

Spektroskopie der Neurotransmitter Tryptamin und Phenylethylamin: Einfluss von Solvatation, Ringfluorierung und Ladung

vorgelegt von
Master of Science
Markus Schütz
geb. in Schwerin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Mario Dähne
Gutachter: Prof. Dr. Otto Dopfer
Gutachter: Prof. Dr. Michael Schmitt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23. März 2018

Berlin 2018

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Ausführungen, die anderen veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, habe ich kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Fassung noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Infrarotspektroskopie an Molekülen in der Gasphase	5
2.1	Vorbetrachtungen zur Schwingungsspektroskopie	5
2.2	IRPD-Spektroskopie in einem Quadrupoltandemmassenspektrometer . .	8
2.2.1	Vakuum- und Gaseinlasssystem	10
2.2.2	Experimentsteuerung	12
2.2.3	Laserquellen	13
2.3	IRMPD-Spektroskopie mit dem Freie-Elektronen-Laser	14
2.3.1	Freier-Elektronen-Laser	16
2.3.2	Elektrosprayionisation	17
2.3.3	FT-ICR-MS	19
2.4	Doppelresonanzspektroskopie an neutralen Molekülen	19
2.5	Quantenchemische Rechnungen	21
2.5.1	Schrödingergleichung	21
2.5.2	<i>ab initio</i> Methoden	22
2.5.3	Basissätze	23
2.5.4	Dichtefunktionaltheorie	24
2.5.5	Anwendung der Methoden in dieser Arbeit	26
3	Spektroskopie von Tryptamin	28
3.1	Einleitung	28
3.2	Experimentelle und rechnerische Randbedingungen	32
3.3	TRA ⁺ -(N ₂) _n : H-Brücken mit hydrophoben Solventmolekülen	34
3.3.1	Das Dimer TRA ⁺ -N ₂	37
3.3.2	Das TRA ⁺ -(N ₂) ₂ Trimer	42
3.3.3	Größere TRA ⁺ -(N ₂) _n -Cluster	43
3.3.4	Die Stärke der H-Bindung	45
3.3.5	Zusammenfassung	46
3.4	TRA ⁺ -(H ₂ O) _m -(N ₂) _n : Interaktion mit hydrophilen und -phoben Molekülen	47
3.4.1	TRA ⁺ -H ₂ O	48
3.4.2	TRA ⁺ -H ₂ O-(N ₂) _n	54
3.4.3	TRA ⁺ -(H ₂ O) ₂ -(N ₂) _n	59
3.4.4	TRA ⁺ -(H ₂ O) ₃ -(N ₂) _n	61
3.4.5	Weitere Diskussion	63
3.4.6	Zusammenfassung	65
3.5	H ⁺ TRA und die Interaktion mit Stickstoff	66
3.5.1	H ⁺ TRA-(N ₂) _n	71

3.5.2	Zusammenfassung	78
3.6	Die Interaktion von H ⁺ TRA mit H ₂ O sowie zusätzlich N ₂	79
3.6.1	H ⁺ TRA-H ₂ O-(N ₂) _n	81
3.6.2	H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₂	92
3.6.3	H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₃ und H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₃ -N ₂	97
3.6.4	Zusammenfassung	98
3.7	Résumé	99
3.7.1	Die Wechselwirkungen von N ₂ und H ₂ O in TRA, TRA ⁺ und H ⁺ TRA	99
3.7.2	Effekt der Ionisierung	101
3.7.3	Einfluss der Seitenkette	102
4	Spektroskopie von Phenylethylamin	104
4.1	Einleitung	104
4.2	Experimentelle und rechnerische Randbedingungen	107
4.3	Neutrales Phenylethylamin (PEA)	108
4.3.1	PEA-H ₂ O	114
4.4	Tagging und Mikrosolvatisierung des PEA ⁺	118
4.4.1	Die Interaktion von PEA ⁺ mit H ₂ O	132
4.4.2	Die elektronische Struktur von PEA ⁺ (R)	143
4.5	Protoniertes Phenylethylamin (H ⁺ PEA) und seine Solvataion	144
4.5.1	Dispersionswechselwirkung in H ⁺ PEA-L _n mit L = Ne, Ar	149
4.5.2	Solvatisierung von H ⁺ PEA mit (N ₂) _n mit n = 1 – 7	157
4.5.3	Solvatisierung von H ⁺ PEA mit Wasser	164
4.6	Fluoriertes Phenylethylamin	204
4.6.1	Neutrales oF-PEA	204
4.6.2	Fluorsubstitution des protonierten PEA (xF-H ⁺ PEA)	209
4.6.3	oF-H ⁺ PEA im Bereich der Streckschwingung	222
4.6.4	Zusammenfassung	229
4.7	Résumé	230
4.7.1	Die intra- und intermolekularen WW von PEA, PEA ⁺ und H ⁺ PEA	230
4.7.2	Effekt der Seitenkette	232
4.7.3	Einfluss der Fluorierung	235
5	Zusammenfassung und Ausblick	237
	Bibliographie	241
	A Tryptamin	265
	B Phenylethylamin	282
	C Titelbilder	301
	D Danksagung	302

Einleitung

Die Aufrechterhaltung von Körperfunktionen in Lebewesen wird durch eine Vielzahl biochemischer Prozesse, in ihrer Gesamtheit als Metabolismus bezeichnet, umgesetzt. Mit den Mitteln der Molekülspektroskopie lassen sich die Prozesse auf molekularer Ebene studieren und Rückschlüsse auf Interaktionen und mögliche Funktionsweisen ziehen. Eine nicht unwesentliche Rolle spielen zwischenmolekulare Wechselwirkungen (WW), das heißt nichtkovalente Interaktionen wie Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken), van-der-Waals- oder elektrostatische WW. Beispielsweise ist die Stabilität der DNA-Doppelhelix hauptsächlich durch H-Brücken der komplementären Basenpaare und der Basenpaarstapelung (π - π WW) gewährleistet (Abb. 1.1(a)).^[1-3] Auch die Signalübertragung zwischen einem Typus von Nervenzellen basiert unter anderem auf der Interaktion zwischen verschiedenen Bindungspartnern, nämlich der Bindung eines Neurotransmitters (NT) an einen Rezeptor. Die molekulare Erkennung beruht gerade auf den nichtkovalenten Interaktionen und folgt dem Schlüssel-Schloss-Prinzip, so dass konformerabhängig der NT an den spezifischen Rezeptor bindet.^[4,5]

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit zwei Biomolekülen, welche der Gruppe der Neurotransmitter bzw. Neuromodulatoren zugeordnet werden. Bevor die beiden Begriffe geklärt werden, wird zunächst der Begriff des Neurotransmitters in den Kontext des Aufbaus von Nervenzellen, den Neuronen, gesetzt. Ein Neuron, bestehend aus einem Zellkörper und einem Fortsatz, ist ein auf die Signalübertragung spezialisierter Zelltyp. Die Übertragung basiert auf Spannungsänderungen an den Fortsätzen mittels Ionenströmen durch Kanäle in den Zellmembranen. Die Basis der Kommunikation zwischen den Neuronen bilden die Synapsen (Abb. 1.1(b)). Abhängig vom Mechanismus der Transmission wird zwischen elektrischen und chemischen Synapsen unterschieden. Bei den elektrischen Synapsen fließen Ionen durch unmittelbar aneinander gekoppelte Kanäle in den Membranen der benachbarten Zellen. Dagegen kommen in chemischen Synapsen NT zur Zellkommunikation zum Einsatz. Der Raum zwischen dem prä- und postsynaptischen Neuron ist größer als bei den elektrischen Synapsen und wird als synaptischer Spalt bezeichnet. Die NT werden in den Neuronen produziert und in synaptischen Vesikeln gespeichert. Die durch ein elektrisches Aktionspotential hervorgerufene Änderung im Membranpotential führt zur Öffnung von Ionenkanälen, so dass die Konzentration von Ca^{2+} im präsynaptischen Nervenende ansteigt. Dadurch verbind-

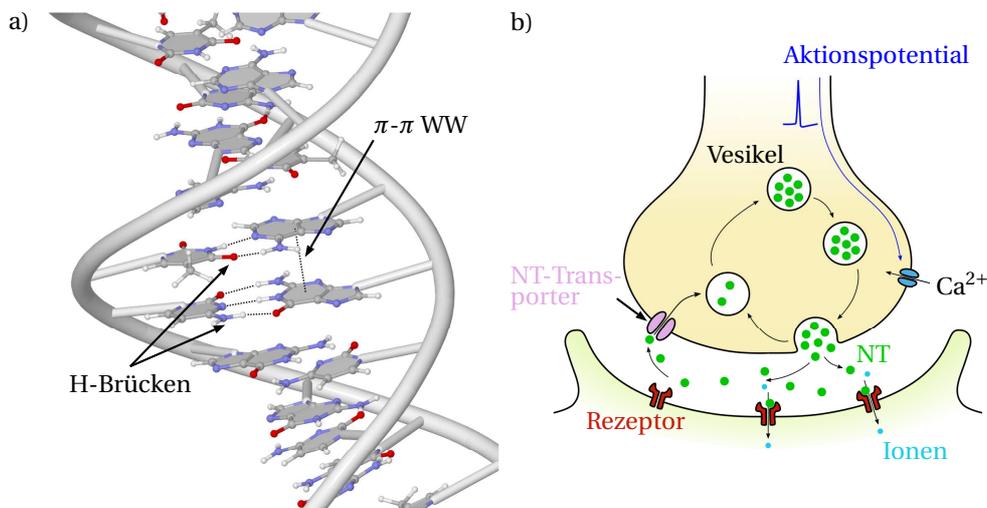


Abbildung 1.1: (a) DNA-Doppelhelix mit Hervorhebung der Basenpaare, Struktur entnommen aus dem Visualisierungsprogramm VMD.^[6] Markiert sind die H-Brücken zwischen den Basenpaaren Thymin-Adenin und Cytosin-Guanin (von links nach rechts und oben nach unten) sowie der Basenpaarstapelung mit der π - π WW. (b) Schematische Darstellung der Signalübertragung in chemischen Synapsen mittels Neurotransmitter (NT) zwischen präsynaptischem (oben) und postsynaptischem Neuron (unten) über den dazwischenliegenden synaptischen Spalt.

den sich die synaptischen Bläschen mit der Zellmembran des Neurons, und NT werden in den synaptischen Spalt freigesetzt. Diffusion treibt die NT durch den Spalt auf das postsynaptische Neuron, wo sie an spezifische Rezeptoren binden. Dadurch werden Kanäle in der postsynaptischen Membran aktiviert, was wiederum zu einem Ionenfluss führt. Aufgrund dessen ändert sich im Allgemeinen das Membranpotential und damit verbunden die Wahrscheinlichkeit, dass ein Aktionspotential durch dieses Neuron weitergeleitet wird.

Bis heute sind mehr als einhundert NT identifiziert, welche sich grob in zwei Klassen einteilen lassen: die kleinmolekuligen NT und die Neuropeptide. Erstere lässt sich weiter kategorisieren, unter anderem in die der biogenen Amine, zu der beispielsweise Dopamin und Serotonin gehören. Die dieser Stoffgruppe angehörigen NT regulieren eine Vielzahl an Gehirnfunktionen und sind in vielfältige Verhaltensmuster involviert.^[7-9] Mehrere psychiatrische Erkrankungen lassen sich unter anderem auf Störungen der entsprechenden Synapsen zurückführen.^[7,10] Es ist daher in der Medizin und Pharmakologie von Interesse, die Mechanismen in beispielsweise der Synthese oder der Rezeptorbindung der NT zu beeinflussen.

Die Identifikation eines Moleküls als NT basiert auf mehreren Kriterien und folgt im Wesentlichen dem zuvor beschriebenen Prozess der Signalübertragung.^[4,7] Ein entsprechendes Molekül muss im präsynaptischen Neuron hergestellt und gelagert werden, muss in Abhängigkeit von der Ca²⁺-Konzentration als Reaktion auf das präsynaptische Aktionspotential freigesetzt werden und schließlich an der postsynaptischen Zelle an

spezifische Rezeptoren binden. In der Praxis diese Kriterien nachzuweisen, ist nicht trivial, weswegen viele Substanzen als mutmaßliche NT bezeichnet werden. In der Tat zeigen die beiden in dieser Arbeit diskutierten Moleküle Tryptamin (TRA) und Phenylethylamin (PEA) Eigenschaften von NT, sind als solche aber nicht eindeutig identifiziert und werden häufig auch als Neuromodulatoren angesehen. Der Begriff des Neuromodulators ist nicht klar umrissen.^[4,11-13] Jedoch trennt ihn vom NT ab, dass nicht alle drei zuvor erwähnten Bedingungen erfüllt sind. So zeigen beispielsweise einige in den Neuronen gebildeten Neuropeptide keine neuronale Aktivität. Andere wiederum wirken nicht nur auf die postsynaptischen Rezeptoren, sondern auch auf nicht-neurales Zellgewebe.^[4,13] Grundsätzlich befinden sie sich aber in der Rolle eines Transmitters. Insbesondere koexistieren häufig Neuromodulatoren mit NT und interagieren bzw. beeinflussen in ihrer Aktivität einander.^[4,13]

Im Allgemein spielen in biochemischen Prozessen verschiedene Ladungszustände der beteiligten Moleküle eine Rolle.^[5,14-19] Insbesondere spielt die Protonierung in der wässrigen physiologischen Umgebung einer Zelle eine Rolle.^[20,21] Die Aufklärung der Molekülkonformation in den verschiedenen Ladungszuständen inklusive intra- und intermolekulare Wechselwirkungen führt daher zu einem grundlegenden Verständnis der biologischen Prozesse auf der molekularen Ebene. Die Untersuchung in der Gasphase erlaubt es, die Moleküle isoliert zu betrachten sowie die Folgen der schrittweisen Solvation auf die molekulare Struktur zu untersuchen. Die kombinierte Anwendung von massen- und laserspektroskopischen Methoden ermöglicht, unterstützt durch quantenchemische Rechnungen, wesentliche Informationen über die Bedeutung der unterschiedlichen molekularen Wechselwirkungen zu gewinnen. Insbesondere Untersuchungen an einem in ein Vakuum überschallexpandierenden Molekularstrahl ermöglichen aufgrund der adiabatischen Abkühlung eine Reduzierung der molekularen Freiheitsgrade, wodurch weniger Zustände besetzt werden und eine Deutung der aufgenommenen Spektren erleichtert wird. Die Anwendung von Doppelresonanzmethoden, wie der Einsatz von Lasern im Infraroten (IR) und Ultravioletten (UV), ermöglicht die Aufnahme von konformer- bzw. isomerelektiven Spektren, was die Interpretation weiter vereinfacht. Konkret werden in dieser Arbeit TRA und PEA überwiegend in den einfach positiv geladenen Zuständen (kationisch und protoniert) mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei wird insbesondere auch der Einfluss von Solvaten analysiert, das heißt die Wechselwirkung von TRA und PEA mit einem oder mehreren polaren und unpolaren Molekülen.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des fluorierten PEA. Die Fluorsubstituierung ($H \rightarrow F$) ist eine mächtige Technik in der Bioorganik und im pharmazeutischen Bereich. Die $H \rightarrow F$ Substituierung findet Anwendung beispielsweise in der Erhöhung der metabolischen Stabilität, der Interaktion zwischen Proteinen und Liganden oder der Bindung mit Enzymen und Rezeptoren. Weiter wird die Fluorierung genutzt, um chemische Reaktivitäten zu beeinflussen sowie Transport- und Wirkungsmechanismen von Medikamenten zu verbessern.^[22-30] Fluor hat eine nur geringe Polarisierbarkeit und weist von allen bekannten Elementen die höchste Elektronegativität auf. Mit einem van-der-Waals Radius von $1,47\text{\AA}$ ist es zwar nahe an dem von Sauerstoff ($1,52\text{\AA}$), folgt aber dem von Wasserstoff ($1,20\text{\AA}$) an zweiter Stelle.^[31] So sind auf-

grund der Größe des F-Atoms die sterischen Störungen nur schwach. Die Fluorierung an sich führt aber zu massiven Änderungen in den elektronischen Eigenschaften der substituierten Moleküle und beeinflusst damit maßgeblich die chemischen Eigenschaften wie die polare Hydrophobie,^[32] die Reaktivität^[33] sowie inter- und intramolekulare WW mit anderen funktionellen Gruppen, Solvent- und Rezeptormolekülen.^[34–36] Als konkretes Beispiel aus der Gruppe der NT sei die Wirkung des ringfluorierten Norepinephrin (auch als Noradrenalin bezeichnet) erwähnt.^[37–39] In Abhängigkeit von der Substituierungsstelle bildet sich eine konformerspezifisch bevorzugte Bindung an adrenergische α - bzw. β -Rezeptoren heraus.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von TRA und PEA präsentiert und diskutiert. Kapitel 2 legt zunächst die Grundlagen zum Verständnis der experimentellen Untersuchungsmethoden sowie der quantenchemischen Rechnungen und geht auf den Aufbau verwendeter Apparaturen ein. Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren auf der spektroskopischen Untersuchung der beiden Biomoleküle TRA und PEA, welchen die Kapitel 3 und 4 gewidmet sind. Im jeweiligen einleitenden Abschnitt wird die Bedeutung des Moleküls in den biologischen Kontext gesetzt und eine Übersicht bisheriger spektroskopischer Untersuchungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse gegeben. Es folgen die spezifischen experimentellen und rechnerischen Randbedingungen. Die weiteren Abschnitte präsentieren und diskutieren die experimentellen Ergebnisse und stellen diese den Resultaten aus quantenchemischen Rechnungen gegenüber. Jeder dieser Abschnitte ist einem Molekülkomplex oder -cluster zugeordnet und wird mit einer kurzen Zusammenfassung abgeschlossen. Für TRA^+ und H^+TRA werden folgende Cluster analysiert: $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_{1-3}$, $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$, $(\text{N}_2)_{0-3}$, H^+TRA und $\text{H}^+\text{TRA}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}(\text{N}_2)_{0-3}$. Untersuchungen zum neutralen PEA beziehen sich auf dieses ohne WW mit Liganden sowie die Interaktion mit H_2O . In den geladenen Zuständen wird PEA^+-L_n mit $\text{L} = \text{Ne}_{1-2}$, Ar_{1-7} und Kr , sowie das hydratisierte $\text{PEA}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-3}-\text{Ar}_{0-1}$ analysiert. Das protonierte H^+PEA wird sowohl ohne als auch mit Liganden untersucht, $\text{H}^+\text{PEA}(\text{L})_n$ mit $\text{L} = \text{Ne}_{1-3}$, Ar_{1-2} , $(\text{N}_2)_{1-7}$, hinzu kommt die Spektroskopie am hydratisierten Cluster $\text{H}^+\text{PEA}(\text{H}_2\text{O})_{1-7}-\text{Ar}_{0-5}$. Für die fluoridierten PEA stützen sich die Analysen auf Experimente zum neutralen *o*F-PEA sowie die protonierten $x\text{F}-\text{H}^+\text{PEA}$ ($x = o, m, p$) und den Cluster $o\text{F}-\text{H}^+\text{PEA}-\text{L}$ mit $\text{L} = \text{Ne}, \text{Ar}$. Im Résumé am Ende der beiden Kapitel zu TRA und PEA werden kurz die wesentlichen Punkte dargestellt und die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in Bezug auf die molekularen WW in den Clustern herausgearbeitet. Darüber hinaus wird durch den Vergleich von TRA mit Indol (In) und PEA mit Anilin auf den Einfluss der Seitenkette eingegangen und für PEA der Effekt der $\text{H} \rightarrow \text{F}$ Substituierung diskutiert. Inhaltlich schließt die Arbeit mit einem Kapitel, in welchem die Ergebnisse unter Gegenüberstellung der Resultate beider Moleküle TRA und PEA zusammengefasst werden. Weiter erfolgt ein kurzer Ausblick auf künftige mögliche Untersuchungen. Ein Teil der wiedergegebenen Resultate ist bereits in mehreren Publikationen veröffentlicht (siehe die einleitenden Abschnitte zu TRA und PEA).^[40–47] Zusätzlich befindet sich im Literaturverzeichnis eine Übersicht der entsprechenden Veröffentlichungen inklusive eigener Publikationen, die thematisch außerhalb dieser Arbeit liegen.

Infrarotspektroskopie an Molekülen in der Gasphase

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der Infrarot-Photodissoziations (IRPD) Experimente wurden mittels eines Quadrupol-Tandem-Massenspektrometers (QOQ) gewonnen, welches mit einer Ionenquelle und einem Laser gekoppelt wurde. Die IR-Multiphotonendissoziations-Spektroskopie (IRMPD) wurde an einem Fouriertransformati-ons-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (*fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer*, FT-ICR-MS) mit einem Freie-Elektronen-Laser (FEL) durchgeführt und die Spektren neutraler Moleküle wurden mittels Doppelresonanzspektroskopie in einem Flugzeitmassenspektrometer gewonnen. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Infrarotspektroskopie erörtert. Insbesondere werden die IRPD- und die IRMPD-Spektroskopie sowie die UV-IR-Doppelresonanzspektroskopie mit ihren Merkmalen erläutert und deren experimentelle Umsetzung an den in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen beschrieben. Dabei wird auch die Funktionsweise der beiden hauptsächlich benutzten IR-Laserquellen, dem optisch-parametrischen Oszillator (OPO) und dem Freie-Elektronen-Laser dargelegt. Die Auswertung der experimentellen Spektren geht mit theoretischen Betrachtungen einher, deren Grundlagen und Anwendungen ebenso erläutert werden.

