiden Radikale keine Schwingungen bei 1598 cm^{-1} auf, wo das Intermediat eine Absorptionsbande besitzt. Die charakteristische C-O-Schwingung des tert-Butoxyradikals liegt unter 750 cm^{-1} [80, 81] und kann wegen der Absorption der BaF₂-Fenster nicht detektiert werden. In den IR-Spektren findet man einen wenig intensiven Peak bei 1871 cm^{-1} , der freiem NO zugeordnet werden kann [82, 83]. Der Primärschritt ist wohl tatsächlich eine homolytische Spaltung der O-NO-Bindung. Die Konzentration an NO ist aber extrem klein und weist nicht den für das Intermediat typischen Verlauf auf. Die Konzentration an freiem NO steigt im Verlauf der Belichtung monoton an. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um freie NO-Radikale, die dem Matrixkäfig entkommen sind und nicht an der Weiterreaktion teilnehmen. Analog zum NO muss die stationäre Konzentration des tert-Butoxyradikals auch klein sein. Dies bedeutet, dass die Weiterreaktion der Radikale mit der Geschwindigkeitskonstanten k_f nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern viel schneller abläuft als die Weiterreaktion zu Aceton und Nitrosomethan.

Das Intermediat weist eine Schwingung bei 1598 cm^{-1} auf. In diesem Bereich treten typischerweise NO-Schwingungen auf. Es handelt sich also vermutlich um eine Verbindung, die eine Nitrosogruppe enthält. Vergleicht man die Schwingungsfrequenzen der NO-Schwingung des trans-tert-Butylnitrits (1639 cm^{-1}) und des Intermediats (1598 cm^{-1}) mit den NO-Schwingungen des cis- und trans-Methylnitrits (1665 cm^{-1} für die trans-Form und 1613 cm^{-1} für die cis-Form [55]) scheint es plausibel, dass es sich bei dem Intermediat tatsächlich um die cis-Form des tert-Butylnitrits handelt. In Abb. 5.20 ist ein plausibler Photolysemechanismus dargestellt.

Das trans-tert-Butylnitrit (1) photodissoziiert mit der formalen Geschwindigkeitskonstanten $k'_1 (= \phi_1 \cdot \sigma_1 \cdot F)$ unter Bildung von NO (4) und tert-Butoxyradikalen (3). Durch Rekombination der Radikale im Matrixkäfig können sowohl trans- als auch cis-tert-Butylnitrit (2) reversibel gebildet werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Radikalrekombination sind in Abb. 5.20 mit k_t und k_c bezeichnet. Das cis-tert-Butylnitrit zerfällt mit der formalen Geschwindigkeitskonstante $k'_2 (= \phi_2 \cdot \sigma_2 \cdot F)$ in die Radikale. Die Bildung des Acetons (5) ist die Voraussetzung für die Bildung des Nitrosomethans (7) durch Rekombination des NO mit Methylradikalen (6). Da die stationäre Konzentration an NO aber klein ist, ist anzunehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_f des Zerfalls von tert-Butoxyradikalen in Aceton und Methylradikale sehr viel kleiner ist als

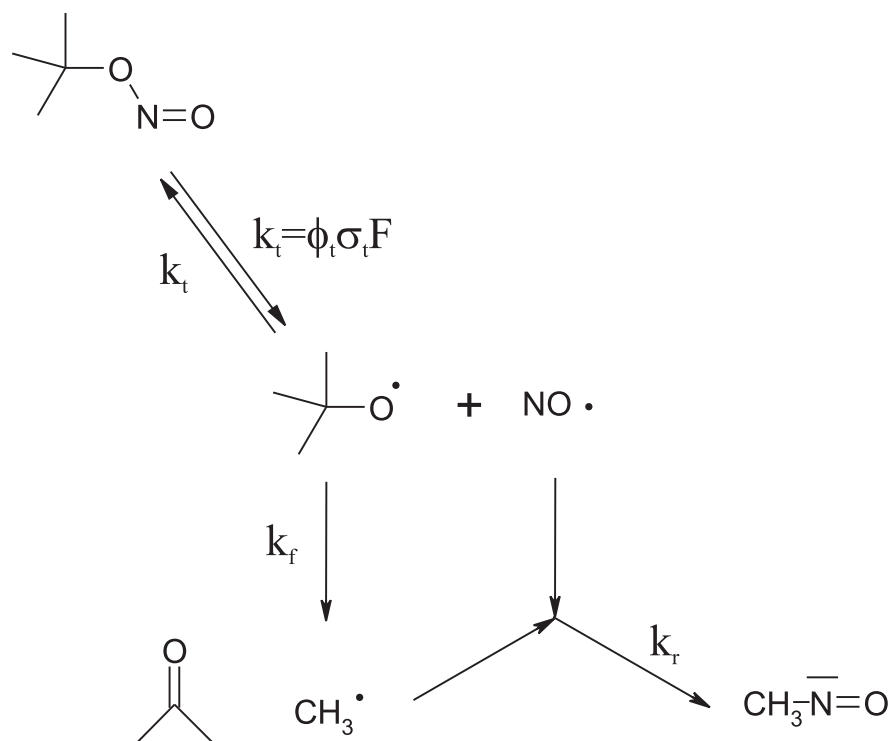


Abb. 5.19.: Modell der Photolysereaktion von tert-Butylnitrit unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellung und aller bislang postulierten Schritte. Dieses Modell steht nicht im Einklang mit den aus dem Experiment geforderten Bedingungen.

k_c bzw. k_t , die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion. Unter dieser Annahme kann man das Schema der Photolysereaktion vereinfachen (siehe Abb. 5.21):

Dieses Modell geht davon aus, dass sich während der Photolyse rasch ein Gleichgewicht zwischen der trans- und der cis-Form des tert-Butylnitrits einstellt. Alle stattfindenden Reaktionen sind im Einklang mit den geforderten Bedingungen lichtinduziert. Das trans-tert-Butylnitrit wird mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{tc} in das cis-tert-Butylnitrit umgewandelt. Die Rückreaktion der cis- in die trans-Form erfolgt mit der formalen Geschwindigkeitskonstante k_{ct} . Beide Formen des tert-Butylnitrits dissoziieren in Aceton und Nitrosomethan mit den formalen Geschwindigkeitskonstanten k_{dt} und k_{dc} . Dieses Modell erklärt alle experimentellen Beobachtungen. Das trans-tert-Butylnitrit zerfällt biexponentiell mit den formalen Geschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 . Das Produkt steigt monoexponentiell mit der formalen Geschwindigkeitskonstanten k'_2 und das Intermediat steigt mit k'_1 und fällt mit k'_2 , wobei beide Reaktionen lichtinduziert

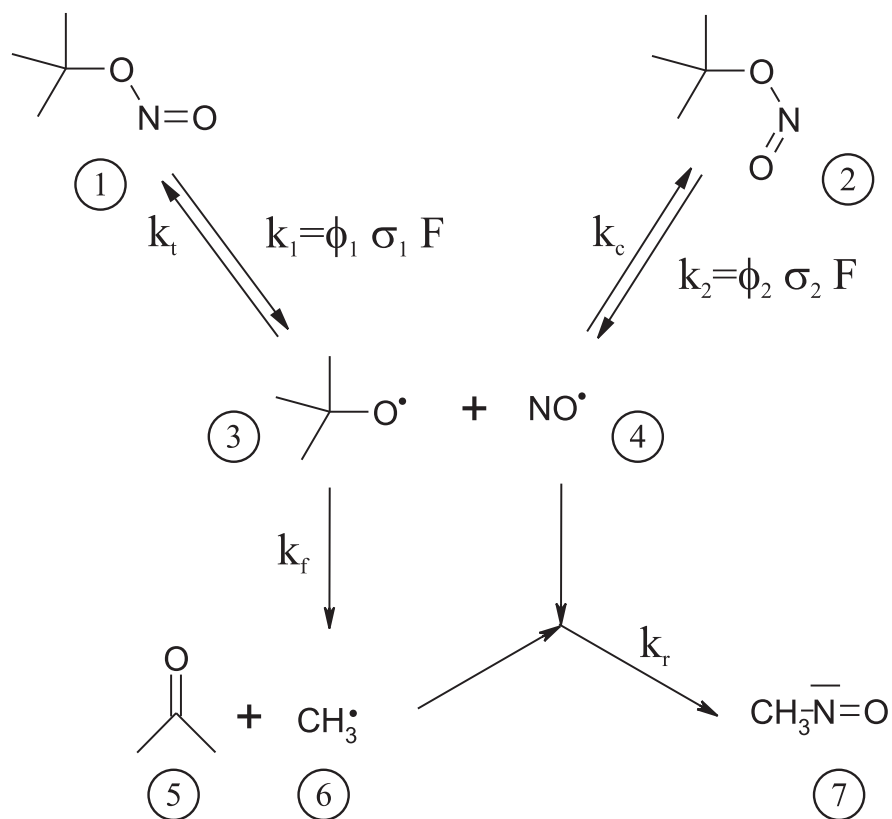


Abb. 5.20.: Möglicher Ablauf der Photolysereaktion. Dieses Modell geht von einer cis-trans-Umwandlung über das Radikalpaar (3) und (4) aus. Der Zerfall in diese Radikale ist in beiden Fällen lichtinduziert.

sind. Die Umwandlung von Produkt und Intermediat ist reversibel und k'_1 beschreibt die Einstellung des Gleichgewichts.

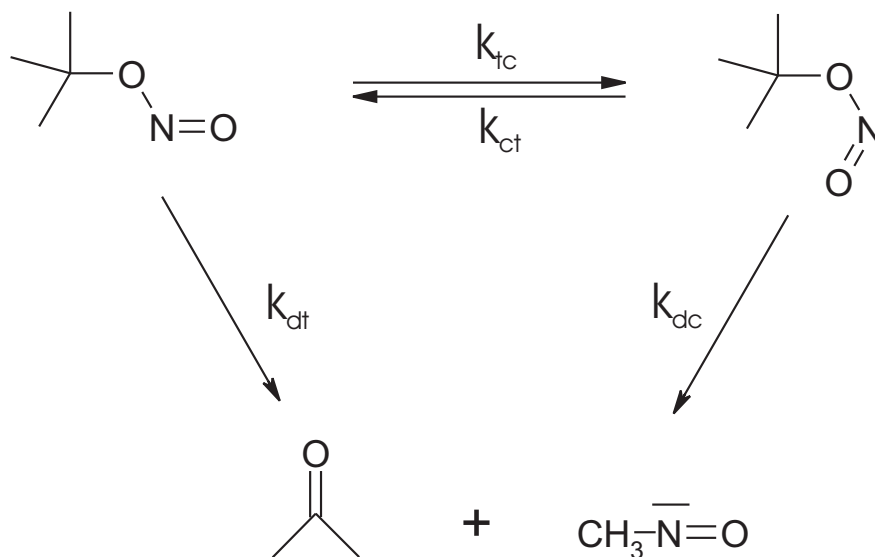


Abb. 5.21.: Äquivalentes Modell der Photolysereaktion. In dieser Darstellung findet eine direkte Gleichgewichtseinstellung statt. In diesem Modell sind alle Schritte lichtinduziert.

Mit dieser Erkenntnis sollen nun noch einmal die UV/Vis-Spektren untersucht werden. Dazu wird das Experiment so wiederholt, dass die IR- und UV/Vis-Spektren an ein und derselben Matrix aufgenommen werden. Abb. 5.22 stellt die erhaltenen IR- und UV-Spektren dar.

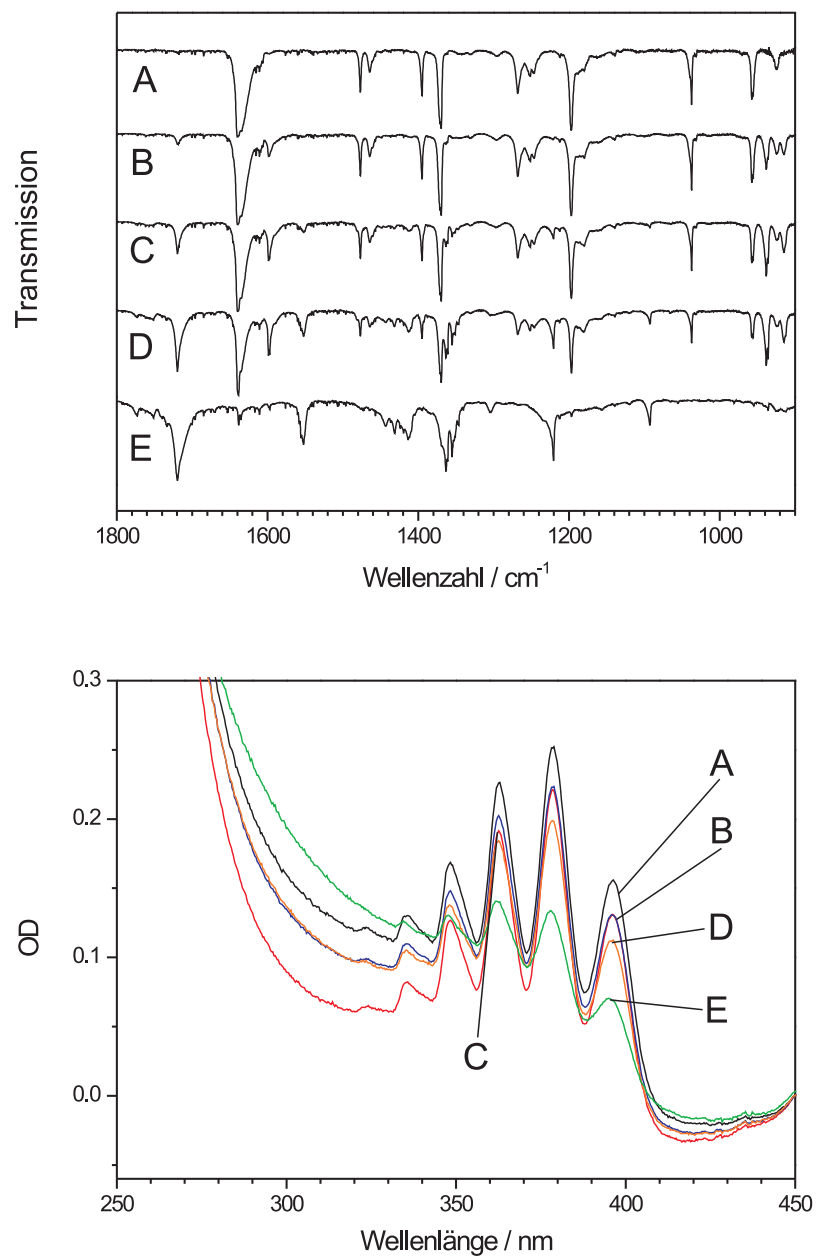


Abb. 5.22.: IR-Spektren und elektronische Spektren des S_1 -Übergangs im Verlauf der Photolyse von tert-Butylnitrit in einer Argon-Matrix.
Spektrum A: unbelichtete Matrix
Spektren B nach E: zunehmende Belichtungsdauer.

Trotzt deutlicher Veränderungen in den IR-Spektren kann keine große Änderung in den UV-Spektren beobachtet werden. Mit Hilfe der Singulärwertzerlegung (SVD) wird nun das Spektrum der cis-Form extrahiert. Bei der SVD-Analyse wurde die Datenmatrix unter Verwendung einer steigenden Anzahl an Komponenten rekonstruiert und die Abweichung der Messdaten in Form der Standardabweichung berechnet. Dabei ist zu sehen, dass die Standardabweichung nach der fünften Komponente nur noch geringfügig abnimmt. Demnach tragen vier Komponenten relevanten Informationen zur Rekonstruktion bei, während die anderen Komponenten nur Rauschen enthalten. Trennt man die überflüssige Information ab, so erhält man die Spektren der vier beteiligten Komponenten: cis- und trans-tert-Butylnitrit, Aceton und Nitrosomethan. Abb. 5.23 zeigt die Entwicklung der Standardabweichung mit den Komponenten und die rekonstruierten Spektren von cis- und trans-tert-Butylnitrit (freundlicherweise überlassen von B. Dick, Universität Regensburg).

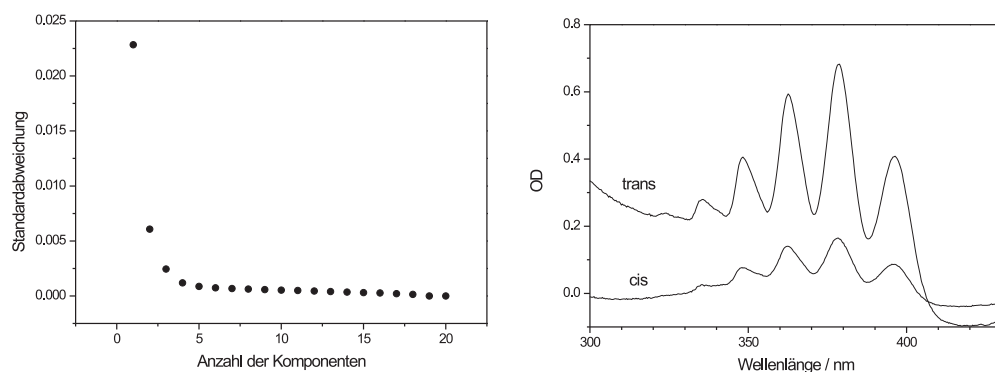


Abb. 5.23.: Ergebnis der SVD-Analyse. Die linke Seite zeigt die bei der Analyse gewonnene Anzahl an relevanten Komponenten, die rechte Seite die erzeugten Spektren von cis- und trans-tert-Butylnitrit.

Mittels der Rekonstruktion erhält man für beide Formen indentische UV-Spektren. Dieses Ergebnis deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen, sollte jedoch mit einer gewissen Skepsis betrachtet werden.

5.2.3. Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen

Als Ergänzung zu den experimentellen Daten wurden mit Hilfe quantenchemischer Methoden verschiedene Eigenschaften von cis- und trans-tert-Butylnitrit und dem postulierten Zwischenprodukt 1 berechnet.

Zunächst wurden die Geometrien des cis- und des trans-tert-Butylnitrits mit Hilfe von dichtefunktionaltheoretischen Methoden berechnet. Abb. 5.24 zeigt die beiden Strukturen. Die entsprechenden Zahlenwerte für die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel sind im Anhang zu finden.

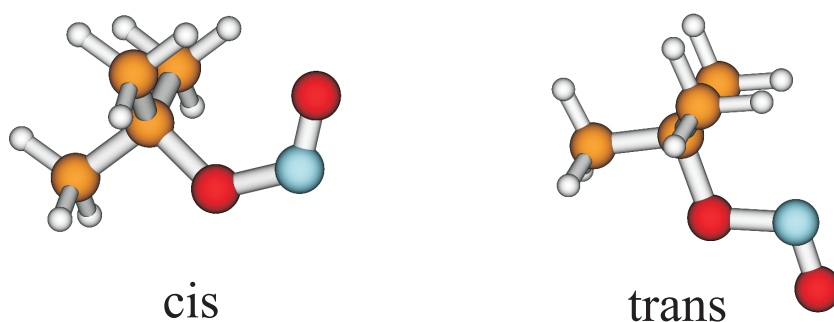


Abb. 5.24.: Strukturen des cis- und trans-tert-Butylnitrits, berechnet mit B3LYP/6-31++G(d,p). Beide Moleküle enthalten keinerlei Symmetrieelemente und gehören damit zur Punktgruppe C_1 .

In einem nächsten Schritt wurden die Schwingungsfrequenzen der beiden Rotamere berechnet. Dabei weisen beide Formen ausschließlich reelle Schwingungswerte auf, es handelt sich also in beiden Fällen um Minimumsstrukturen. In den Tabellen 5.2 und 5.3 sind die berechneten Schwingungen und ihre Zuordnung dargestellt. Die berechneten Frequenzen stimmen gut mit den experimentellen Werten aus Tab. 5.1 überein. Wie zu erwarten liegen alle Werte bei etwas zu hohen Frequenzen.

Frequenz in cm^{-1} berechnet	Zuordnung
96,7	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
196,9	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
212,6	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
263,4	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
241,8	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
265,3	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
309,2	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
372,9	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
397,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
432,8	C-O-N sym. Deformationsschwingung (Rocking)
488,9	C-O-N asym. Deformationsschwingung (Rocking)
670,4	C-O sym. Valenzschwingung
768,7	O-N sym. Valenzschwingung
823,4	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
923,4	O-N=O asym. Valenzschwingung
931,3	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
951,5	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
972,5	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1050,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1056,7	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1203,2	C-O asym. Valenzschwingung
1266,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1275,8	C-C sym. Valenzschwingung
1406,4	C-C sym. Valenzschwingung
1408,2	C-C sym. Valenzschwingung
1433,1	C-C sym. Valenzschwingung
1475,7	C-C asym. Valenzschwingung
1493,6	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1494,0	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1501,1	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1508,1	C-H asym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1528,9	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1668,2	N=O sym. Valenzschwingung
3047,7	C-H sym. Valenzschwingung
3049,9	C-H sym. Valenzschwingung
3056,6	C-H sym. Valenzschwingung
3115,9	C-H sym. Valenzschwingung
3116,1	C-H asym. Valenzschwingung
3126,5	C-H asym. Valenzschwingung
3132,9	C-H asym. Valenzschwingung
3158,0	C-H asym. Valenzschwingung
3160,1	C-H asym. Valenzschwingung

Tab. 5.2.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für cis-tert-Butylnitrit.

