

## 4 Ergebnisse und Diskussion

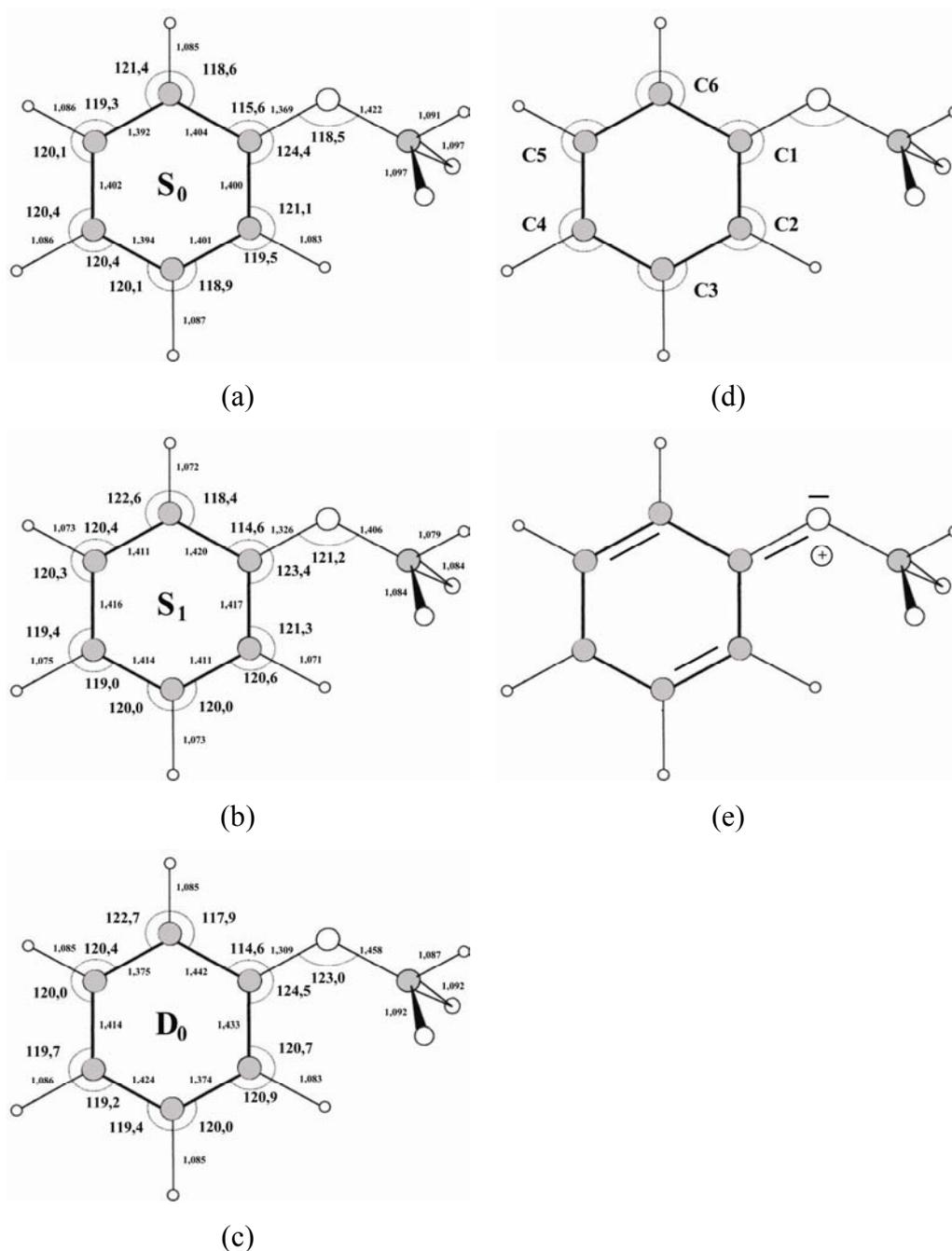
### 4.1 Eigenschaften des Anisols

Im Kapitel 4.1.1 werden die Ergebnisse der Geometriebestimmung des Anisols in allen drei elektronischen Zuständen ( $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand) besprochen. Dies ist erforderlich, da eine Veränderung der Geometrie in den einzelnen Zuständen Auswirkungen auf die Schwingungsstruktur haben kann. Damit lassen sich Verschiebungen der Schwingungen beim Wechsel vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand erklären. Da die quantenchemischen Rechnungen für den  $S_1$ -Zustand nicht so präzise sind wie die für den  $S_0$ - und den  $D_0$ -Zustand, kann hier die Einbeziehung der Ergebnisse des  $D_0$ -Zustandes hilfreich sein. Die Verschiebungen können für die Schwingungszuordnung im REMPI-Spektrum von Nutzen sein.