2.1 Vorbetrachtungen zur Schwingungsspektroskopie

In diesem Abschnitt werden einige Grundlagen zum Verständnis der IR-Spektroskopie gelegt. Eine ausführliche Betrachtung, insbesondere in Bezug auf die quantenchemischen Rechnungen (Abschnitt 2.5), finden sich in diversen Lehrbüchern.^[48-50] Die Infrarotspektroskopie zielt auf ein Verständnis der Schwingungsniveaus in Molekülen ab. Die spektroskopisch ermittelten Energien bzw. korrespondierenden Schwingungen hängen von der Masse sowie der Bindungsstärke der beteiligten Atome ab und sind charakteristisch für die entsprechenden Bindungen und somit ein Indiz für die Struktur eines Moleküls sowie dessen Interaktion mit anderen Molekülen und Atomen. Im einfachsten Modell können diese Schwingungen mit Oszillationen in einem harmonischen Potential beschrieben werden. Insbesondere kann jede harmonische Schwingung dieses Systems als Linearkombination seiner voneinander unabhängigen Normalschwingungen ausgedrückt werden. Für mehratomige nichtlineare Moleküle mit N

Atomen ist die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, also die Zahl der Normalschwingungen, durch $3N - 6$ bestimmt. Das Potential $V(r)$ des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist durch

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.1)$$

gegeben. Hier ist k die Kraftkonstante, r der Kernbindungsabstand und r_0 der Gleichgewichtsabstand im Potentialminimum. Die Schwingungsniveaus E_{vib} sind durch äquidistante Energien

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{und} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

bestimmt, wobei h die Planckkonstante, μ die reduzierte Masse und n die Schwingungsquantenzahl sind. Das hier dargestellte Bild berücksichtigt bereits den quantenmechanischen Effekt aus der Unschärferelation, wodurch das geringste Energieniveau nicht gleich dem Potentialminimum ist, sondern ein diskretes Niveau über dem Minimum entsprechend der Nullpunktsenergie annimmt (Abb. 2.1).

Ein reales System lässt sich mit dem Modell des harmonischen Oszillators nur annähernd beschreiben. In der Regel ist dieses Modell auch für tiefliegende Energieniveaus aussagekräftig. Im Abgleich mit experimentell gewonnenen Schwingungsfrequenzen

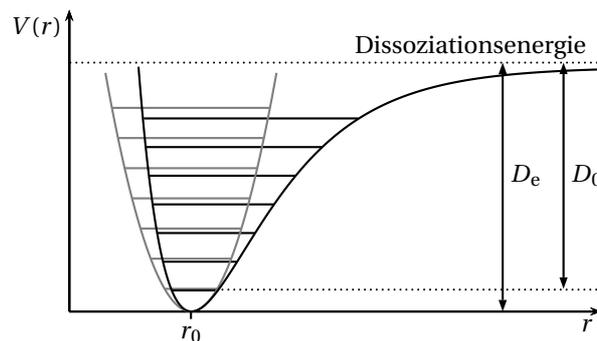


Abbildung 2.1: Das Morsepotential (schwarz) im Vergleich zum quadratischen Potential des harmonischen Oszillators (grau) mit jeweils eingezeichneten Schwingungsniveaus. D_e und D_0 geben Bindungsenergien bzw. nullpunktskorrigierte Bindungsenergie an.

lässt sich ein Skalierungsfaktor für die berechneten harmonischen Energieniveaus finden, so dass Anharmonizitäten des Potentials angenähert werden. Alternativ kann die Anharmonizität beispielsweise durch das Morsepotential

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\sqrt{\frac{k_e}{2D_e}}(r-r_0)}\right)^2 \quad (2.3)$$

beschrieben werden (Abb. 2.1). Hier bezeichnet k_e die Kraftkonstante am Potentialminimum. Der Parameter D_e gibt die Dissoziationsenergie bzw. Bindungsenergie an, also den Abstand des Potentialminimums zur Potentialkurve für $R \rightarrow \infty$. Entsprechend der

Nullpunktsenergie ergibt sich eine korrigierte Energie D_0 vom ersten Schwingungsniveau zum für $R \rightarrow \infty$ entsprechenden Niveau. Die nun nicht mehr äquidistanten Energieniveaus im Morsepotential berechnen sich zu

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad \text{mit} \quad \chi_0 = \frac{h\nu}{4D_e}, \quad (2.4)$$

wobei χ_0 die Anharmonizitätskonstante ist. Weiter können die Normalmoden miteinander koppeln, sodass Obertöne und Kombinationsbanden auftreten. Die gemessenen Frequenzen sind in der Regel vibratorische Übergänge, das heißt, an die Schwingungsübergänge sind auch Rotationsanregungen gekoppelt, welche neben weiteren Effekten zu einer Verbreiterung einer Schwingungsbande führen. Diese ist abhängig von der Besetzung der Rotationszustände und somit ein Maß für die Temperatur, genauer die Rotationstemperatur, eines Moleküls.

Ein Ansatz der Anwendung der Infrarotspektroskopie liegt in der Absorptionsspektroskopie, welche allerdings an optisch stark verdünnten Proben, wie sie in Molekularstrahlen und in der Tandemmassenspektrometrie auftreten, schnell wegen des geringen Signal-zu-Rauschverhältnisses an ihre Grenzen stößt. Bei der Absorptionsspektroskopie wird die Abschwächung des durch eine Probe transmittierten Lichtes in Abhängigkeit von dessen Frequenz ν gemessen. Durch das Intensitätsverhältnis der Strahlung vor, I_0 , und nach, $I(\nu)$, der in einer Absorptionszelle enthaltenen Probe, ergibt sich die Absorption gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz zu

$$I(\nu) = I_0 e^{-\varepsilon(\nu)ln}, \quad (2.5)$$

mit dem spektralen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$, der Dicke l der absorbierenden Probe und der Stoffmengenkonzentration n . Im Allgemeinen ist das Produkt von n und l für Molekularstrahlen so klein, dass ein Unterschied zwischen $I(\nu)$ und I_0 kaum oder nicht messbar ist. Daher wird häufig statt der direkten Absorptionsspektroskopie auf die Konsequenzspektroskopie zurückgegriffen, welche beispielsweise die Ionisierung der untersuchten Moleküle oder deren Fragmentierung als Wirkung der IR Strahlung misst.

Die Kombination einer durchstimmbaren Laserquelle mit der Massenspektrometrie erlaubt die massenselektive Untersuchung von Molekülen und Clustern in der Gasphase. Dies ermöglicht es spektroskopische Eigenschaften des zu untersuchenden Moleküls zu ermitteln, die frei von durch Lösemittel hervorgerufenen Effekten sind. Darüber hinaus lässt sich die Mikrosolvatisierung, also die schrittweise Anlagerung von Liganden, wie beispielsweise Wasser, untersuchen und so ein Verständnis gewinnen, wie diese Liganden mit dem Molekül interagieren. Die laserspektroskopische Anwendung im Infraroten liefert Information über die Vibrationen in einem Molekül bzw. Cluster und somit über die molekulare Struktur, da die Schwingungen charakteristisch für die jeweiligen intra- und intermolekularen Bindungen sind. Die Schwierigkeit bei dieser Methode liegt in der geringen Energie der IR-Photonen, die in der Regel bei einem Ein-Photonenprozess nicht ausreichend ist, um eine Dissoziation starker kovalenter Bindungen herbeizuführen. Um dennoch ein Photodissoziationsspektrum im Infraroten

zu erhalten, muss das zu untersuchende System entweder eine geringe Dissoziationschwelle aufweisen oder die Laserquelle muss einen Photonenfluss aufweisen, der ausreichend ist, um die Dissoziation durch Absorption mehrerer IR-Photonen herbeizuführen. Methoden, die auf diesen Ansätzen beruhen, sind unter anderem die Botenspektroskopie (*messenger spectroscopy*), die IRMPD-Spektroskopie sowie die Doppelresonanzspektroskopie mittels einer im IR und einer im ultravioletten (UV) Bereich arbeitenden Laserquelle. In den folgenden Abschnitten werden diese Methoden detailliert beschrieben. Dabei wird auf deren experimentelle Umsetzung eingegangen und die verwendeten Apparaturen, die zur Untersuchung der PEA- und TRA-Moleküle bzw. deren Cluster in ihren verschiedenen Ladungszuständen zum Einsatz kamen, im Einzelnen eingehend beschrieben.

2.2 IRPD-Spektroskopie in einem Quadrupoltandemmassenspektrometer

Moleküle in flüssiger oder kondensierter Phase interagieren mit deren benachbarten Molekülen. So ist beispielsweise ein in Wasser gelöstes Molekül von ebendiesen Wassermolekülen umgeben, wodurch sich Eigenschaften wie Struktur oder Reaktivität eines solchen Clusters im Vergleich zu einem freien Molekül in der Gasphase ändern können. Der Einfluss von Solvaten auf Moleküle ist daher ein interessanter Aspekt und die Untersuchung von mikrosolvatisierten Molekülen in der Gasphase kann Aufschluss geben, wie sich die Eigenschaften unter diesem Einfluss ändern. Experimentell zugänglich sind die Untersuchungen mittels der Botenspektroskopie. Unter Verwendung von Molekularstrahlen wurde diese Technik in den 1980er Jahren entwickelt.^[51] Das zu untersuchende Molekül wird mit einem Trägergas in das Vakuum expandiert und erfährt dabei eine starke Abkühlung. Dadurch bilden sich schwach gebundene Systeme bei denen das Botenmolekül oder -atom eine Bindungsenergie von typischerweise $\sim 1 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweist. Diese Energie bewegt sich gerade im Bereich der für die Schwingungsspektroskopie notwendigen IR-Strahlung. Wird das System aus zu untersuchendem Molekül und dem schwach gebundenen Liganden, für gewöhnlich H_2 , N_2 oder ein Edelgasatom, mit einem durchstimmbaren Laser angeregt, erfolgt aufgrund interner Schwingungsumverteilung im Molekül eine Anregung intermolekularer Moden, die dazu führt, dass das System fragmentiert. In Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserwellenlänge ergibt sich durch Detektion des Fragmentations ein Spektrum, welches Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Systems erlaubt. Der Einfluss des Liganden ist in der Regel entsprechend der Bindungsenergie und einhergehend mit der Bindungsposition gering, sodass sich Rückschlüsse auf das freie Molekül ziehen lassen. Bei der Untersuchung von hydratisierten Clustern führt die starke Bindung von einigen 10 kJ mol^{-1} des Wassers dazu, dass die Energie der IR-Photonen grundsätzlich nicht ausreichend ist, um das System zu fragmentieren. Dennoch kann der Verlust von Wasser beobachtet werden, was nur durch vibratorisch angeregte Moleküle mit entsprechend hoher interner Energie erklärt werden kann. Dies macht sich in den Spektren insbeson-

dere durch breite Vibrationsbanden aber auch durch Verschiebungen der Intensitätsmaxima im Spektrum bemerkbar (Abschnitt 3.4.2). Durch das zusätzliche Anhängen eines Botenliganden an das System wiederum können Moleküle mit geringerer innerer Energie selektiert werden, was sich in schmalere Banden in den Spektren bemerkbar macht. Nachteilig auswirken kann sich jedoch, dass die Spektren schwerer zu interpretieren sind, da der zusätzlich angehängte Ligand unterschiedliche Bindungspositionen annehmen kann und die resultierenden Isomere sich in individuellen Vibrationsbanden bemerkbar machen können.

Abbildung 2.2 zeigt die schematische Umsetzung der wesentlichen Teile des genutzten experimentellen Aufbaus für die IRPD-Spektroskopie von Kationen. Dazu wird ein

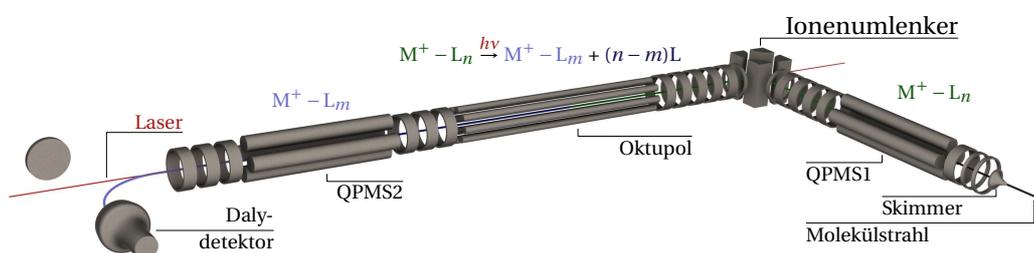
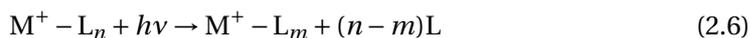


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Quadrupoltandemmassenspektrometers für die IRPD-Spektroskopie. In einer Elektronenstoßquelle (dem Skimmer vorweg, hier nicht dargestellt) werden verschiedene Cluster produziert. Im Oktupol wird der im ersten Quadrupol (QPMS1) selektierte Cluster $M^+ - L_n$ durch Bestrahlung mit dem Laser der Energie $h\nu$ bei entsprechender Absorption dissoziiert. Die geladenen Fragmente $M^+ - L_m$ werden im zweiten Quadrupol (QPMS2) selektiert und mit einem Daly-Detektor nachgewiesen.

den gewünschten Clustern entsprechendes Trägergas unter Druck (3–40 bar) durch ein beheizbares Reservoir geleitet, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet. Unter Verwendung eines mit 20 Hz gepulsten Ventils (*Parker General Valve, Series 9*) wird die Gasmischung unter Druck mit Überschall in das Vakuum ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ mbar) expandiert. Zwei Elektronenstrahlen kreuzen nahe der Ventilöffnung den expandierenden Molekülstrahl. Erzeugt werden die Elektronen durch thermische Emission aus mit 5–8 A beheizbaren 0,2 mm dünnen thorierten (1%) Wolframfilamenten. Ein gepulstes Potential von 150–300 V auf den Filamenten sowie auf einem sie jeweils umgebenden Schirm beschleunigen die Elektronen in Richtung des Molekülstrahls. Zusammen mit der Überschallexpansion führen Elektronenstoß- und Penningionisation, gefolgt von Dreikörperstößen zur Bildung von kalten Clusterionen. Die Analyse der Intensitäten in rotationsaufgelösten Spektren als auch der Bandenstruktur rotationsverbreiterter Schwingungsbanden bestätigt, dass so erzeugte Spezies im Allgemeinen eine Temperatur von 10 bis 150 K haben.^[52,53]

Die Ionen werden durch einen circa 1 mm durchmessenden Skimmer (*Beam Dynamics, Model 1*) extrahiert. Dieser liegt auf einem relativ zur Ionenquelle nur leicht negativen Potential ($\Delta U \leq 10$ V), um Fragmentationen zu unterdrücken bzw. reduzieren. Nachfolgende elektrostatische Linsen fokussieren den Molekülstrahl in den ersten Quadrupol

(QPMS1), in welchem der zu untersuchende Cluster $M^+ - L_n$, bestehend aus dem Molekül M^+ und einem oder mehreren Liganden L , massenselektiert wird. Die gewählten Molekülcluster werden dann mittels eines Umlenkquadrupols in einen Oktupol gelenkt, in welchem sie mit einem durchstimmbaren Infrarotlaser (*Laservision, Narrow-Band OPO/OPA system*) mit der Photonenenergie $h\nu$ überlagert werden und bei entsprechender Absorption zu deren Dissoziation gemäß



führen.

Die von der Laserwellenlänge ν abhängig produzierten Fragmente werden in einem zweiten Quadrupol (QPMS2) selektiert und anschließend mit einem Daly-Detektor^[54] registriert. Variierbare Potentiale von $\pm 170\text{V}$ an elektrostatischen Linsen vor und hinter den Quadrupolen bzw. dem Oktupol erlauben eine Optimierung des auf dem Daly-Detektor gemessenen Ionenstromes. Die beiden Quadrupole sind baugleich mit einer Länge von circa 215 mm und einem Stabdurchmesser von $\approx 16\text{mm}$ (5/8 Zoll). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ursprünglichen Radiofrequenztreiber der Quadrupole (*Extrel, Model #011-15*) durch neue Modelle (*Extrel, 150 QC*) ersetzt und so der Massenbereich von m/z 10 – 400 auf m/z 700 erhöht. Durch die veränderte Anforderung an den Massenbereich werden die Quadrupole nun mit 1200 statt 1500 kHz getrieben. Das die Masse regelnde analoge Gleichspannungssignal wird nunmehr mit einer 16-bit Analog/Digital-Karte (*National Instruments (NI), PCI-6703*) statt des 13-bit auflösenden Boxcar Moduls (*Stanford Research System, Computer Interface SR 245*) erzeugt.¹ Die weiteren Parameter beider Quadrupolmassenspektrometer basieren sowohl auf digitalen TTL als auch analogen Signalen im Bereich von $\pm 5\text{V}$ und werden ebenso über die 16-bit A/D-Karte angesteuert. Alle Signale werden über eine Verteilerbox an die entsprechenden Geräte weitergeleitet. Mittels eines Optokopplers (*CNY17-F4*) werden die positiven TTL-Signale der A/D-Karte in für die QPMS bezüglich Masse notwendigen negativen Signale gewandelt.

2.2.1 Vakuum- und Gaseinlasssystem

Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau der Vakuumapparatur. Die Kammer der Ionenquelle wird mit einer Öldiffusionspumpe (*Balzers, DIF 200*) mit einem Saugvermögen von 2000 l/s gepumpt und ist von der nachfolgenden Kammer differentiell getrennt. So kann während des Experiments in Abhängigkeit von der Ventilöffnungszeit

¹Die 13 Bit des Moduls *SR 245* beziehen sich auf den Bereich von $\pm 10,24\text{V}$, was diskreten Werten von 2,5 mV entspricht. Die Quadrupoltreiber *Extrel 150QC* benötigten ein 0 – 10 V Signal zur Massensteuerung, womit sich eine Schrittweite von m/z 1 ergibt. Die Möglichkeit einer manuellen Feinabstimmung über ein Potentiometer am Treibergehäuse erlaubte die genaue Abstimmung der selektierenden Masse. Der erhöhte Massenbereich der neuen QPMS-Treiber und die nicht mehr vorhandene hoch aufgelöste manuelle Feinabstimmung erzwang die, im Vergleich zum *SR 245*, höher auflösende *NI* Analog/Digital-Karte, womit theoretisch Schrittweiten von m/z 0,01 erreicht werden.

ein typischer Druck von circa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar sichergestellt werden, ohne zu große Druck-erhöhungen in den nachfolgenden Kammern zu verursachen. Für den nötigen Vorvaku-umdruck der Öldiffusionspumpe sorgt eine Drehschieberpumpe (*Leybold, Trivac D65B*) mit einem Saugvermögen von $65 \text{ m}^3/\text{h}$. Die drei nachfolgenden Bereiche werden durch Turbomolekularpumpen (TMP) evakuiert und sind ebenfalls voneinander differentiell getrennt. Sowohl der Bereich mit dem ersten Quadrupol und dem Ionenumlenker als auch der mit dem zweiten Quadrupol und schließlich dem Daly-Detektor werden durch doppel-läufige TMP (*Pfeiffer Vacuum, TPU 510, 5001/s* bzw. *Pfeiffer Vacuum, TPU 330, 3201/s*) evakuiert. So wird dort ein Druck von bis zu 10^{-7} mbar bei laufendem Expe-ri-ment erreicht. Der den Oktupol umfassende Bereich wird durch eine TMP (*Pfeiffer Vacuum, TPU 520*) mit einem Saugvermögen von $5201/\text{s}$ gepumpt. Im Vergleich zur vor-hergehenden Kammer ist hier das zu pumpende Volumen geringer. Die Verwendung einer äquivalenten Pumpe erlaubt jedoch, CID-Experimente mit einem Kollisionsgas durchzuführen. Der Druck erhöht sich dabei auf etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Allen am eine Dreh-schieberpumpe (*AEG AM90SX4, 80 m³/h*) vorgeschaltet.

Das Gaseinlasssystem erlaubt neben der direkten Nutzung eines Trägergases aus der

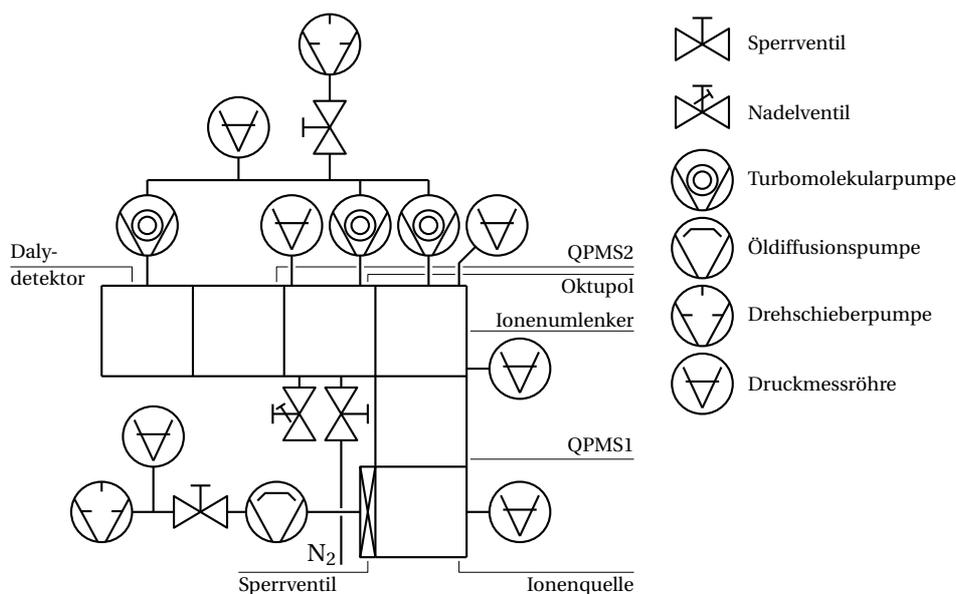


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der einzelnen Vakuumkammern mit den entsprechenden Komponenten zur Vakuumerzeugung und Druckmessung.

Gasflasche auch die Mischung zweier Gase. Zusammen mit der im folgenden Behälter vorgenommenen Druckmessung lassen sich das Mischungsverhältnis und der Druck mittels zweier elektronisch ansteuerbarer Ventile einstellen. Die Kontrolle über diese Parameter ist wichtig für die erzeugten Spezies, insbesondere lässt sich so das Verhältnis von protonierten und nicht protonierten Clustern beeinflussen (Abschnitt 3.5) als auch die in der Expansion vorliegenden Konditionen.^[55–57] Für die Bildung hydratisier-

ter Molekülonen bietet sich die Möglichkeit, das Trägergas durch einen *bubbler* zu leiten. Da sich jedoch herausgestellt hat, dass die direkte Zugabe von einem oder wenigen Tropfen Wasser in das Gaseinlasssystem ausreichend ist und der *bubbler* für hohe Drücke nicht geeignet ist, wurde auf dessen Verwendung verzichtet.