Frequenz in cm^{-1}	Zuordnung
104,9	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
160,7	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
200,0	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
205,4	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
262,7	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
265,9	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
335,9	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
342,3	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
370,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
465,1	C-O-N sym. Deformationsschwingung (Rocking)
487,5	C-O-N asym. Deformationsschwingung (Rocking)
583,3	C-O sym. Valenzschwingung
788,4	O-N sym. Valenzschwingung
824,4	O-N=O asym. Valenzschwingung
926,0	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
933,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
965,4	C-O asym. Valenzschwingung
968,5	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1051,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1059,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1214,1	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1269,5	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1288,8	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1406,0	C-C sym. Valenzschwingung
1407,9	C-C sym. Valenzschwingung
1433,7	C-C sym. Valenzschwingung
1476,7	C-C sym. Valenzschwingung
1492,9	C-C asym. Valenzschwingung
1493,0	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1503,6	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1503,7	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1525,6	C-H asym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1723,3	N=O sym. Valenzschwingung
3047,0	C-H sym. Valenzschwingung
3047,9	C-H sym. Valenzschwingung
3055,0	C-H sym. Valenzschwingung
3118,8	C-H sym. Valenzschwingung
3120,2	C-H sym. Valenzschwingung
3128,6	C-H asym. Valenzschwingung
3131,6	C-H asym. Valenzschwingung
3133,7	C-H asym. Valenzschwingung
3135,7	C-H asym. Valenzschwingung

Tab. 5.3.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für trans-tert-Butylnitrit.

Mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie wurden ausgehend von den optimierten Strukturen für cis- und trans-Form die fünf ersten vertikalen Anregungsenergien berechnet um die Lage der elektronischen Übergänge zu bestimmen. Man erhält dabei, dass die Übergänge von cis- und trans-tert-Butylnitrit überlappen, wenn auch nicht identisch sein sollten. Die Werte für die cis-Form decken sich mit den ursprünglichen Erwartungen, dass die Absorption bei etwas niedrigeren Wellenlängen liegen sollte. Abb. 5.25 zeigt die experimentellen Daten und berechneten Werte im Vergleich. Wie man dort erkennt, stimmen die berechneten Werte für die trans-Form von der energetischen Lage gut mit den experimentellen Daten überein. Die genauen Zahlenwerte der Übergänge sind im Anhang zu finden.

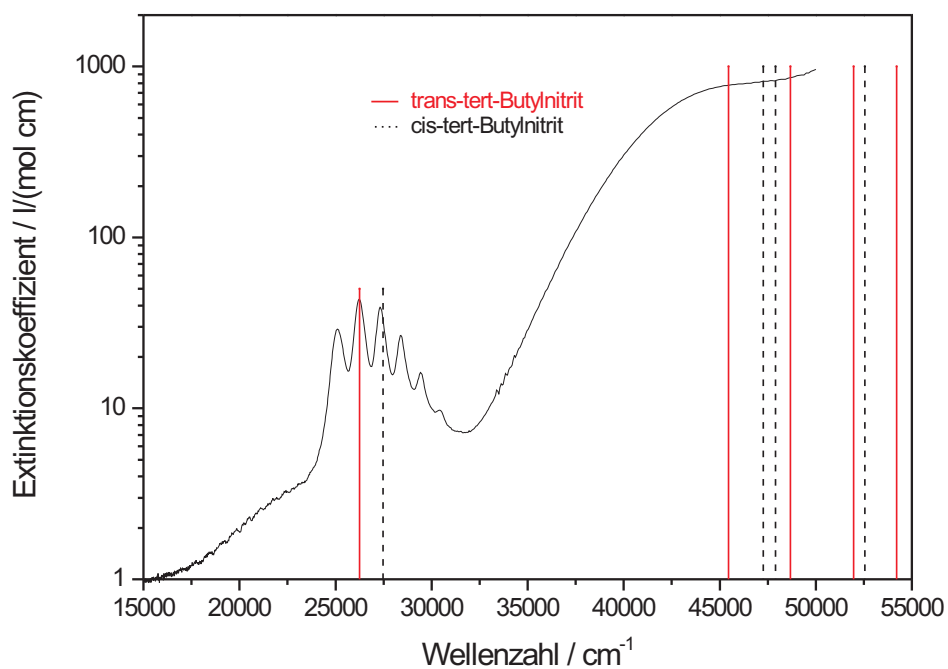


Abb. 5.25.: Vergleich des experimentell erhaltenen UV-Spektrums mit den berechneten Übergangsfrequenzen von cis- und trans-tert-Butylnitrit. Die Intensitäten der berechneten Übergänge sind dabei den Extinktionskoeffizienten des tert-Butylnitrits angepasst.

Auch die postulierte Struktur des Zwischenprodukts 1 wurde mit B3LYP/6-31++G(d,p) berechnet. Es wurde überprüft, dass alle Schwingungsfrequenzen positiv sind. Die Struktur ist in Abb. 5.26 dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte für die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel sind im Anhang zu finden. Es wurde überprüft, dass alle Schwingungsfrequenzen positiv sind.

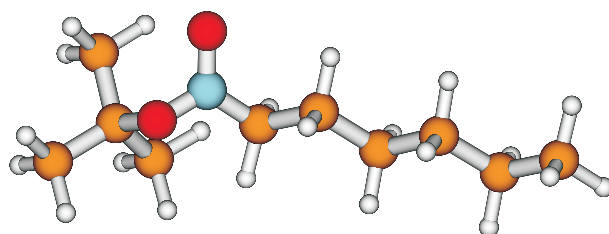


Abb. 5.26.: Struktur des Zwischenprodukts 1, berechnet mit B3LYP/6-31++G(d,p). Die Struktur enthält keinerlei Symmetrieelemente und gehört damit zur Punktgruppe C_1 .

Auch für dieses Zwischenprodukt 1 wurden mit Hilfe der TD-DFT-Methode die elektronischen Übergänge berechnet. Tab. 5.4 zeigt die erhaltenen Übergangsfrequenzen. Die Rechnungen stützen auch hier die Hypothese, dass es sich bei dem Zwischenprodukt um die postulierte Struktur handelt.

Wellenlänge in nm	Wellenzahl in cm^{-1}	Oszillatorstärke
398,44	25098	0,0002
291,4	34317	0,0026
267,29	37425	0,0003
247,90	40339	0,0002
242,68	41206	0,0001
237,89	42036	0,0002
232,45	43020	0,0004
228,17	43827	0,0004
220,69	45312	0,0004
218,41	45785	0,0005
216,69	46149	0,0099
213,24	46896	0,0003
207,63	48163	0,0001
203,67	49099	0,0001
202,24	49446	0,0014

Tab. 5.4.: Berechnete Übergangsenergien des Zwischenprodukts 1.

5.3. Untersuchung von tert-Butylthionitrit

5.3.1. Photochemie in Lösung

5.3.1.1. Experimentelle Daten

Die Untersuchungen zur Photochemie des tert-Butylthionitrits in Lösung wurden mit UV/Vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur durchgeführt. Abb. 5.27 zeigt das UV/Vis-Spektrum von tert-Butylthionitrit in n-Hexan.

Die Belichtungsexperimente wurden analog dem tert-Butylnitrit durchgeführt. Im Falle des tert-Butylthionitrits wurden zur Belichtung zwei verschiedene Filterkombinationen verwendet. Mit einem GG 450 wurde selektiv nur in den S_1 -Übergang eingestrahlt. Nachdem im Verlauf der Photolyse die Intensität dieser Banden so stark abgenommen hatte, dass man sie nicht mehr erkennen konnte, wurde eine zweite Filterkombination aus einem WG 280 und einem BG 23 verwendet. Abb. 5.28 zeigt die Transmissionsbereiche der eingesetzten Filter.

Bei Belichtung von tert-Butylthionitritlösungen entsteht unmittelbar nach Belichtung im Roten ein neuer Peak bei 270 nm (siehe Abb. 5.29). Dieser Peak verschwindet bei Belichtung mit der Filterkombination WG 280 und BG 23 wieder. Diese Spezies entsteht auch bei sehr verdünnten Lösungen und auch in Anwesenheit von Luftsauerstoff ohne Zeitverzögerung.

Dieses Zwischenprodukt ist im Dunkeln stundenlang stabil. Bei der Belichtung

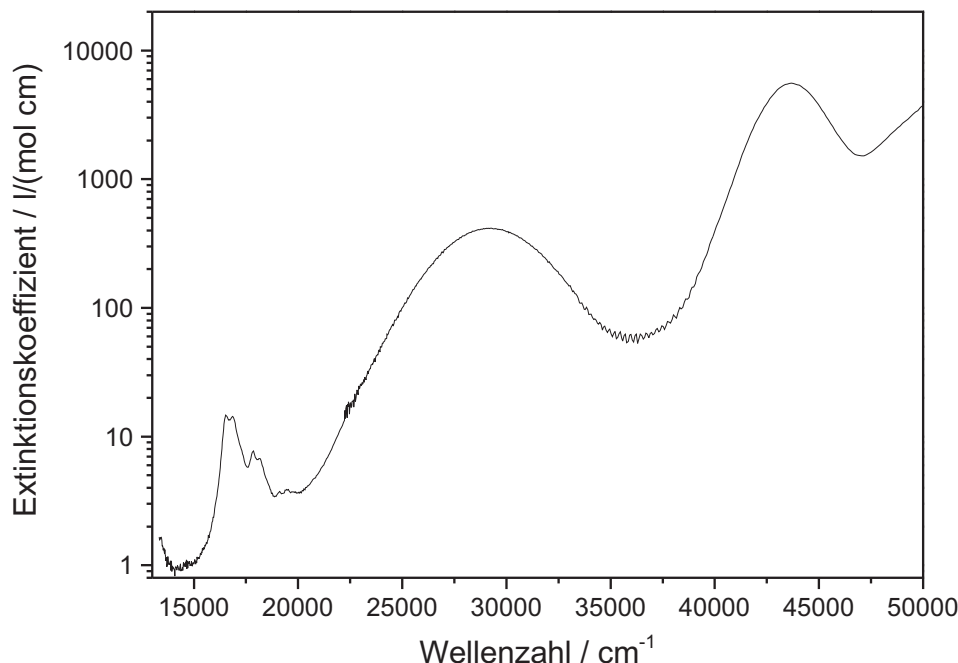


Abb. 5.27.: Absorptionsspektrum von tert-Butylthionitrit in n-Hexan bei Raumtemperatur.

von argongespülten Lösungen kann kein Unterschied zu den Lösungen, die Sauerstoff enthalten, festgestellt werden. Belichtet man argongespülte Lösungen und trägt dann Luftsauerstoff ein, so nimmt die Konzentration des Zwischenprodukts bei weiterer Belichtung ebenfalls weiter zu.

Auch bei der Durchführung der Photolyse in Perfluorhexan erscheint das Zwischenprodukt.

Als Endprodukt dieser Photolyse entsteht wie in der Literatur beschrieben tert-Butyldisulfid [90], dies konnte durch Referenzmessungen im UV, IR, NMR und aus Massenspektren gezeigt werden.

5.3.1.2. Interpretation der Spektren

Zur weiteren Interpretation der ablaufenden Reaktion werden wieder die Konzentrationsprofile der beteiligten Spezies herangezogen (siehe Abb. 5.30).

Es zeigt sich, dass man den Zerfall des Thionitrits und das Wachstum des Zwischenprodukts monoexponentiell anfitten kann. Ergänzend durchgeführte NMR-

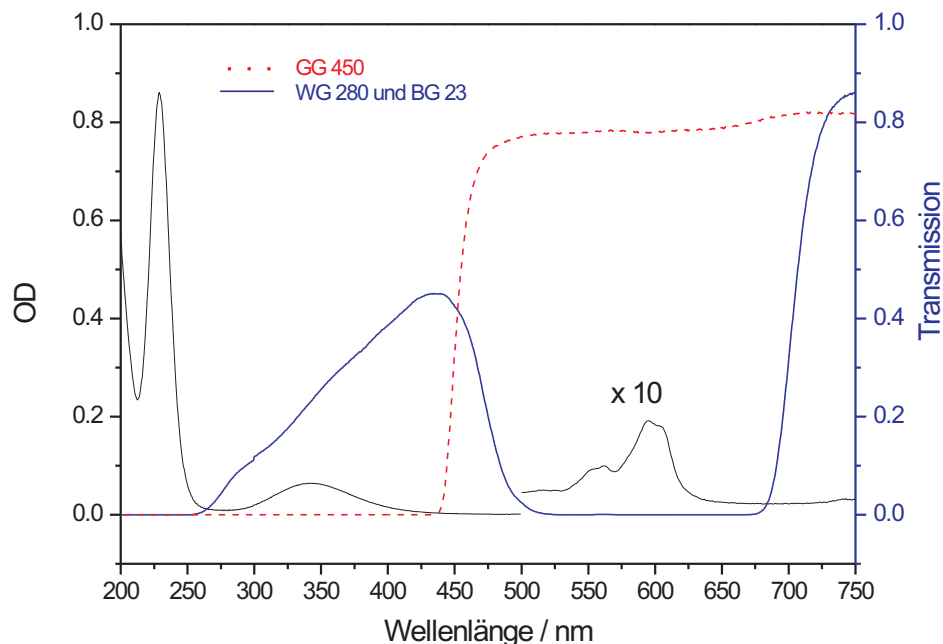


Abb. 5.28.: Absorptionsspektrum von tert-Butylthionitrit und Transmissionsbereiche der verwendeten Filter. Zunächst wird ein GG 450 verwendet, später wird dieses ausgetauscht durch eine Kombination aus WG 280 und BG 23.

Messungen zeigen, dass bereits nach kurzer Belichtungszeit eine große Konzentration an Disulfid vorherrscht.

Ein Modell dieser Photolysereaktion muss demnach folgende Bedingungen erfüllen:

- Das tert-Butylthionitrit zerfällt monoexponentiell
- Unabhängig von der Gegenwart von Sauerstoff baut sich eine Spezies mit Absorption bei 270 nm auf
- Bei Belichtung mit höherenergetischem Licht zerfällt die Substanz mit Absorption bei 270 nm, der Zerfall lässt sich monoexponentiell anfitten
- In NMR-Spektren kann man bereits nach kurzer Belichtungszeit eine hohe Konzentration an tert-Butyldisulfid feststellen
- Das Zwischenprodukt entsteht auch bei der Photolyse von tert-Butylthionitrit in Perfluorhexan

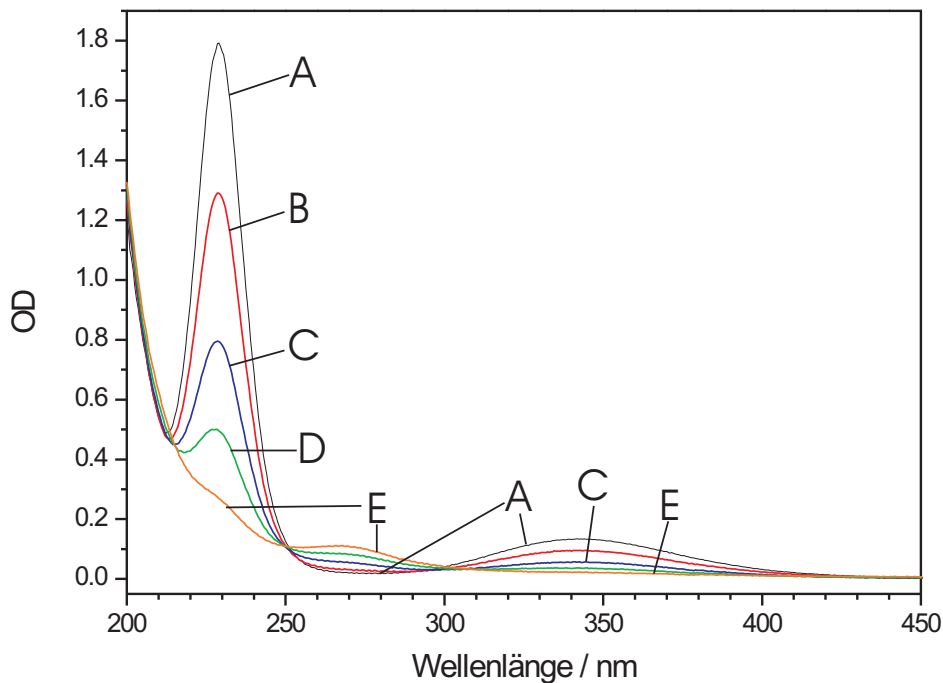


Abb. 5.29.: Belichtung von tert-Butylthionitrit in n-Hexan. Nach der ersten Belichtungszeit entsteht auch bei Sauerstoffanwesenheit in sehr verdünnten Lösungen ein Zwischenprodukt bei 270 nm.

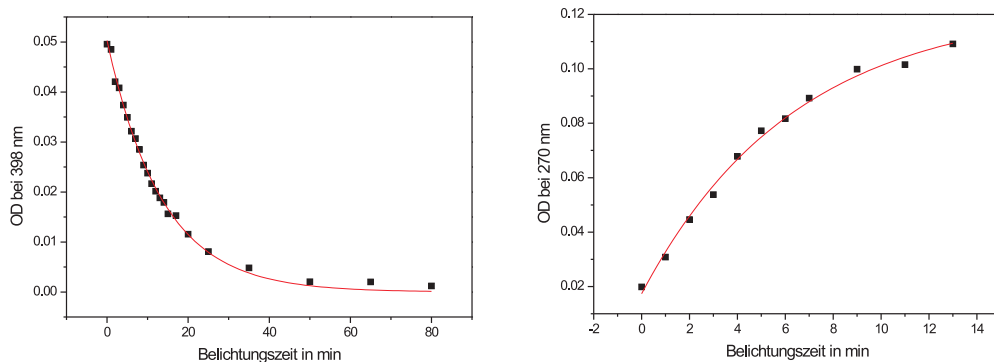


Abb. 5.30.: Konzentrationsprofile von tert-Butylthionitrit (linke Seite) und dem Zwischenprodukt (rechte Seite) im Laufe der Photolyse.

5.3.1.3. Ergänzende Untersuchungen und Diskussion der Ergebnisse

Auch die Photolyse von tert-Butylthionitrit wurde mittels der ESR-Spektroskopie untersucht [76]. Dabei konnten keine radikalischen Spezies detektiert wer-

den. Auch bei der Verfolgung mittels NMR konnten keine Zwischenprodukte beobachtet werden. Möglicherweise ist die Konzentration des Zwischenprodukts zu gering, um mit einer dieser Methoden detektiert zu werden. Die Photolyse von tert-Butylthionitrit in der Gasphase wurde bereits berichtet [85]. Auch hier entsteht ein Zwischenprodukt, dessen Struktur nur postuliert aber nicht bewiesen werden konnte. Abb. 5.31 zeigt die vermutete Reaktion.

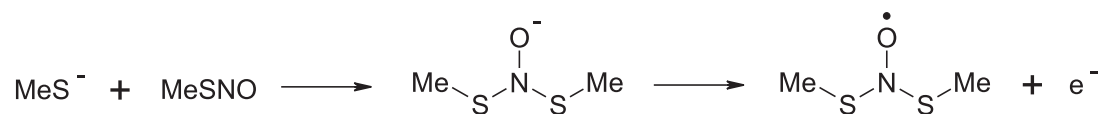


Abb. 5.31.: Modell der Photolyse von tert-Butylthionitrit in der Gasphase nach [85].

Dabei geht man davon aus, dass eine Spezies entsteht, die sich aus zwei Einheiten des Thionitrits zusammensetzt. Da in der Gasphase ein anionisches Zwischenprodukt detektiert wurde, wird in diesem Fall zumindest zum Teil ein heterolytischer Dissoziationsmechanismus des Thionitrits angenommen. Dieses ionische Radikal kann nun unter Abspaltung eines Elektrons ein Nitroxyl-disulfid bilden. Endprodukte sind auch bei der Gasphasenreaktion nur das Disulfid und NO. Diese postulierte Struktur des Zwischenprodukts kann auch die Ergebnisse der Photolyse in Lösung gut beschreiben.

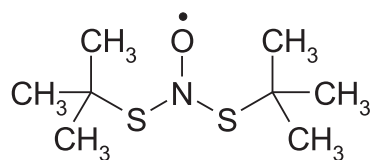


Abb. 5.32.: Mögliche Struktur des Zwischenprodukts.

Im ersten Schritt der Photolyse wird die NO-Gruppe unter Bildung eines Thiylradikals abgespalten [87–89]. Es wird angenommen, dass es sich dabei um einen reversiblen Prozess handelt [89]. Thiylradikale sind deutlich stabiler als die entsprechenden Alkoxyradikale. Deshalb ist hier keine Reaktion mit dem Lösungsmittel zu beobachten. Ausgehend von diesen Schwefelradikalen kann entweder das Zwischen- bzw. Nebenprodukt durch weitere Reaktion mit Thionitrit entstehen, oder es kann durch die Rekombination zweier Radikale direkt Disulfid gebildet werden.