#### 4.1.1 Geometrie und Symmetrie von Anisol im $S_0$ -, $S_1$ - und $D_0$ -Zustand

Sowohl experimentelle Untersuchungen<sup>77</sup> als auch ab initio Rechnungen<sup>78-80</sup> zeigen, dass das Anisolmolekül im elektronischen Grundzustand planar ist. Diese Struktur ist energetisch favorisiert wegen der Konjugation eines der beiden einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit dem aromatischen  $\pi$ -System.

Für den kationischen Zustand liegen nur quantenchemische Rechnungen vor<sup>79, 80</sup>, die zeigen, dass sich die Geometrie im Vergleich zum  $S_0$ -Zustand ändert. Abbildung 4-1 zeigt die berechneten Strukturen<sup>79</sup>.



**Abbildung 4-1: Berechnete Strukturen<sup>79</sup> von Anisol im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand (Abstände sind in Å angegeben, Winkel in Grad).  
 $S_0$ - und  $D_0$ -Zustand: B3LYP/6-31++g(d,p);  $S_1$ -Zustand: CIS/6-31g(d,p)**

a) elektronischer Grundzustand  
b) erster elektronisch angeregter Zustand  
c) kationischer Zustand  
d) Nummerierung der Kohlenstoffatome  
e) Darstellung des quinoiden Charakters

Man erkennt, dass der C-O-CH<sub>3</sub>-Winkel beim Übergang vom Grundzustand in den ionischen Zustand um ca. 4,5° zunimmt. Damit einhergehend verlängern sich die Bindungen C1-C2, C3-C4, C4-C5 und C1-C6 jeweils um ca. 0,03 Å, wogegen sich die Bindungen C2-C3 und C5-C6 um ca. 0,02 Å verkürzen. Die C<sub>Aromat</sub>-O-Bindung verkürzt sich um ca. 0,06 Å.

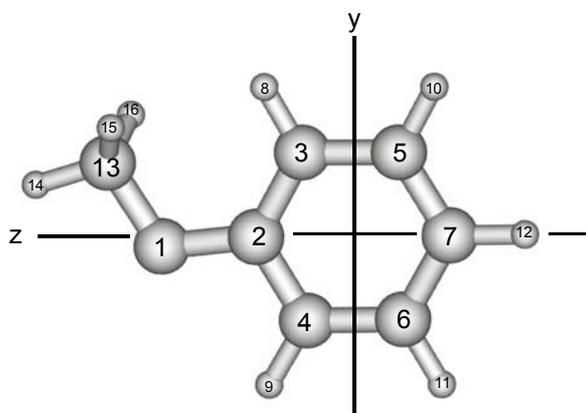
Diese Veränderung der Struktur weist auf ein Anstieg des chinoiden Charakters des Anisols beim Übergang vom Grundzustand in den kationischen Zustand hin<sup>81</sup>. Die Winkelvergrößerung vom C-O-CH<sub>3</sub>-Winkel ist verständlich, weil Elektronendichte vom Sauerstoffatom in Richtung Ring wandert und damit der sp<sup>2</sup>-Charakter am Sauerstoffatom erhöht ist.

Daher kann man postulieren, dass auch die Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand schon einen chinoiden Anteil aufweist. Um diese Aussage zu bekräftigen, wurden ebenfalls ab initio Rechnungen für den ersten elektronisch angeregten Zustand durchgeführt. Da die Ergebnisse im Vergleich zum S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand nicht so präzise sind, dienen sie lediglich als Indiz. Innerhalb des S<sub>1</sub>-Zustandes zeigt sich, dass die C2-C3- und die C5-C6-Bindungen jeweils die kürzesten sind (siehe Abbildung 4-1b). Auch verkürzt sich die C<sub>Aromat</sub>-O-Bindung (um 0,04 Å) und vergrößert sich der C-O-C Winkel um 2,6° im Vergleich zum S<sub>0</sub>-Zustand. Dies zeigt, dass die Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand einen chinoiden Anteil aufweist, was ebenso durch rotationsaufgelöste Absorptionsspektren experimentell bekräftigt wird<sup>77</sup>.