2.2.2 Experimentsteuerung

Der zeitliche Ablauf des Experiments wird über Triggerpulse mittels eines Pulsengenerators (*Tardis II*) kontrolliert. Ventilöffnung, Elektronenemission, Laserpuls und Messelektronik laufen bei einer Frequenz von 20 Hz, der IR-OPO mittels eines Frequenzteilers bei 10 Hz. Eine Messung der Ionen am Detektor mit und ohne Laser erlaubt so, laserinduzierte von anderen Prozessen zu unterscheiden. Der Startzeitpunkt ist durch die Öffnung des Ventils definiert. Alle weiteren Trigger sind auf dieses Ereignis referenziert. Abbildung 2.4 stellt den Verlauf zur Experimentsteuerung graphisch dar. Die zeitliche

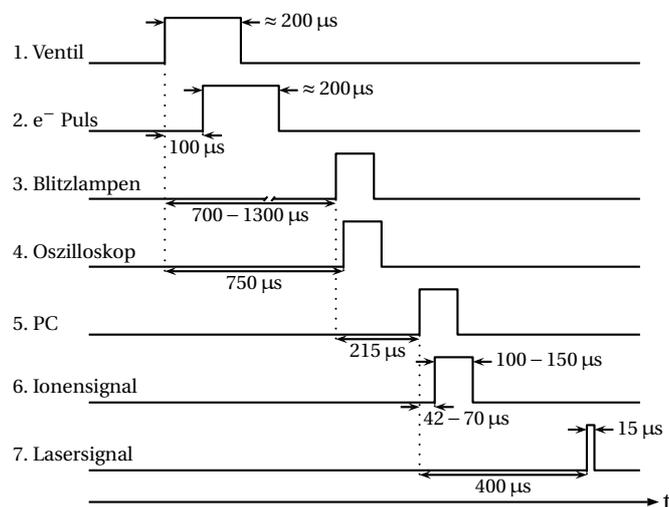


Abbildung 2.4: Zeitlicher Ablauf des Experiments. Die Breiten der vom Pulsgenerator (*Tardis II*) gelieferten Trigger sind 100 μs , die hier explizit angegebenen Breiten beziehen sich auf die durch nachgeschaltete Geräte variierbaren Längen. Der initiale Zeitpunkt des Experiments durch die Ventilöffnung ist frei gesetzt. Die Wiederholrate liegt bei 20 Hz (Periode $P = 50 \text{ ms}$ am Pulsgenerator).

Ansteuerung der Lasereinheit wird durch zwei Trigger, einen für die Blitzlampen und einen für die Pockelszelle, vorgenommen. Die Auslösung der Güteschaltung kann sowohl über die Lasersoftware als auch durch die externe Triggerung, nach entsprechender Auswahl in der Software, gesteuert werden. Die Pulslängen zur Dauer der Ventilöffnung als auch der Elektronenemission lassen sich separat steuern und liegen typischerweise bei jeweils etwa 200 μs . Das am Daly-Detektor durch die Ionen erzeugte Signal wird verstärkt und einem Integrator (*Stanford Research System, Gated Integrator and Boxcar Averager SR 250*) zugeführt. Da die Laserenergie über einen gemessenen Wellenlängenbereich variiert, kann durch Messung mit dem pyroelektrischen Detektor

(Gentec, QE25LP-S-MB) das gemessene IRPD-Spektrum auf die Laserenergie normalisiert werden, um eine Aussagekraft der gemessenen Intensitäten im IRPD-Spektrum zu erhalten. Das Signal des pyroelektrischen Detektors wird ebenfalls integriert. Die Zeitpunkte der entsprechenden Integrationsfenster werden über den Pulsgenerator gesteuert und deren Breite über die Integratoreinheit geregelt. Zur Optimierung des Signals wird die Breite des Ionenfensters maximal auf $150\ \mu\text{s}$ gesetzt und bei Aufnahme eines IRPD-Spektrum auf circa $100\ \mu\text{s}$ reduziert, um Einflüsse von metastabilem Ionensignal zu reduzieren.

2.2.3 Laserquellen

Der zur Photodissoziation verwendete Infrarotstrahl wurde mit einem durch einen güteschalteten Nd:YAG-Laser (*Innolas, Spitlight 600*) bei $\nu_{1064} = 1064,144\ \text{nm}$ gepumpten IR-OPO (*Laservision, Narrow-Band OPO/OPA system*) erzeugt (Abb. 2.5(a) und (b)). Dieser basiert auf nichtlinearen optischen Eigenschaften von KTP-Kristallen in der OPO-Stufe und KTA-Kristallen in der Verstärkerstufe (*optical parametric amplifier, OPA*). Dazu wird der ν_{1064} Pumpstrahl mit einer Energie von circa $700\ \text{mJ}$ in einem Strahlteiler im Verhältnis 1:2 aufgeteilt. Der erste Strahl wird in einen KTP-Kristall geleitet und frequenzverdoppelt (ν_{532}) und anschließend über ein Gitter durch einen KTP-Kristall auf einen hochreflektierenden Spiegel gelenkt. Durch Drehung des Kristalls im Abgleich mit dem den Resonator bildenden Abstimm Spiegel werden zwei neue Strahlen $\nu_{\text{idler}}^{\text{OPO}} = 1350 - 2000\ \text{nm}$ und $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPO}} = 712 - 885\ \text{nm}$ generiert. Zwei Kriterien müssen für die Erzeugung der beiden neuen Strahlen eingehalten werden, nämlich die Energieerhaltung (Abb. 2.5(c)) und die Phasenanpassung. Die Linienbreite der im OPO-Prozess emittierten Strahlung ist näherungsweise von der Phasenanpassung abhängig und wird durch ein Gitter im Resonator verringert. Die vom Gitter selektierten Moden werden durch den Abstimm Spiegel in den Resonator reflektiert und verstärkt. Der $\nu_{\text{idler}}^{\text{OPO}}$ Strahl wird nun als $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPA}}$ zusammen mit dem ν_{1064} Pumpstrahl in die vier KTA-Kristalle der OPA-Stufe gerichtet und erzeugt dem gleichen Prinzip folgend einen neuen Strahl $\nu_{\text{idler}}^{\text{OPA}} = 2200 - 5000\ \text{nm}$ (Abb. 2.5(c)). In Abhängigkeit von der Wellenlänge ($2000 - 4500\ \text{cm}^{-1}$) beträgt die für Experimente zur Verfügung stehende Energie circa $2 - 5\ \text{mJ}$ pro Puls bei einer Linienbreite von $1\ \text{cm}^{-1}$. Im Strahlengang befindliche Si-Platten, angeordnet im Brewsterwinkel, filtern den polarisierten $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPO}}$ Strahl und nicht vollständig konvertiertes Licht des ν_{532} Pumpstrahls nach der OPO-Stufe sowie $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPA}}$ nach der OPA-Stufe heraus, um das Experimentieren mit einer definierten Wellenlänge zu gewährleisten.² Der durch den Rückspiegel des Resonators leckende $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPO}}$ Strahl dient durch Einkopplung in einen Wellenlängenmesser (*Bristol, 821 pulsed wavelength meter*) der Kalibrierung, welche auf $1\ \text{cm}^{-1}$ genau ist.

²Insbesondere lässt sich durch Drehung der Si-Platten nach der OPA-Stufe auswählen, ob $\nu_{\text{signal}}^{\text{OPA}}$ oder $\nu_{\text{idler}}^{\text{OPA}}$ gefiltert werden oder durch Entfernen dieser Platten beide Strahlen für eine mögliche nachfolgende Differenzwellenmischung genutzt werden. In dieser Arbeit wurden an der QOQ-Apparatur nur Experimente mit $\nu_{\text{idler}}^{\text{OPA}}$ durchgeführt.

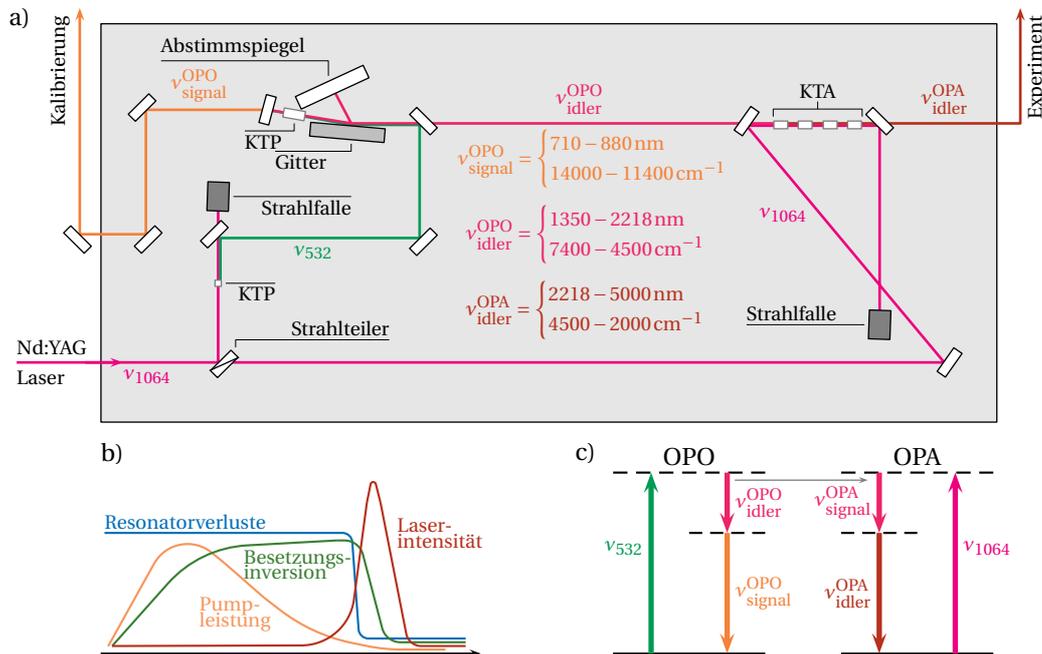


Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung des *Laservision IR-OPO-Lasers*. Dargestellt sind nur die für den grundsätzlichen Strahlverlauf relevanten optischen Elemente. (b) Schematischer zeitlicher Verlauf der Güteschaltung des Nd:YAG Lasers. Mit steigender Pumpleistung erhöht sich die Besetzungsinversion bis zu einem gewissen Grade. Mittels eines Güteschalters (hier eine Pockelszelle) werden die Resonatorverluste zunächst hoch gehalten (geringe Resonatorgüte), sodass die Laserschwelle nicht erreicht wird und die im Lasermedium gespeicherte Energie bis auf ein Maximum erhöht wird. Eine schlagartige Erhöhung der Resonatorgüte führt zu einer schnell ansteigenden Laserintensität und fällt, während die Besetzungsinversion unter die Laserschwelle fällt, nach Durchlaufen eines Maximums wieder rasch ab. (c) Nicht maßstabsgereues Energiediagramm zur Darstellung der Energieerhaltung in den optisch nichtlinearen KTP- (OPO) und KTA-Kristallen (OPA). Der graue Pfeil indiziert die Nutzung des $\nu_{\text{OPO idler}}$ als $\nu_{\text{OPA signal}}$.

Über drei dem Lasersystem folgende planare Silberspiegel wird der Strahl auf einen konvexen Goldspiegel mit einer Brennweite von 1500 mm gelenkt und durch ein CaF_2 -Fenster in den Oktupol fokussiert. Am Ende der Apparatur misst ein pyroelektrischer Detektor die Energie des Laserstrahls. Der OPO-Laser selbst sowie der Strahlengang bis zum CaF_2 -Fenster sind eingehaust und werden mit getrockneter Druckluft gespült, um Wasserabsorptionen zu vermeiden. Die gemessene Luftfeuchte kann so auf etwa zwei bis vier Prozent reduziert werden.

2.3 IRMPD-Spektroskopie mit dem Freie-Elektronen-Laser

Statt der Dissoziation mittels eines Ein-Photonenprozesses eines schwach gebundenen Systems fragmentiert ein Molekülion bei der IRMPD aufgrund der Absorption mehrerer IR-Photonen. Abbildung 2.6(a) stellt den zugrunde liegenden Mechanismus dar. Zunächst werden Photonen bei entsprechender Vibrationsmode resonant absorbiert.^[58]

Aufgrund der Anharmonizität der Vibrationszustände im Molekülpotential, wird eine weitere Photonenabsorption unterbunden, welche zunächst aufgrund der Laserlinienbreite durch Anregung in Rotationszustände der entsprechenden Vibrationsniveaus kompensiert werden und schließlich nicht mehr resonant absorbiert werden (anharmonischer Flaschenhals)^[59]. Die interne Energie des Moleküls erhöht sich durch diesen Prozess und wird schließlich durch intramolekulare Relaxationsprozesse (*internal vibrational energy redistribution*, IVR) auf andere Schwingungsniveaus umverteilt. Die resonanten Energieniveaus werden dadurch depopuliert und erlauben so eine weitere resonante Photonenabsorption. Die Zustandsdichte nimmt mit steigender interner Energie zu, sodass ein Quasikontinuum erreicht wird, bei dem weitere Energie durch nichtresonante Photonen aufgenommen wird. Gleichzeitig verschieben sich die resonant absorbierenden Schwingungsmoden ins Rote aufgrund der Erhöhung der inneren Energie (Abb. 2.6(b)).^[60] Weiter ist eine Verbreiterung der Banden zu beobachten,

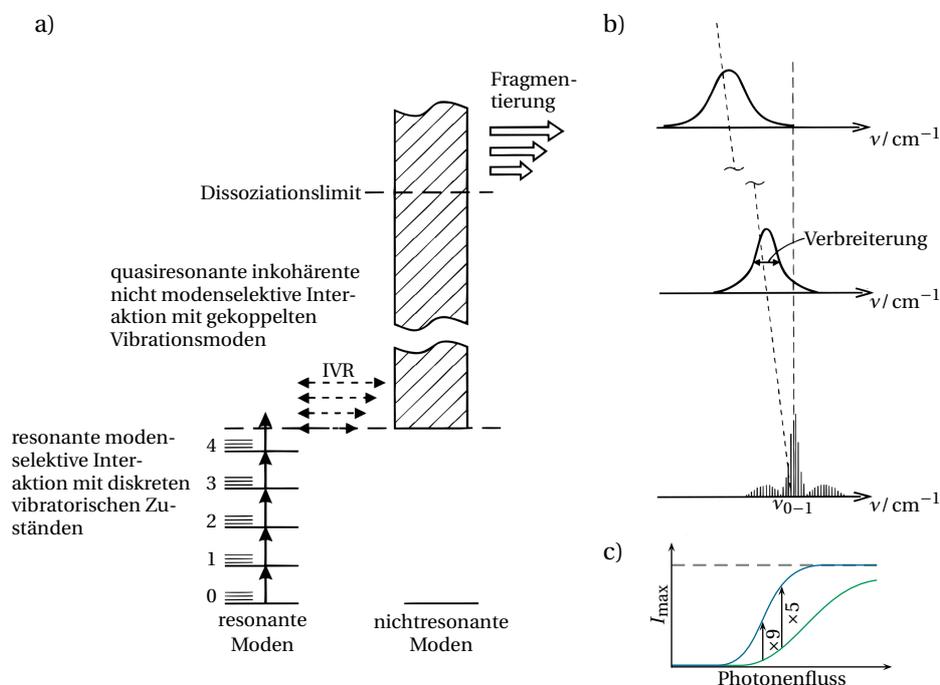


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung des IRMPD-Prozesses, adaptiert von Makarov *et al.* [61], (b) Veranschaulichung des IR Absorptionsspektrums mit Blick auf die Verbreiterung und die Rotverschiebung auf Grund des IRMPD Prozesses, Grafik adaptiert von Makarov *et al.* [61], (c) maximale Bandenintensitäten I_{\max} für zwei verschiedene Frequenzen (grün und blau) in Abhängigkeit vom Photonenfluss. Die Faktoren geben die relativen Intensitäten für zwei unterschiedliche Flüsse an. Die grau gestrichelte Linie gibt den Bereich der Sättigung an.

welche auf die kurze Lebensdauer des IVR-Prozesses von 0,1 – 10 ps zurückzuführen ist.^[62,63] Überschreitet die interne Energie des Moleküls das Dissoziationslimit, fragmentiert es und lässt sich in Abhängigkeit von der Laserfrequenz detektieren.

Der Vergleich experimenteller IRMPD-Spektren mit berechneten linearen Absorptionsspektren kann bezüglich Bandenposition als auch deren Intensitäten zu Differenzen führen.^[60,64–66] Während Frequenzverschiebungen durch einen Skalierungsfaktor kompensiert werden können, lassen sich Intensitäten durch lineare Absorptionsspektren nicht zwingend korrekt wiedergeben.^[65] Dem zugrunde liegt die Abhängigkeit der maximalen IRMPD-Effizienz, also der Bandenintensität I_{\max} , vom Photonfluss. Für zwei Schwingungsbanden ist diese Abhängigkeit in Abbildung 2.6(c) graphisch dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich für verschiedene Photonenströme die relative Bandenintensität ändert, was im Modell eines linearen Absorptionsspektrums nicht berücksichtigt wird. Des Weiteren wurde gezeigt, dass Schwingungen transparent für IRMPD-Spektroskopie sein können, also entsprechende Banden im Spektrum nicht erscheinen.^[66] Dies betrifft insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen und wird mit der Brechung dieser H-Brücken durch resonante Absorptionen des ersten Photons, ohne dass der Cluster dissoziiert, erklärt.^[66–68] Weitere Photonen werden wegen der Änderung der Schwingungsfrequenz nicht mehr absorbiert und der Cluster kann nicht dissoziieren. Die in dieser Arbeit diskutierten IRMPD-Spektren wurden in einem FT-ICR-MS (*Bruker, APEX-Qe*)^[69] aufgenommen, welches mit einer Elektrosprayionisationsquelle (ESI) ausgerüstet und dem Infrarot-Freie-Elektronen-Laser (IR-FEL) am *Centre Laser Infrarouge d’Orsay*, (CLIO)^[70–74] gekoppelt ist (Abb. 2.7(a)). Die aus einer Lösung mit der ESI-Quelle erzeugten Kationen werden über eine Kapillare und zwei Ionentrichter in eine Hexapol-Ionenfalle geführt, wo sie gesammelt, gepulst extrahiert und im folgenden Quadrupol massenselektiert werden. Die Ionen werden dann in einer Hexapolzelle gefangen und durch Kollision mit Argon thermalisiert, um anschließend in die ICR-Zelle extrahiert zu werden. Dort gefangen werden die Ionen durch den IR-Laserstrahl des FEL fragmentiert und für jede Wellenlänge das Massenspektrum aus der Fouriertransformation des gemessenen zeitabhängigen Signals bestimmt, woraus sich ein IRMPD-Spektrum ableiten lässt. Dazu wurden die Intensitäten des Mutterions I_M und der Fragmentationen I_F in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge gemessen und die IRMPD-Rate R aus dem negativen Logarithmus der Intensität des Mutterions, dividiert durch die Summe der Intensitäten der Mutter- und Fragmentationen berechnet:

$$R = -\ln(I_M / (I_M + \sum I_F)). \quad (2.7)$$

Um die Effizienz der Fragmentation und damit die gemessene Intensität schwacher Schwingungsbanden zu erhöhen, wurden die gefangenen Moleküle mit einem wenige ms langen CO₂-Laserpuls (10 W, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, $\nu = 943 \text{ cm}^{-1}$) nur wenige μs dem FEL-Puls folgend bestrahlt (Abb. 2.7(a)).^[75–77] Durch Abschwächung sowie Variation der Länge des Laserpulses wurde sichergestellt, dass eine alleinige Fragmentation durch den CO₂-Laser nicht auftritt.

2.3.1 Freier-Elektronen-Laser

Der IR-FEL^[78] bei CLIO erzeugt eine monochromatische Strahlung hoher Intensität mit typischen Energien von einigen 0,1 bis 10 μJ je Mikropuls (entsprechend etwa einige

10 μJ bis 10 mJ je Makropuls) bei 100 bis 3 μm (100 – 3300 cm^{-1}). Die in einer Elektronenquelle durch Glühemission erzeugten Elektronen werden zunächst bei einer Wiederholrate von 25 Hz in etwa 8 μs lange Pakete gebündelt. Dabei besteht jedes dieser Pakete aus wenige ps langen, im Abstand von 16 ns folgenden Mikropulsen. Anschließend werden die Elektronenpakete in einem 3 GHz RF-Linearbeschleuniger auf Energien von 10 bis 50 MeV beschleunigt, um sie dann in einen Undulator zu lenken. Letzterer besteht aus einer bezüglich der Magnetpole alternierenden Anordnung von Permanentmagneten, wodurch ein Magnetfeld mit einer Periode von $N = 38$ und einer Periodenlänge $\lambda_u = 50,4 \text{ mm}$ erzeugt wird.

Die Elektronen werden in diesem Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft auf eine sinusförmige Bahn transversal zur ursprünglichen Flugrichtung gezwungen. Dabei emittieren die Elektronen Dipolstrahlung, welche für die relativistischen Elektronen vorwärts gerichtet ist (Abb. 2.7(b)). Die emittierte Wellenlänge des FEL ist dabei von der Undulatorperiode λ_u sowie der Phasenbeziehung zwischen Elektronen und emittierter Strahlung abhängig. Nur für Elektronen, die in Phase mit der Strahlung sind, findet induzierte Emission statt. Das heißt, schnellere Elektronen führen zu einer Verstärkung der anfänglichen Laserstrahlung, während die langsameren Elektronen diese schwächen. Schließlich resultiert dies in einer Phasenfokussierung und führt zu einer Mikropulsstrukturierung innerhalb eines jeden Makropulses.

Die Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge λ_R eines FEL von der Undulatorperiode λ_u und der Elektronengeschwindigkeit v ist über

$$\lambda_R = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad \text{mit} \quad K = \frac{eB\lambda_u}{2\pi m_e c} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.8)$$

gegeben. Der dimensionslose Parameter K hängt neben λ_u von der Magnetfeldstärke B sowie den Konstanten der Elementarladung e , der Elektronenmasse m_e und der Lichtgeschwindigkeit c ab. Die Notwendigkeit des Lorentzfaktors γ ergibt aus der, entsprechend der kinetischen Energie der Elektronen, relativistisch zu betrachtenden Geschwindigkeit v . Die Unterbringung des Undulators in einer optischen Kavität führt zur Verstärkung der Strahlung des FEL und die erzeugte Laserstrahlung wird ausgekoppelt und an die Nutzer für Experimente weitergeleitet. Für die hier betrachteten IRMPD-Experimente liegt die Bandbreite bei circa 0,5%, also 5 cm^{-1} bei 1000 cm^{-1} . Da gemäß Gleichung (2.8) eine Durchstimbarkeit des Lasers durch Änderung von λ_u wenig praktikabel ist, wird die Magnetfeldstärke B bei einer entsprechend optimierten Elektronenenergie durch Änderung des Abstandes der beiden den Undulator bildenden Permanentmagnetreihen variiert.