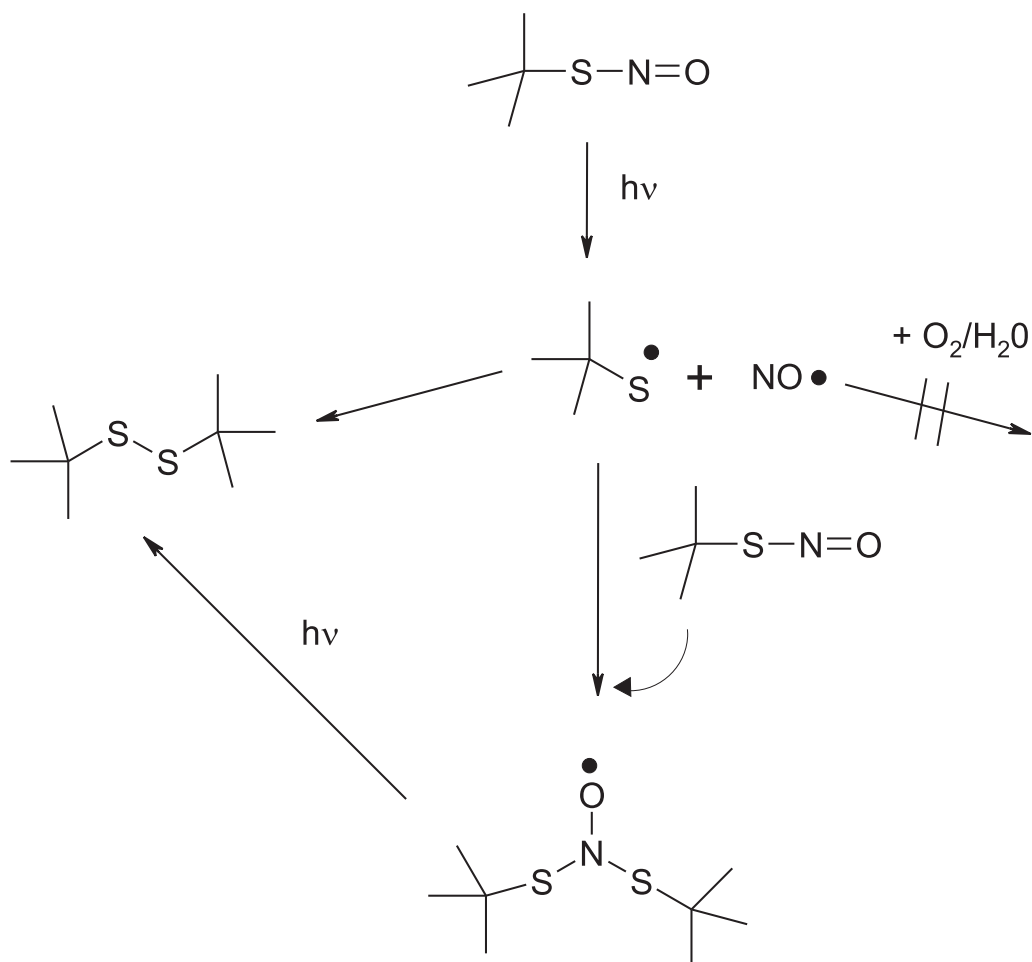


Abb. 5.33.: Modell der Photolysereaktion unter Berücksichtigung der Bildung von tert-Butyldisulfid und der postulierten Struktur für das Zwischenprodukt.

Die stationäre Konzentration des Zwischen- bzw. Nebenprodukts muss dabei sehr klein sein. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass diese Verbindung als Konkurrenzreaktion zur Photolyse des Thionitrits aus geringfügig vorhandenen Verunreinigungen entsteht.

5.3.2. Photochemie in Edelgasmatrizen

Bislang existieren noch keine Erkenntnisse über die Photochemie von tert-Butylthionitrit in Edelgasmatrizen, der Zerfall von tert-Butylthionitrit ist lediglich in Alkangläsern mittels ESR-Spektroskopie untersucht worden [91,92]. Dabei wurde als Photolyseprodukt das tert-Buthylradikal beobachtet. Auch von diesem Radikal sind die IR-Spektren noch nicht bekannt, diese sind in diesen Experimenten ebenfalls von Interesse. Als einziges Thionitrit wurde bereits das Methylthionitrit in Argonmatrizen mittels IR-Spektroskopie untersucht [72]. Im Falle des Methylthionitrits ist in der unbelichteten Matrix nur ein einziges N=O-Bandensystem vorhanden, das dem trans-Rotamer entspricht. Bei Belichtung mit 575 nm entsteht ein zweites Bandensystem bei niedrigeren Frequenzen, das der cis-Form. Diese Form kann durch Belichtung mit 500 nm reversibel in die trans-Form zurückgeführt werden.

Auch im Falle des tert-Butylthionitrits sind laut Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse [70] beide Rotamere existent, wobei die trans-Form bevorzugt wird. In den Matrixspektren und in der Gasphase überlappen sehr viele Schwingungsübergänge, so dass erst einmal nicht entschieden werden kann, ob bei Raumtemperatur zwei NO-Schwingungen vorhanden sind (siehe Abb. 5.34).

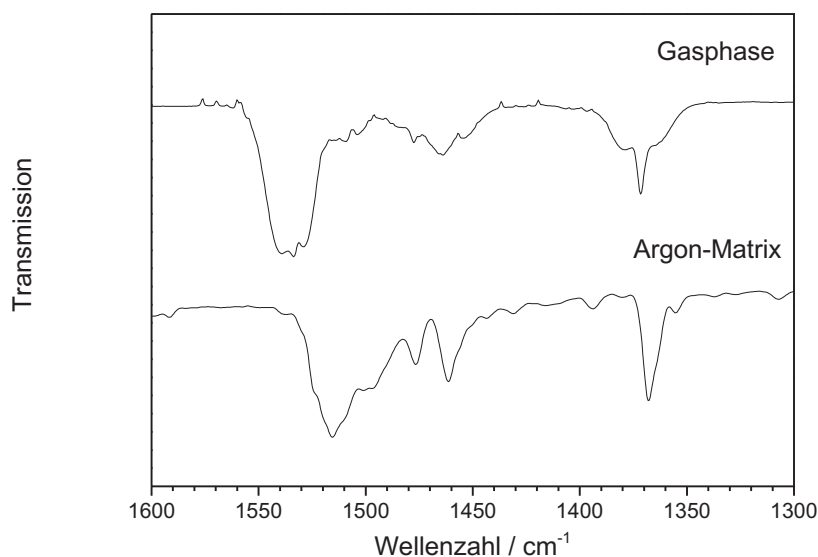


Abb. 5.34.: Vergleich der IR-Spektren des tert-Butylthionitrits in der Gasphase und einer Argon-Matrix.

Es fällt auf, dass die N=O-Schwingung im Vergleich zum tert-Butylnitrit zu deutlich niedrigeren Frequenzen verschoben ist. So kommt es zu einer Überlappung der N=O-Valenz mit C-C-Streckschwingungen der tert-Butylgruppe.

Bei Belichtungsexperimenten mit tert-Butylthionitrit-haltigen Matrizen fiel auf, dass eine Belichtung mit der Xenonlampe mit dem GG 450-Filter oder einem KrF-Excimerlaser (Optex, Lambda Physics, Wellenlänge 248 nm) zu keiner signifikanten Veränderung der Spektren führte. Eine Belichtung mit der Xenonlampe und der Filterkombination aus WG 280 und BG 23 stellte sich aber als geeignet heraus. Parallel zur Aufnahme der IR-Spektren werden die elektronischen Spektren des S_1 -Übergangs mit Hilfe des Spektrographen registriert. Abb. 5.35 zeigt den Verlauf der Photolyse.

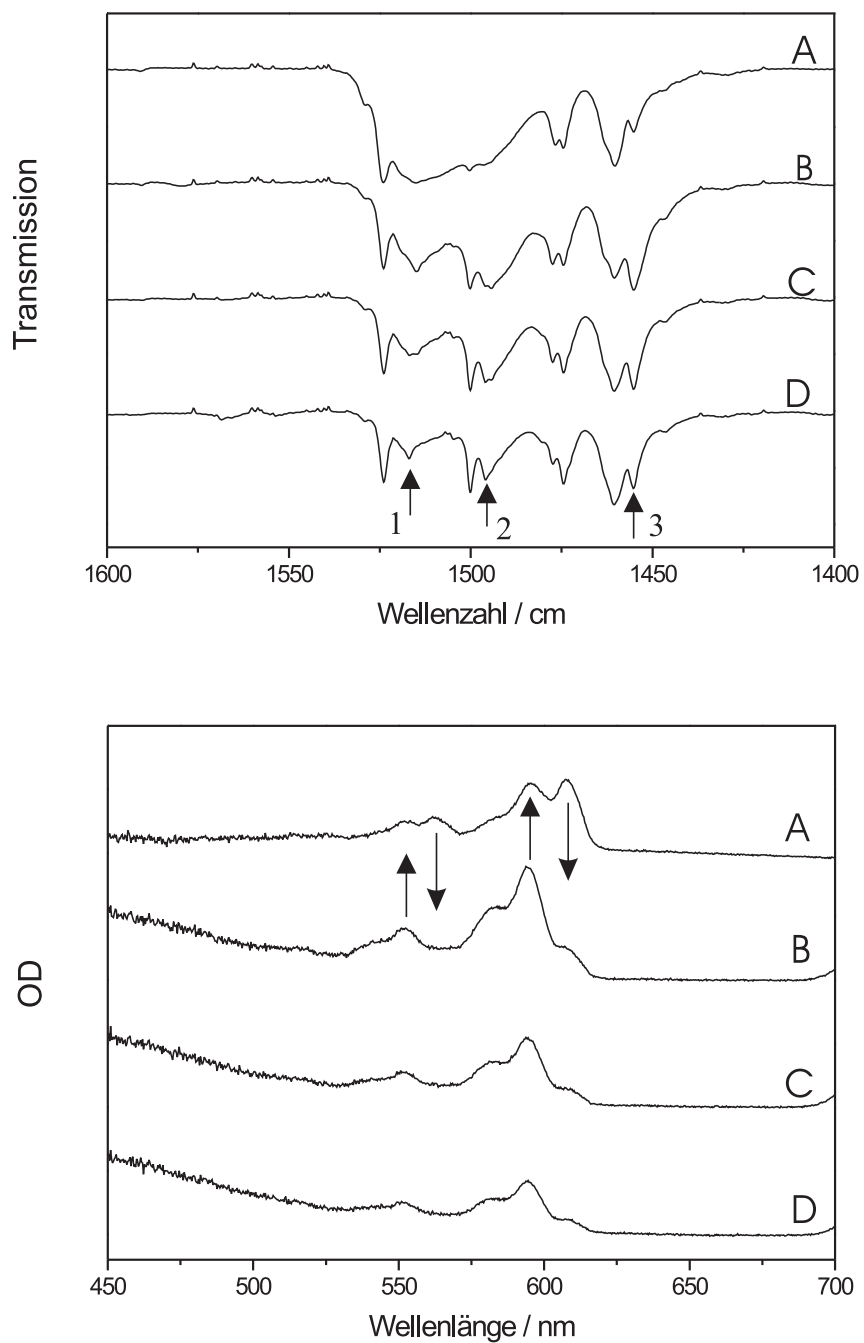


Abb. 5.35.: IR-Spektren und elektronische Spektren des S_1 -Übergangs im Verlauf der Photolyse von tert-Butylthionitrit in einer Argon-Matrix.

Spektrum A: unbelichtete Matrix

Spektren B nach D: zunehmende Belichtungsdauer.

Man erkennt deutlich, dass sowohl in den IR- als auch den elektronischen Spektren Banden im Laufe der Photolyse neu entstehen bzw. an Intensität gewinnen und bei weiterer Belichtung wieder verschwinden. Dieses Verhalten ist ein deutliches Indiz dafür, dass sich analog dem tert-Butylnitrit bei Belichtung ein anderes Rotamer bildet.

Eine der IR-Banden, die zunächst entsteht und wieder verschwindet, liegt bei 1495 cm^{-1} . Sie ist in Abb. 5.35 als Peak 2 gekennzeichnet. In diesem Bereich wird die N=O-Schwingung der cis-Form erwartet. Die Schwingung bei 1518 cm^{-1} (Peak 1) verschwindet kontinuierlich. Hierbei handelt es sich um die N=O-Schwingung der trans-Form. Man kann in den IR-Spektren auch Banden erkennen, die kontinuierlich anwachsen, wie Peak 3 bei 1455 cm^{-1} . Sie gehören zu dem Photoprodukt.

In den elektronischen Spektren gewinnen nach Belichtung einige Banden an Intensität (595 nm und 553 nm), andere Banden (608 nm und 563 nm) verlieren an Intensität.

Es sieht so aus, als sei das photostationäre Gleichgewicht zwischen der cis- und der trans-Form bei der vorliegenden Belichtungsanordnung bereits nach fünf Minuten Belichtungszeit eingestellt. Ab dann nehmen die Intensitäten der cis-Banden nicht weiter zu, die Intensitäten der Banden beider Formen nehmen bei weiterer Belichtung gleichmäßig ab. Dies ist wahrscheinlich deshalb der Fall, weil das NO in etwa die Größe eines Argon-Atoms besitzt, in der Matrix bedingt diffundieren kann [82] und sich so der Rückreaktion entzieht.

Leider überlappen die N=O-Banden des tert-Butylthionitrits mit den C-C-Streckschwingungs-Banden der tert-Butylgruppe und des entstehenden Photoprodukts, so dass im Gegensatz zum tert-Butylnitrit keine getrennten IR-Banden existieren, die zur Anfertigung eines Konzentrationsprofils herangezogen werden können. Oftmals ist es möglich, überlappende Banden durch eine Anfittung mit einer Summe aus Gauss-, Lorentz- oder Voigt-Kurven mathematisch zu separieren und anschließend getrennt zu integrieren. In diesem Falle sind die Banden jedoch sehr asymmetrisch, so dass die Vermutung nahe liegt, dass hier zu viele Banden überlagert sind. Es gibt jedoch auch einige Banden, die im Verlauf der Photolyse ständig zunehmen und separiert sind, so dass sie zur Anfertigung von Konzentrationsprofilen herangezogen werden können. In Abb. 5.36 sind die Extinktionsänderungen von einer Bande bei 1872 cm^{-1} , die zu dem entstehenden NO gehört [82] und einer Bande bei 1300 cm^{-1} , die zu dem korrespondierenden

Endprodukt gehört, aufgetragen.

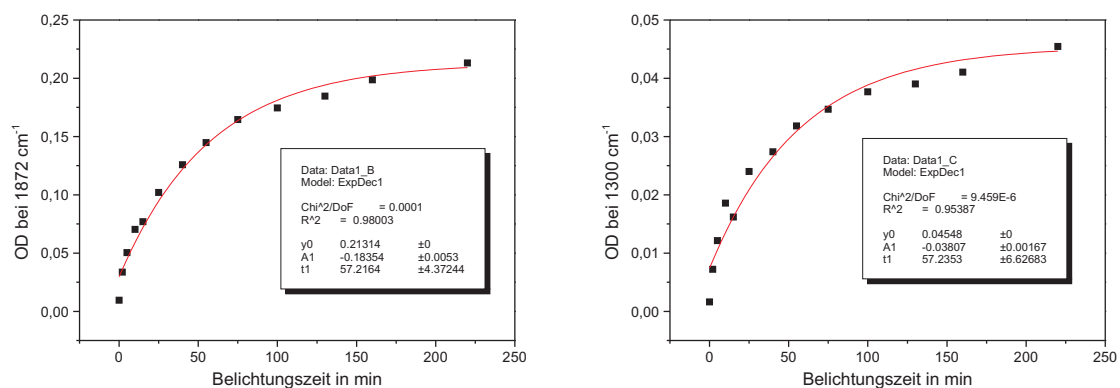


Abb. 5.36.: Konzentrationsprofile des NOs (1872 cm⁻¹, linke Seite) und des korrespondierenden Endprodukts (1300 cm⁻¹, rechte Seite) im Laufe der Photolyse von tert-Butylthionitrit.

Man erkennt an den identischen formalen Geschwindigkeitskonstanten, dass das Photoprodukt und das NO mit der selben Kinetik gebildet werden. Dies weist ganz deutlich darauf hin, dass tatsächlich das tert-Butylradikal während der Photoreaktion entsteht, das anders als das tert-Butoxyradikal keine weiteren Folgereaktionen eingeht.

Abb. 5.37 zeigt das Modell der ablaufenden Photoreaktion, die aufgrund der vorliegenden Daten plausibel erscheint.

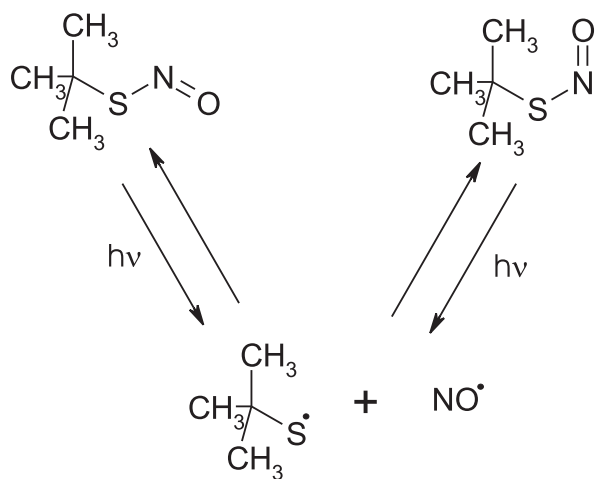


Abb. 5.37.: Modell der photochemischen Reaktion von tert-Butylthionitrit in Edelgasmatrizen.

Das tert-Butylradikal zeigt in dem untersuchten Spektralbereich nur Absorptionen der tert-Butylgruppe. Das bestätigt auch der Vergleich mit in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen. Die komplette Zuordnung der Peaks im IR-Spektrum ist in Tab. 5.5 dargestellt.

Frequenz in cm^{-1}	Substanz	Zuordnung
3002, w (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2984, s (+)	tert-Buthiyl	C-H asym. Valenzschwingung
2975, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2977, s (+)	tert-Buthiyl	C-H asym. Valenzschwingung
2950, m (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2947, m (+)	tert-Buthiyl	C-H asym. Valenzschwingung
2930, m (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2916, w (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H sym. Valenzschwingung
2906, m (+)	tert-Buthiyl	C-H sym. Valenzschwingung
2904, m (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H asym. Valenzschwingung
2880, w (+)	tert-Buthiyl	C-H asym. Valenzschwingung
2869, m (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H sym. Valenzschwingung
2857, w (+)	tert-Buthiyl	C-H sym. Valenzschwingung
1871, s (+)	Stickstoffmonoxid	N=O sym. Valenzschwingung
1706, w (+)	tert-Buthiyl	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1634, w (+)	tert-Buthiyl	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1579, w (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1568, w (+)	tert-Buthiyl	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1554, w (+)	tert-Buthiyl	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1529, w (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1524, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1515, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	N=O sym. Valenzschwingung
1500, s (-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-H Deformationsschwingung (Scissoring)
1495, s (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	N=O sym. Valenzschwingung
1477, s (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1474, s (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1460, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1454, s (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1447, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1395, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1391, m (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1398, w (+)	tert-Buthiyl	C-C Valenzschwingung
1367, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	C-C Valenzschwingung
1311, w (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1300, w (+)	tert-Buthiyl	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1290, w (+)	tert-Buthiyl	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1222, m (-)	trans-tert-Butylthionitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1180, w (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1174, s (-)	trans-tert-Butylthionitrit	CH ₃ Deformationsschwingung (Rocking)
1165, s (+)	tert-Buthiyl	Deformationsschwingung (Torsion)
1024, w (-)	trans-tert-Butylthionitrit	Deformationsschwingung (Torsion)
1019, w (+/-)	cis-tert-Butylthionitrit	Deformationsschwingung (Torsion)

Tab. 5.5.: Tabellarische Darstellung des IR-Spektrums der Photolyse von tert-Butylthionitrit in Argon.

5.3.3. Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen

Auch für das tert-Butylthionitrit wurden die experimentellen Daten um quantenchemische Berechnungen ergänzt.

Zunächst wurden die Geometrien des cis- und des trans-tert-Butylthionitrits mit Hilfe von dichtefunktionaltheoretischen Methoden berechnet. Abb. 5.38 zeigt die beiden Strukturen. Die entsprechenden Zahlenwerte für die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel sind im Anhang zu finden.

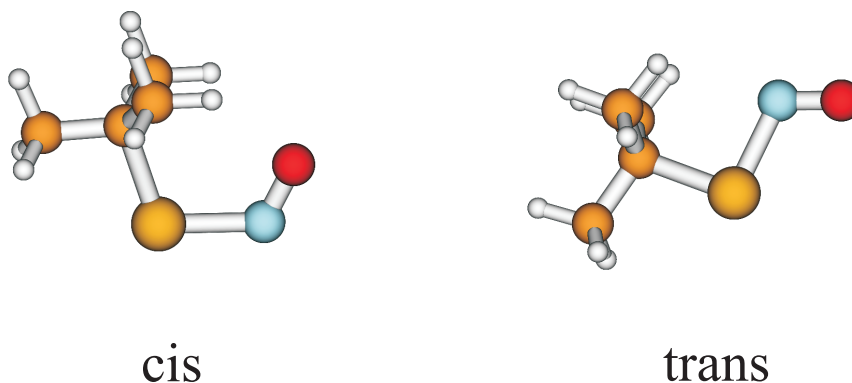


Abb. 5.38.: Strukturen des cis- und trans-tert-Butylthionitrits, berechnet mit B3LYP/6-31++G(d,p). Beide Strukturen besitzen keinerlei Symmetrieelemente und gehören damit zur Punktgruppe C_1 .

In einem nächsten Schritt wurden die Schwingungsfrequenzen der beiden Rotamere berechnet. Dabei weisen beide Formen ausschließlich reelle Schwingungsfrequenzen auf, es handelt sich also in beiden Fällen um Minimumsstrukturen. In den Tabellen 5.6 und 5.7 sind die berechneten Schwingungen und ihre Zuordnung dargestellt. Die berechneten Frequenzen stimmen gut mit den experimentellen Werten aus Tab. 5.5 überein, wie zu erwarten liegen alle Werte bei etwas zu hohen Frequenzen.

Frequenz in cm^{-1}	Zuordnung
89,5	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
150,7	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
218,8	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
226,9	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
241,3	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
276,4	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
280,1	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
321,8	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
347,5	C-S sym. Valenzschwingung
379,3	C-S-N sym. Deformationsschwingung (Rocking)
409,7	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
441,1	S-N sym. Valenzschwingung
551,7	C-S-N asym. Valenzschwingung
682,9	C-S asym. Valenzschwingung
797,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
939,3	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
939,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
976,1	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1042,1	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1048,4	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1190,9	C-S-N asym. Valenzschwingung
1237,4	S-C-C sym. Valenzschwingung
1238,8	S-C-C asym. Valenzschwingung
1407,1	C-C sym. Valenzschwingung
1407,4	C-C sym. Valenzschwingung
1436,1	C-C asym. Valenzschwingung
1480,2	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1493,3	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1494,5	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1505,1	C-H asym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1510,7	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1526,3	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1618,5	N=O sym. Valenzschwingung
3032,5	C-H sym. Valenzschwingung
3035,7	C-H sym. Valenzschwingung
3041,9	C-H sym. Valenzschwingung
3101,9	C-H asym. Valenzschwingung
3106,2	C-H asym. Valenzschwingung
3110,1	C-H asym. Valenzschwingung
3120,8	C-H asym. Valenzschwingung
3144,2	C-H asym. Valenzschwingung
3146,1	C-H asym. Valenzschwingung

Tab. 5.6.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für cis-tert-Butylthionitrit.