Es folgt aus der Struktur, dass das Anisol-Molekül nach der Longuett-Higgins-Theorie in die Symmetriegruppe G<sub>4</sub> gehört, da die Methoxygruppe um die C-O-Bindung rotieren kann. Die G<sub>4</sub>-Gruppe ist isomorph zur C<sub>2v</sub>-Gruppe und besitzt die gleiche Charaktertafel, wodurch die 30 Schwingungen des Aromaten den Symmetrierassen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Die 12 Schwingungen der Methoxygruppe werden dagegen der C<sub>s</sub>-Gruppe mit den Rassen A' und A'' zugeordnet. Für die Notierung der Schwingungen des aromatischen Ringes wurde die Wilson-Notierung verwendet<sup>82</sup>.

### 4.1.2 Auswahlregeln aufgrund von Symmetriebetrachtungen

Wie im Kapitel 2.4.1 beschrieben, erlauben Symmetriebetrachtungen, ob ein Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen vibratorischen Zustand des ersten elektronisch angeregten Zustands gestattet ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein solcher Übergang erlaubt ist, wenn die irreduzible Darstellung des Überganges die Symmetrieeigenschaft einer Translationskomponente aufweist (was gleichbedeutend mit einer Polarisierbarkeit in Richtung der Translationskomponente ist). Dies soll nun für die einzelnen Schwingungen des Anisols dargelegt werden. Dabei ist besonders auf die richtige Achsenbeschriftung zu achten, da sich sonst eine falsche Zuordnung der einzelnen Schwingungen zu einer Symmetrierasse ergibt. Abbildung 4-2 zeigt die Achsenbeschriftung. Zum Schluss wird auf die Einschränkungen und Obertöne eingegangen.



**Abbildung 4-2: Achsenbeschriftung beim Anisol für die Zuordnung der Schwingungen zu Symmetrierassen.**

Da Anisol, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, in die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  eingeordnet wird, erfolgt die Symmetriebetrachtung für die Symmetrierassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$  sowie für den reinen elektronischen Übergang ( $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ ).

Rasse	$\Gamma(\psi_e') \times \Gamma(\psi_v') \times \Gamma(\psi_e'') \times \Gamma(\psi_v'') =$	Ergebnis	Erlaubt ja/nein
$0^0_0$ - ÜG	$B_2 * 1 * A_1 * 1$	B2 (Ty)	Erlaubt
A1	$B_2 * A_1 * A_1 * A_1$	B2 (Ty)	Erlaubt
A2	$B_2 * A_2 * A_1 * A_1$	B1 (Tx)	Erlaubt
B1	$B_2 * B_1 * A_1 * A_1$	A2 (-)	NICHT erlaubt
B2	$B_2 * B_2 * A_1 * A_1$	A1 (Tz)	Erlaubt

**Tabelle 4-1: Symmetriebetrachtungen für den vibronischen Übergang, geordnet nach Symmetrierassen der Schwingungen des Anisols.**

Aufgrund der Auswahlregeln sind also nur solche Übergänge erlaubt, die (im ersten elektronisch angeregten Zustand) zu Schwingungen der Symmetrierassen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $B_2$  führen. Ebenso ist der schwingungslose Übergang (der sog. 0-0-Übergang) symmetriee erlaubt. Dagegen sind die Übergänge von Schwingungen mit der Schwingungssymmetrie  $B_1$  nicht erlaubt.

Trotz dieser Regeln kann es vorkommen, dass erlaubte Übergänge nicht im Spektrum beobachtbar sind, oder dass symmetrieverbotene Übergänge beobachtbar sind. Diese Einschränkungen ergeben sich aufgrund von zwei Effekten. Der erste bezieht sich darauf, dass Anisol genau genommen nicht zur Symmetrieklasse  $C_{2v}$ , sondern zur Klasse  $C_s$  gehört. Verantwortlich hierfür ist die freibewegliche Methoxygruppe. Der zweite Grund ist der Herzberg-Teller-Effekt (siehe Kapitel 2.4.1).

Mit Hilfe der Symmetrierauswahlregeln ist auch erklärbar, wieso Obertöne von Schwingungen auftreten, die symmetrieverboten sind. So gehört z. B. die Schwingung 10b zur Symmetrierasse B1 und ist nach Tabelle 4-1 symmetrieverboten. Im REMPI-Spektrum ist daher auch nur ein sehr intensitätsschwacher Peak zu erkennen. Der erste Oberton dieser Schwingung erscheint dagegen als deutlich sichtbarer Peak im Spektrum. Er gehört zur Symmetrierasse B2 ( $B2*B1*B1*A1*A1$ ) und ist damit symmetrieeerlaubt.