2.3.2 Elektrosprayionisation

Die in dem Experiment genutzte Ionisationsquelle basiert auf dem Prinzip der Elektrosprayionisation.^[79] Hierbei wird eine Analytlösung durch eine dünne Kapillare geleitet. Relativ zu einer Gegenelektrode wird an die Spitze der Kapillare eine hohe Spannung

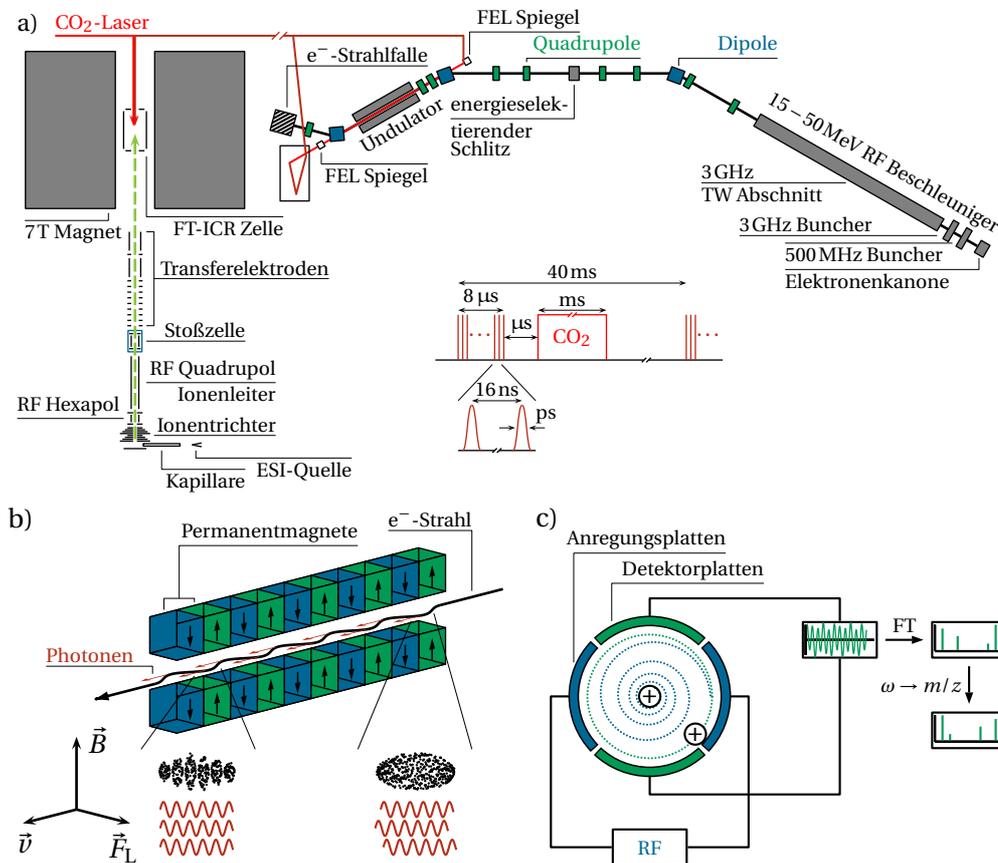


Abbildung 2.7: (a) Schematische Darstellung des für die IRMPD-Spektroskopie verwendeten Aufbaus mit dem FT-ICR-Massenspektrometer und dem Freie-Elektronen-Laser bei CLIO. Bildkomposition aus den adaptierten schematischen Darstellungen des FT-ICR-MS^[69] und FEL^[71]. (b) Detailansicht und Funktionsprinzip des Undulators. Die Elektronen mit der Geschwindigkeit \vec{v} passieren das Magnetfeld \vec{B} des Undulators (schwarze Pfeile) und werden entsprechend der Lorentzkraft \vec{F}_L ausgelenkt, wobei sie an den Umkehrpunkten Photonen emittieren. Diese sind anfänglich noch nicht kohärent, wie die vergrößerte Abbildung der Elektronenpakete zeigt. Erst zum Ende des Undulators bildet sich eine Mikropulsstruktur heraus und es wird schließlich durch Interaktion der Photonen mit den Elektronen kohärentes Licht ausgestrahlt. (c) Prinzipskizze des FT-ICR. Die zur Anregung der Ionen nötige Radiofrequenz wird über Anregungsplatten als Teil der Penningfalle eingestrahlt. Entsprechend wird mit den Detektorplatten die durch die angeregten Ionen induzierte Ladung gemessen. Das für unterschiedliche Ionenmassen sich überlagernde Signal wird mittels Fouriertransformation (FT) über ein Spektrum im Frequenzraum (ω) in ein Massenspektrum (m/z) umgewandelt.

von einigen kV angelegt. Das entstandene elektrische Feld führt zur Bewegung der geladenen Moleküle in Richtung der Gegenelektrode. Dabei wird an der Spitze der Kapillare ein sogenannter Taylorkonus mit gleichartig geladenen Ionen ausgebildet und in ein Aerosol versprüht. Ein inertes Trägergas wie zum Beispiel Stickstoff unterstützt dabei die Verdampfung des Lösungsmittels, wodurch sich die Tropfengröße im Aerosol unter gleichzeitiger Zunahme der Ladungsdichte auf der Tropfenoberfläche verringert. Überschreitet die Zahl der Ladung im Verhältnis zur Tröpfchengröße eine Ladungsgrenze (Rayleighlimit)^[80] zerfallen die Tröpfchen aufgrund der Abstoßung der gleichnamigen Ladungen (Coulombexplosion) bis schließlich freie Ionen in der Gasphase entstehen. Für die Entstehung der freien Ionen existieren zwei Modellvorstellungen. Bei dem Modell des geladenen Rückstandes (engl. *charge residue model, CRM*)^[81] setzt sich die Coulombexplosion bis zur vollständigen Desolvatation der Lösemittelmoleküle fort, bis nur noch ein geladenes Analytmolekül übrig bleibt. Das Ionenemissionsmodell (engl. *ion evaporation model, IEM*)^[82,83] postuliert das direkte Verdampfen desolvatisierter Ionen von der Oberfläche des geladenen Tröpfchens. Die so bei Atmosphärendruck gebildeten Ionen werden mittels einer Transferkapillare in die Vakuumregion des FT-ICR-MS überführt. Die Transferkapillare ist dabei senkrecht zur Flugrichtung des Ionenstrahls im MS angeordnet, um die Belastung des Vakuums durch neutrale Teilchen zu minimieren.

2.3.3 Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer

Die Funktionsweise eines FT-ICR ist schematisch in Abbildung 2.7(c) wiedergegeben. Die Bestimmung des Masse-zu-Ladung Verhältnisses (m/z) von Ionen basiert beim FT-ICR auf der Zyklotronfrequenz der Ionen in einem homogenen Magnetfeld, welches hier durch einen 7 T starken, supraleitenden Magneten erzeugt wird. Die Ionen werden dabei in einer Penningfalle gefangen und entsprechend ihrer Resonanzfrequenz durch ein senkrecht zum Magnetfeld oszillierendes elektrisches Feld angeregt, wodurch sich ihr Zyklotronradius erhöht. Nach Abschalten des elektrischen Feldes rotieren die Ionenpakete in ihrer Zyklotronfrequenz entsprechend ihres m/z Verhältnisses in Phase und induzieren an den Detektorplatten eine Ladung. Durch Variation des oszillierenden elektrischen Feldes werden Ionen mit unterschiedlichem m/z Verhältnis erfasst. Aus dem resultierenden Signal sich überlagernder Sinusschwingungen wird mittels Fouriertransformation ein Massenspektrum extrahiert.

2.4 Doppelresonanzspektroskopie an neutralen Molekülen

Die spektroskopischen Untersuchungen, der in dieser Arbeit diskutierten neutralen Moleküle (PEA, Abschnitt 4.3 und *oF*-PEA, Abschnitt 4.6.1) wurden am *Chemical Resources Laboratory* des *Tokyo Institute of Technology, Japan* in der Arbeitsgruppe um Masaaki Fujii durchgeführt. Dabei kamen die Methoden der resonanten Zweiphotonenionisation (*resonant two-photon ionization, R2PI*) sowie der UV-UV- und IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie zum Einsatz. Der experimentelle Aufbau umfasst im We-

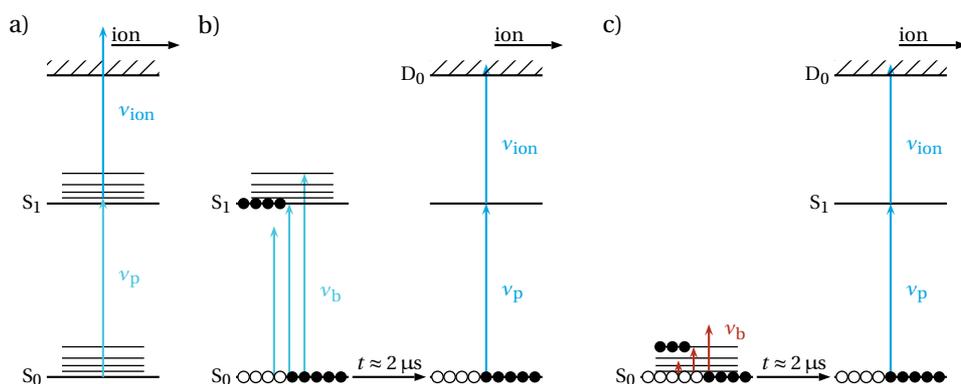


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der (a) R2PI-Spektroskopie, (b) UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie (*UV-UV HB spectroscopy*), adaptiert von Ishiuchi *et al.* [85], (c) IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie (*IRDS, IR depletion spectroscopy*).

sentlichen zwei Vakuumkammern.^[84] Die zu untersuchenden Moleküle wurden mittels Überschallexpansion durch ein gepulstes Ventil (*Parker, General Valve Series 9*) in eine Kammer expandiert. Durch einen Skimmer gelangt der Molekularstrahl in die Hauptvakuumkammer, in welcher die Laser auf den Molekülstrahl fokussiert werden. Die erzeugten Kationen werden in ein lineares Flugzeitmassenspektrometer transferiert und mittels eines Elektronenvervielfachers detektiert. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die verwendeten Methoden.

Bei der resonanten Zweiphotonenionisation wird das sich im Grundzustand S_0 befindende neutrale Molekül mittels eines UV-Lasers über den angeregten Zustand S_1 ionisiert. Durch Änderung der Wellenlänge lässt sich so ein Spektrum des elektronischen Grundzustandes gewinnen (Abb. 2.8(a)). Isomere mit verschiedenen Ionisationspotentialen lassen sich zwar grundsätzlich im Vergleich mit Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen identifizieren, allerdings ist dies je nach Fülle des Spektrums sehr aufwendig. Auch eine eventuell zu beobachtende Schwingungsprogression im elektronische Spektrum ist unter Umständen nur schwer unterschiedlichen Isomeren zuzuordnen. Durch die Verwendung eines zweiten Lasers lassen sich experimentell isomeraselektive Spektren beispielsweise mit der UV-UV-Lochbrennmethode (*UV-UV hole burning, UV-UV HB*) gewinnen (Abb. 2.8(b)). Ein $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang wird dazu mit einem UV-Laser ν_p angeregt. Vom elektronisch angeregten Zustand aus wird das Molekül durch einen zweiten UV-Laser ν_{ion} ionisiert, welcher, um Dissoziationswahrscheinlichkeiten so niedrig wie möglich zu halten, nur leicht über dem Ionisationspotential des Molekülkomplexes liegt. Dies führt zu einem konstanten Ionensignal entsprechend der Population des tiefsten Schwingungsniveaus des Grundzustandes. Ein weiterer ν_p zeitlich wenige μs vorlaufender UV-Laser ν_b depopuliert nun den Grundzustand, wenn er resonant zu einem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang ist. Diese elektronische Anregung führt zu einer Verringerung des gemessenen Ionensignals und es lässt sich durch Verfahren der Wellenlänge von ν_b ein isomeraselektives elektronisches Spektrum vermessen. Sowohl

ν_p als auch ν_{ion} werden simultan circa $2\ \mu\text{s}$ nach ν_b gefeuert. Während ν_b bei 10Hz betrieben wird, operieren ν_p und ν_{ion} bei 20Hz, sodass Signale mit und ohne ν_b nach Verstärkung separat integriert werden und Fluktuationen der Laserenergie sowie des gepulsten Ventils durch Verhältnisbildung beider Signale unterdrückt werden. Analog zur UV-UV HB-Spektroskopie, lässt sich das isomeraselektive Schwingungsspektrum einer Spezies vermessen, wenn der UV-Laser ν_b durch einen IR-Laser ersetzt wird. Dabei wird der elektronische Grundzustand S_0 des neutralen Moleküls dadurch vermessen, wenn, wie auch zuvor, ν_b vor ν_p und ν_{ion} einsetzt (Abb. 2.8(c)). Entsprechend lässt sich ein Schwingungsspektrum eines Kations im elektronische Grundzustand D_0 durch Feuern von ν_b nach $\nu_{p/ion}$ erhalten. Es ist allerdings nicht unbedingt klar, ob ein so vermessenes Molekül dem energetisch günstigsten Isomer entspricht (Abschnitt 3.4).

2.5 Quantenchemische Rechnungen

Die Moleküleigenschaften lassen sich theoretisch mit einer breiten Palette von Methoden beschreiben. Für kleinere Biomoleküle, wie das in dieser Arbeit diskutierte Tryptamin und Phenylethylamin, haben sich Berechnung auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) etabliert. Im Gegensatz zu molekularmechanischen Rechnungen (Beschreibung mittels klassischer Mechanik), *ab initio* Methoden (Lösung der Schrödinger-Gleichung (SG) mithilfe der Wellenfunktionen) oder semiempirischen Methoden (ebenfalls auf der SG basierend mit Näherungen experimentell ermittelter Parameter) bilden die Ergebnisse aus DFT Rechnungen einen hinreichenden Kompromiss zwischen benötigter Genauigkeit der molekularen Eigenschaften und den Anforderungen an Rechenkapazitäten.^[50] Im Folgenden wird kurz auf die stationäre Schrödinger-Gleichung eingegangen, welche die Grundlage für die nachfolgenden Abschnitte zu den *ab initio* Methoden und der Dichtefunktionaltheorie bildet. Eingeschoben wird eine kurze Betrachtung der Molekülorbitale durch Approximation endlicher Basissätze und abschließend die Anwendung der quantenmechanischen Rechnungen für die theoretische Betrachtung in dieser Arbeit.

2.5.1 Schrödinger-Gleichung

Zur Beschreibung stationärer Zustände wird mit dem die Energie eines Systems beschreibenden Hamiltonoperator \hat{H} die zeitunabhängige SG

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r})\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \text{ mit } \hat{H} = \hat{T} + V \quad (2.9)$$

mit dem Energieeigenwert E und der von den Kern-, \vec{R} , sowie den Elektronenkoordinaten, \vec{r} , abhängigen Wellenfunktion ψ verwendet. Mit der Masse der Elektronen m_e sowie der Kerne M_j und der Zahl der Elektronen N bzw. der Kerne M ergeben sich die kinetische Energie \hat{T} aus der Summe der Kerne \hat{T}_K und der Elektronen \hat{T}_e

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_K = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 \quad (2.10)$$

und die potentielle Energie des Systems $V(\vec{R}, \vec{r})$

$$V(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i<i'}^N \frac{1}{r_{ii'}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{j<j'}^M \frac{Z_j Z_{j'}}{R_{jj'}} \right) \quad (2.11)$$

mit der Kernladungszahl Z_j , der Elementarladung e und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 sowie den Koordinaten

$$r_{ii'} = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{R}_j| \quad \text{und} \quad R_{jj'} = |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|.$$

Aufgrund des Massenunterschiedes zwischen Kernen und Elektronen lassen sich Kern- und Elektronenbewegung entkoppeln (Born-Oppenheimer Näherung).^[86] Gleichung (2.9) separiert damit in einen elektronischen und einen die Kerne beschreibenden Teil. Die elektronische Energie eines Moleküls ist in diesem Modell somit im Wesentlichen eine Funktion der Elektronenkoordinaten und hängen nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Somit ergibt sich für verschiedene Molekülgeometrien eine energetische Potentialfläche. Die Geometrieoptimierung besteht darin, auf dieser Oberfläche stationäre Punkte zu finden, die für gewöhnlich Minimumstrukturen oder Übergangszuständen zwischen den Minima entsprechen, das heißt, die erste Ableitung der Energie bezüglich der Normalkoordinate q verschwindet. Die Krümmung an einem stationären Punkt, also die zweite Ableitung der Energie in Bezug zu q , charakterisiert, ob es sich um ein Minimum oder einen Sattelpunkt handelt. Für ein mehrdimensionales System bilden die zweiten partiellen Ableitungen die Hessematrix

$$H = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{i,j=1,\dots,n}. \quad (2.12)$$

Die Schwingungen eines Moleküls stehen direkt im Zusammenhang mit der Hessematrix. Diagonalisierung von (2.12) führt zu einer Matrix aus Eigenvektoren und einer aus Eigenwerten. Letztere ergeben durch Gewichtung der beteiligten Atommassen unmittelbar die Schwingungsfrequenzen. Die ersten drei Einträge korrespondieren dabei zur Translationsbewegung des Moleküls, die nächsten drei zur Rotation des Moleküls um dessen Trägheitsachsen und die übrigen zu den $3N - 6$ Schwingungsmoden. Während für eine Minimumstruktur alle Frequenzen positiv sind, ist für eine Übergangsstruktur eine imaginäre Frequenz charakterisierend, welche mit der Reaktionskoordinate korrespondiert. Aufgrund der Approximierung durch ein harmonisches Potential sind die Schwingungsenergien im Allgemeinen etwas zu hoch und müssen, um einen aussagekräftigen Vergleich zum experimentellen Spektrum zu gewährleisten, skaliert werden. Unmittelbar aus der Berechnung der Schwingungsfrequenzen ergibt sich auch die nullpunktkorrigierte Energie eines Moleküls, welche ein realistischeres Bild der energetischen Eigenschaften eines Moleküls liefert.

2.5.2 *ab initio* Methoden

Die Wellenfunktionen und Energien eines Moleküls lassen sich über die Hartree-Fock-Methode näherungsweise berechnen. Dabei wird die Wellenfunktion als antisymmetri-

ches Produkt von Einelektronenwellenfunktionen unter Berücksichtigung des Spins (Slaterdeterminante) aufgestellt und die Gleichung mit dem Rayleigh-Ritzschen Variationsverfahren gelöst. Bei dem Verfahren wird iterativ die Energie in Abhängigkeit von der Wellenfunktion so lange minimiert, bis sich der Energieunterschied, aufgrund der optimierten Wellenfunktion zum vorhergehenden Iterationsschritt, innerhalb eines definierten Konvergenzkriteriums nicht ändert.

Für geschlossenschalige Systeme, das heißt Moleküle, bei denen alle Elektronen gepaart sind (in dieser Arbeit die neutralen und protonierten Moleküle), wird die Wellenfunktion durch eine einzelne Slaterdeterminante approximiert. So besetzen Elektronenpaare mit antiparallelen Spins (α und β) dasselbe räumliche Orbital (*restricted Hartree-Fock*, RHF). Offenschalige Systeme (z. Bsp. Molekülkationen) weisen ungepaarte Elektronen auf. Sie können mit der UHF (*unrestricted Hartree-Fock*) oder ROHF (*restricted open-shell Hartree-Fock*) Methode berechnet werden. Bei ersterer werden für die α und β Elektronen eigene räumliche Orbitale angesetzt und die beiden sich ergebenden Molekülorbitalsätze separat berechnet, wohingegen bei der ROHF-Methode, soweit möglich, doppelt besetzte Molekülorbitale für die gepaarten Elektronen (wie bei RHF) und einzeln besetzte Orbitale für die ungepaarten Elektronen benutzt werden. Bei der UHF-Methode kann die Wellenfunktion mit Beiträgen anderer Multiplizität kontaminiert sein (Spinkontaminierung)^[87], welche durch Annihilationsalgorithmen zumindest zu einem gewissen Grad beseitigt werden können.

Die Elektronenkorrelation, also die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wird bei der Hartree-Fock Methode nicht berücksichtigt, das heißt durch den Ansatz, der die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen beschreibt, ist nur eine ungenaue Beschreibung des Systems möglich. Eine Möglichkeit die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, liegt in der Møller-Plesset Störungstheorie.^[88] Die Idee dahinter ist, dass ein simples durch ein komplexeres aber realistischeres System mathematisch durch eine Störung des idealisierten Systems beschrieben werden kann. Sie baut also auf der Hartree-Fock Rechnung auf.

2.5.3 Basissätze

Die Molekülorbitale werden näherungsweise durch einen Basissatz, also einer Linearkombination von Basisfunktionen, angesetzt. Diese Näherung ist im Allgemeinen umso genauer, je größer oder flexibler ein Basissatz ist.^[89] Mit größerem Basissatz steigt allerdings auch der Rechenaufwand. Die Elektronenverteilung um ein Atom kann durch verschiedene Funktionen beschrieben werden. Mathematisch am einfachsten und in der Berechnung von Molekülen häufig verwendet, werden Slater- (*Slater-type orbitals*, STO) und Gaussfunktionen (*Gaussian-type orbitals*, GTO). Zwar beschreiben die STO die wahre Wellenfunktion besser, jedoch werden in *ab initio* Rechnungen in der Regel Gaussfunktionen verwendet, da diese deutlich einfacher zu berechnen sind, selbst wenn eine Linearkombination mehrerer GTO (kontrahierte Gaussfunktion) notwendig ist, um eine Slaterfunktion zu approximieren. Ein minimaler Basissatz ist ein solcher, bei dem für jedes Atom des Moleküls dessen Orbitale jeweils durch eine Basisfunktion

beschrieben werden. Bessere Ergebnisse können durch Erweiterungen des minimalen Basissatzes erreicht werden. So lassen sich beispielsweise die für die chemischen Eigenschaften wichtigen Valenzelektronen bzw. deren Orbitale nicht nur durch eine, sondern mehrere Basisfunktionen beschreiben (*split-valence basis set*).³ Weiter lassen sich Polarisationsfunktionen und diffuse Funktionen hinzufügen. Erstere sind solche mit höherem Bahndrehimpuls und sind notwendig, um Bindungen zwischen den Atomen akkurater zu beschreiben.⁴ Diffuse Funktionen führen zu einer größeren Flexibilität des Basissatzes, in dem sie den Bereich des Orbitals, der weit vom Atomkern entfernt ist, besser wiedergeben. Dies ist notwendig, um schwache Bindung wie Wasserstoffbrücken oder van-der-Waals Bindungen sowie stark elektronegative Atome, wie beispielsweise Fluor, zu charakterisieren.