Frequenz in cm^{-1}	Zuordnung
67,8	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
137,5	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
185,8	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
231,3	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
277,3	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
278,7	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
295,1	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
300,0	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
332,1	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
403,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
406,4	C-C asym. Deformationsschwingung (Rocking)
415,2	N-S-C sym. Valenzschwingung
561,1	N-S-C asym. Valenzschwingung
680,3	S-N sym. Valenzschwingung
807,4	S-C sym. Valenzschwingung
937,7	S-C asym. Valenzschwingung
941,0	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
973,4	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1046,5	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1048,8	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1193,9	S-C asym. Valenzschwingung
1242,7	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1245,7	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1407,2	C-C sym. Valenzschwingung
1407,6	C-C sym. Valenzschwingung
1437,5	C-C sym. Valenzschwingung
1479,2	C-C sym. Valenzschwingung
1492,0	C-C asym. Valenzschwingung
1493,5	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1504,7	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1507,3	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1523,3	C-H asym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1643,7	N=O sym. Valenzschwingung
3034,1	C-H sym. Valenzschwingung
3034,4	C-H sym. Valenzschwingung
3041,6	C-H sym. Valenzschwingung
3103,8	C-H sym. Valenzschwingung
3105,4	C-H sym. Valenzschwingung
3110,4	C-H asym. Valenzschwingung
3120,1	C-H asym. Valenzschwingung
3132,7	C-H asym. Valenzschwingung
3135,0	C-H asym. Valenzschwingung

Tab. 5.7.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für trans-tert-Butylthionitrit.

Mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie wurden ausgehend von der optimierten Struktur die fünf ersten vertikalen Anregungsenergien berechnet, um die Lage der elektronischen Übergänge zu bestimmen. Man erkennt, dass die Übergänge von cis- und trans-tert-Butylthionitrit nahe beieinander liegen, was die getroffene Zuordnung zusätzlich untermauert. Die berechneten Übergangsenergien stimmen gut mit den experimentellen Daten überein (Abb. 5.39). Die genauen Zahlenwerte sind im Anhang zu finden.

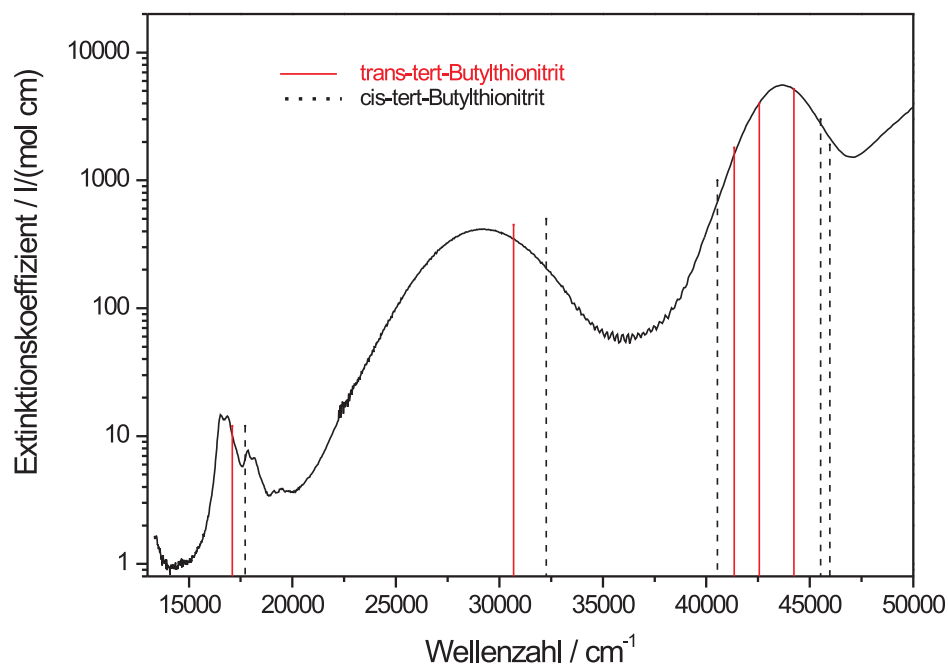


Abb. 5.39.: Vergleich des experimentell erhaltenen UV-Spektrums mit den berechneten Übergangsfrequenzen von cis- und trans-tert-Butylthionitrit. Die Intensitäten der berechneten Übergänge sind dabei den Extinktionskoeffizienten des tert-Butylthionitrits angepasst.

Auch die Struktur des tert-Butylradikals wurde mit Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die geometrischen Parameter sind im Anhang zu finden. In Tab. 5.8 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen dargestellt. Diese Werte stimmen gut mit den experimentellen Daten aus Tab. 5.5 überein.

Frequenz in cm^{-1}	Zuordnung
216,3	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
229,4	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
257,4	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
272,7	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
290,5	sym. Deformationsschwingung (Torsion)
364,7	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
369,2	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
384,4	asym. Deformationsschwingung (Torsion)
581,7	C-S sym. Valenzschwingung
797,4	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
921,1	C-C asym. Deformationsschwingung (Rocking)
935,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
970,2	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
987,9	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1021,1	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1191,1	S-C asym. Valenzschwingung
1209,6	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1216,6	C-C sym. Deformationsschwingung (Rocking)
1400,3	C-C sym. Valenzschwingung
1402,1	C-C sym. Valenzschwingung
1433,0	C-C sym. Valenzschwingung
1476,0	C-C sym. Valenzschwingung
1486,3	C-C asym. Valenzschwingung
1489,9	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1591,6	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1502,9	C-H sym. Deformationsschwingung (Scissoring)
1518,6	C-H asym. Deformationsschwingung (Scissoring)
3025,4	C-H sym. Valenzschwingung
3028,4	C-H sym. Valenzschwingung
3034,5	C-H sym. Valenzschwingung
3095,4	C-H sym. Valenzschwingung
3099,8	C-H sym. Valenzschwingung
3103,5	C-H asym. Valenzschwingung
3121,5	C-H asym. Valenzschwingung
3125,5	C-H asym. Valenzschwingung
3127,6	C-H asym. Valenzschwingung

Tab. 5.8.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für das tert-Butylradikal.

Auch die postulierte Struktur des Nitroxylsulfids wurde mit B3LYP und dem Basissatz 6-31++G(d,p) berechnet. Es wurde überprüft, dass alle Schwingungsfrequenzen positiv sind. Die Struktur ist in Abb. 5.40 dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte für die Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel sind im Anhang zu finden.

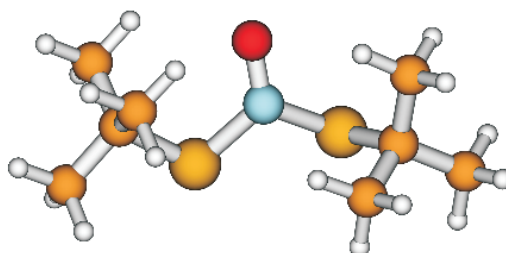


Abb. 5.40.: Struktur des Nitroxylsulfids, berechnet mit B3LYP/6-31++G(d,p). Die Struktur enthält keinerlei Symmetrieelemente und gehört damit zur Punktgruppe C_1 .

Auch für dieses Nebenprodukt wurden mit Hilfe der TD-DFT-Methode die elektronischen Übergänge berechnet. Tab. 5.9 zeigt die erhaltenen Übergangsfrequenzen. Die Rechnungen stützen auch hier die Hypothese, dass es sich bei dem Zwischenprodukt um die postulierte Struktur handelt.

Wellenlänge in nm	Wellenzahl in cm^{-1}	Oszillatorstärke
479,9	20838	0,0001
459,44	21766	0,0003
393,16	25435	0,0002
377,99	26456	0,0023
323,43	30919	0,0000
303,62	32956	0,0013
290,78	34390	0,0006
275,41	36310	0,0028
272,17	36742	0,0018
268,11	37298	0,0003
259,97	38465	0,0005
254,25	39332	0,0002
251,07	39830	0,0030
244,45	40908	0,0018
263,03	42367	0,0011

Tab. 5.9.: Berechnete Übergangsenergien des Nitroxylidisulfids.

5.4. Vergleich von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit

Bei den beiden untersuchten Systemen tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit konnten deutliche Unterschiede in der jeweiligen Photoreaktion in Lösung im Vergleich zur Photolyse in Edelgasmatrizen beobachtet werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in Lösung bimolekulare Reaktionen möglich sind, während in der Matrix durch die stark verminderte Diffusion nur monomolekulare Reaktionen stattfinden.

Beide Systeme gehen in n-Hexan-Lösungen bimolekulare Reaktionen unter Entstehen von Zwischen- oder Nebenprodukten ein. Dabei ist im Falle des tert-Butylnitrits eine Reaktion mit dem Lösungsmittel zu beobachten, die beim tert-Butylthionitrit nicht auftritt. Für das tert-Butylnitrit konnte durch die ergänzende Untersuchung mittels ESR-Spektroskopie ein plausibler Mechanismus der ablaufenden Prozesse aufgestellt werden. Im Falle des tert-Butylthionitrits konnte ebenfalls ein Vorschlag für die als Zwischen- oder Nebenprodukt auftretende Spezies postuliert werden. Ein abschließender Beweis konnte jedoch nicht erbracht werden. Hier könnte eine weitere Untersuchung mit isoto-

kierten Stickstoff im NMR weitere Ergebnisse liefern. In diesem Falle würde man für beide Rotamere separate Peaks erwarten.

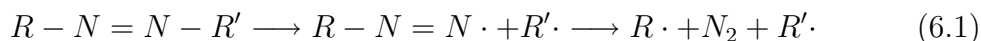
An beiden Systemen wurde auch die Photochemie in Edelgasmatrizen untersucht. In beiden Fällen stellte sich bei Belichtung in Konkurrenz zur Fragmentierung ein cis-trans-Gleichgewicht ein. Dabei liegen im Falle des tert-Butylthionitrits im Gegensatz zum tert-Butylnitrit bereits bei Raumtemperatur ein Teil der Moleküle als cis-Rotamer vor. Bei der Photolyse von tert-Butylnitrit entstehen als Endprodukte der Photolyse Aceton und Nitrosomethan. Als Endprodukte des Thionitrits wurden NO und tert-Buthylradikale detektiert.

Beide Systeme zeigen deutlich, dass das tert-Buthylradikal deutlich stabiler und weniger reaktiv ist als das tert-Butoxyradikal. Dadurch kommt es in der Matrix nicht zur weiteren Fragmentierung und in Lösung erfolgt keine Reaktion mit dem Lösungsmittel.

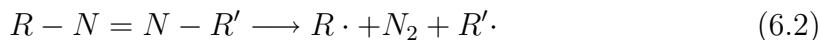
6. Photochemie von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

6.1. Einleitung und Fragestellung

Azoalkane sind Verbindungen der Struktur $R - N = N - R'$, wobei R und R' gesättigte Kohlenwasserstoffreste sind. Sind R und R' miteinander verbunden, so handelt es sich um zyklische Azoalkane. Die meisten Azoalkane photodissoziieren unter Bestrahlung mit UV-Licht und sind auch thermisch relativ instabil [93]. Bei azyklischen Azoalkanen und bei zyklischen mit mehr als sechs Atomen im Ring ist die cis-trans-Isomerisierung ein Konkurrenzprozess zum Zerfall. Der Zerfallsmechanismus ist bis heute Gegenstand intensiver Diskussionen [94, 95], da prinzipiell je nach vorliegendem Azoalkan zwei Zerfallswege möglich sind [96]. Bei dem zweistufigen Zerfallsweg wird zunächst nur eine C-N-Bindung gespalten und in einem zweiten Schritt Stickstoff abgegeben:



Daneben ist auch die konzertierte Spaltung beider C-N-Bindungen denkbar:



Quantenchemische Rechnungen und experimentelle Resultate weisen darauf hin, dass der zweistufige Reaktionsweg in der Regel der wahrscheinlichere ist [93, 97]. Dabei wird der konzertierte Mechanismus immer wahrscheinlicher, je ähnlicher sich die Reste R und R' sind. Bei zyklischen Systemen entstehen als Folge der Photolyse Biradikale. Rekombinieren diese, so ergeben sich neue Ringsysteme. Die Darstellung gespannter Ringsysteme durch N_2 -Eliminierung aus zyklischen Azoverbindungen ist eine der Hauptanwendungen dieser Substanzklasse [98]. In dieser Arbeit soll ein Vertreter der zyklischen Azoalkane, das 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en, abgekürzt DBH, untersucht werden. Es gehört zu

den bereits am besten untersuchten zyklischen, verbrückten Azoalkanen, jedoch sind einige Fragen bis heute offen. DBH zerfällt nach dem zweistufigen Mechanismus unter Abgabe von Stickstoff zu Bicyclo[2.1.0]pentan, abgekürzt BCP [99–101]. Abb. 6.1 zeigt den Mechanismus unter Berücksichtigung der Spinmultiplizitäten.

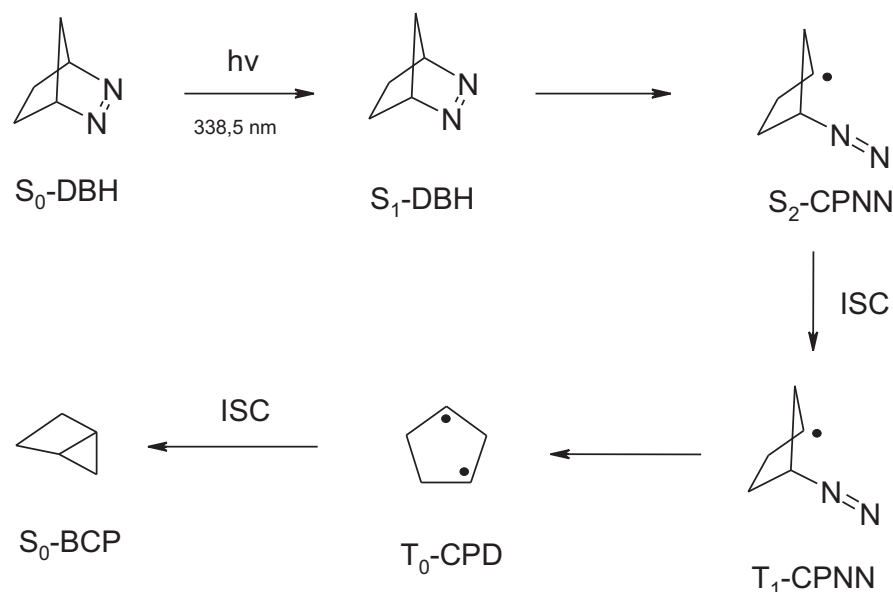


Abb. 6.1.: Zweistufiger Mechanismus für die Photolyse von DBH nach [100].
BCP: Bicyclo[2.1.0]pentan, CPNN: Diazenylbiradikal, CPD: 1,3-Cyclopentadienyl.

Neben Bicyclopentan entsteht in geringen Spuren Cyclopenten [97]. Die Quantenausbeute ist 0,85 in Isooktan-Lösung und ungefähr 1,0 in der Gasphase [102]. In der Gasphase findet man eine schwache Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute von 0,014, in Lösung konnte bislang jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Der Triplett-Zustand von DBH kann durch Energietransfer besetzt werden. Das Molekül im Triplett-Zustand zerfällt ebenfalls mit einer Quantenausbeute von ungefähr 1,0 [103]. Nach einer Singulett $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung läuft der Zerfall jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit ohne vorheriges Intersystem-Crossing ab [104]. In der Gasphase erfolgt eine starke Abnahme der Fluoreszenz bei Erhöhung des Drucks durch Zugabe von Inertgasen [102]. Die Rate ist kaum davon abhängig, ob es sich bei dem Inertgas um O_2 , N_2 oder n-Pentan handelte. Die Stickstoffausbeute nimmt bei der Zugabe von Inertgasen nicht ab. Daraus wird geschlossen, dass der Grund für die Abnahme der Fluoreszenz nicht Stoß-Desaktivierung sondern die stoßinduzierte Dissoziation des DBH-Moleküls ist.

Ein weiteres Indiz dafür ist die fehlende Fluoreszenz in Lösung.

Bei der Aufklärung der einzelnen Reaktionsschritte ist vor allem die Untersuchung der Biradikale von großem Interesse. Eine Spezies, die dem Cyclopentadiyl-Radikal im Triplett-Zustand zugeordnet wurde, wurde bereits in einer Cyclohexan-Matrix bei $T=5,5\text{ K}$ isoliert und mit Hilfe von Elektronenspinresonanz untersucht [108]. Aus den Ergebnissen wurde postuliert, dass nur ein kleiner Anteil der Zerfallsprozesse ein 1,3-Biradikal im Triplett-Zustand ergibt. Ein Teil der Moleküle zerfällt möglicherweise direkt in BCP, wie es in Abb. 6.2 angedeutet ist. Eine temperaturabhängige Messung der Konzentrationsabnahme des 1,3-Biradikals im Triplett-Zustand zeigt, dass zur Weiterreaktion eine Energiebarriere überwunden werden muss. Zusätzlich dazu ist ein Intersystem-Crossing notwendig. Unterhalb von 20 K ist die Rate der Weiterreaktion des 1,3-Biradikals temperaturunabhängig, was auf einen Tunnelprozess hinweist.

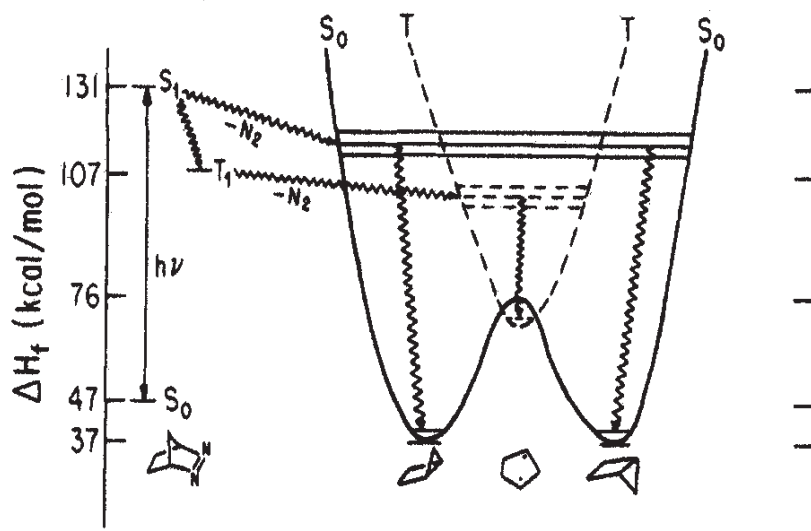


Abb. 6.2.: Aus [108] vorgeschlagenes Energiediagramm, das die Entstehung und den Zerfall des Cyclopentadiyl-Radikals in einer Cyclohexan-Matrix beschreibt.

Der Nachweis des 1,3-Biradikals ist in weiteren Experimenten stets nur indirekt möglich gewesen [94, 95, 109, 110]. Auch für die Existenz des Diazenyl-Radikals steht ein direkter Nachweis nach wie vor aus. Würde es nachgewiesen, so wäre damit ein für alle mal geklärt, dass die Spaltung der C-N-Bindungen in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ablaufen kann. Erste Hinweise auf das Vorhandensein dieses Radikals ergaben sich aus zeitaufgelösten CARS-Experimenten (CARS = Coherent Antistokes Raman Scattering) bei Raumtemperatur [99]. In diesen Experimenten erschien molekularer Stickstoff erst 25 ns nach der $S_0 \rightarrow S_1$ -

Anregung des DBH-Moleküls. Die Abklingzeit der Fluoreszenz von DBH im S_1 -Zustand betrug dagegen nur 2 ns. Damit war die Existenz eines Zwischenproduktes nachgewiesen. Das CARS-Signal von BCP erschien erst 200 ns nach der $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung. Da der Stickstoff schon nach 25 ns erschien, muss dem BCP noch ein weiteres Zwischenprodukt voraus gehen. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit das Cyclopentadiyl-Radikal, das auch mit Elektronenspinresonanz [108] nachgewiesen wurde. Das Zwischenprodukt vor der Abgabe des Stickstoffs wurde durch eine Analyse der Vibrationsenergie des freigesetzten Stickstoffs näher charakterisiert [99]. Würden die beiden C-N-Bindungen in einem Schritt brechen, so würde sich der Gleichgewichtsabstand der beiden Stickstoffatome plötzlich ändern. Die Folge wäre eine hohe vibronische Anregung der freigesetzten N_2 -Moleküle. Im CARS-Experiment besaßen jedoch 84% der freigesetzten N_2 -Moleküle eine Schwingungsquantenzahl $\nu = 0$. Daraus wurde gefolgert, dass vor Abgabe des Stickstoffs ein Zwischenprodukt vorlag, bei dem bereits eine C-N-Bindung gebrochen war. Andere Hinweise ergab die Analyse von bei der Photolyse entstehenden Isomerengemischen, die nur durch ein Diazenyl-Biradikal vernünftig erklärt werden konnten [111]. Das Diazenyl-Radikal ist bisher jedoch noch nicht spektroskopisch charakterisiert worden.

In der folgenden Arbeit sollte der Versuch unternommen werden, das Diazenyl-Radikal mit Hilfe der Matrix-Isolations-Methode abzufangen und durch ein IR-Spektrum zu charakterisieren. Das stabilisierte Biradikal müsste mit einem IR-Spektrometer nachgewiesen werden können, da z.B. die -N=N-Streckschwingung mit großer Wahrscheinlichkeit bei einer anderen Wellenzahl liegt als beim DBH-Molekül. Voraussetzung für einen erfolgreichen Nachweis des Biradikals mit einem handelsüblichen IR-Spektrometer ist eine Lebensdauer von einigen Minuten. Eine Verlängerung der Lebensdauer durch Absenken der Temperatur könnte zum Beispiel dann erfolgreich sein, wenn für den Zerfallsprozess des Diazenyl-Radikals eine Barriere existiert. Die obere Grenze für den Zerfall lässt sich folgendermaßen abschätzen: Die Reaktionskoordinate für den Zerfall eines Diazenyl-Radikals liegt entlang einer C-N-Streckschwingung [105]. Die Wellenzahl einer solchen Schwingung beträgt größenordnungsmäßig 1000 cm^{-1} . Der maximale Frequenzfaktor ist dann $3 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$. Dem CARS-Experiment lässt sich entnehmen, dass die Zerfallsrate des Diazenyl-Radikals bei Raumtemperatur $4 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ beträgt. Damit ergibt sich eine Barriere von 8,1 kcal/mol und unter Vernachlässigung von Tunneln eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer bei $T = 10\text{ K}$. Mit einem Frequenzfaktor von 10^{10} s^{-1} erhält man eine Barriere von 3,3 kcal/mol, mit der sich für $T = 10\text{ K}$ ebenfalls eine praktisch unbegrenzte

Lebensdauer ergibt.

Für die Experimente steht ein Versuchsaufbau zur Verfügung, bei dem IR-Spektren während der UV-Belichtung registriert werden können. Desweiteren kann das Matrixmaterial von Neon bis Xenon variiert werden. Die bisherigen Untersuchungen [99] zeigen, dass der Zerfall des Cyclopentadiyl-Radikals wahrscheinlich mit einer Änderung der Spin-Multiplizität verbunden ist. Möglicherweise ist das Intersystem-Crossing der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [105]. Dann wäre eine Abhängigkeit der Zerfalls-Rate vom Matrix-Material zu erwarten. In Xenon- und Argon-Matrizen wird das Intersystem-Crossing durch den externen Schweratom-Effekt begünstigt. In Neon sollte der externe Schweratom-Effekt in der Größenordnung wie in Cyclohexangläsern liegen, in denen das Cyclopentadiyl-Radikal stabilisiert werden konnte.

6.2. UV/Vis-Spektren in Lösung

Abb. 6.3 zeigt das Absorptionsspektrum von DBH in einer n-Hexan-Lösung. Die intensivste Bande bei 29265 cm^{-1} entspricht vermutlich dem 0-0-Übergang [105]. Dabei wird die Schulter bei etwas niedrigeren Wellenzahlen einer heißen Bande zugeordnet. Bei höheren Wellenzahlen schließt sich eine scharf strukturierte Progression an. Die Differenzen zwischen den einzelnen Maxima betragen 470 cm^{-1} , 431 cm^{-1} , 462 cm^{-1} und 389 cm^{-1} . Die Schwankungen zwischen den Abständen könnten ihre Ursache in der Überlagerung mehrerer Schwingungsprogressionen haben.

Es fällt vor allem die scharfe Struktur des Lösungsspektrums auf, vergleichbare unverbrückte Azo-Verbindungen zeigen vollkommen unstrukturierte, symmetrische Absorptionsspektren [106]. Offenbar ist die scharfe Struktur und die Asymmetrie des DBH-Spektrums auf die Starrheit des Gerüsts zurückzuführen. Diese verhindert starke Änderungen der Gleichgewichtsgeometrien beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand. In [107] wurde eine gute Spiegelsymmetrie zwischen Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum beobachtet. Die Positionen der intensivsten Bande des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums stimmen sehr genau überein. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass es sich bei dieser Bande um den 0-0-Übergang handelt.

Zunächst soll die Photoreaktion des DBHs in n-Hexan untersucht werden. Zur Belichtung wird die Xenon-Lampe mit der Kombination aus einem WG 280 und einem BG 23 verwendet.

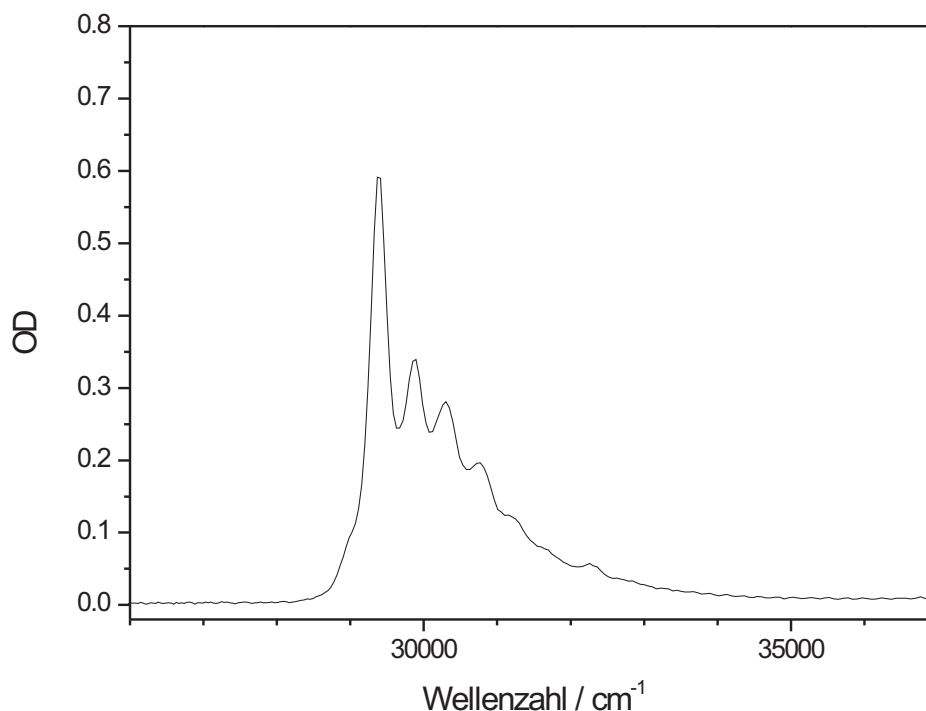


Abb. 6.3.: Absorptionsspektrum von DBH in n-Hexan.

Das Licht wird mittels einer Quarzlinse direkt auf die Küvette fokussiert. Abb. 6.5 zeigt die Spektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiten. Man erkennt bei ca. 225 nm das Entstehen einer neuen Absorption. Durch Vergleich mit dem Literaturspektrum konnte dieses Produkt als Cyclopenten identifiziert werden [57, 112]. Diese Bande wächst zuerst an, bei weiterem Belichten nimmt sie dann wieder ab, obwohl sich noch DBH umsetzt. Dies könnte auf eine Folgereaktion hinweisen. Bei noch kleineren Wellenlängen erkennt man das Ausbleichen der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande der Stickstoff-Doppelbindung mit der Belichtung. Da sich die Xenon-Lampe mit der eingesetzten Filterkombination als brauchbare Lichtquelle herausgestellt hat, wird dieser Versuchsaufbau auch für die Belichtung der Matrizen herangezogen.

6.3. IR-Spektren in Inertmatrizen

Der Dampfdruck des DBHs beträgt bei Raumtemperatur etwa 2 Torr [113]. Deshalb lässt man das DBH einige Minuten in die evakuierte Gasmischappa-

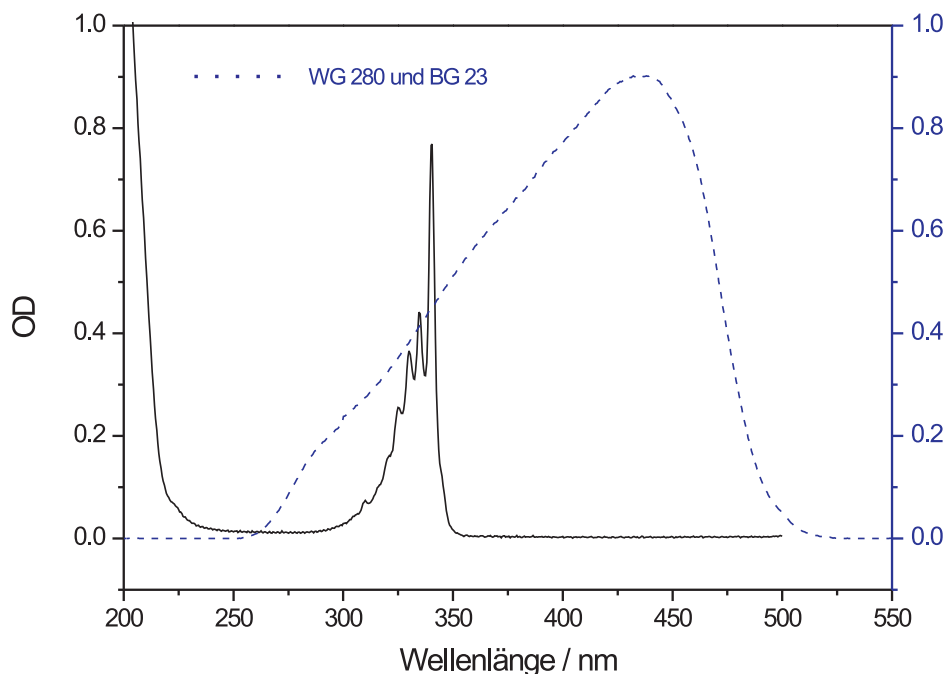


Abb. 6.4.: Absorptionsspektrum von DBH in n-Hexan und Transmission der verwendeten Filterkombination.

ratur eindampfen und füllt dann mit dem jeweiligen Matrixgas auf 600 Torr auf. Die ersten auf diese Weise hergestellten Matrizen enthielten sehr große Mengen Wasser. Dieses Problem ist bereits aus früheren Arbeiten bekannt [105]. Da die Substanz bei niedrigen Temperaturen aufbewahrt wird, könnte das Wasser beim Einwiegen in das Substanzvorratsgefäß einkondensieren oder noch aus der wässrigen Aufarbeitung stammen. Um das Wasser zu entfernen wurden verschiedene Trockenmittel ausprobiert. Den besten Erfolg brachte es, die Substanz im Substanzvorratsgefäß mit ausgeglühtem Molekularsieb zu überschichten, das Substanzvorratsgefäß zu evakuieren und das Ventil zur Gasmischapparatur zu schließen. In etwa einer halben Stunde wanderte der Großteil des Wassers in die Poren des Molekularsiebes.

Die Spektren in den unterschiedlichen Matrixgasen konnten im Helium-Durchflussskryostaten direkt während der UV-Belichtung aufgenommen werden. In allen Fällen kann man das Verschwinden des DBHs und das Erscheinen des BCPs gut verfolgen. In den nachfolgenden Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 sind jeweils die

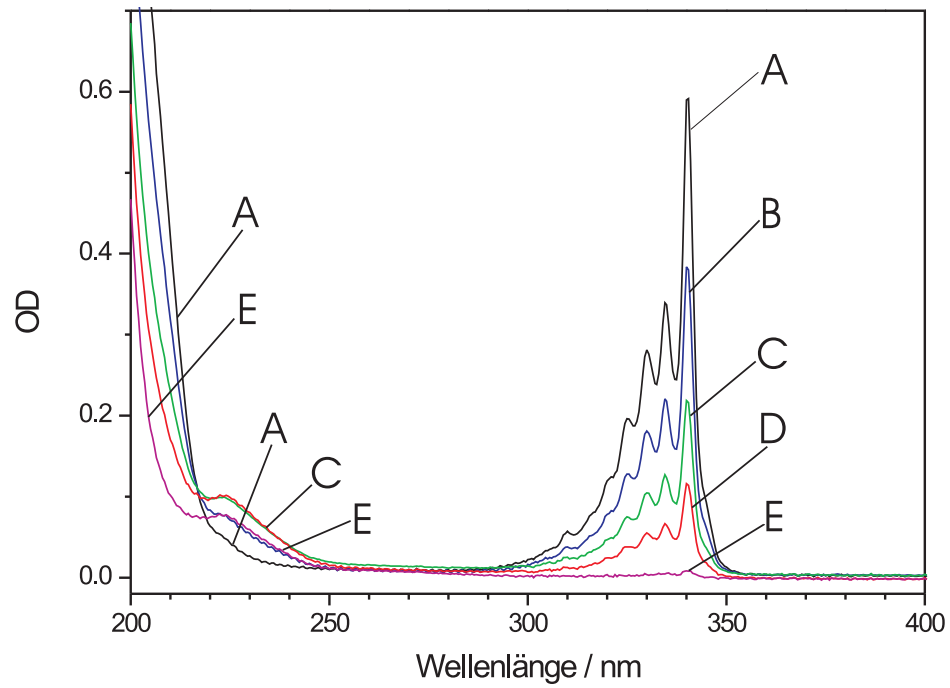


Abb. 6.5.: Absorptionsspektrum von DBH in n-Hexan nach unterschiedlichen Belichtungszeiten.

Spektrum A: ohne Belichtung

Spektren B nach E: zunehmende Belichtungsdauer.

unbelichtete Matrix und der Endzustand der Belichtung für die verschiedenen Matrixgase wiedergegeben.

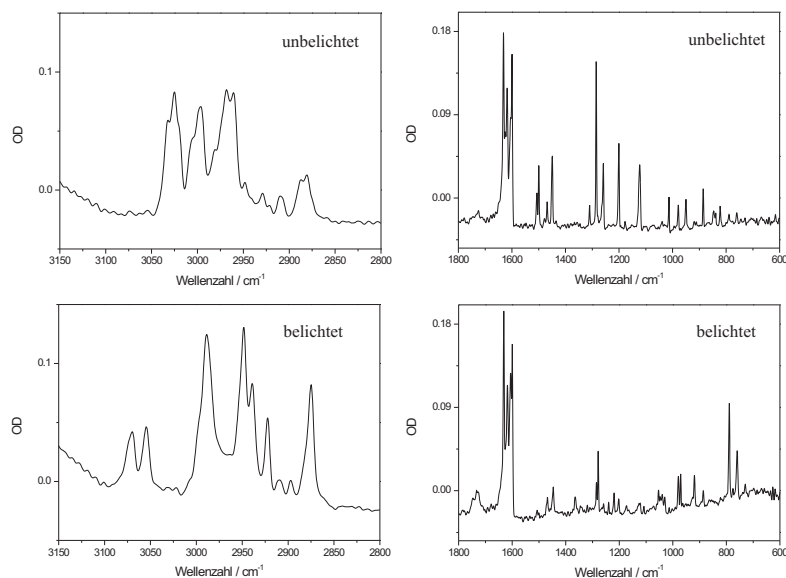


Abb. 6.6.: Infrarotspektren einer dotierten Neon-Matrix bei 4 K. Die oberen Spektren zeigen das unbelichtete DBH, die unteren nach der UV-Belichtung.

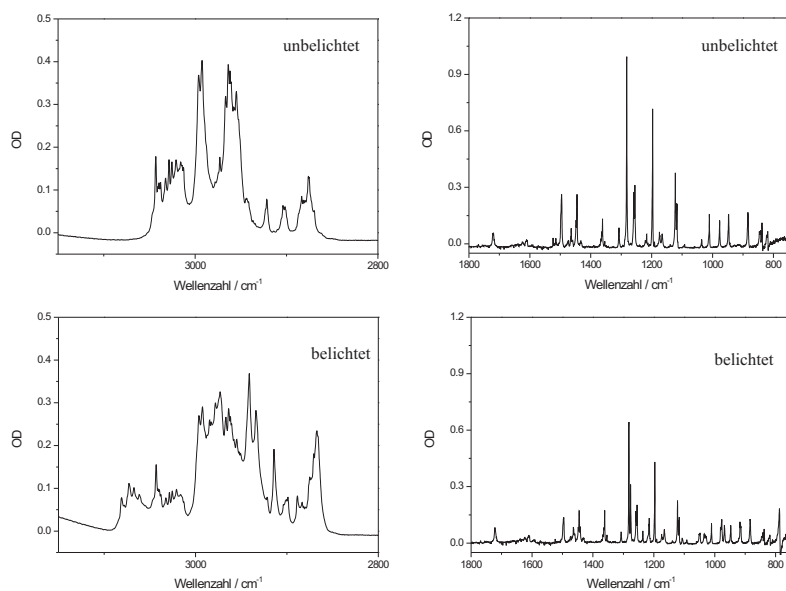


Abb. 6.7.: Infrarotspektren einer dotierten Argon-Matrix bei 25 K. Die oberen Spektren zeigen das unbelichtete DBH, die unteren nach der UV-Belichtung.

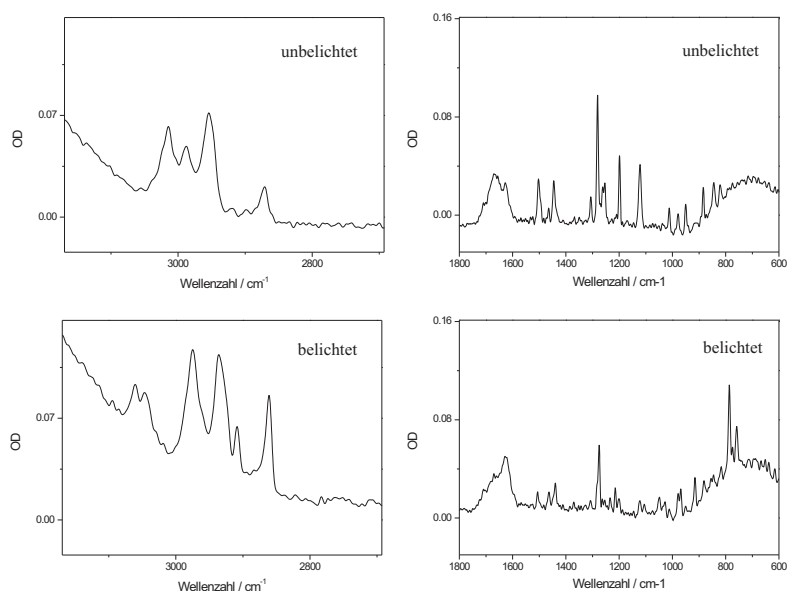


Abb. 6.8.: Infrarotspektren einer dotierten Xenon-Matrix bei 50 K. Die oberen Spektren zeigen das unbelichtete DBH, die unteren nach der UV-Belichtung.

Dabei konnten bei allen drei Matrixumgebungen keine transienten Absorptionsbanden gefunden werden. Somit konnten auch in dieser Arbeit trotz

- der Möglichkeit sehr tiefe Temperaturen zu erzeugen
- der Möglichkeit den externen Schweratomeffekt durch Variation des Matrixmaterials zu verändern
- der Detektion von IR-Spektren während der UV-Belichtung

das Cyclopentadiyl-Radikal und das Diazenyl-Radikal nicht gefunden werden. Möglicherweise liegen die entsprechenden Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze.

6.4. Abfangreaktionen mit NO

Nachdem die Spektroskopie in Edelgasmatrizen wiederholt wenig Erfolg auf der Suche nach den Biradikalen gezeigt hat, soll nun versucht werden, die intermediär gebildeten Radikale in reaktiven Matrizen abzufangen und dann spektroskopisch zu charakterisieren. Dazu sollen mit NO dotierte Edelgasmatrizen hergestellt werden, die während der Photolyse entstehenden Biradikale sollten

zu einem gewissen Prozentsatz durch das NO abgefangen werden.

Bislang sind die Biradikale bereits in der Gasphase abgefangen worden. Dabei wurde Sauerstoff [114], aber auch Nitroxylradikale [115] als Abfangreagentien verwendet (siehe Abb. 6.9).

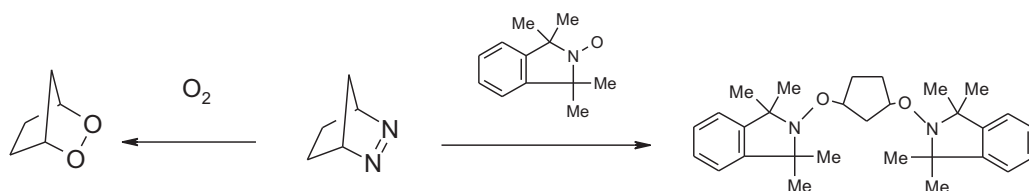


Abb. 6.9.: Bereits mit DBH durchgeführte Abfangexperimente.

Da die Reaktion mit den Nitroxylradikalen gut funktioniert hat, sollte diese Reaktion auch mit NO durchführbar sein. Dabei erwartet man prinzipiell die in Abb. 6.10 dargestellten Produkte.

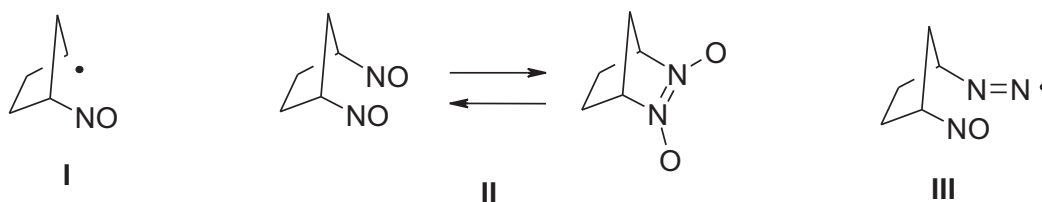


Abb. 6.10.: Erwartete Produkte der Reaktionen der Biradikale mit NO.

Zum einen erwartet man die einfachen NO-Verbindungen des 1,3-Cyclopentadiylradikals (I) und des Diazenyl-Radikals (III), sowie die zweifache NO-Verbindung des Cyclopentadiylradikals (II), die im Gleichgewicht mit dem verbrückten Nitroso-Dimeren stehen sollte [116].

6.4.1. Vorversuche mit NO in Edelgasmatrizen

Erste Erfahrungen sollen mit reinem NO und seinem Verhalten in Matrizen gesammelt werden. Dazu sollen das optimale Matrixmaterial sowie die präparativen Parameter für die weiteren Versuche gefunden werden.