Berechnungen der Bindungsenergie zwischen Molekülen oder Atomen sind bei Verwendung von endlichen Basissätzen aufgrund des Überlapps der Basisfunktionen der Bindungspartner ungenau bzw. zu hoch berechnet (*basis set superposition error*, BSSE). Jedes Monomer leiht sich quasi Funktionen vom nahe gelegenen Bindungspartner, was deren Basissätze vergrößert. Die berechnete Energie des Dimers basiert auf einem größeren Basissatz als den jeweiligen Monomeren inne ist und führt im Grunde zu geringeren aber falschen Energien. Eine Methode diesen Fehler zu vermeiden liegt in der Anwendung der *counterpoise* (CP) Methode.^[90,91] Die Verwendung von größeren Basissätzen reduziert in der Regel den BSSE.

2.5.4 Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu *ab initio* Methoden werden die Eigenschaften eines Moleküls oder Atoms bei der DFT nicht auf Basis der Wellenfunktionen, sondern der Elektronendichte ρ (genauer: Funktionale der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte) berechnet. Während eine Wellenfunktion für ein n -Elektronen System von $3n$ Raumkoordinaten abhängt, ist die Elektronendichte nur eine Funktion der drei Raumvariablen, $\rho(\vec{r})$, und zwar unabhängig von der Anzahl der Elektronen. Das macht DFT zu einer im Vergleich zu *ab initio* Methoden weniger rechenintensiven Methode bei gleichzeitig hinreichend genauen Ergebnissen.

Diese Methoden bauen auf dem Kohn-Sham Ansatz auf, in welchem die zwei Hohenberg-Kohn Theoreme die Grundlage bilden. Das erste Theorem sagt aus, dass die Moleküleigenschaften im elektronischen Grundzustand durch $\rho(\vec{r})$ bestimmt sind.^[92] Für eine gegebene Elektronendichte kann also die Grundzustandsenergie eines Moleküls berechnet werden oder anders ausgedrückt, ist diese Energie ein Funktional von $\rho(\vec{r})$. Das Theorem besagt lediglich, dass ein solches Funktional existiert, aber nicht wie es genau

³Bei Verdopplung wird von *split valence double- ζ* , Verdreifachung *split valence triple- ζ* etc. gesprochen. Werden nicht nur Valenzelektronen durch mehrere Basisfunktionen beschrieben, sondern auch die inneren Orbitale, wird nur die Bezeichnung eines *double- ζ* , *triple- ζ* , etc. Basissatzes verwendet.

⁴Für das Wasserstoffatom ist der minimale Basissatz durch eine 1s-Basisfunktion gegeben. Eine zusätzliche p-Funktion erhöht die Flexibilität des Basissatzes dahin gehend, dass ein Molekülorbital, welches ein Wasserstoffatom beinhaltet, eine asymmetrische Form aufgrund der Präsenz eines anderen Atoms aufweisen kann.

aussieht. Somit liefern dem Ideal angenäherte Funktionale auch nur angenäherte Resultate. Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem sagt aus, dass eine Testfunktion der Elektronendichte eine Energie höher oder gleich der wahren Grundzustandsenergie liefert.^[92] Dies trifft allerdings nur für ein exaktes Funktional zu, welches, wie auch die genaue Elektronendichtefunktion, unbekannt ist. Das Funktional $F[\rho]$ ist die Summe aus der kinetischen Energie $T[\rho]$, der klassischen Coulombwechselwirkung $V_{\text{Ne}}[\rho]$ und einem nichtklassischen Teil $V_{\text{ee}}[\rho]$, wovon lediglich $V_{\text{Ne}}[\rho]$ bekannt ist:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho]. \quad (2.13)$$

Die anderen beiden Funktionale sind unbekannt. Kohn und Sham setzen hier zur Lösung ein fiktives Referenzsystem von nicht interagierenden Elektronen an, welches die gleiche Elektronendichteverteilung wie das reale System liefert. Die Größen $\Delta T[\rho]$ und $\Delta V_{\text{ee}}[\rho]$ geben dann die Abweichung der realen kinetischen Energie $T[\rho]$ bzw. Elektron-Elektron Wechselwirkung $V_{\text{ee}}[\rho]$ vom jeweiligen Referenzsystem an. Deren Summe ergibt die Austauschkorrelationsenergie (*exchange correlation energy*, $E_{\text{XC}}[\rho]$), deren explizite Form unbekannt ist. Die Anwendung des Variationsprinzips resultiert in den Kohn-Sham Gleichungen,^[93] in denen das Austauschkorrelationspotential V_{XC} als Ableitung von E_{XC} auftaucht. Dieses Potential, nicht nur unter Berücksichtigung des Austausch- und Korrelationsfehlers, sondern auch des Fehlers aus Selbstabstoßung und kinetischer Energie der Elektronen, zu bestimmen, ist die Herausforderung in der DFT. Ein erster Schritt die Funktionale zu approximieren, ist die lokale Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA), bei der nur die Elektronendichte an einem Punkt des Systems unter der Annahme eines homogenen Elektronengases benutzt wird, um V_{XC} zu bestimmen. Bei der Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) wird nicht nur $\rho(\vec{r})$, sondern auch ihr Gradient an einem Ort berücksichtigt. Die Hybridmethoden (hGGA) berechnen nur ein Teil des V_{XC} mit DFT, während bei dem anderen die Austauschenergie mit der Hartree-Fock Methode bestimmt wird. Die meta-GGA Funktionale bzw. deren hybriden Erweiterungen basieren zusätzlichen zum Gradienten auch auf der zweiten Ableitung der Elektronendichte.

Die Einbeziehung von Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt schwache langreichweitige inter- und intramolekulare Kräfte.^[94] Sie geht aus der Dipol-Dipol Anziehung zwischen zwei Bindungspartnern hervor, die wiederum durch eine zeitliche Fluktuation der Elektronendichte hervorgerufen wird. Die Berücksichtigung der Dispersion führt zu einer präziseren Beschreibung von zwischenmolekularen Wechselwirkungen.^[95-97] Ein Ansatz, diese Interaktion zu berücksichtigen, ist das Hinzufügen eines die Dispersionsenergie beschreibenden Terms im Austauschkorrelationspotential.^[98] Dieser Ansatz wurde in den heute weitverbreiteten DFT-D Methoden berücksichtigt,^[99,100] wobei das D hier für die zusätzliche Dispersion steht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den die Coulombwechselwirkung beschreibenden Operator in einen lang- und einen kurzreichweitigen Teil zu trennen (*range-separated hybrid*, RSH-Funktionale) und getrennt voneinander zu behandeln.^[95,101]

2.5.5 Anwendung der Methoden in dieser Arbeit

Molekülgeometrien sowie Frequenzberechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 in der Version D.01^[102] durchgeführt. Die Berechnungen basieren im Wesentlichen auf der DFT unter Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen (B3LYP-D3^[103,104], ω B97X-D^[105]). Die Bevorzugung gegenüber *ab initio* Methoden, wie Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2),^[106–108] ist durch die geringeren Rechenanforderungen bei gleichzeitig hinreichender Genauigkeit gegeben. Des Weiteren werden in dieser Arbeit sowohl geschlossen- als auch offenschalige Systeme diskutiert. Wie bereits erwähnt, können dabei mit UHF-Rechnungen Spinkontaminationen auftreten, welche Einfluss auf die berechneten Ergebnisse bezüglich der Geometrie und Populationsanalyse sowie der Spindichte haben.^[87,109] Bei einzelnen getesteten Systemen konnten die zwar annulliert werden, jedoch nur ungenügend.⁵ Zwar tritt das Problem der Kontamination im Grunde bei ROHF-Rechnungen nicht auf, jedoch ist in Gaussian09 ROMP2 nur für Energieberechnungen implementiert.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Funktionalen ω B97X-D und B3LYP-D3 handelt es sich um nur wenig parametrisierte hGGA Funktionale. Sie sind sowohl bezüglich der energetischen Eigenschaften als auch in Hinsicht auf die Elektronendichte geeignete Funktionale.^[110] Das D bzw. D3 bei beiden Funktionalen indiziert, dass Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt wurden, wobei B3LYP-D3 den zuvor angesprochenen DFT-D Methoden und ω B97X-D den RSH Funktionalen zuzuordnen sind. Die gewählten Basissätze beruhen auf denen von Dunning (*correlation consistent basis sets*), welche *per se* Polarisationsfunktionen enthalten.^[111] Ein Großteil der Rechnungen basiert auf dem *triple- ζ* Basissatz mit diffusen Funktionen (aug-cc-pVTZ)^[112–114], bei den kationischen Tryptaminclustern auch ohne diffuse Funktion (cc-pVTZ), siehe Abschnitt 3.2. Durch die Verwendung relativ großer Basissätze wurde im Allgemeinen auf eine zusätzliche CP-Korrektur zur Vermeidung des BSSE verzichtet, nicht zuletzt auch wegen eines erhöhten Rechenaufwandes bei der Geometrieoptimierung. Einzelne Ergebnisse zeigten, dass überwiegend durch zusätzliche CP-Rechnungen Energien um weniger als 10% korrigiert wurden, die Auswirkungen auf Frequenzen war noch wesentlich geringer ($\Delta\nu \leq 1 \text{ cm}^{-1}$).

Neben der Optimierung der Geometrie sowie der Bestimmung von energetischen Eigenschaften und den Schwingungsfrequenzen wurde die Ladungsverteilung mit der *natural bond orbital* (NBO) *analysis* berechnet.^[115] Zur Quantifizierung intermolekularer Wechselwirkungen wurde die Delokalisierungsenergie (*second order perturbation energy*, $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$) berechnet,^[116,117] welche angibt wie stark Elektronen eines besetzten Orbitals i mit einem unbesetzten Orbital j^* interagieren. Entsprechende Molekülorbitale wurden in Jmol^[118] visualisiert. Zur Identifizierung schwacher nichtkovalenter intra- und intermolekularer Interaktionen wurde das Programm NCIPLOT benutzt.^[119,120] Durch das Auftragen des reduzierten Gradienten der Elektronendichte $s(\rho)$ gegen ρ unter Berücksichtigung des Vorzeichens des zweiten Eigenwertes λ_2 der

⁵Die Spinkontamination ist vernachlässigbar, wenn der Erwartungswert des totalen Spins $\langle S^2 \rangle$ um weniger als 10% von $s(s+1)$ abweicht.^[109]

Hessematrix, $\rho^* = \rho \operatorname{sign}(\lambda_2)$, wurden die Interaktionen quantitativ bestimmt. Eine zusätzliche Visualisierung der Isoflächen ($s = 0,5$) mit einer BGR-Farbkennzeichnung ($-1,25 < \rho^* < 1,25$) ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der an der entsprechenden Interaktionen beteiligten Atome bzw. Moleküle. Blaue Flächen korrespondieren mit attraktiven Interaktionen (negatives λ_2) und rote Flächen mit repulsiven Kräften (positives λ_2), grüne Fläche repräsentieren sehr schwache Wechselwirkungen ($\lambda \approx 0$).

Spektroskopie von Tryptamin

3.1 Einleitung

Die Tryptamine bezeichnen eine ganze Stoffgruppe, deren Struktur auf 2-(1H-Indol-3-yl)ethanamine, dem Tryptamin, basiert. Zu der Gruppe gehören unter anderem der Neurotransmitter Serotonin und das Hormon Melatonin, wie auch die Aminosäure Tryptophan und das Halluzinogen Dimethyltryptamin. TRA selbst besteht aus einer Indol-Ringstruktur und einer Ethylamin-Seitenkette (Abb. 3.1). Die Rolle von TRA in der

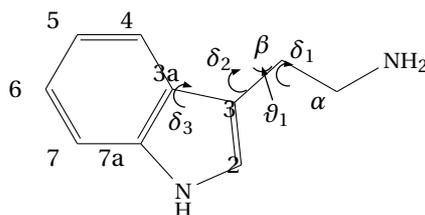


Abbildung 3.1: Strukturformel des Tryptamin mit den Bezeichnungen der Kohlenstoffatome zur Referenzierung verschiedener geometrischer Parameter. Eingezeichnet sind auch für die Diskussion verwendeten Winkel $\delta_1 = \delta_{C3-C\beta-C\alpha-N}$, $\delta_2 = \delta_{C3a-C3-C\beta-C\alpha}$, $\delta_3 = \delta_{C4-C3a-C3-C\beta}$ und $\vartheta_1 = \vartheta_{C3-C\beta-C\alpha}$.

Funktion als Neurotransmitter oder Neuromodulator ist umstritten, klar ist jedoch die grundsätzliche Bedeutung in der Erregungsübertragung zwischen Nervenzellen.^[121–126] So spielt TRA als endogenes neuroaktives Metabolit von Tryptophan eine Rolle im Gehirn von Säugetieren, mit Effekten auf das Verhalten, Physiologie und Pharmakologie.^[127] Diverse Studien sehen einen Zusammenhang zwischen einer gestörten Synthese und dem Metabolismus von TRA und dem Auftreten von neuropsychiatrischen Erkrankungen, wie Depression, Parkinson, Schizophrenie und dem Tourette-Syndrom.^[123,124,127]

Die spektroskopische Charakterisierung der Tryptaminkonformere und seiner mikrosolvatisierten Cluster im Molekularstrahl ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen.^[128–165] Die Untersuchungen kalter isolierter Tryptaminmoleküle in Überschallexpansion ins Vakuum begann mittels elektronischer laserinduzierter Fluoreszenz- (LIF, engl. *laser induced fluorescence*) und resonant verstärk-

ter Zwei-Photonen-Ionisationsspektroskopie (R2PI, engl. *resonantly enhanced two-photon ionization*) und wiesen durch die Existenz von sechs $S_1 \leftarrow S_0$ Ursprüngen (A–F) verschiedene Konformere in der Gasphase nach.^[129] Mit rotationsaufgelöster LIF-Spektroskopie des intensivsten Übergangs (Bande A bei 34918cm^{-1}) gelang durch Vergleich zu moleküldynamischen Rechnungen eine Identifizierung des *Gph* Konformers, bei dem die Seitenkette in *gauche* Konformation mit der Aminogruppe zum Phenolring gerichtet ist (Abb. 3.2).^[128] Auf dieser Arbeit aufbauend erfolgte die Untersuchung aller $S_1 \leftarrow$

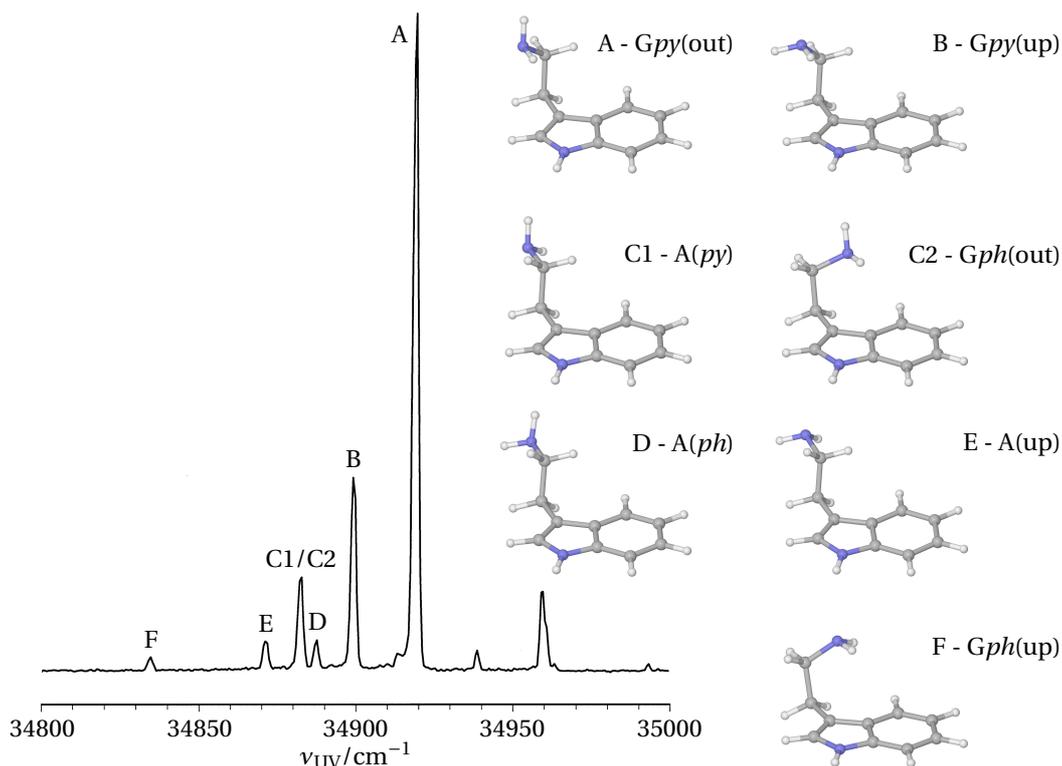


Abbildung 3.2: R2PI-Spektrum in der $S_1 \leftarrow S_0$ Region von Tryptamin. Die Buchstaben bezeichnen die $S_1 \leftarrow S_0$ Ursprünge verschiedener Konformere, deren Strukturen ebenfalls dargestellt sind. Bande C1/C2 entspricht zwei in diesem Spektrum nicht aufgelösten Konformeren. Die Abbildung mit dem Spektrum ist adaptiert von Carney & Zwier [138].

S_0 Ursprünge.^[131] Die rotationsaufgelösten Spektren zeigen, dass sowohl Bande A und B als auch D und E innerhalb der experimentellen Unsicherheit in ihren Rotationsstrukturen nicht unterscheidbar sind. Bande C zeigt den Beitrag zweier Übergänge, welche allerdings so dicht beieinanderliegen, dass eine Analyse der Rotationsstruktur nicht möglich war. Generell schlussfolgerten die Autoren, dass die der Banden A, B und F zugehörigen Spezies in *gauche*-, D und E in einer *syn*- ($\delta_1 \approx 0^\circ$, $\delta_2 \approx 90^\circ$) und die beiden zu Bande C gehörigen in *anti*-Konformation vorliegen.^[131] Experimente an deuteriertem TRA bestätigten die Orientierung der Seitenkette und schließlich ließ sich auch die Orientierung der Aminogruppe bestimmen, wobei Bande A und B *Gpy(up)* und *Gpy(out)*

sowie Bande F *Gph(out)* zugeordnet wurden. Jedoch blieb weiterhin eine Identifikation der beiden zu Bande C gehörenden Konformere unmöglich.^[133] Während vorige Experimente nahelegten, dass die beiden zu Bande C beitragenden Konformere eine ähnliche Struktur aufweisen, gelang mittels RCS-TRFD (engl. *rotational coherence spectroscopy by time-resolved fluorescence depletion*) der Nachweis, dass diese den Konformeren D und F, also *anti* und *gauche*, genauer *Gph*, ähnlich sind.^[135] Eine theoretische Arbeit basierend auf molekülmechanischen Berechnungen beschäftigte sich intensiver mit der Strukturvorhersage bezüglich der Konformere D und E.^[136] Während frühere Arbeiten eine *syn*-Struktur postulierten, zeigte sich aufgrund der neuen Berechnungen, dass die Geometrie eher einer Struktur ähnelt, bei welcher der Dihedralwinkel δ_1 weiter geöffnet ist. Allerdings weisen die Autoren auch darauf hin, dass eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment nicht gegeben sei. Insbesondere ergaben die Berechnungen 16 verschiedene Konformere. Eine später erschienene theoretische Arbeit untersuchte mittels semiempirischer Methoden die Rotation um die CC-Achse der Seitenkette und zeigte keinen Hinweis auf eine *syn*-Struktur, sondern neben den beiden *gauche*-Konformeren ein *anti*-Konformer.^[137] Die Orientierung der Aminogruppe fand hier keine Beachtung, ebenso wenig wurde auf die Ergebnisse von Sipior & Sulkes [136] eingegangen. Eine eindeutige Zuordnung aller sieben in der Gasphase beobachteten Konformere gelang mittels UV-UV HB Spektroskopie und IRDS im Vergleich zu den mit DFT berechneten Schwingungsspektren.^[138] Rechnungen zeigten, dass zwei Konformere (*Gpy(in)* und *Gph(in)*) aufgrund der repulsiven Wirkung des Elektronenpaares auf dem Stickstoffatom der Aminogruppe und den π -Elektronen des Indols energetisch wenig favorisiert werden und nicht experimentell nachweisbar waren.