Zunächst wurde mit Argon als Matrixgas gearbeitet. Es wurden Matrizen mit je 0,2 mol% NO bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft. Dabei zeigte sich,

dass bei höherer Aufdampftemperatur (25 K) hauptsächlich NO-Dimere und höhere Cluster entstanden, es wurde nur wenig isoliertes NO gefunden. Wurde hingegen bei 12 K aufgedampft, so war das Verhältnis von Monomeren zu höheren Aggregaten deutlich besser. Abb. 6.11 zeigt die Abhängigkeit der Spektren von der Aufdampftemperatur.

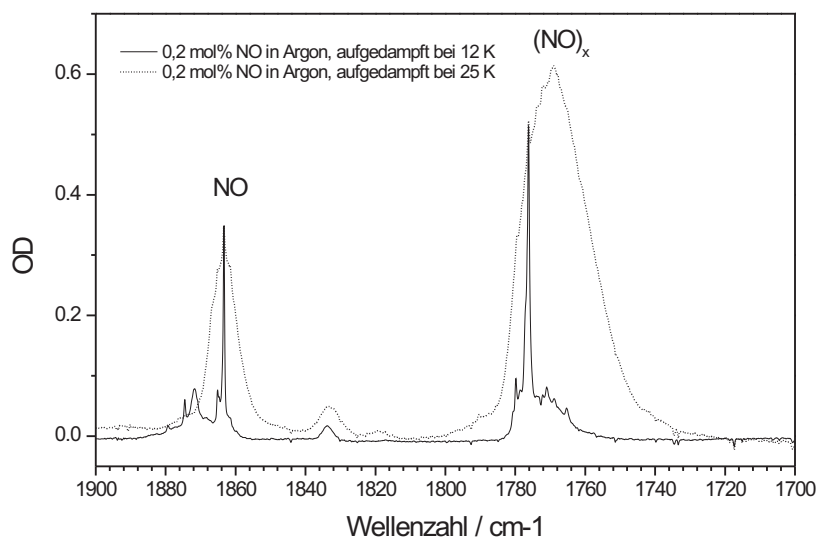


Abb. 6.11.: Abhängigkeit der NO-Spektren von der Aufdampftemperatur.

Argonmatrizen können auf bis zu 33 K erwärmt werden. Dabei kann ein langsames Abnehmen der Banden des monomeren NOs beobachtet werden, was auf Diffusion in der Matrix hinweist. Da die Diffusion mit der Temperatur zunehmen sollte, wurde als nächstes NO in Xenonmatrizen präpariert, die bis auf 60 K erwärmt werden können. Die Matrizen wurden dabei bei einer Temperatur von 4 K aufgedampft, nach dem Aufdampfen wird die Temperatur schrittweise erhöht. Dabei zeigt sich, dass in Xenon bei tiefen Temperaturen fast nur NO-Monomere vorliegen, beim Tempern entstehen dann Dimere durch Diffusion (siehe Abb. 6.12).

Als nächstes soll der Einfluss des Photolyselichts auf das in den Matrizen eingelagerte NO untersucht werden. So können hinterher die Effekte, die nur durch das eingelagerte NO entstehen, besser zugeordnet werden. Abb. 6.13 zeigt eine bei 25 K aufgedampfte Xenon-Matrix mit NO, die auf 55 K erwärmt und anschließend belichtet wurde.

Man erkennt dabei, dass sich das Spektrum nicht nur durch die Temperatur-

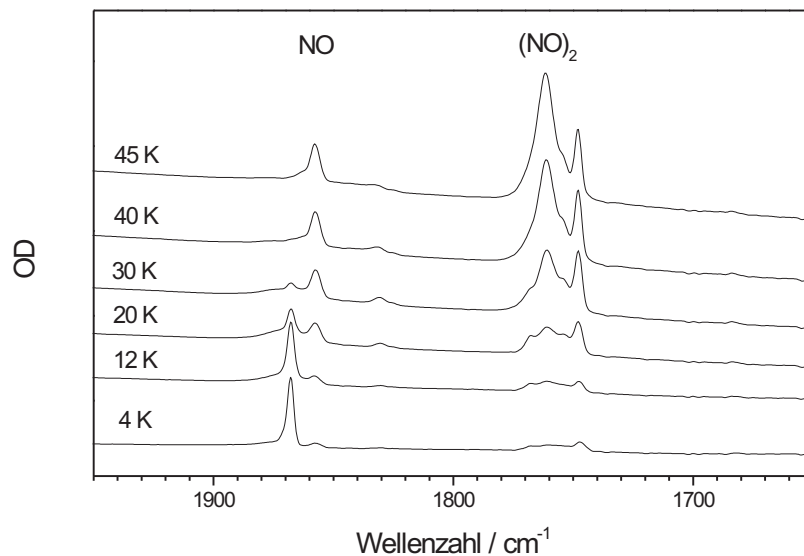


Abb. 6.12.: Entstehung von NO-Dimeren in einer Xenon-Matrix durch Diffusion.

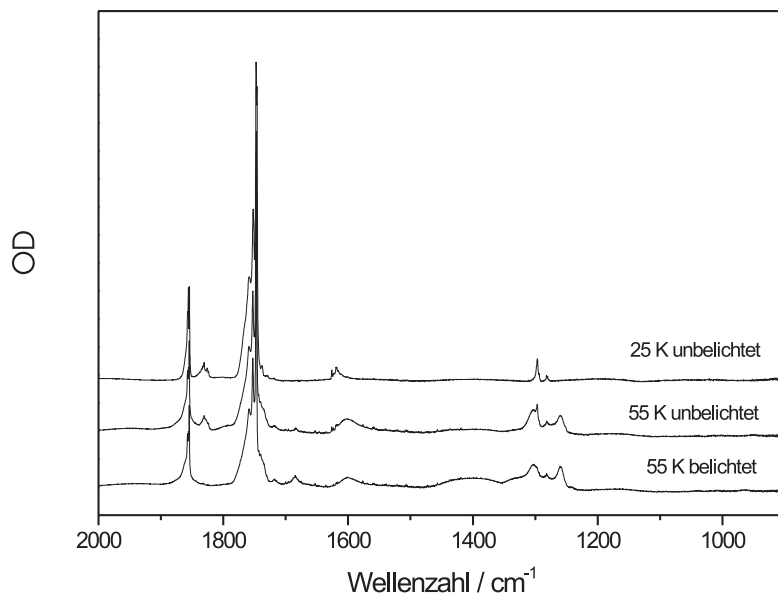


Abb. 6.13.: Veränderung des NO-Spektrums in einer Xenon-Matrix bei 25 K durch Belichten.

erhöhung, sondern auch durch das Belichten verändert.

Sowohl Argon- als auch Xenonmatrizen sollten also gut geeignet sein um Reaktionen mit NO durchführen zu können. Durch die Vorversuche ist das Verhalten von NO beim Tempern und beim Belichten bereits gut bekannt.

6.4.2. Entwicklung eines geeigneten Modellsystems

Zunächst soll ein geeignetes Modellsystem gefunden werden, das zeigt, dass NO-haltige Matrizen zum Abfangen von Alkylradikalen gut geeignet sind. In der Literatur finden sich einige Beispiele, bei denen anorganische NO-Verbindungen durch Reaktion mit NO in Edelgasmatrizen dargestellt wurden [117–120]. Dabei wurde hauptsächlich mit Argon als Matrixmaterial gearbeitet. Bei der Reaktion von Alkylradikalen mit NO entstehen C-Nitrosoverbindungen, die einerseits durch eine elektronische Absorption im Roten, andererseits durch das Entstehen der C-N=O-Valenzschwingung im IR gut detektiert werden können. Dieses Modellsystem sollte im Gegensatz zum DBH keine weiteren Photoreaktionen eingehen, so dass der Effekt der Radikalkombination mit NO ohne weitere Konkurrenzprozesse verfolgt werden kann. Die Vorstufe der Alkylradikale sollte eine photochemisch leicht zu spaltende Bindung besitzen und eine starke Absorption bei Wellenlängen aufweisen, wo die entstehenden Nitrosoverbindungen nicht absorbieren, und damit nicht wieder photochemisch zerstört werden.

Als geeignete Substanz wurde Methyljodid gewählt, die C-I-Bindung ist photochemisch leicht zu spalten, Methyljodid besitzt eine starke Absorption bei 248 nm, so dass ein KrF-Excimerlaser zur Belichtung verwendet werden kann. Als Produkt entsteht Nitrosomethan, das durch die Photolyse des tert-Butylnitrits bereits gut untersucht wurde. Nitrosomethan absorbiert selbst nicht bei der Anregungswellenlänge, auch die intensiven IR-Banden entstehen bei Frequenzen, bei denen Methyljodid keine Banden besitzt. Neben der Rekombination der Iodatome mit den Methylradikalen zum Methyljodid oder die geringfügige Wegdiffusion der Radikale sind keine photochemischen Konkurrenzreaktionen zu erwarten, die eine Auswertung erschweren.

Für die Experimente wurden in etwa äquimolare Mengen NO und Methyljodid in Argon bei möglichst tiefen Temperaturen (12 - 15 K) aufgedampft und anschließend mit einem KrF-Excimerlaser bei 248 nm mit einer Repetitionsrate von 5 Hz belichtet. Abb. 6.14 zeigt eine unbelichtete Matrix mit CH₃I und NO.

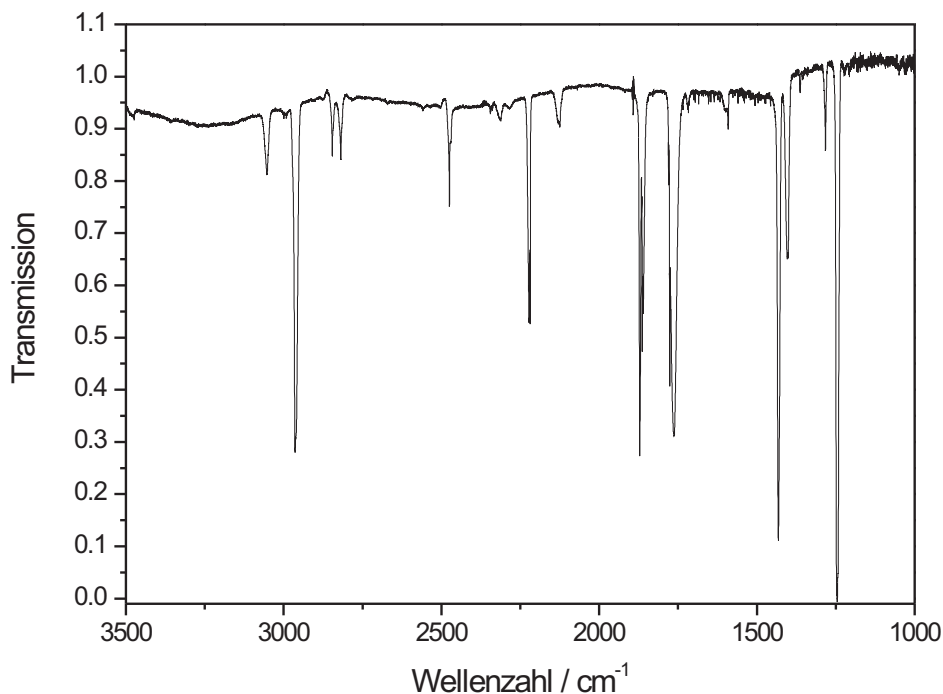


Abb. 6.14.: IR-Spektrum einer unbelichteten Argon-Matrix mit CH_3I und NO .

Vor und während des Belichtens wird die Temperatur der Matrix auf die Maximaltemperatur erhöht, so dass sie gerade nicht abdampft. Durch die Temperaturerhöhung soll die Diffusion des NO s in der Matrix verbessert werden. Im Falle von Argonmatrizen hat sich dabei eine Temperatur von 33 K bewährt. Abb. 6.15 zeigt eine belichtete, getemperte Matrix.

Während der Belichtung entstehen zwei neue Banden (in Abb. 6.15 mit Pfeilen markiert), eine bei 1556 cm^{-1} , die andere bei 1346 cm^{-1} . Diese Banden können der $\text{N}=\text{O}$ -Valenzschwingung und der CH_3 -Deformationsschwingung des Nitroso-methans zugeordnet werden, beide Peaks entstehen auch bei der Photolyse von tert-Butylnitrit. Weitere, wenig intensive Banden können aufgrund der niedrigen Konzentration nicht detektiert werden. Trotzdem scheint die Reaktion von Alkylradikalen mit NO in Matrizen eine gute Möglichkeit zu sein, Radikale abzufangen um sie charakterisieren zu können.

Aufgrund dieses positiven Ergebnisses soll nun der Versuch unternommen werden, mittels NO die Biradikale des DBHs abzufangen und zu charakterisieren.

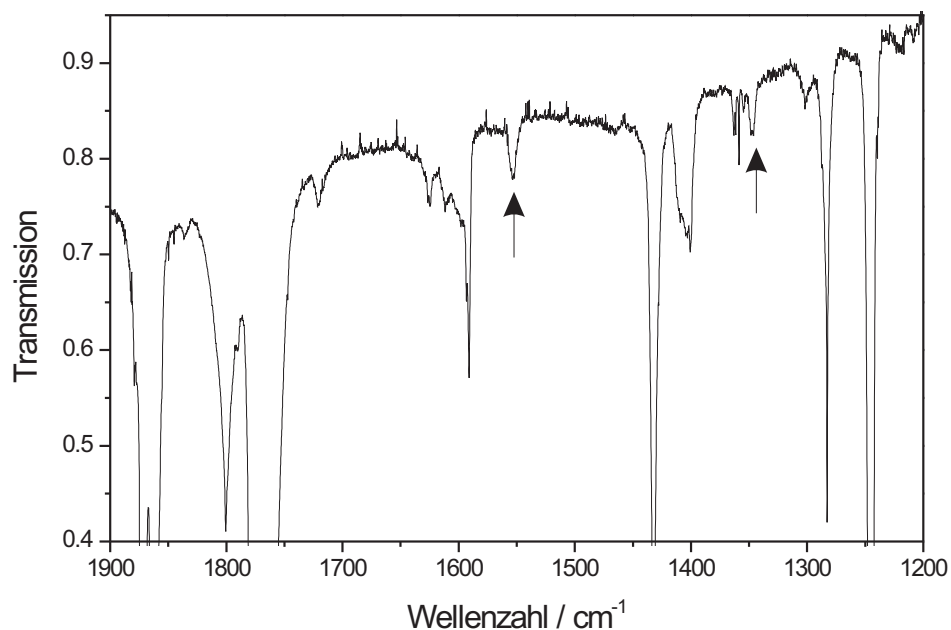


Abb. 6.15.: IR-Spektrum einer belichteten Argon-Matrix mit CH_3I und NO. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Banden entstehen während der Belichtung.

6.4.3. DBH in NO-haltigen Matrizen

Für die Abfangversuche der Biradikale des DBHs werden Xenon-Matrizen herangezogen, da hier der Anteil an freiem und beweglichem NO am höchsten ist. Da theoretisch bis zu zwei NO-Moleküle pro DBH-Molekül gebunden werden können, wird hier deutlich mehr NO als DBH eingesetzt, um die Wahrscheinlichkeit der Rekombination zu erhöhen. Dazu wird das Substanzvorratsgefäß evakuiert und es wird ein Partialdruck von wenigen Millibar an NO vorgelegt. Dann öffnet man das Ventil zum Substanzvorratsgefäß und lässt das DBH für ein bis zwei Stunden eindampfen. Anschließend wird mit Xenon auf etwa 600 Torr aufgefüllt. Die Matrizen werden bei 25 K aufgedampft, nach dem Aufdampfen wird auf 55 K erwärmt, dann mit der Xenonlampe belichtet. Abb. 6.16 zeigt die Veränderung im Spektrum während der Belichtung.

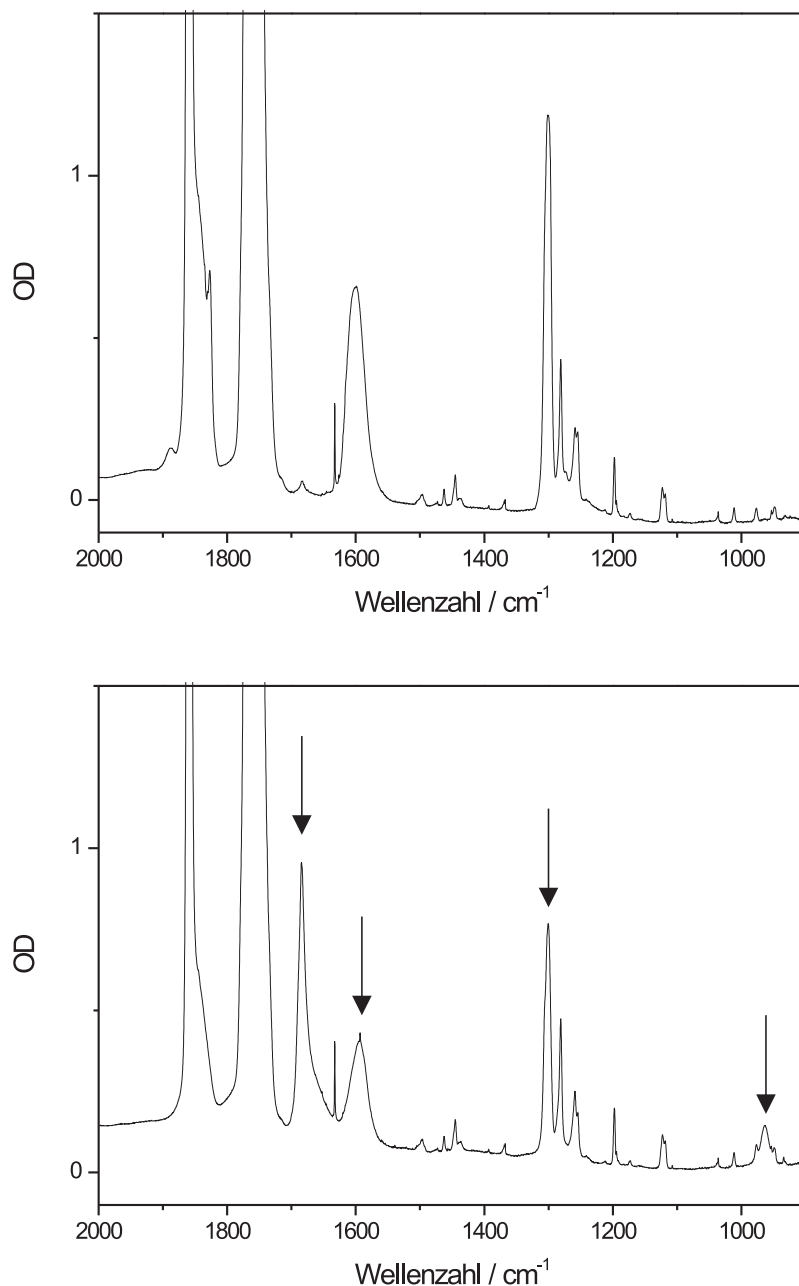


Abb. 6.16.: Veränderung des DBH/NO-Spektrums durch Belichten. Das obere Bild zeigt die unbelichtete, das untere die belichtete Xenon-Matrix. Die Änderungen sind mit Pfeilen markiert.

Man erkennt in dem Spektrum die Veränderungen in den NO-Banden, die auch bereits in reinen NO-haltigen Xenonmatrizen beobachtet wurden (siehe Abb. 6.13, die entsprechenden Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet). Das Entste-

hen weiterer Banden kann nicht beobachtet werden. Dies kann eventuell daran liegen, dass die Konzentrationen der neuen Spezies unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

6.5. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurde versucht, durch den Einsatz von Neon als Matrixmaterial mit einem kleinen externen Schweratomeffekt und niedriger Temperatur das bereits in Cyclohexan-Gläsern mittels ESR-Spektroskopie erfolgreich durchgeführte Experiment zu wiederholen. Dabei wurde zum ersten Male die Photoreaktion von DBH in Neon-Matrizen untersucht. Auch in dieser Arbeit konnten die Biradikale nicht in einer inerten Matrix nachgewiesen werden. Dies kann daran liegen, dass die stationäre Konzentration der Biradikale tatsächlich unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Möglicherweise sind aber auch die Annahmen bezüglich der Lebensdauer bei tiefen Temperaturen nicht richtig und es sind doch Tunnelprozesse beteiligt. Als nächstes sollte der Versuch unternommen werden, die Radikale in reaktiven Matrizen abzufangen und dann spektroskopisch zu charakterisieren. Als Abfangreagenz sollte NO eingesetzt werden.

Dazu wurden zunächst NO-haltige Matrizen untersucht und eine Modellreaktion entwickelt, die zeigte, dass diese Methode gut zur Stabilisierung und anschließendem Nachweis von Alkylradikalen herangezogen werden kann. So konnte in einer Matrix mit Methyljodid und NO Nitrosomethan photochemisch dargestellt werden. Trotz des positiven Ergebnisses der Vergleichsreaktion konnten im Falle des DBHs keine Reaktionsprodukte mit NO gefunden werden. Dies liegt möglicherweise an der kleinen Konzentration der neu gebildeten NO-Spezies. Eine andere Erklärung wäre, dass bei der vorliegenden NO-Konzentration die Weiterreaktion zum BCP sehr viel schneller verläuft als eine Rekombination mit NO.

Als weiterführendes Experiment wäre ein Einbau des DBHs in eine reine NO-Matrix denkbar. Eine Untersuchung mittels der Infrarot-Spektroskopie wäre dann nur noch in ausgewählten Frequenzintervallen möglich. Eventuell könnten aber die Banden der neu entstehenden C-Nitroso-Verbindung mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert werden.

7. Zusammenfassung

Es wurden drei verschiedene Substanzen mit Hilfe spektroskopischer Methoden in Edelgasmatrizen und in Lösung untersucht. Im ersten Teil der Arbeit wurden tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit betrachtet. Beide Verbindungen gehen bei Belichtung eine Photofragmentierung unter Abspaltung von NO ein, bei der in Edelgasmatrizen eine cis-trans-Isomerisierung als Konkurrenzprozess zum Zerfall vermutet wurde. Im Falle des tert-Butylnitrits widersprachen die UV-Spektren zunächst dieser Annahme, da dort keine Veränderung in der Bandenform beobachtet werden konnte, die bei einer cis-trans-Umlagerung zu erwarten war. Zur weiteren Klärung dieser Vermutung wurde zunächst eine Matrixisolationapparatur konstruiert, mit der UV/Vis- und IR-Spektren an ein und derselben belichteten Matrix aufgenommen werden können. Dabei konnte die Frage nach dem UV-Spektrum der cis-Form mit Hilfe einer kinetischen Analyse der ablaufenden Reaktion und Zuhilfenahme der Singulärwertzerlegung weiter untersucht werden. Die ursprünglich ausschließlich vorhandene trans-Form steht bei Belichtung in Edelgasmatrizen mit der cis-Form im Gleichgewicht. Im Falle des tert-Butylnitrits unterscheiden sich die elektronischen Spektren dieser beiden Rotamere nicht.

Als Endprodukte dieser Photoreaktion entstehen in Edelgasmatrizen Nitroso-methan und Aceton. Auch die Photochemie des tert-Butylthionitrits wurde in dieser Arbeit mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Auch hier ist eine Veränderung im Spektrum aufgrund einer cis-trans-Umlagerung beobachtet worden. Im Gegensatz zum tert-Butylnitrit ist beim entsprechenden Thionitrit die cis-Form bereits bei Raumtemperatur vorhanden. Als Endprodukte entstehen hier NO und tert-Buthylradikale, die keine weitere Folgefragmentierung eingehen.

Beide Moleküle wurden auch hinsichtlich ihrer Photochemie in n-Hexan untersucht. Dabei konnte beim tert-Butylnitrit im Verlauf der Photolyse die sauerstoffabhängige Entstehung zweier Zwischenprodukte beobachtet werden, die durch weitere Untersuchung mittels ESR-Spektroskopie als Nitroxylradikale identifiziert werden konnten. Dabei ist der erste Schritt eine Barton-Reaktion mit dem

Lösungsmittel unter Bildung von Hexylradikalen, die das erste Intermediat, ein Nitroxylradikal aus einem Hexylradikal und tert-Butylnitrit bilden. Ein Nitroxylradikal dieser Form wurde dabei zum ersten Male dokumentiert. Aus diesem ersten Zwischenprodukt entsteht unter Abspaltung von tert-Butoxyradikalen Nitrosohexan, das mit weiteren Hexylradikalen das zweite Zwischenprodukt, ein symmetrisches Nitroxylradikal, bildet. Führt man die Photolyse in Perfluorhexan durch, so sind wie zu erwarten keinerlei radikalische Zwischenprodukte zu beobachten.

Auch bei der Photolyse von tert-Butylthionitrit ist die Entstehung eines Zwischen- oder Nebenproduktes zu beobachten. Dessen Bildung ist unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff und findet auch in Perfluorhexan statt. ESR- und NMR-Spektren konnten keine weiteren Informationen über das Zwischenprodukt liefern. Als Endprodukt entsteht tert-Butyldisulfid. Für die Struktur des Intermediates wurde in Anlehnung an die Arbeiten anderer Gruppen die plausible Struktur eines Nitroxylbisulfid-Radikals postuliert. Diese Vermutung wird auch von ab-initio Rechnungen gestützt.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich der spektroskopischen Untersuchung der Photodissoziation von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en. Das Molekül zerfällt bei UV-Belichtung in N_2 und Bicyclopentan. Es wird vermutet, dass der Zerfall nicht konzertiert, sondern durch schrittweisen Bruch der C-N-Bindungen über die Bildung zweier Biradikale erfolgt. Das erste Biradikal, ein Diazenylbiradikal, war bisher nur indirekt nachgewiesen worden. Der Nachweis des zweiten Biradikals, das 1,3-Cyclopentadiylradikal, mittels ESR-Spektroskopie wurde in der Literatur berichtet. Jedoch konnte dieses Radikal nicht mittels anderer spektroskopischer Verfahren direkt nachgewiesen werden. Es sollte der Versuch unternommen werden, die Biradikale in Neonmatrizen während gleichzeitiger UV-Belichtung mittels IR-Spektroskopie nachzuweisen. Dazu wurde ein He-Durchfluss-Kryostat so modifiziert, dass gleichzeitiges Belichten und Messen möglich ist. Auch in dieser Arbeit konnten die Biradikale nicht detektiert werden. Daraufhin wurde versucht, die Biradikale mit NO in der Matrix abzufangen. Dazu wurde in einer Modellreaktion zunächst gezeigt, dass Alkylradikale in der Matrix mit NO abgefangen werden können. Im Falle des DBHs konnten jedoch keine Abfangprodukte registriert werden.

A. Anhang

1. Fitdaten des Zerfalls von tert-Butylnitrit in einer Argonmatrix

Die Kinetik des Zerfalls von tert-Butylnitrit wurde mit einer biexponentiellen Gleichung und eines global-fits genähert.

Die Fitroutine beruht auf folgender Gleichung:

$$y = A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot x} + A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot x} + y_0 \quad (\text{A.1})$$

Parameter:

y_0 : Grundlinie

A_1 : Anfangsextinktion der ersten Komponente

k_1 : Zeitkonstante 1

A_2 :Anfangsextinktion der zweiten Komponente

k_2 : Zeitkonstante 2

Damit konnten die Kurvenverläufe aller Spezies gut beschreiben werden. Die folgende Auflistung beschreibt die entsprechenden Nebenbedingungen.

$A_2 = 0$ für Aceton und Nitrosomethan

$A_1 = -A_2$ für cis-tert-Butylnitrit

$y_0 = 0$ für Aceton und Nitrosomethan

$y_0 = 0$ für cis-tert-Butylnitrit

$y = -(A_1 + A_2)$ für trans-tert-Butylnitrit

$\tau_1 = 508$ 1/min in allen Kurven

$\tau_2 = 3,07$ 1/min in allen Kurven.

2. Geometrieoptimierung von cis- und trans-tert-Butylnitrit

2.1 Z-Matrix

B3LYP, 6-31++G(d,p)							
0	1						
C							
H	1	R2					
H	1	R3	2	A3			
H	1	R4	2	A4	3	D4	
C	1	R5	2	A5	3	D5	
C	5	R6	2	A6	3	D6	
H	6	R7	1	A7	2	D7	
H	6	R8	1	A8	2	D8	
H	6	R9	1	A9	2	D9	
C	5	R13	1	A13	2	D13	
H	10	R10	1	A10	2	D10	
H	10	R11	1	A11	2	D11	
H	10	R12	1	A12	2	D12	
O	5	R14	6	A14	1	D14	
N	14	R15	13	A15	6	D15	
O	15	R16	14	A16	13	D16	

Tab. A.1.: Z-Matrix zur Eingabe in Gaussian.

2.2 Optimierte Parameter cis- und trans-tert-Butylnitrit

Tab. A.2 enthält die optimierten Geometrieparameter der beiden Rotamere des tert-Butylnitrits.

Parameter	cis-tert-Butylnitrit	trans-tert-Butylnitrit
D4	242,723°	242,6838°
D5	123,9265°	122,4183°
D6	203,4177°	199,3119°
D7	111,9818°	109,1287°
D8	239,5509°	236,8109°
D9	3,4216°	0,5809°
D10	235,8916°	235,4463°
D11	359,6946°	359,879°
D12	127,5908°	127,1789°
D13	185,5456°	183,0089°
D14	-243,1122°	-243,0988°
D15	189,0574°	193,1413°
D16	25,3748°	203,3163°
R2	1,0943 Å	1,0944 Å
R3	1,0904 Å	1,0931 Å
R4	1,0955 Å	1,095 Å
R5	1,533 Å	1,5319 Å
R6	1,5315 Å	1,5292 Å
R7	1,0948 Å	1,0946 Å
R8	1,0937 Å	1,0938 Å
R9	1,0937 Å	1,0938 Å
R10	1,0904 Å	1,0931 Å
R11	1,0943 Å	1,0944 Å
R12	1,0955 Å	1,095 Å
R13	1,5331 Å	1,5319 Å
R14	1,4959 Å	1,4805 Å
R15	1,3838 Å	1,399 Å
R16	1,1943 Å	1,1878 Å
A 3	108,9259°	108,655°
A4	107,9549°	108,2672°
A5	110,4295°	110,5427°
A6	95,4569°	94,838°
A7	91,9315°	92,2802°
A8	145,4192°	144,997°
A9	90,0143°	90,1465°
A10	90,4188°	90,6876°
A11	143,6085°	144,3447°
A12	93,9231°	92,7828°
A13	113,1161°	112,268°
A14	100,9863°	102,6442°
A15	112,4331°	100,6838°
A15	116,4124°	110,8891°

Tab. A.2.: Optimierte Parameter der beiden Rotamere des tert-Butylnitrits.

3. Geometrieoptimierung der postulierten Zwischenstufe 1 bei der Photolyse von tert-Butylnitrit in n-Hexan

3.1 Z-Matrix

B3LYP	6-31++G(d,p)					
0	2					
C						
C	1	R1				
H	1	R2	2	A1		
H	1	R3	2	A2	3	D1
H	1	R4	2	A3	3	D2
C	2	R5	1	A4	4	D3
C	2	R6	1	A5	6	D4
H	6	R7	2	A6	1	D5
H	6	R8	2	A7	1	D6
H	6	R9	2	A8	1	D7
H	7	R10	2	A9	1	D8
H	7	R11	2	A10	1	D9
H	7	R12	2	A11	1	D10
O	2	R13	1	A12	7	D11
N	14	R14	2	A13	1	D12
O	15	R15	14	A14	2	D13
C	15	R16	14	A15	2	D14
C	17	R17	15	A16	14	D15
H	17	R19	15	A18	14	D17
C	18	R20	17	A19	15	D18
H	18	R21	17	A20	15	D19
H	18	R22	17	A21	15	D20
H	21	R23	18	A22	17	D21
H	21	R24	18	A23	17	D22
C	21	R25	18	A24	17	D23
C	26	R26	21	A25	18	D24
H	26	R27	21	A26	18	D25
H	26	R28	21	A27	18	D26
C	27	R29	26	A28	21	D27
H	27	R30	26	A29	21	D28
H	27	R31	26	A30	21	D29
H	30	R32	27	A31	26	D30
H	30	R33	27	A32	26	D31
H	30	R34	27	A33	26	D32

Tab. A.3.: Z-Matrix des postulierten Nitroxylsulfids zur Eingabe in Gaussian.

3.2 Optimierte Parameter des postulierten Nitroxylradikals

Parameter		Parameter		Parameter	
R1	1,5347 Å	A1	110,166°	D1	120,3214°
R2	1,0945 Å	A2	111,1959°	D2	-119,0481°
R3	1,0905 Å	A3	109,6621°	D3	-56,9817°
R4	1,096 Å	A4	111,9869°	D4	-124,2665°
R5	1,532 Å	A5	110,5326°	D5	177,2292°
R6	1,533 Å	A6	110,7302°	D6	-63,6685°
R7	1,0947 Å	A7	109,2921°	D7	55,8217°
R8	1,0949 Å	A8	111,5449°	D8	59,7004°
R9	1,0924 Å	A9	109,881°	D9	-180,1567°
R10	1,0946 Å	A10	110,8896°	D10	-59,7704°
R11	1,0941 Å	A11	110,5531°	D11	-111,8774°
R12	1,0943 Å	A12	110,4077°	D12	-81,0565°
R13	1,472 Å	A13	115,6062°	D13	57,1007°
R14	1,435 Å	A14	119,118°	D14	-161,2057°
R15	1,2589	A15	108,3784°	D15	-72,7887°
R16	1,4756 Å	A16	113,3028°	D16	166,1895°
R17	1,5343 Å	A17	104,8464°	D17	50,4134°
R18	1,0936 Å	A18	106,8843°	D18	-176,8013°
R19	1,0926 Å	A19	111,6917°	D19	-55,2687°
R20	1,5344 Å	A20	108,511°	D20	61,2687°
R21	1,0965 Å	A21	109,0869°	D21	-58,189°
R22	1,0958 Å	A22	109,5113°	D22	57,8408°
R23	1,0998 Å	A23	109,4165°	D23	179,8192°
R24	1,0997 Å	A24	113,1915°	D24	-179,7786°
R25	1,5348 Å	A25	133,4956°	D25	58,0621°
R26	1,5346 Å	A26	109,2612°	D26	-57,6215°
R27	1,0996 Å	A27	109,2399°	D27	-179,9043°
R28	1,0994 Å	A28	113,2487°	D28	-57,7086°
R29	1,533 Å	A29	109,1878°	D29	57,8967°
R30	1,0989 Å	A30	109,1736°	D30	180,1866°
R31	1,0989 Å	A31	111,4143°	D31	-59,7007°
R32	1,0954 Å	A32	111,1716°	D32	60,0746°
R33	1,0965 Å	A33	111,1767°		
R34	1,0965 Å				

Tab. A.4.: Optimierte Parameter des postulierten Nitroxylradikals.

4. Geometrieoptimierung von cis- und trans-tert-Butylthionitrit

4.1 Z-Matrix

B3LYP, 6-31++G(d,p)						
0	1					
C						
H	1	R2				
H	1	R3	2	A3		
H	1	R4	2	A4	3	D4
C	1	R5	2	A5	3	D5
C	5	R6	2	A6	3	D6
H	6	R7	1	A7	2	D7
H	6	R8	1	A8	2	D8
H	6	R9	1	A9	2	D9
C	5	R13	1	A13	2	D13
H	10	R10	1	A10	2	D10
H	10	R11	1	A11	2	D11
H	10	R12	1	A12	2	D12
S	5	R14	6	A14	1	D14
N	14	R15	13	A15	6	D15
O	15	R16	14	A16	13	D16

Tab. A.5.: Z-Matrix zur Eingabe in Gaussian.

4.2 Optimierte Parameter cis- und trans-tert-Butylthionitrit

Tab. A.6 enthält die optimierten Geometrieparameter der beiden Rotamere des tert-Butylthionitrits.

Parameter	cis-tert-Butylthionitrit	trans-tert-Butylthionitrit
D4	243,1101°	242,9824°
D5	123,6583°	122,8501°
D6	198,7231°	199,5188°
D7	106,4768°	107,9746°
D8	231,2588°	233,1759°
D9	-1,4611°	0,0495°
D10	229,0881°	233,3861°
D11	356,5099°	360,2823°
D12	121,1211°	125,2674°
D13	178,4553°	180,457°
D14	-241,9824°	-241,8711°
D15	196,3525°	200,3045°
D16	20,172°	199,8007°
R2	1,0941 Å	1,0942 Å
R3	1,0918 Å	1,0931 Å
R4	1,0973 Å	1,097 Å
R5	1,5375 Å	1,5361 Å
R6	1,5396 Å	1,5384 Å
R7	1,097 Å	1,0966 Å
R8	1,0946 Å	1,0947 Å
R9	1,0946 Å	1,0947 Å
R10	1,0919 Å	1,0931 Å
R11	1,0941 Å	1,0942 Å
R12	1,0973 Å	1,097 Å
R13	1,5375 Å	1,5361 Å
R14	1,8778 Å	1,8749 Å
R15	1,8101 Å	1,8217 Å
R16	1,1982 Å	1,1952 Å
A 3	108,7934°	108,4715°
A4	107,9671°	108,1963°
A5	111,1679°	111,3066°
A6	93,3623°	94,2611°
A7	90,426°	90,8136°
A8	146,5721°	146,3598°
A9	91,1426°	91,0638°
A10	91,7377°	91,4849°
A11	145,3256°	145,6745°
A12	90,9314°	90,7603°
A13	111,7221°	111,2476°
A14	104,1442°	104,7051°
A15	99,0062°	87,4211°
A16	118,99°	115,4003°

Tab. A.6.: Optimierte Parameter der beiden Rotamere des tert-Butylthionitrits.

5. Geometrieoptimierung des postulierten Zwischenstufe bei der Photolyse von tert-Butylthionitrit in Lösung

5.1 Z-Matrix

B3LYP	6-31++G(d,p)						
0	2						
C							
S	1	R2					
N	2	R3	1	A3			
S	3	R4	2	A4	1	D4	
C	4	R5	3	A5	2	D5	
O	3	R6	2	A6	1	D6	
C	1	R7	2	A7	3	D7	
C	1	R8	2	A8	3	D8	
C	1	R9	2	A9	3	D9	
C	5	R10	4	A10	3	D10	
C	5	R11	4	A11	3	D11	
C	5	R12	4	A12	3	D12	
H	7	R13	1	A13	2	D13	
H	7	R14	1	A14	2	D14	
H	7	R15	1	A15	2	D15	
H	8	R16	1	A16	2	D16	
H	8	R17	1	A17	2	D17	
H	8	R18	1	A18	2	D18	
H	9	R19	1	A19	2	D19	
H	9	R20	1	A20	2	D20	
H	9	R21	1	A21	2	D21	
H	10	R22	5	A22	4	D22	
H	10	R23	5	A23	4	D23	
H	10	R24	5	A24	4	D24	
H	11	R25	5	A25	4	D25	
H	11	R26	5	A26	4	D26	
H	11	R27	5	A27	4	D27	
H	12	R28	5	A28	4	D28	
H	12	R29	5	A29	4	D29	
H	12	R30	5	A30	4	D30	

Tab. A.7.: Z-Matrix des postulierten Nitroxyldisulfids zur Eingabe in Gaussian.

5.2 Optimierte Parameter des postulierten Nitroxyldisulfids

Tab. A.8 enthält die optimierten Geometrieparameter der postulierten Spezies.

Parameter		Parameter	
D4	-118,0483°	R16	1,0928 Å
D5	180,3256°	R17	1,0937 Å
D6	-268,5381°	R18	1,0976 Å
D7	177,811°	R19	1,0973 Å
D8	-63,8857°	R20	1,0934 Å
D9	59,4815°	R21	1,0937 Å
D10	189,5575°	R22	1,0944 Å
D11	72,0797°	R23	1,0962 Å
D12	-52,8781°	R24	1,0953 Å
D13	60,4537°	R25	1,0977 Å
D14	179,3077°	R26	1,0942 Å
D15	298,4302°	R27	1,0911 Å
D16	63,2131°	R28	1,092 Å
D17	-57,3257°	R29	1,0971 Å
D18	182,9016°	R30	1,0943 Å
D19	178,329°	A 3	100,6457°
D20	297,519°	A4	110,1609°
D21	418,4415°	A5	103,8859°
D22	62,3656°	A6	120,4866°
D23	181,552°	A7	103,0301°
D24	300,163°	A8	110,1701°
D25	175,4784°	A9	110,3311°
D26	56,3293°	A10	101,9947°
D27	295,196°	A11	111,1698°
D28	66,0507°	A12	110,9385°
D29	185,1107°	A13	111,7268°
D30	304,2714°	A14	108,8544°
R2	1,8778 Å	A15	111,7718°
R3	1,7935 Å	A16	111,4279°
R4	1,8047 Å	A17	111,2604°
R5	1,8725 Å	A18	109,3653°
R6	1,2601 Å	A19	109,4387°
R7	1,5389 Å	A20	111,3104°
R8	1,5342 Å	A21	111,3753°
R9	1,5331 Å	A22	111,8797°
R10	1,5422 Å	A23	108,5735°
R11	1,5362 Å	A24	111,872°
R12	1,535 Å	A25	109,1609°
R13	1,0951 Å	A26	111,0254°
R14	1,0963 Å	A27	111,266°
R15	1,0948 Å	A28	111,3423°
A29	109,0325°	A30	111,2361°

Tab. A.8.: Optimierte Parameter des postulierten Nitroxylsulfids.

6. Geometrieoptimierung des tert-Buthylradikals

6.1 Z-Matrix

B3LYP, 6-31++G(d,p)							
0	1						
C							
H	1	R2					
H	1	R3	2	A3			
H	1	R4	2	A4	3	D4	
C	1	R5	2	A5	3	D5	
C	5	R6	2	A6	3	D6	
H	6	R7	1	A7	2	D7	
H	6	R8	1	A8	2	D8	
H	6	R9	1	A9	2	D9	
C	5	R13	1	A13	2	D13	
H	10	R10	1	A10	2	D10	
H	10	R11	1	A11	2	D11	
H	10	R12	1	A12	2	D12	
S	5	R14	6	A14	1	D14	

Tab. A.9.: Z-Matrix zur Eingabe in Gaussian.