Alles in allem wurden die sieben Banden den drei *anti* und den jeweils zwei stabilsten Strukturen der beiden *gauche* Konformere zugeordnet, wobei im Gegensatz zu früheren Arbeiten die Banden D und E mit den Konformeren A(*ph*) und A(up) sowie Bande F nunmehr mit *Gph(up)* identifiziert wurden (Abb. 3.2). Weitere Untersuchungen widmeten sich beispielsweise der theoretischen und experimentellen Beschreibung der Potentialbarrieren zwischen den Konformeren,^[139,144,146] Experimenten in Helium-Nanotröpfchen,^[142,150] dem Ionisierungspotential^[162] und deuteriertem TRA.^[133,146,147] Die Studien zum Konformer *Gpy(out)* im Ferninfraroten^[166] ergänzend wurde mittels ILSRS (engl. *ionization-loss stimulated Raman spectroscopy*) auch der Fingerabdruckbereich aller sieben TRA-Konformere spektroskopiert.^[160,165] Neben der Untersuchung des freien TRA beschäftigten sich auch eine Reihe von Publikationen mit der Solvatisierung des Moleküls, insbesondere der Hydratisierung des TRA durch ein oder mehrere H₂O.^[129,130,132,134,140,141,147,152,153,157,159,162,163,167] Im Gegensatz zum freien TRA zeigte sich für TRA-H₂O nur ein Konformer *Gpy(out)* in den Experimenten, was nach sich zieht, dass ein einzelnes an das Stickstoffatom der Aminogruppe als Protonendonator gebundenes Wassermolekül die Vielfalt an Konformeren auf ein einziges einschränkt,^[130,141,147,153] Theoretische Betrachtungen legten nahe, dass die Stabilisierung dieser Struktur von zwei intermolekularen H-Bindungen profitiert.^[147] Ein aktuellere Studie weist gar drei H-Bindungen in diesem Molekülkomplex nach und dehnt die Betrachtungen auch auf den entsprechenden kationischen Cluster aus.^[168] IR-Spektren

der größeren Cluster $\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 2, 3$ zeigen die Bildung einer H-gebundenen $(\text{H}_2\text{O})_m$ -Brücke zwischen dem Stickstoff der Aminogruppe und der indolischen NH-Gruppe unter Änderung der Konformation von TRA in $\text{Gpy}(\text{in})$.^[140,141]

Mittels IRPD-Spektroskopie von $\text{M}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_{0-3}-\text{Ar}_{0-1}$ mit $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ wurde erstmals die Rolle einer Ladung für einen solvatisierten TRA-Komplex experimentell analysiert.^[157,159] Die Ergebnisse demonstrierten, wie wichtig die Ladung für die Konformation von Biomolekülen ist. So bilden sich die für das neutrale TRA nicht beobachteten Konformere $\text{Gpy}(\text{in})$ und $\text{Gph}(\text{in})$ als stabilste Strukturen aus, aufgrund der Bindung zu den positiven Natrium- und Kaliumionen an das TRA. Auch die Ionisation des TRA selbst hat einen großen Einfluss auf die Konformation der Seitenkette und damit verbunden die Interaktion mit Solventmolekülen. Die Ionisation in den elektronischen Grundzustand D_0 geschieht über die Entfernung eines π -Elektrons vom indolischen Ring.^[169] *Zero-kinetic-energy*-Spektren (ZEKE-Spektren) und Photoionisationseffizienzspektren (PIE-Spektren) von TRA sowie $\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}$ zeigen den deutlichen Einfluss der Ladung auf die Orientierung der Seitenkette.^[162] Für das stabilste Konformer $\text{Gpy}(\text{out})$ des neutralen TRA ließen sich keine aufgelösten Strukturen im ZEKE-Spektrum erkennen. Darüber hinaus war in dessen PIE-Spektrum nur ein breiter strukturloser Ansatz zu sehen, was mit einer Änderung der Konformation von TRA aufgrund der Ionisation erklärt wird. In ähnlicher Weise deuten PIE- und Fragmentationsspektren von $\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}$ auf grundlegende geometrische Änderung im D_0 -Zustand dieses Dimers. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen deutet darauf hin, dass die Photoionisation über den S_1 -Zustand von $\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}$ eine Umlagerung des Wasserliganden herbeiführt.^[162] Das IR-Spektrum des mittels R2PI erzeugten $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ bestätigt klar den Transfer des Wassermoleküls von der Aminogruppe an die indolische NH-Gruppe.^[163] Auch wenn die Theorie diesen Zustand von $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ als globale Minimumstruktur berechnet, ist experimentell nicht belegt, ob es sich nicht auch um eine lokale Minimumstruktur handelt. Im Gegensatz zum Wasser gibt es außerhalb dieser Arbeit keine Studien, welche die schwachen Wechselwirkungen von TRA^+ mit unpolaren Liganden untersuchen und davon ausgehend Rückschlüsse auf die Struktur des nichtsolvatisierten Tryptaminkations erlauben.

Die Spektroskopie von protoniertem Tryptamin beschränkt sich bisher auf die Untersuchung mittels elektronischer Photodissoziationsspektroskopie.^[170] Die Photofragmentation des elektronisch angeregten Zustands von H^+TRA führt zu zwei Kanälen. Im ersten Kanal wurde der Verlust eines Wasserstoffatoms unter Bildung des Radikalkations TRA^+ mit weiterer Fragmentierung in kleinere Ionen beobachtet. Im zweiten Prozess findet interne Konversion in den S_0 -Grundzustand durch Rekombination des H-Atoms statt, sodass das vibronisch angeregte H^+TRA , unter anderem dem Verlust der Ammoniumgruppe entsprechend, fragmentiert. Die Messung der zeitlichen Entwicklung für den ersten Prozess zeigt einen schnellen exponentiellen Abfall im sub-Pikosekundenbereich, der zweite Prozess dagegen weist keine zeitabhängige Entwicklung auf. Zeitabhängige DFT- sowie *ab initio* Rechnungen bestätigen die beobachteten Prozesse und führen sie auf einen dissoziativen elektronisch angeregten Zustand zurück, welcher den S_0 -Zustand schneidet und so für den Rekombinationsprozess des

H-Atoms verantwortlich ist.^[170,171] Für die Rechnungen wurde zwei Konformere von H⁺TRA betrachtet, wovon die kompakte *gauche*-Struktur (*Gph*) und nicht die gestreckte *anti*-Struktur für die experimentellen Resultate bestimmend ist.

Die umfangreichen Untersuchungen des neutralen TRA inklusive der Solvatisierungseffekte, insbesondere des Wassers, sowie die in geringerem Maße analysierten Effekte einer Ladung, einerseits durch Ionisation resultierend in TRA⁺ als auch durch Protonierung (H⁺TRA) werden in dieser Arbeit durch umfangreiche Studien ergänzt. Dabei wird die Wechselwirkung sowohl des TRA⁺ als auch des H⁺TRA mit polaren und unpolaren Liganden analysiert. Konkret werden die Cluster mittels IRPD-Spektroskopie untersucht, bei denen TRA⁺ mit N₂ und H₂O sowie simultan mit beiden genannten Liganden interagiert. In gleichem Umfang wird auf die Cluster des H⁺TRA eingegangen. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die experimentellen Randbedingungen und Methoden der begleitenden quantenchemischen Rechnungen erläutert. Abschnitt 3.3 geht auf die IRPD-Spektren von TRA⁺-(N₂)_n mit $n = 1 - 6$ ein mit dem Fokus auf der Wechselwirkung von ein bis drei Stickstoffliganden. Mit Abschnitt 3.4 folgt die Diskussion bezüglich der schrittweisen Solvatisierung von TRA⁺ mit bis zu drei H₂O sowie auf Grundlage der IRPD-Spektren von TRA⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n mit $m = 1 - 3$ und $n = 1 - 3$ der gleichzeitigen Wechselwirkung von H₂O und N₂. Für H⁺TRA wird zunächst in Abschnitt 3.5 das IRMPD-Spektrum diskutiert und anschließend die Interaktion mit bis zu drei N₂ betrachtet. Der folgende Abschnitt 3.6 geht auf die Ergebnisse der H⁺TRA-(H₂O)_m-(N₂)_n-Cluster mit $m = 1 - 3$ und $n = 0 - 3$ ein und schließlich werden in Abschnitt 3.7 die Unterschiede und Gemeinsamkeiten des TRA, TRA⁺ und H⁺TRA sowie ihrer solvatisierten Cluster diskutiert und soweit möglich zu entsprechenden Indolkomplexen verglichen. Teile der in diesem Kapitel wiedergegebenen Resultate sind bereits veröffentlicht. Die Ergebnisse zu TRA⁺-(N₂)_n sind bereits in Sakota *et al.* [40] und zu TRA⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n in Schütz *et al.* [41] publiziert.

3.2 Experimentelle und rechnerische Randbedingungen

Die IRPD-Spektren von TRA⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n mit $m = 0 - 3$ und $n = 0 - 6$ wurden mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Quadrupol-Tandem-Massenspektrometer aufgenommen. Das im Reservoir vorliegende TRA (Sigma Aldrich, 99 %) wurde auf bis zu 140 °C geheizt und mit Stickstoff als Trägergas unter einem Druck von 3 bis 5 bar adiabatisch ins Vakuum expandiert. Durch Zugabe eines Tropfens Wasser direkt in die Zuleitung des Trägergases wurde ausreichend Wasser für die entsprechende Clusterbildung zu Verfügung gestellt. Für die Bildung protonierter H⁺TRA-(H₂O)_m-(N₂)_n-Cluster wurde neben zuvor erwähntem Trägergas auch eine 15:1 Mischung von N₂ und 5% H₂ in He bei einem Druck von 5 bar verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass letzteres die Bildung protonierter Cluster wesentlich begünstigt, so dass im Massenspektrum der Ionenquelle für H⁺TRA ein höheres Signal als für TRA⁺ auszumachen ist. Dadurch konnte die Kontamination der protonierten Cluster durch (¹³C)TRA⁺ soweit minimiert werden, dass klar interpretierbare IRPD-Spektren für H⁺TRA-(H₂O)_m-(N₂)_n gewonnen wer-

den konnten. Abbildung 3.3 zeigt ein typisches Massenspektrum der Ionenquelle, welches bei der Messung zu den Experimenten mit $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ aufgenommen wurde. Es ist dominiert von N_n^+ und $\text{H}_2\text{O}^+(\text{N}_2)_n$ Serien. Das im Verhältnis dazu geringe TRA^+

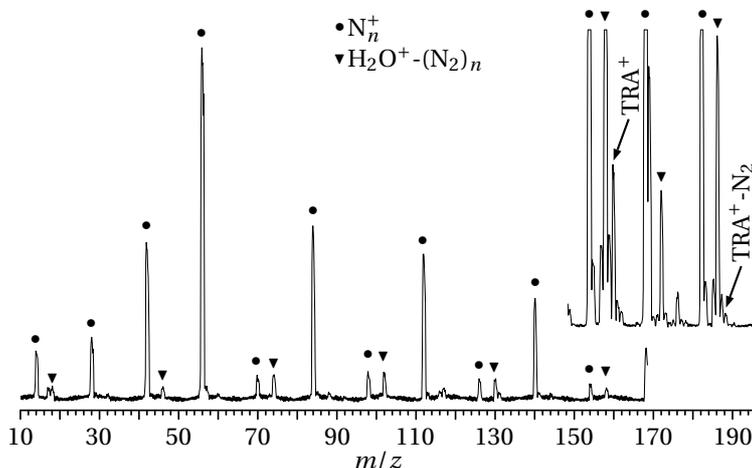


Abbildung 3.3: Massenspektrum der Elektronenstoßquelle, bei der Dampf aus einem auf 140°C erhitzten Reservoir mit Tryptamin zusammen mit dem Trägergas N_2 bei 5 bar in das Vakuum expandiert wird. Die Vergrößerung zeigt das geringe Signal des TRA^+ und $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ bei m/z 160 bzw. 188. Die intensiven Clusterserien von N_n^+ und $\text{H}_2\text{O}^+(\text{N}_2)_n$ sind mit Kreisen bzw. Dreiecken gekennzeichnet. Das Spektrum im Nebenbild wurde mit höherer Sensitivität aufgenommen. Grafik neu erstellt nach Sakota *et al.* [40].

(m/z 160) und $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ (m/z 188) Signal ergibt dennoch aufgrund der Methode der Konsequenzspektroskopie gut auswertbare IRPD-Spektren. Aufgrund der gleichen Masse des TRA^+ und des Ar_4 (m/z 160) ist eine Messung von $\text{TRA}^+\text{-Ar}_n$ nicht möglich. Zwar könnten anhand des CID-Signals beide Spezies unterschieden werden, da die geringe Bindungsenergie der Ar zu Dissoziationskanälen verschiedener Massen führt. So verliert $\text{TRA}^+\text{-Ar}$ im Gegensatz zu Ar_5 nur das eine Edelgasatom. Allerdings erweist sich eine Optimierung des Ionensignals von $\text{TRA}^+\text{-Ar}$ als unmöglich aufgrund des sich überlagernden metastabilen Signals der Ar_n -Cluster. Die Verwendung von Ne (m/z 20) oder He (m/z 4) ergibt im Grunde auch Probleme bezüglich einer Massenkontamination, jedoch ist hier die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von kontaminierenden Clustern, wie beispielsweise Ne_n^+ Cluster mit $n \geq 9$, in der verwendeten Ionenquelle gering. Allerdings ist aufgrund der geringen Bindungsenergie die Produktion von $\text{TRA}^+\text{-Ne}_n$ oder $\text{TRA}^+\text{-He}_n$ sehr schwierig und führte trotz Variation einer Vielzahl von Parametern nicht zu einem für die IRPD-Spektroskopie ausreichenden Signal.

Die abgebildeten IRPD-Spektren sind, wenn nicht anders erwähnt, nicht auf die Laserenergie normalisiert. Jedoch sind repräsentativ für die jeweiligen Cluster die Laserenergien zu den gemessenen Spektren abgebildet. Bei Kombination von über verschiedenen Messbereichen aufgenommenen Spektren wurde, unter Nutzung der normalisierten Spektren, auf eine korrekte Wiedergabe der Intensitäten geachtet. Weiter wurde zur Abschätzung von Häufigkeitsverhältnissen verschiedener Isomere stets auf die

Daten der normalisierten Spektren zurückgegriffen. Alle abgebildeten IRPD-Spektren und Laserenergien sind geglättet (Mittelwertbildung über 20 bis 40 bzw. 200 Messpunkte). Das IRMPD-Spektrum von H^+TRA (Abb. 3.20) wurde in einer einzelnen Messung mit einer FEL-Bestrahlungszeit von 500 ms ohne Unterstützung eines zusätzlichen CO_2 -Lasers aufgenommen. Der FEL wurde so optimiert, dass die Elektronen eine Energie von 44,4 MeV aufwiesen, was in einer Laserleistung von 900 – 1300 mW über den aufgenommenen Bereich von 900 – 1750 cm^{-1} resultierte. Die Photodissoziationseffizienz wurde gemäß Gleichung (2.7) berechnet.

Quantenchemische Rechnungen zu Strukturen, Energien, harmonischen Schwingungsfrequenzen und deren Intensitäten sowie NBO-Ladungsverteilungen wurden für TRA^+ und seine solvatisierten Cluster im Wesentlichen auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ durchgeführt. Dabei wurden strengere Konvergenzkriterien angewendet als standardmäßig vorgegeben, welche auf der Anwendung bezüglich des selbstkonsistenten Feldes (*opt=tight*) unter Einbeziehung eines sehr feinen Integrationsgitters (*int=ultrafine*) beruhen.¹ Die Anwendung anderer Niveaus lieferte weniger zufriedenstellende Resultate, wie in den folgenden Abschnitten diskutiert wird. Die berechneten harmonischen Schwingungen von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ sind mit 0,9454 skaliert. Der Faktor ergibt sich aus einem Vergleich der experimentellen und berechneten NH-Streckschwingung von In^+ ($\nu_{\text{NH}} = 3454 \text{ cm}^{-1}$).^[172] Die berechneten Spektren der Cluster von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m(\text{N}_2)_n$ wurden mit 0,9415 skaliert. Der Faktor ergibt sich durch den Abgleich der berechneten und experimentellen OH-Streckschwingungen von Wasser ($\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}} = 3756/3657 \text{ cm}^{-1}$) sowie ν_{NH} von TRA^+ (approximiert durch das π -gebundene TRA^+-N_2 Dimer mit $\nu_{\text{NH}} = 3447 \text{ cm}^{-1}$). Die quantenmechanischen Rechnungen von H^+TRA und seinen solvatisierten Clustern basieren im Grunde auf dem Niveau $\text{B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ}$, und die harmonischen linearen IR-Absorptionsspektren sind mit 0,9580 für alle Cluster skaliert. Bedingt durch die Betrachtung des offenschaligen Systems in TRA^+ ergeben sich in der NBO-Analyse bezüglich der $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ -Energien Werte für α und β Elektronen. Die Orbitale dieser haben quasi die gleiche Form, sodass in den Abbildungen nur jene für die α Elektronen dargestellt sind. Die $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ -Energien sind als Summe der dominanten Interaktion von α und β Elektronen angegeben.

3.3 Tryptamin⁺-(N₂)_n: Wasserstoffbrückenbindung mit hydrophoben Solventmolekülen

Basierend auf der Arbeit von Gu & Knee [162], wurden auf dem hier betrachteten theoretischen Niveau die Konformere von TRA^+ berechnet. Die für das neutrale TRA vorherge-

¹Die in Sakota *et al.* [40] publizierten Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ beruhen auf Standardkriterien, beschreiben die dort diskutierten experimentellen Ergebnisse aber hinreichend genau. Da die Notwendigkeit strengerer Konvergenzkriterien, welche auch mit einem höheren Rechenaufwand einhergehen, erst mit den später publizierten Ergebnissen zu $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m(\text{N}_2)_n$ deutlich wurde,^[41] sind die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zu $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ in dieser Arbeit entsprechend neu berechnet. Daher kommt es zu leichten Abweichungen zwischen den in Sakota *et al.* [40] publizierten und hier aufgeführten Werten.

sagte Struktur, bei der die Seitenkette in der Ebene des indolischen Ringes liegt,^[161] veranlasste zur Suche entsprechender Konformere für TRA^+ . In der Tat findet sich eine solche planare Struktur. Vorausgreifend auf Abschnitt 4.4, bei dem Konformer $\text{PEA}^+(\text{R})$ eine wesentliche Rolle spielt, wurde auch für TRA^+ die Suche nach einer entsprechenden Struktur, bei der das Stickstoffatom der Seitenkette an den Pyrrolring bindet, durchgeführt und gefunden. Allerdings zeigt es sich unabhängig von der verwendeten Methode ($\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ und $\text{B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ}$) als das instabilste aller berechneten Konformere. Die so insgesamt neun gefundenen Strukturen von TRA^+ sind in Abbildung 3.4 zusammen mit ihren relativen (nullpunktskorrigierten) Energien wiedergegeben. Die Bezeichnungen der Konformere orientieren sich größtenteils an der von Gu & Knee eingeführten Nomenklatur.^[162] Sie unterscheidet zunächst zwischen *gauche*- und *anti*-Konformation der Seitenkette. Bei Ersterer (G) ist die Seitenkette relativ zum indolischen Ring gefaltet, hingegen bei der *anti*-Konformation (A) vom Ring wegzeigend. Darüber hinaus wird bei G unterschieden, ob die Seitenkette zum Phenyl- (*Gph*) bzw. Pyrrolring (*Gpy*) zeigt. Eine weitere Spezifizierung, sowohl für G als auch A, betrifft die Orientierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der Aminogruppe der Seitenkette relativ zum indolischen Ring (in für zum Ring zeigend und up in der Ansicht vom Ring nach oben zeigend) bzw. den diesen bildenden Phenyl- und Pyrrolring (*ph* und *py*). Im Gegensatz zu den Strukturen des neutralen TRA (Abb. 3.2) existiert für TRA^+ kein *gauche*-Konformer, bei der das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vom indolischen Ring seitlich hinweg zeigt (out). Entsprechende Startgeometrien isomerisieren in die Konformere, bei denen das freie Elektronenpaar zum Indolring zeigt (*Gph/py(out)* \rightarrow *Gph/py(in)*). Energetisch ist Konformer *Gpy(in)* die bevorzugte Struktur, gefolgt von

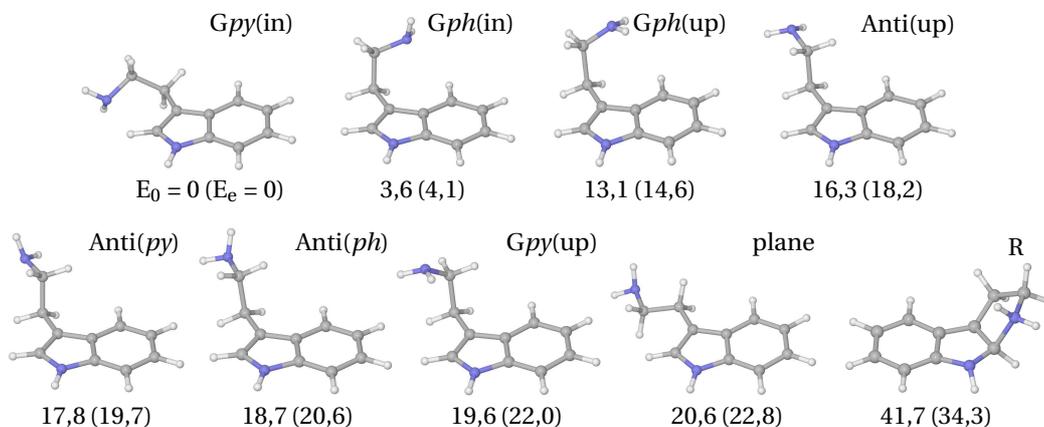


Abbildung 3.4: Berechnete Strukturen der TRA^+ -Konformere berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$. Relative Energien E_e sowie deren nullpunktskorrigierten Werte E_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

Gph(in) mit $E_0 = 3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die anderen Konformere sind wesentlich instabiler mit $E_0 \geq 13,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. In Tabelle A.1 sind die charakteristischen Streckschwingungen aller Konformere gegenübergestellt. Mit $\Delta\nu_{\text{NH}} = 6 \text{ cm}^{-1}$ fallen die Unterschiede in den Positionen der indolischen NH-Streckschwingung moderat aus. Ohne Betrachtung von

TRA⁺(R) variieren die NH-Streckmoden der Aminogruppe mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 91\text{cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 61\text{cm}^{-1}$ deutlich stärker. Für Konformer R sind beide Moden gegenüber dem stabilsten Konformer Gpy(in) um -70 und -66cm^{-1} rotverschoben und grenzen sich damit deutlich von den $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ aller anderen Konformer ab. Von Interesse ist auch die C2H-Streckschwingung ν_{C2H} in Bezug auf dessen Intensität relativ zu der von ν_{NH} . Während für Konformer Gpy(in) die Intensität dieser CH-Schwingung mit 47kmol^{-1} etwa ein Drittel der von ν_{NH} ausmacht, ist für die anderen Konformere mit Ausnahme von TRA⁺(R) die Aktivität dieser Mode deutlich reduziert und liegt bei nur etwa 5-7%. Für TRA⁺(R) fällt auf, dass mit 64kmol^{-1} die ν_{NH} weniger aktiv ist als bei den anderen Konformeren, dagegen die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ mit 50 bzw. 46kmol^{-1} intensiver ausfallen (Tab. A.1). Die im folgenden Abschnitt diskutierten Kationen werden im Experiment mittels Elektronenstoßionisation erzeugt, sodass bevorzugt das stabilste Konformer in der Überschallexpansion vorliegt. Entsprechend kann der Fokus auf die Diskussion der Struktur Gpy(in) gelenkt werden.