6.2 Optimierte Parameter des tert-Buthylradikal

Parameter	
D4	243,2861°
D5	122,3692°
D6	199,3484°
D7	107,7784°
D8	232,1914°
D9	-0,2601°
D10	232,8939°
D11	359,796°
D12	125,0287°
D13	179,4844°
D14	-241,334°
R2	1,093 Å
R3	1,0947 Å
R4	1,0978 Å
R5	1,5384 Å
R6	1,5448 Å
R7	1,0975 Å
R8	1,0943 Å
R9	1,0943 Å
R10	1,0947 Å
R11	1,0935 Å
R12	1,0978 Å
R13	1,5384 Å
R14	1,8497 Å
A3	108,1188°
A4	108,5164°
A5	111,1392°
A6	93,9363°
A7	90,2013°
A8	146,4373°
A9	91,155°
A10	91,8697°
A11	145,7343°
A12	90,4947°
A13	110,8054°
A14	105,5358°

Tab. A.10.: Optimierte Parameter des tert-Buthylradikals.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kessler. *Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl: Thioindigo und Nitrosobenzol*. Dissertation, Universität Regensburg, 1998.
- [2] L. Stryer. *Biochemistry*. Fourth Edition, Freeman, 1998.
- [3] H. Schnöckel, S. Schunck. *Matrixisolation: Erzeugung und Nachweis reaktiver Moleküle*. Chemie in unserer Zeit, 21(3):73, 1987.
- [4] J. Manz, L. Wöste. *Femtosecond Chemistry*. VCH, Weinheim, 1995.
- [5] W. Gottwald, G. Wachter. *IR-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [6] Y. Lin, N. Ge, L. Hwang. *Multierponential Analysis of Relaxation Decays Based on Linear Prediction and Singular-Value Decomposition*. J. Magn. Reson., Series A, 105:65, 1993.
- [7] R. W. Hendler, R. I. Shrager. *Deconvolutions based on singular value decomposition and the pseudoinverse: a guide for beginners*. Biochem. Biophys. Methods., 28(1):1, 1994.
- [8] M. A. El-Kemary, S. E. H. Etwain, H. Y. El-Baradie. *New approach for evaluation optical absorption measurements of charge transfer complexes between demethoxynaphthalenes and tetracyanoethylene: singular value decomposition method*. Spectrochim. Acta Part A, 59:1621, 2003.
- [9] B. Dick. *BDFA18.for, Programm zur Faktoranalyse*. Universität Regensburg, 2002.
- [10] J. Gauss. *Jahresbericht Theoretische Chemie*. Nachrichten aus Chemie, 50:332, 2002

- [11] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1982.
- [12] F. Jensen. *Introduktion to Computational Chemistry*. John Wiley&Sons, New York, 1999.
- [13] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, 1989.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., 136, 1964, B864
- [15] W. Kohn, L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. A., 140:133. 1965.
- [16] A. D. Becke. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98(7):5648, 1993.
- [17] E. Runge, E. K. U. Gross. *Density-functional theory for time-dependent systems*. Phys. Rev. Lett., 52(12):997, 1984.
- [18] M. E. Casida. Hg., D. P. Chong. *Recent Advances in Density Functional Methods*. Bd. 1. World Scientific, 155-192, 1995.
- [19] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub. *Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold*. J. Chem. Phys., 108(11):4439, 1998.
- [20] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross. *Excitation energies from time-dependent density-functional theory*. Phys. Rev. Lett., 76(8):1212, 1996.
- [21] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch. *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules*. J. Chem. Phys., 109(19):8218, 1998.
- [22] A. Gorling, H. H. Heinze, S. P. Ruzankin, M. Staufer, N. Rosch. *Density- and density-matrix-based coupled Kohn-Sham methods for dynamic polarizabilities and excitation energies of molecules*. J. Chem. Phys., 110(6):2785, 1999.

- [23] C. Neiss. *Quantenchemische und Molekuldynamische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von Phototropin*. Dissertation, Universität Regensburg, 2003.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [25] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel. *Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species*. J. Chem. Phys., 22:1943, 1954.
- [26] G. W. Robinson, J. M. McCarty. *Electronic Spektra of Free Radikals at 4 K - NH₂*. J. Chem. Phys., 28:349, 1958.
- [27] G. W. Robinson, J. M. McCarty. *Electronic Spektra of Free Radikals at 4 K - HNO, NH and OH*. J. Chem. Phys., 28:350, 1958.
- [28] E. D. Becker, G. C. Pimentel. *Spectroscopic Studies of Reactive Molecules by the Matrix Isolation Method*. J. Chem. Phys., 25:224, 1956.
- [29] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas. *Matrix Isolation Spectroscopy*. Reidel, London, 1980.
- [30] M. Moskovits, G. A. Ozin. *Cryochemistry*. Wiley, New York, 1976.
- [31] M. Petterson, J. Nieminen, L. Khriachtchev, M. Räsänen. *The mechanism of formation and infrared-induced decomposition of HXeI in solid Xe*. J. Chem. Phys., 107:8423, 1997.
- [32] S. Cradock, A. J. Hinchcliffe. *Matrix Isolation: A technique for the study of reactive inorganic species*. Cambridge University Press, Cambridge, 1975.

- [33] F. Molnar. *Molekulardynamische Simulation der Einbaulagen organischer Moleküle in Edelgasmatrizen*. Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [34] I. R. Dunkin. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*. Oxford University Press, New York, 1998.
- [35] R. N. Perutz, J. J. Turner. *Pulsed Matrix Isolation, A Comparative Study*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 452, 1973.
- [36] B. M. Chadwick. *Matrix Isolation in Molecular Spectroscopy, Volume 3*. The Chemical Society, Burlington House, London, 1975.
- [37] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [38] H. J. Jodl. *Solid-State Aspects of Matrices*. ed. by L. Andrews, M. Moskovites, North-Holland, 1989.
- [39] R. N. Perutz. *Matrix photochemistry of transition metal complexes: principles, applications and links to other methods in Low Temperature molecular Spectroscopy*. ed. by R. Fausto, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, NATO ASI Series, 1996.
- [40] G. Linstead *IR transmittance of optical materials at low temperatures*. Appl. Optics, 3:1453, 1964.
- [41] Opus für Windows NT. *FT-IR Spektroskopiesoftware*. Version 2.06, Bruker, 1999.
- [42] R. J. Philippe. *The Infrared Spectrum of Methyl Thionitrit*. J. Molec. Spectros., 6:492-496, 1961.
- [43] R. J. Philippe and H. Moore. *The infrared spectra of some alkyl thionitrites*. Spectrochimica Acta, 17:1004-1015, 1961.
- [44] A. Schmaunz. *Messung der 3-dimensionalen Geschwindigkeitsverteilung der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO₂ und t-Butylthionitrit*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2004.
- [45] P. G. Gassman, K. T. Mansfield. *Bicyclo[2.1.0]pentane*. Organic Syntheses, 49:1, 1969.
- [46] *Classic Organic Synthesis - Diazotization and Methylnitrite Chemistry*. <http://www.fine.bayerchemicals.com> (Stand 01.01.2005).

- [47] G. Hong, E. S. Takeuchi. *Electrochemical cell having an electrode with a nitrite additive in the electrode active mixture*. U.S. Pat. Appl. Pub. US 2002094480, 2002.
- [48] T. J. Wallington, J. W. Hoard, M. P. Sulbaek Andersen, M. D. Hurley, Y. Nakano, M. Kawasaki. *Formation of Methyl Nitrite and Methyl Nitrate during Plasma Treatment of Diesel Exhaust*. Environ. Sci. Technol., 37:4242, 2003.
- [49] G. Kresze, U. Ulrich. *Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen II; Eigenschaften von Thionitriten*. Chem. Berichte., 92:1048, 1959.
- [50] J. Jin, L. Wu, Z. Zhang. *EPR study of radicals generated from bioactive S-nitrosothiols and related thiols*. Magn. Reson. Chem., 40:346, 2002.
- [51] P. Tarte. *Rotational Isomerism as a General Property of Alkyl Nitrites*. J. Chem. Phys., 20(10):1570, 1952.
- [52] T. Talik, K. G. Tokhadze, Z. Mielke. *Infrared spectra and molecular dynamics simulation of trans-HONO isomer in an argon matrix*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2:3957, 2000.
- [53] T. Talik, K. G. Tokhadze, Z. Mielke. *Infrared spectra and molecular dynamics simulation of cis-HONO isomer in an argon matrix*. J. Molec. Struct., 611:95, 2002.
- [54] J. Engert. *Spektroskopie photoreaktiver Nitrosoverbindungen in Inertmatrizen*. Dissertation, Universität Regensburg, 1999.
- [55] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner. *A Gas Phase and Matrix Isolation Study on the Equilibrium $\text{CH}_3\text{NO (cis)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO (trans)}$ by FTIR Spectroscopy*. J. Chem. Phys., 98:6441-6444, 1994.
- [56] A. J. Barnes, H. E. Hallam, S. Waring, J. R. Armstrong. *Cryogenic photolysis studies. II. Infrared spectrum of nitrosomethane monomer*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72(1):1, 1976.
- [57] H. Göttinger. *Matrix-Isolations-Spektroskopie und spektrales Lochbrennen an zwei photochemischen Reaktionen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1994.
- [58] U. Kensy. *Mirror*. Universität Regensburg, 2001 - 2004.

- [59] U. Kensy. *Mono*. Universität Regensburg, 2001 - 2004.
- [60] R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 67th Edition, 1986 - 1987.
- [61] J. Pfab, D. M. Wetzel, V. M. Young. *The Photodissociation of Jet-cooled Methyl Thionitrite in the Visible*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94:1322-1326, 1990.
- [62] M. R. S. McCoustra and J. Pfab. *Photodissociation of Methyl and t-Butyl Thionitrite near 450 nm*. Chem. Phys. Lett., 137:355-360, 1987.
- [63] G. R. Kennedy, C.-L. Ning, J. Pfab. *The 355 nm photolysis of jet-cooled CH₃SNO: alignment of the NO photofragment*. Chem. Phys. Lett., 292:161-166, 1998.
- [64] G. R. McMillan. *Photolysis of Alkyl Nitrites. I. tert-Butyl Nitrit*. J. Am. Chem. Soc., 84:4007-4011, 1962.
- [65] J. August, M. Brouard, M. P. Dokter, C. J. Milne, J. P. Simons, R. Lavi, S. Rosenwaks and D. Schwartz-Lavi. *Photodissociation Dynamics of tert-Butyl Nitrite (S₂) and tert-Butyl Hydroperoxide at 248-250 nm*. J. Phys. Chem., 92:5485-91, 1988.
- [66] T. Obernhuber. *Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit*. Dissertation, Universität Regensburg, 2003.
- [67] D. H. Christensen, N. D. Jones, P. Klaboe, E. R. Lippincott. *Infrared, Raman and proton magnetic resonance spectra of methylthionitrite*. Spectrochim. Acta Part A, 24:1581-1589, 1968.
- [68] D. M. Blyer, H. Susi. *Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Methyl Thionitrite and Isotopic Analogons*. J. Molec. Struct., 77:25-36, 1981.
- [69] B. Bak, N. A. Kristiansen, H. Johansen. *A suggested revised conformation of Methylthionitrite as seen by its spectra and preliminary ab initio calculations*. J. Molec. Struct., 100:453-458, 1983.
- [70] M. D. Bartberger, K. N. Houk, S. C. Powell, J. D. Mannion, K. Y. Lo, J. S. Stamler, E. J. Toone. *Theory, spectroscopy and crystallographic analysis of*

- S-nitrosothiols: conformational distribution dictates spectroscopic behavior.* J. Am. Chem. Soc., 122:5889-5890, 2000.
- [71] J. S. Stamler, E. J. Toone. *The decomposition of thionitrites.* Current Opinion in Chemical Biology, 6:779-786, 2002.
- [72] R. P. Müller, J. R. Huber. *Two Rotational Isomers of Methyl Thionitrit: Light-Induced, Reversible Isomerization in an Argon Matrix.* J. Phys. Chem., 88:1605-1608, 1984.
- [73] M. Nonella, J. R. Huber. *Photolytic Preparation and Isomerization of HN-SO, HOSN, HSNO, and HONS in an Argon Matrix. An Experimental and Theoretical Study.* J. Phys. Chem., 91:5203-5209, 1987.
- [74] R. Schinke, S. Henning, A. Untch, M. Nonella, J. R. Huber. *Diffuse vibrational structures in photoabsorption spectra: A comparison of CH₃ONO and CH₃SNO using two-dimensional ab initio potential energy surfaces.* J. Chem. Phys., 91(4):2016-2029, 1989.
- [75] OriginTM, Version 6.1. ©Microcale Software Inc. Northhampton, USA.
- [76] mit freundlicher Unterstützung von Prof. Stößer, HU Berlin
- [77] Analytiker TB 2, Akademiker Verlag Berlin 1981, 109
- [78] T. Laue, A. Plagens. *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie.* Teubner, Stuttgart, 1998.
- [79] R. Livingston, H. Zeldes. *Paramagnetic Resonance Study of NO₃ in Irradiated KNO₃.* J. Chem. Phys., 41(12):4011-12, 1965.
- [80] Ch. Lotz, R. Zellner. *Fluorescence excitation spectrum of the tert-butoxy radical and kinetics of its reactions with NO and NO₂.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2:2353-2360, 2000.
- [81] H. Ihm, K. Scheer, H. Celio, J. M. White. *Alkoxide Synthesis from Methyl and tert-Butyl Nitrite on Cu (100).* Langmuir, 17(3):768-790, 2001.
- [82] F. Legay, N. Legay-Sommaire. *Nitric oxide diffusion in a nitrogen matrix studied by FTIR spectroscopy.* Chem. Phys. Lett., 211(6):516-522, 1993.
- [83] F. Legay, N. Legay-Sommaire. *Infrared Spectroscopy, infrared photoconversion, and ultraviolet photodissociation of NO dimers in neon and nitrogen matrices.* J. Chem. Phys., 102(20):7798-7806, 1995.

- [84] F. A. Carey, R. J. Sundberg. *Organische Chemie - ein weiterführendes Lehrbuch*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995.
- [85] K. N. Houk, B. N. Hietbrink, M. D. Bartberger, P. R. McCarren, B. Y. Choi, R. D. Voyksner, J. S. Stamler, E. J. Toone. *Nitroxyl Disulfides, Novel Intermediates in Transnitrosation Reactions*. J. Am. Chem. Soc., 125:6972-6976, 2003.
- [86] U. Kensy. *kingraph*. Universität Regensburg, 2001.
- [87] L. Grossi, P. C. Montevecchi, S. Strazzari. *Decomposition of S-Nitrosothiols: Unimolecular versus Autocatalytic Mechanism*. J. Am. Soc., 123: 4843-4854, 2001.
- [88] M. D. Bartberger, J. D. Mannion, S. C. Powell, J. S. Stamler, K. N. Houk, E. J. Toone. *S-N Dissociation Energies of S-Nitrosothiols: On the Origins of Nitrosothiol Decomposition Rates*. J. Am. Chem. Soc., 123:8868-8869, 2001.
- [89] L. Grossi, P. C. Montevecchi. *A Kinetic Study of S-Nitrosothiol Decomposition*. Chem E. J., 8(2):380-387, 2002.
- [90] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbacher. *Spectroscopic and photochemical properties of methyl thionitrite (CH_3SNO)*. J. Phys. Chem., 87:7-9, 1983.
- [91] Y. Razskazovskii, M. Mel'nikov. *Stabilisation und photochemical reactions of thiyl radicals in glassy matrixes at 77 K*. J. Photochem., 27(2):239-48, 1984.
- [92] P. Josephy, D. Rehorek, E. Janzen. *Electron spin resonance spin trapping of thiyl radicals from the decomposition of thionitrites*. Tetrahed. Lett., 25(16):1685-99, 1984.
- [93] P. S. Engel. *Mechanism of the Thermal and Photochemical Decomposition of Azoalkanes*. Chem. Rev., 80(2):99-150, 1980.
- [94] B. M. Showalter, T. C. Bentz, L. R. Ryzhkov, C. M. Hadad, J. P. Toscano. *Time-resolved infrared studies of triplet 1,3-cyclopentanediyI*. J. Phys. Org. Chem., 13:309-312, 2000.
- [95] D. Gernet, W. Adam, W. Kiefer. *Matrix-isolation Raman spectroscopy, semiempirical calculations and normal coordinate analysis of strained systems II. Bicyclo[2.1.0]pentane*. Vibrational Spectroscopy, 17:31-39, 1998.

- [96] M. Klessinger, J. Michl. *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH, 1989.
- [97] W. Adam, T. Oppenländer, G. Zang. *Photochemistry of Azoalkanes 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene and Spiro[cyclopropane-1,7-[2,3]diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene]: On the Questions of One-Bond vs. Two-Bond Cleavage during the Denitrogenation, Cyclization vs. Rearrangement of the 1,3-Diradicals and Double Inversion*. J. Org. Chem., 50:3303-3312, 1985.
- [98] W. Lüttke, V. Schabacker. *1,4-Dichlor-bicyclo[2.2.0]hexan durch Photolyse von 1,4-Dichlor-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(2)*. Liebigs Annalen Chem., 698:86-92, 1966.
- [99] J. S. Adams, R. B. Weisman, P. S. Engel. *Photodissociation of a Bicyclic Azoalkane: Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Studies of Vapor-Phase 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene*. J. Am. Chem. Soc., 112: 9115-9121, 1990.
- [100] D. Gernet, W. Kiefer. *Matrix isolation Raman spectroscopy, semiempirical calculations and normal coordinate analysis of strained systems Part I: 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene*. Fresenius J. Anal. Chem., 362:84-90, 1998.
- [101] W. Adam, D. A. Corley, A. V. Trofimov, R. C. White. *Viscosity Dependence of the Denitrogenation Quantum Yield in Azoalkane Photolysis: Experimental Evidence for Reversible Formation of the Diazenyl Diradikal*. Organic Letters, 4(24):4277-4280.
- [102] B. S. Solomon, T. F. Thomas, C. S. Steel. *Primary Processes in the Photochemistry of Bicyclic Azo Compounds*. J. Am Chem. Soc., 90(9):2249-2258, 1968.
- [103] W. D. Clark, C. Steel. *Photochemistry of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]oct-2-ene*. J. Am. Chem. Soc., 93(24):6347-6355, 1971.
- [104] P. S. Engel. *The Sensitized Photolysis of a Bicyclic Azo Compound in Solution*. J. Am. Chem. Soc., 91(25):6903-6907, 1966.
- [105] W. Drescher. *Untersuchungen photochemischer Reaktionen mit Hilfe der Lochbrenn-Spektroskopie*. Dissertation, Universität Göttingen, 1992.

- [106] P. S. Engel, C. Steel. *Photochemistry of Aliphatic Azo Compounds in Solution*. Acc. of Chem. Res., 6:275-281, 1973.
- [107] C. Steel, T. F. Thomas. *Fluorescence of cyclic azo compounds: determination of singlet lifetimes*. Chem. Commun., 24:900-902, 1966.
- [108] S. L. Buchwalter, G. L. Closs. *Electron Spin Resonance and CIDNP Studies on 1,3-Cyclopentadiyls. A Localised 1,3 Carbon Biradical System with a Triplet Ground State. Tunneling in Carbon-Carbon Bond Formation*. J. Am. Chem. Soc., 101(16):4688-4694, 1979.
- [109] W. Adam, H. Platsch, J. Sendelbach, J. Wirz. *Determination of the Triplet Lifetimes of 1,3-Cyclopentadiyl Biradicals Derived from the Photodenitrogenation of Azoalkanes with Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry*. J. Org. Chem., 58:1577-1482, 1993.
- [110] D. Gernet, W. Kiefer, Th. Kammel, W. Nau, W. Adam. *Matrix isolation Raman spectroscopy and semiempirical calculations of 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH) and its photoproduct bicyclo[2.1.0]pentane (BCP)*. J. Moelc. Strukt., 348:333-336, 1995.
- [111] D. E. Reedich, R. S. Sheridan. *Direct Evidence for Both Thermal and Photochemical Stepwise Cleavage in a Pair of Isomeric Azo Compounds*. J. Am. Chem. Soc., 110:3697-3698, 1988.
- [112] W. Adam, T. Oppenländer. *Absolute intensity method for the determination of quantum yields in 185-nm photochemistry: application to the azoalkane 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene*. Photochem. Photobiol., 39:719-723, 1984.
- [113] B. Dick. *Persönliche Mitteilung*. Universität Regensburg, 2004.
- [114] R. M. Wilson, F. Geiser. *Biradical trapping: the formation of bicyclic peroxides via the thermal and photodecomposition of azo compounds in the presence of oxygen*. J. Am. Chem. Soc., 100(7):2225, 1978.
- [115] W. Adam, S. E. Bottle. *Benzophenone-sensitized photolysis of the azoalkane diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH): trapping of the 1,3-cyclopentadiyl triplet radical by a nitroxide*. Tetrahed. Lett., 32(11):1405-1408, 1991.
- [116] H. Metzger, H. Meier. *Methoden der Organischen Chemie: Aliphatische Nitrosoverbindungen*. Houben-Weyl, Bd.X/1.

- [117] M. E. Jaycox, D. E. Milligan. *Matrix-isolation study of the reaction of hydrogen atoms with nitric oxide. Infrared spectrum of nitrosyl hydride*. J. Mol. Spectrosc., 48(39):536-539, 1973.
- [118] M. Feuerhahn, W. Hilbig, W. Minkwitz, U. Engelhardt. *Infrared spectrum and force constants of matrix-isolated nitrosyl iodide*. Spectrochim. Acta, Part A, 34A(11):1065-1066, 1978.
- [119] D. W. Ball, J. A. Chiarelli. *Matrix isolation IR detection of $Fe_x(NO)_y$ ($x, y = 1, 2$) complexes. Density functional calculations on FeNO and CuNO*. J. Molec. Strukt., 372:113-125, 1995.
- [120] G. K. Ruschel, T. M. Nemetz, M. Thomas, D. W. Ball. *Matrix isolation and density functional studies of novel transition metal complexes. NO^*Fe , Co , Ni , Cu , and Zn in argon matrixes*. J. Mol. Struct., 348:101-114, 1996.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. B. Dick, möchte ich herzlich für die interessante Themenstellung und die engagierte Förderung während dieser Arbeit danken.

Herrn Dr. U. Kensy danke ich für die große Hilfestellung und Betreuung bei technischen Fragen und die hilfreichen Diskussionen bei der Durchführung der Experimente.

Herrn PD Dr. A. Slenczka danke ich für die stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion.

Frau G. Alder, Herrn A. Schmaunz und Herrn M. Pötzl danke ich herzlich für viele interessante Gespräche und Ihre Hilfsbereitschaft.

Bei allen weiteren Angehörigen des Lehrstuhls möchte ich mich für das sehr gute Arbeitsklima bedanken: Frau U. Berg, Herrn Dr. G. Herzog, Frau B. Höing, Herrn K. Ziereis, Frau H. Guo, Frau G. Müller, Frau A. Stromeck sowie Herrn Prof. Dr. H. Yersin und seinen Mitarbeitern.

Frau A. Stromeck, Herrn R. Kutta und Herrn A. Wenge danke ich für ihre engagierte Mitarbeit während ihres Schwerpunktpraktikums.

Herrn F. Weingart und Herrn J. Steinberger danke ich für die Unterstützung bei der Anfertigung der Wertstattarbeiten.

Besonders danke ich nicht zuletzt meinen Eltern und Herrn Dr. C. Vehring für ihren motivierenden Rückhalt und ihr überaus großes Verständnis.