Die IRPD-Spektren für TRA⁺-(N₂)_n mit $n = 1 - 6$ sind für den Bereich der ν_{NH} ($3350 - 3500\text{cm}^{-1}$) in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Für $n \leq 4$ wird einzig der Verlust aller N₂

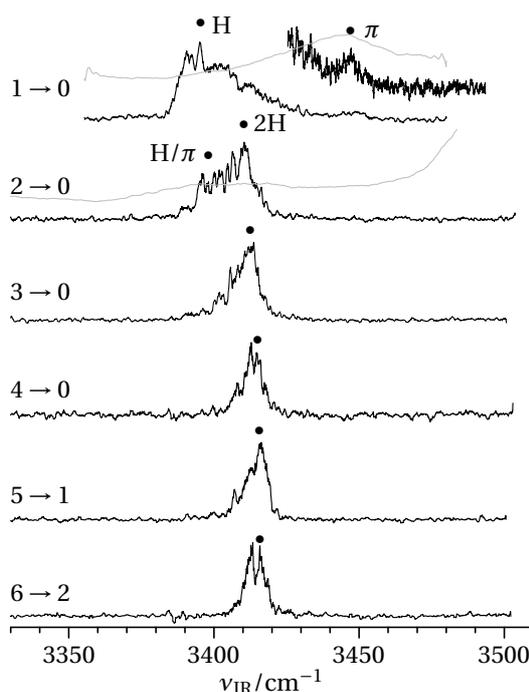


Abbildung 3.5: Entwicklung der IRPD-Spektren im Bereich der indolischen NH-Streckschwingung ν_{NH} für TRA⁺-(N₂)_n mit $n = 1 - 6$ aufgenommen im TRA⁺-(N₂)_m Fragmentationskanal in den mit $n \rightarrow m$ indizierten Kanälen. Für den Kanal $1 \rightarrow 0$ ist zusätzlich das bei höherer Sensitivität aufgenommene IRPD-Spektrum gezeigt. Die für $n = 1$ bei 3395 (H) und 3447cm^{-1} (π), für $n = 2$ bei 3411 (2H) und 3400cm^{-1} (H/ π), sowie für $n = 3 - 6$ bei 3413 , 3415 , 3416 und 3416cm^{-1} ausgelesenen Frequenzen sind mit Kreisen markiert. Die grau eingezeichneten Kurven geben die Laserenergie wieder. Die Kurve für $n = 2$ gilt auch für die größeren Cluster $n > 3$. Grafik neu erstellt nach Sakota *et al.* [40].

beobachtet. Der hauptsächliche Fragmentationskanal für $n = 5$ entspricht dem Verlust von vier Liganden. Zusätzlich wurde auch der Verlust von fünf N_2 beobachtet. Aus dem Intensitätsverhältnis der Peaks beider Fragmentationskanäle kann festgestellt werden, dass die Fragmentation mit dem Verlust aller fünf N_2 mit etwa 5% deutlich weniger wahrscheinlich ist als im Kanal $5 \rightarrow 1$ (95%). Das IRPD-Spektrum ist entsprechend stark verrauscht, sodass auf dessen Abbildung hier verzichtet wird. Für den nächstgrößeren Cluster mit $n = 6$ lässt sich nur der Verlust von vier N_2 beobachten. Im IRPD-Spektrum für $n = 2$ zeigt sich eine deutliche Änderung der beobachteten Bandenstruktur im Vergleich zu $n = 1$. Wie im Weiteren noch diskutiert, ist dies typisch für H-gebundene Komplexe. Darüber hinaus zeigt sich mit zunehmendem n eine anfänglich größere und dann kleinere Blauverschiebung, bis innerhalb der experimentellen Genauigkeit nahezu keine Änderung in der Position der Maxima mehr auftritt. Zusätzlich zur Bande des H-gebundenen Liganden in $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\text{H})$ tritt für diesen Komplex eine weitere nur schwach ausgeprägte Bande auf, die sich dem π -gebundenen $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)$ zuordnen lässt. Das Fehlen einer entsprechenden Bande in den IRPD-Spektren für $n \geq 2$ lässt Rückschlüsse auf die Solvationsstruktur mit den N_2 zu, welche die H-Bindung bevorzugen.

Im Folgenden wird zunächst detailliert das Dimer TRA^+-N_2 , gefolgt vom Trimer $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ und den größeren Clustern diskutiert. Abschließend wird unter Einbeziehung von NBO- und NCI-Rechnungen auf die Stärke der H-Bindung eingegangen und die Ergebnisse zusammengefasst.

3.3.1 Das Dimer TRA^+-N_2

Abbildung 3.6 zeigt das im Bereich von $2850 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommene IRPD-Spektrum von TRA^+-N_2 . Das Spektrum ist dominiert von einer starken blauschattierten Bande A1 bei 3395 cm^{-1} im NH-Streckbereich, ergänzt durch eine schwache Bande A0 bei 3447 cm^{-1} und mehrere Banden B1 bis F im CH-Streckbereich von $2870 - 3150 \text{ cm}^{-1}$. Die Blauschattierung der Bande A1 ist, wie bereits einleitend geschrieben, typisch für eine wasserstoffbrückengebundene Streckschwingung^[57,173–177] und deutet somit auf einen an das TRA^+ H-gebundenen N_2 -Liganden. Bande A0 kann als π -gebundenes Isomer identifiziert werden, wie der Vergleich zu In^+-N_2 mit $\nu_{\text{NH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{In}^+-\text{N}_2(\pi)$ zeigt.^[178] Für das Isomer $\text{In}^+-\text{N}_2(\text{H})$ ist $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 3379 \text{ cm}^{-1}$.^[178]

Bestätigt werden die Zuordnungen durch quantenchemische Rechnungen. Spektren und Strukturen der relevanten Isomere sind in Abbildung 3.6 dargestellt, Tabelle 3.1 listet wichtige Parameter auf. Abbildung A.1 stellt weitere gefundene Isomere mit ihren Spektren dar. Ausgehend von den Ergebnissen zum neutralen TRA und quantenchemischen Rechnungen, ist es wahrscheinlich, dass den Komplexen von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ mit $n = 1 - 6$ ebenfalls Konformer $Gpy(\text{in})$ zugrunde liegt. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass die typischen Bindungsenergien der H-gebundenen N_2 in $Gpy(\text{in})$ und $Gph(\text{in})$ mit $D_0 \approx 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ sich gleichen, aber die relativen Energien dieser Konformere sich um $\Delta E_0 = 3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterscheiden, sodass eine Änderung der energetischen Reihenfolge aufgrund der Clusterbildung mit N_2 nicht gegeben ist. Die π -gebundenen

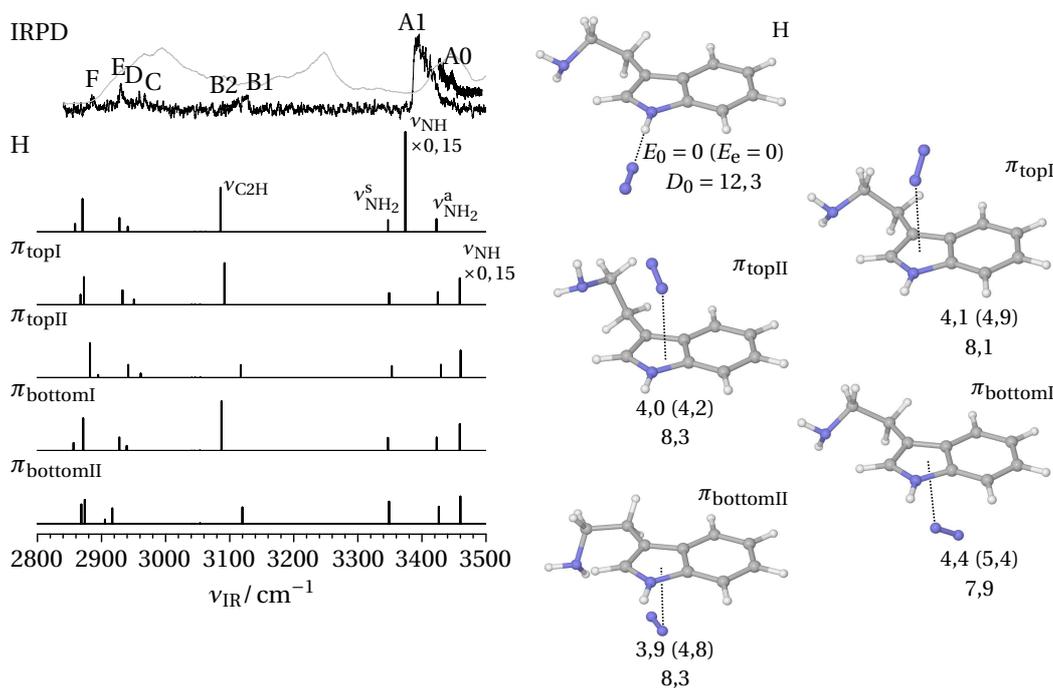


Abbildung 3.6: IRPD-Spektrum von TRA⁺-N₂ verglichen mit den auf dem Niveau ωB97X-D/cc-pVTZ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9454) der Isomere H, π_{topI}/bottomI und π_{topII}/bottomII. Die zweite Spur im IRPD-Spektrum mit Bande A0 wurde mit höherer Sensitivität aufgenommen. Die Intensitäten der indolischen NH-Streckschwingung (ν_{NH}) sind mit 0,15 skaliert. Die rechte Seite zeigt die zu den berechneten Spektren entsprechenden Strukturen. Relative (nullpunktkorrigierte) Energien E_e (E_0) und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol⁻¹ gegeben.

Isomere des Konformers *Gph*(in) sind zum Teil zwar stärker gebunden ($D_0 = 9,3$ und $7,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für π_{top} und π_{bottom}) als in *Gpy*(in), jedoch auch hier nicht ausreichend, um voriges ΔE_0 zu überwinden. Die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$, welche eine Unterscheidung der Orientierung der Seitenkette zuließen, sind im Experiment aufgrund zu geringer Intensität sowie der Überlagerung durch die gebundene indolische ν_{NH} nicht zu beobachten. Das wesentlich stärker gebundene Wasser $D_0 \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ induziert keine grundsätzliche Änderung der Seitenkettenorientierung, sodass dort, wie experimentell auch nachgewiesen, nur das *Gpy*(in) Konformer auftritt (Abschnitt 3.4). Dies unterstützt die für TRA⁺-(N₂)_n angenommene Vermutung, dass auch hier nur *Gpy*(in) beobachtet wird. Insbesondere lässt sich aber Konformer R definitiv von der weiteren Betrachtung ausschließen. Die ν_{C2H} des Konformers *Gpy*(in) weist eine vergleichbare IR-Aktivität wie die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ von R auf. Die weiter unten diskutierte Identifizierung der Banden B1 und B2 mit der ν_{C2H} von *Gpy*(in) sowie keinen den $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ von R entsprechenden Banden im IRPD-Spektrum, lässt Konformer R als im Experiment nicht nachweisbar betrachten.

Die Orientierung der Seitenkette erfährt durch die Wechselwirkung mit dem Liganden zwar keine grundsätzliche Änderung, führt aber durchaus zu leichten Änderungen in Winkeln und Bindungslängen der Seitenkette. Das führt dazu, dass für die π_{top}- bzw.

Tabelle 3.1: Ausgewählte geometrische Parameter (Bindungslängen R in Å und Winkel in °) und mit 0,9454 skalierte Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1} , Intensität in km mol^{-1} in Klammern) des H-gebundenen sowie der vier π -gebundenen Isomere von TRA^+-N_2 im Vergleich zu TRA^+ , berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$. Die Winkelbezeichnungen bzw. definierenden Indizes sind Abbildung 3.1 zu entnehmen.

Parameter	TRA^+	TRA^+-N_2				
		H	π_{topI}	π_{topII}	π_{bottomI}	π_{bottomII}
$R_{\text{C2H}\cdots\text{NH}_2}$	2,37	2,38	2,42	2,71	2,37	2,50
ϑ_1	114,8	114,9	114,0	110,9	114,9	114,4
δ_2	-145,2	-145,2	-133,8	-103,7	-146,7	177,7
δ_1	-65,8	-65,9	-66,6	-59,9	-65,6	-57,2
$R_{\text{N}_2\cdots\pi}$			3,216	3,247	3,194	3,287
$\vartheta_{\pi\cdots\text{N}-\text{N}}$			145,8	107,0	131,6	91,7
$\delta_{\text{N}-\pi\cdots\text{N}-\text{N}}$			161,3	-129,6	-123,0	159,5
ν_{C2H}	3085 (47)	3086 (42)	3092 (40)	3117 (12)	3087 (47)	3120 (16)
ν_{NH}	3457 (169)	3374 (624)	3459 (167)	3460 (170)	3459 (167)	3460 (170)

π_{bottom} -gebundenen Isomere jeweils zwei Konfigurationen (I und II) für $Gpy(\text{in})$ auftreten (Abb. 3.6 und Tab. 3.1). In Abhängigkeit von der Lage des π_{top} -gebundenen N_2 relativ zum Pyrrolring (beschrieben durch die Winkel $\theta_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}$ und $\theta_{\text{N}\cdots\text{N}-\text{N}}$), erfährt die Seitenkette eine Deformierung (ϑ_1, δ_1 und δ_2), sodass der N_2 nicht nur mit der $\text{C}\alpha\text{H}$ -Gruppe, sondern auch mit der Aminogruppe der Seitenkette wechselwirkt und diese dadurch in ihrer Position stabilisiert (Abb. 3.7). Die Interaktionen zwischen N_2 und der $\text{C}\alpha\text{H}$ -Gruppe sind unterschiedlich stark ausgeprägt ($\rho_{\text{C}\alpha\text{H}\cdots\text{N}_2}^* = \pm 0,002$ und $\pm 0,004$ für Isomere π_{topI} und π_{topII}). Weiter tritt in π_{topII} eine zusätzliche schwache Wechselwirkung zwischen N_2 und der Aminogruppe auf ($\rho_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}^* \approx \pm 0,003$) und die Interaktion des Liganden mit den π -Elektronen ist komplexer (Abb. A.2 und Tab. A.2). Angemerkt sei noch die stabilisierende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der Seitenkette mit der C2H -Gruppe für Konformer $Gpy(\text{in})$. Dieser Interaktion entsprechend zeigen sich die blauen Isoflächen zwischen den beteiligten Atomen für beide betrachteten Isomere in Abbildung 3.7 in unterschiedlicher Stärke ($\rho_{\text{C2H}\cdots\text{NH}_2}^* = -0,012$ und $-0,015$ für π_{topII} bzw. π_{topI}), einhergehend mit einer Änderung der Seitenkette aus der Indolebene heraus für die schwächere Wechselwirkung in Isomere π_{topII} ($\delta_2 = -104^\circ$ und -134° , Tab. 3.1). Für die beiden Isomere $\pi_{\text{bottomI/II}}$ ergibt sich eine völlig analoge Betrachtung (Abb. A.2 und Tab. A.2). Auch hier profitiert das stabilere beider Isomere von zusätzlichen Wechselwirkungen der Seitenkette mit dem Liganden.

Die Spektren der vier π -gebundenen Isomere in Abbildung 3.6 unterscheiden sich bei den ν_{CH} . Insbesondere ist, wie anfänglich bereits erläutert, ν_{C2H} um 3100cm^{-1} charakteristisch für die Orientierung der Seitenkette. Hinzu kommt eine Sensitivität dieser Mode bezüglich der genauen Lage der Seitenkette in Abhängigkeit von der Bindung des N_2 in Konformer $Gpy(\text{in})$. Während $\Delta\nu_{\text{C2H}}$ für $\pi_{\text{topI/bottomI}}$ nur 6cm^{-1} bzw. 1cm^{-1} im Vergleich mit $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)(\text{H})$ beträgt und nicht im Spektrum zu unterscheiden sind, sind für $\pi_{\text{topII/bottomII}}$ $\Delta\nu_{\text{C2H}} = 31\text{cm}^{-1}$ und 34cm^{-1} (Tab. 3.1). Grundsätzlich zeigt sich mit

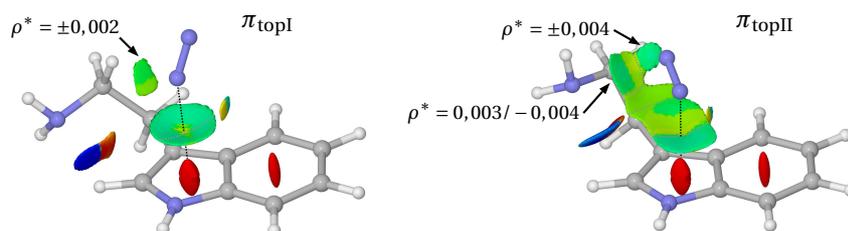


Abbildung 3.7: Darstellung der Isoflächen des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ in Abhängigkeit von der Elektronendichte $\rho^* = \rho \text{sign}(\lambda_2)$ für die Isomere π_{topI} und π_{topII} des $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2$. Eine vollständige quantitative Beschreibung findet sich in Abbildung A.2 und Tabelle A.2.

dem Auftreten der Banden B1 und B2 bei 3124 und 3111 cm^{-1} im IRPD-Spektrum sowie deren Intensität verglichen mit der von Bande A1 ein Indiz für Konformer $G\text{py}(\text{in})$. Durch die H-Bindung des N_2 ist die Intensität der ν_{NH} um das etwa vierfache gegenüber den π -gebundenen Isomeren erhöht, dagegen die Intensität der $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ für $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\text{H})$ und $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\pi_{\text{topI}}/\pi_{\text{bottomI}})$ in nur geringem Maße verändert (Tab. 3.1). Das Auftreten zweier statt nur einer Bande könnte ein Hinweis auf das Vorhandensein dieser verschiedenen π -gebundenen Bindungsmotive liefern. Im Hinblick auf das Intensitätsverhältnis der Banden B1 und B2 ist allerdings wahrscheinlicher, dass deren Positionen im Einklang mit den H- und π I-gebundenen Isomeren stehen. So sagen die Rechnungen annähernd gleiche Intensitäten der $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ für diese Strukturen voraus, was unter Berücksichtigung der zu Bande B1 beitragenden $\pi_{\text{topI}}/\pi_{\text{bottomI}}$ Isomeren in relativ guter Übereinstimmung mit dem Experiment steht. Entsprechend wäre die zu $\pi_{\text{topII}}/\pi_{\text{bottomII}}$ gehörende Bande weiter im Blauen und zu schwach, um noch beobachtet zu werden. Schlussendlich ist es zu vage eine definitive Aussage bezüglich Bande B1 zu treffen, sodass auf eine grundsätzliche die Isomere I und II unterscheidende Zuordnung verzichtet wird. Die annähernd gleichen Bindungsenergien ($\Delta D_0 = 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) der vier π -gebundenen Isomere lassen den Schluss zu, dass alle unter den experimentellen Bedingungen vorliegen. Im Bereich von 2850 bis 2950 cm^{-1} weisen die aliphatischen CH-Streckschwingungen $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ ein für jedes Isomer individuelles Muster auf. Die im experimentellen Spektrum beobachteten vier Banden C bis F bei 2967 , 2959 , 2930 und 2885 cm^{-1} lassen jedoch keine isomerspezifische Identifizierung zu.

Rechnungen auf anderen theoretischen Niveaus zeigen, dass $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\pi_{\text{topII}}/\pi_{\text{bottomII}})$ nur bei Einbeziehung dispersiver Wechselwirkungen ($\omega\text{B97X-D}$, B3LYP-D3 , M06-2X , CAM-B3LYP-D3) auftreten. B3LYP sowie CAM-B3LYP ohne Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkung führen zu $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\pi_{\text{topI}}/\pi_{\text{bottomI}})$ bzw. konvergieren in andere Minima, wie $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\text{H})$ oder $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2(\text{NH}_{2,\text{bottom}})$. Angemerkt sei noch, dass Versuche einer π -gebundenen Strukturoptimierung mit N_2 am Phenylring in solche am Pyrrolring konvergieren. Weiterhin können auf Grundlage des IRPD-Spektrums auch andere Bindungsmotive nicht ausgeschlossen werden, jedoch sind sie energetisch weniger favorisiert als die π -gebundenen Isomere ($\Delta E_0 \geq 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Mit dem Verhältnis der integrierten Bandenintensitäten (~ 20) und den berechneten IR-Intensitäten der ν_{NH} für das H- bzw. π -gebundene Isomer von $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2$ ($\sim 3,5$) kann die Population

des π -gebundenen Isomers unter den experimentellen Bedingungen zu etwa 15% bestimmt werden. Da mit der EI-Quelle hauptsächlich das stabilste Isomer eines Clusters gebildet wird, zeigt sich damit klar, dass der H-gebundene Komplex dem globalen und das π -gebundene Dimer einem lokalen Minimum entspricht.

Die ν_{NH} des freien TRA^+ wurde bisher nicht vermessen, lässt sich jedoch approximieren, da das π -gebundene N_2 die Eigenschaften der NH-Bindung wenig beeinflusst.^[178] Es ist daher legitim, ν_{NH} von TRA^+ durch $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)$ unter Berücksichtigung der berechneten Differenz von 2 cm^{-1} beider Strukturen anzunähern, wodurch sich $\nu_{\text{NH}} = 3445\text{ cm}^{-1}$ für TRA^+ ergibt. Damit weist ν_{NH} von $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\text{H})$ eine Rotverschiebung von -50 cm^{-1} auf (Tab. 3.2).

Tabelle 3.2: Relevante geometrische Parameter (Bindungslängen R in Å, Winkel ϑ und δ in $^\circ$), energetische Parameter ($D_{e/0}$ in kJ mol^{-1} und cm^{-1}) sowie auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechnete ν_{NH} (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9454, Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1}) und experimentelle $\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) ausgewählter Isomere von $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_n$.

Parameter ^a	TRA ⁺	TRA ⁺ -N ₂			TRA ⁺ -(N ₂) ₂ ^b			TRA ⁺ -(N ₂) ₃ ^b		
		H	π_{topI}	π_{bottomI}	2H ^e	H/ π	2 π ^f	3H ^g	2H/ π ^e	H/2 π ^f
R_{NH}	1,0072	1,0120	1,0071	1,0071	1,0109	1,0119	1,0070	1,0104	1,0108	1,0117
$R_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}$		2,16			2,63/ 2,32	2,16		2,46/ 2,58/ 2,62	2,62/ 2,33	2,16
$R_{\text{N}_2\cdots\pi}$			3,22	3,19		3,20	3,22/ 3,20		3,22	3,22/ 3,20
$\vartheta_{\text{N-H}\cdots\text{N}_2}$		179,2			123,5/ 151,3	178,7		131,0/ 127,9/ 124,0	123,7/ 151,0	179,0
$\vartheta_{\text{NH}\cdots\text{N-N}}$		179,2			169,0/ 174,0	179,1		168,9/ 173,2/ 172,8	169,4/ 173,8	178,9
$\vartheta_{\pi\cdots\text{N-N}}$			145,8	125,1		120,9	143,2/ 127,7		118,5	117,4/ 121,4
$\delta_{\text{N-}\pi\cdots\text{N-N}}$			161,3	-137,5		134,0	162,7/ -127,2		117,3	128,0/ -135,5
ν_{NH}	3457	3374	3459	3459	3405	3376	3460	3420	3409	3377
$\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$	3445 ^d	3395	3447	3447	3411	~3400			3413	
I_{NH}	169	624	167	167	433	618	165	374	424	612
D_e		14,5	9,6	9,2	24,3	24,1	18,6	33,5	33,8	33,1
D_e^c		1214	806	765	2028	2014	1558	2804	2827	2766
D_0		12,3	8,1	7,9	20,1	20,4	15,9	28,1	28,7	28,2
D_0^c		1025	680	662	1680	1704	1332	2350	2399	2358

^a Die Angabe π bezieht sich auf den Lotpunkt des Liganden in der Indolebene. ^b Die angegebenen π -Bindungsmotive beziehen sich jeweils auf jene der $\pi_{\text{topI/bottomI}}$. ^c In cm^{-1} . ^d Approximiert durch $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)$. ^e Durch den Schrägstrich getrennte Zahlen entsprechen dem linken bzw. rechten H-gebundenen N_2 . ^f Durch den Schrägstrich getrennte Zahlen entsprechen dem π -gebundenen N_2 ober- bzw. unterhalb der Indolebene. ^g Durch den Schrägstrich getrennte Zahlen entsprechen den H-gebundenen N_2 in sowie ober- und unterhalb der Indolebene.

3.3.2 Das $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ Trimer

Abbildung 3.8 vergleicht das IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ mit den berechneten ν_{NH} Frequenzen der Isomere 2H , H/π und 2π . Wichtige Parameter der abgebildeten Isomere sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Notation $x\text{H}/y\pi$ bezeichnet $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ Isomere mit x H-gebundenen und y π -gebundenen N_2 -Liganden. Durch die, wie im vorigen Ab-

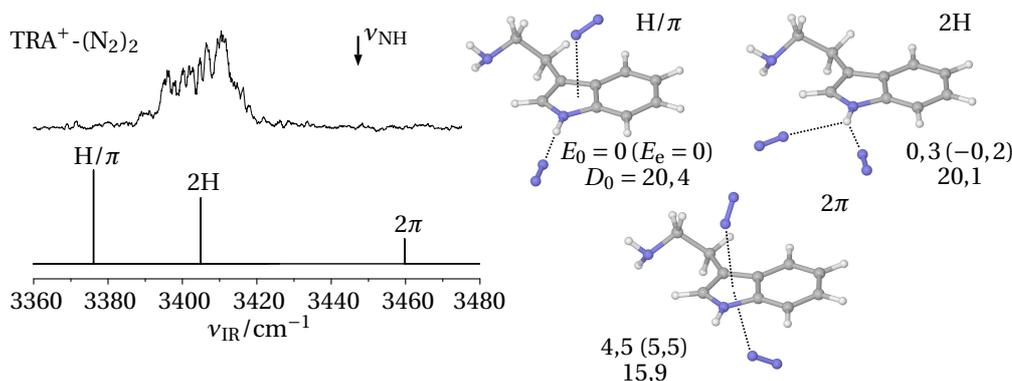


Abbildung 3.8: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ verglichen mit den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten ν_{NH} (skaliert mit 0,9454) der Isomere H/π , 2H und 2π . Der Pfeil kennzeichnet die ν_{NH} des freien TRA^+ .

schnitt diskutiert, zusätzliche dispersive Wechselwirkung des N_2 mit der Aminogruppe der Seitenkette bei den π -gebundenen Isomeren ergibt sich bei $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ eine gewisse Kombinationsvielfalt. Da eine eindeutige Signatur der verschiedenen π -gebundenen Isomere im IRPD-Spektrum nicht gegeben ist, werden im Folgenden weder die Isomere π_{topII} sowie π_{bottomII} betrachtet noch π_{top} und π_{bottom} unterschieden.

Im Gegensatz zur blauschattierten ν_{NH} -Bande A1 des $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ zeigt die gemessene Bande des $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ eine rote Schattierung mit maximaler Intensität bei 3411 cm^{-1} . Diese breite und asymmetrische Bandstruktur deutet auf ein Vorhandensein von mehreren Isomeren. Die bei etwa 3400 cm^{-1} gemessene rote Seite der ν_{NH} lässt sich dem H/π Isomer zuordnen, welche damit eine leichte Blauverschiebung von 5 cm^{-1} gegenüber dem $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ erfährt (3395 cm^{-1}). Dies ist zu erwarten, da das H-gebundene N_2 wie bei $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ linear am NH des Indolchromophors gebunden ist und ν_{NH} durch das π -gebundene N_2 kaum beeinflusst wird. Die blaue Seite der beobachteten ν_{NH} weist maximale Intensität bei 3411 cm^{-1} auf. Mit $\nu_{\text{NH}} = 3405\text{ cm}^{-1}$ des Isomers 2H korrespondiert dies zur experimentell beobachteten Bande. Sie ist mit 31 cm^{-1} gegenüber der berechneten ν_{NH} des $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ deutlich blauverschoben, weitaus mehr als bei dem H/π Isomer ($\Delta\nu_{\text{NH}} = 2\text{ cm}^{-1}$). Entsprechend schwächer sind die $\text{NH}\cdots\text{N}_2$ H-Bindungen des Isomers 2H , obwohl die totalen Bindungsenergien nahezu gleich sind ($\Delta D_0 = 0,3\text{ kJ mol}^{-1}$). Wie weiter unten diskutiert, weisen die beiden asymmetrisch H-gebundenen N_2 -Liganden zusätzliche dispersive Wechselwirkungen mit den der NH-Gruppe benachbarten CH-Gruppen auf. Die Bandenstruktur im IRPD-Spektrum zeigt neben den beiden zuvor diskutierten Strukturen weitere Peaks. Diese können neben

unaufgelösten Rotationsbanden sowie heißen Banden der Isomere durchaus auch von Isomeren stammen, bei dem der zweite Ligand andere schwache Bindungen mit dem TRA^+ eingeht, auch wenn deren Unterschiede für ν_{NH} zumindest bei TRA^+-N_2 gering sind. Generell lässt sich aus der weniger intensiven roten Seite der Bande im IRPD-Spektrum ableiten, dass die π -gebundenen Strukturen weniger favorisiert werden, trotz einer dem 2H-Isomer vergleichbaren berechneten Intensität sowie der vier möglichen Konfigurationen.

Die berechnete ν_{NH} des Isomers 2π bei 3460 cm^{-1} entspricht denen der π -gebundenen Isomere des TRA^+-N_2 Dimers. Sie liegt klar außerhalb der beobachteten breiten Bande und weist kein Signal an entsprechender Stelle im experimentellen Spektrum auf, womit das 2π -Isomer unterhalb der Detektionsschwelle des Experimentes liegt. Dies bestätigt zusammen mit den Überlegungen zu den H/ π -Isomeren und denen des TRA^+-N_2 im vorherigen Abschnitt, dass die π -Bindung gegenüber der H-Bindung deutlich weniger favorisiert wird.

3.3.3 Größere $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_n$ -Cluster

Die IRPD-Spektren der größeren $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_n$ -Cluster mit $n = 3 - 6$ sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Mit zunehmender Clustergröße verschiebt sich ν_{NH} und bildet so direkt die Solvationsstruktur ab, welche im Wesentlichen mit der Besetzung der indolischen NH-Gruppe durch ein N_2 startet. Dies äußert sich in einer großen Rotverschiebung gegenüber der approximierten ν_{NH} des Monomers TRA^+ . Ein zweiter Ligand bindet vorzugsweise ebenfalls an die indolische NH-Gruppe, was in einer wesentlichen Blauverschiebung zum Dimer deutlich wird. Die in Abbildung 3.5 mit Kreisen gekennzeichneten Bandenpositionen der $n = 3 - 6$ Cluster bei $3413, 3415, 3416$ und 3416 cm^{-1} weisen geringe Blauverschiebungen verglichen mit dem 2H-Isomer bei 3411 cm^{-1} auf (Abb. 3.9). Einhergehend mit den symmetrischeren und schmaleren beobachteten Banden

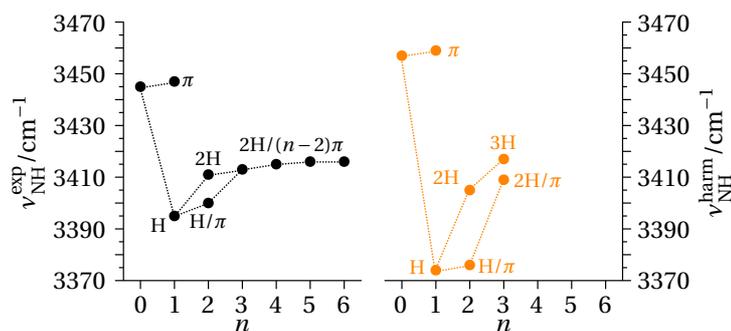


Abbildung 3.9: Peakpositionen der $\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$ aus den in Abbildung 3.5 markierten Maxima in den IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_n$ als Funktion der Clustergröße n in Gegenüberstellung zu den berechneten $\nu_{\text{NH}}^{\text{harm}}$ (orange). Die ν_{NH} des TRA^+ wurde approximiert aus der gemessenen ν_{NH} des $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)$ und der berechneten Frequenzverschiebung von 2 cm^{-1} .

deutet dies darauf hin, dass weitere ($n \geq 3$) an das 2H-Isomer gebundene Liganden

entweder am aromatischen Ring oder anderen schwach gebundenen Bindungsstellen lokalisiert sind. Für $n = 3$ zeigt sich interessanterweise eine auf den Rechnungen basierende 3H Struktur, bei denen die drei N_2 wie ein Dreibein an die indolische NH-Gruppe binden (Abb. 3.10). Ein N_2 ist dabei in der Indolebene nichtlinear an NH gebunden, die anderen beiden befinden sich H-gebunden ober- und unterhalb der Indolebene (Tab. 3.2). Dieses Isomer ist jedoch weniger stabil als die $2H/\pi$ -Struktur ($\Delta E_0 = 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Gegenüber $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2(2\text{H})$ ist $\nu_{\text{NH}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_3(3\text{H})$ um 15 cm^{-1} weiter

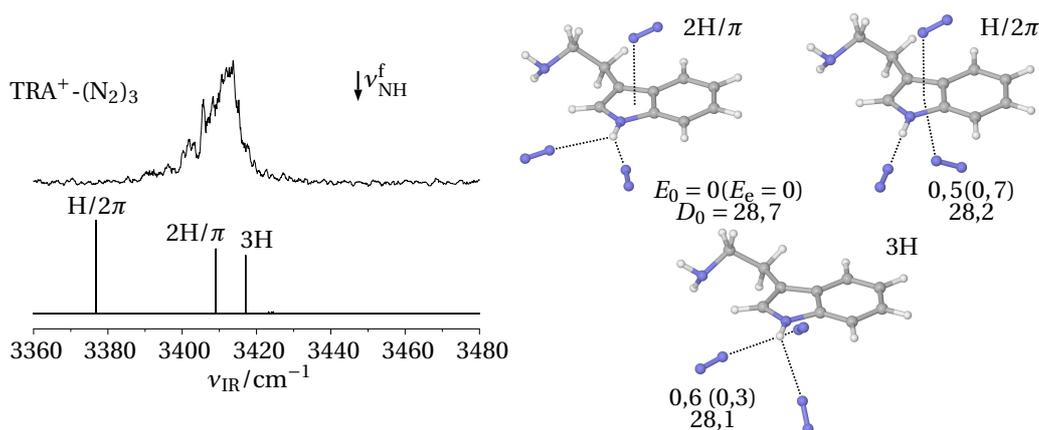


Abbildung 3.10: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_3$ verglichen mit den berechneten ν_{NH}^b der Isomere $\text{H}/2\pi$, $2\text{H}/\pi$ und 3H berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ und skaliert mit 0,9454.

ins Blaue verschoben.

Aus den beobachteten Fragmentationskanälen größerer $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ -Cluster lassen sich gemäß Gleichung 2.6 die Bindungsenergien bestimmen.^[52,57] Nach diesem Modell steht die absorbierte Photonenenergie $h\nu_{\text{IR}}$ für die Dissoziation der am schwächsten gebundenen Liganden zur Verfügung. IRPD von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ erzeugt hauptsächlich einen einzelnen $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_m$ Dissoziationskanal. Für Cluster mit $n \leq 4$ ist die Photonenenergie von $h\nu_{\text{IR}} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ausreichend, um alle N_2 -Liganden zu dissoziieren, während für $n = 5$ und $n = 6$ jeweils vier Liganden frei werden ($m = 1$ und $m = 2$). Diese experimentellen Ergebnisse werden durch die berechneten Bindungsenergien gut wiedergegeben. Demnach ist für den ersten H-gebundenen Liganden $D_0(\text{H}) = 1025 \text{ cm}^{-1}$, für den π -gebundenen Liganden $D_0(\pi) = 680 \text{ cm}^{-1}$ und für den zweiten H-gebundenen Liganden $D_0(\text{H}^{2\text{nd}}) = 655 \text{ cm}^{-1}$. Unter der Annahme, dass alle π -gebundenen Liganden dieselbe Bindungsenergie besitzen sowie unter Vernachlässigung von Interaktionen der Liganden untereinander und der Voraussetzung eines Ein-Photonenprozesses, ergeben sich die Bindungsenergien für die stabilsten $n = 1 - 6$ Cluster zu 1025, 1680, 2360, 3040, 3720 und 4400 cm^{-1} . Damit bestätigen die Rechnungen den beobachteten Verlust von allen N_2 -Liganden für $n \leq 4$ und jeweils vier Liganden für die größeren Cluster $n = 5, 6$, ohne Berücksichtigung des stark unterdrückten Kanals $5 \rightarrow 0$.

3.3.4 Die Stärke der H-Bindung

Die $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ -Energien der H-gebundenen Isomere H, 2H und 3H von $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_{1-3}$ sind zusammen mit deren Bindungsoberflächen in Abbildung 3.11(a) dargestellt. Die Energie-

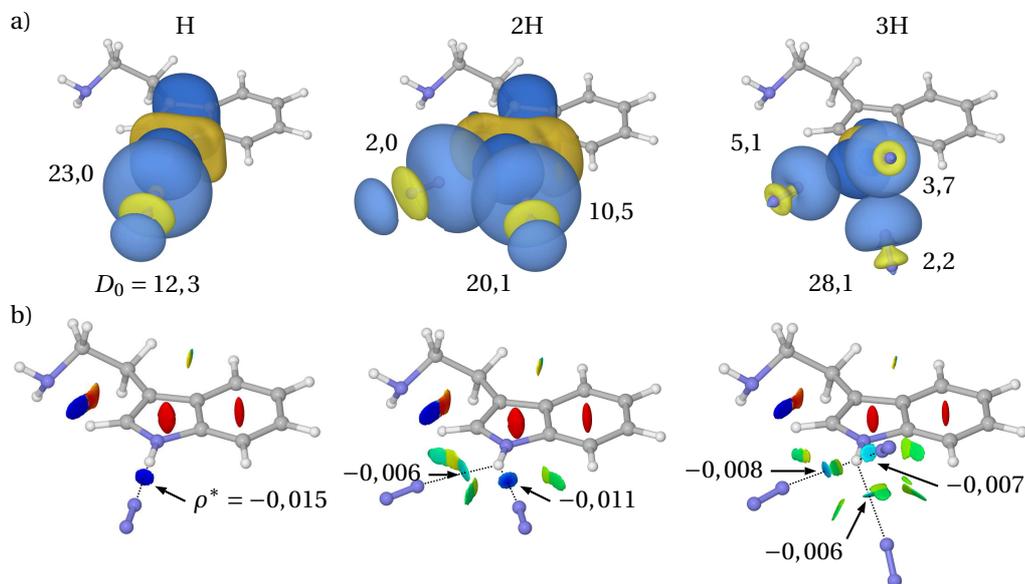


Abbildung 3.11: (a) Visualisierung der Bindungsoberflächen zwischen dem freien Elektronenpaar von N_2 (hellgelb- und -blau) und dem antibindenden σ^* -Orbital der indolischen NH-Gruppe (dunkelgelb und -blau) für $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)(\text{H})$, $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_2(2\text{H})$ und $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_3(3\text{H})$. Die $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ -Energien jeder lokalen H-Bindung sind, wie auch die totale Bindungsenergie (D_0), in kJ mol^{-1} gegeben. (b) Darstellung der Isoflächen aus den NCI-Rechnungen der H-gebundenen $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_{1-3}$ -Cluster. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die ausgewählten H-Bindungen mit ihren Werten für ρ^* bezeichnet. Eine komplette Bezeichnung der Isoflächen inklusive der Darstellung der reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \rho \text{sign}(\lambda_2)$ sowie ihrer Zuordnung zu den inter- und intramolekularen Interaktionen findet sich in Abbildung A.3. Die Werte ρ^* für minimale $s(\rho^*)$ sind in Tabelle A.3 gegeben.

werte aller in diesem Abschnitt besprochenen Isomere finden sich in Tabelle 3.3. Die Isomere H und H/ π weisen infolge ihrer gleichen linearen H-Bindung des N_2 annähernd dieselben Energien ($23,0$ und $23,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) auf. Für H/ 2π ist eine gegenüber H um $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Energie festzustellen, was auf eine Schwächung der NH-Bindung deutet, im Widerspruch zur um 3 cm^{-1} blauverschobenen ν_{NH} . Im Gegensatz zur einfachen H-Bindung hat das Isomer 2H in der Summe mit $E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ einen um den Faktor zwei geringeren Wert und somit eine deutlich geschwächte H-Bindung, was in Übereinstimmung damit steht, dass ν_{NH} des 2H-Isomers gegenüber dem H-Isomer mit 31 cm^{-1} deutlich blauverschoben ist. Beide N_2 -Liganden des 2H-Isomers sind nicht gleichberechtigt ($E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,0$ und $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das linke bzw. rechte N_2) und weichen stark von einer linearen H-Bindung ab, $\vartheta_{\text{N-H}\cdots\text{N}_2} = 124^\circ$ und 151° (Tab. 3.2). Diese Zahlen der schwächeren H-Bindung im 2H- gegenüber H/ π -Isomer bei quasi identischen Bindungsenergien ($D_0 = 20,1$ und $20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) deuten auf Wechselwirkungen

Tabelle 3.3: $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ -Energien (zwischen dem freien Elektronenpaar des N_2 und dem antibindenden Orbital der NH-Bindung, in kJ mol^{-1}), $\rho_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}^*$ (in willkürlichen Einheiten), ν_{NH} (in cm^{-1}) und D_0 (in kJ mol^{-1}) der H-gebundenen $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_{1-3}$ -Cluster.

	H	H/ π	2H	H/ 2π	2H/ π	3H
$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$	23,0	23,4	2,0/10,5	24,5	2,3/11,1	2,2/3,7/5,1
$\rho_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}^*$	-0,015	-0,016	-0,006/-0,011	-0,016	-0,006/-0,011	-0,006/-0,007/-0,008
ν_{NH}	3374	3376	3405	3377	3409	3420
D_0	12,3	20,4	20,1	28,2	28,7	28,1

abseits der $\text{NH}\cdots\text{N}_2$ Bindung hin. So können Ladungs-Quadrupol-Kräfte aufgrund des großen elektrischen Quadrupolmoments des N_2 ($-5 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$)^[179] zur Stabilität des $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2$ beitragen. In der Tat zeigt die NCI-Rechnung (Abb. 3.11(b) und A.3) beim H/ π -Isomer für das H-gebundene N_2 ausschließlich eine H-Brücke ($\rho^* = -0,016$) und für den π -gebundenen Liganden dispersive Wechselwirkungen ($\rho^* \approx \pm 0,004$). Dagegen treten beim Isomer 2H neben den asymmetrischen nicht-linearen H-Bindungen ($\rho^* = -0,006$ und $-0,011$ für das linke bzw. das rechte N_2) auch schwache Wechselwirkungen mit den CH-Gruppen des Indolchromophors auf ($\rho^* = 0,004/ -0,005$ und $\pm 0,003$). Zusätzlich interagieren beide N_2 -Liganden untereinander ($\rho = \pm 0,003$).

Der Trend dieser selbst in der Summe deutlich geschwächten H-Bindungen im $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2(2\text{H})$ gegenüber der linearen H-Bindung bei $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ setzt sich auch in $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_3$ fort. Während für das 2H/ π Isomer $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 2,3$ und $11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $\rho^* = -0,006$ und $-0,011$ für das jeweils linke bzw. rechte N_2 vergleichbar mit den Werten von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_2(2\text{H})$ sind, zeigt das 3H-Isomer gegenüber 2H eine nochmals, wenn auch nur leicht, geschwächte H-Bindung. So ist die Summe der $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ Energien für 3H mit $11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwas tiefer als die von 2H mit $12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese nur leichte Schwächung zeigt sich auch bei in den entsprechenden Werten der NCI-Rechnungen, bei denen alle drei H-Bindungen (im Mittel $\rho^* = -0,007$) etwa der schwächeren H-Bindung in 2H ($\rho^* = -0,006$) entsprechen. Anzumerken sei noch, dass interessanterweise die Werte der NCI-Rechnungen mit denen der $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ Energien annähernd skalieren, jedoch die Summe aller $\text{NH}\cdots\text{N}_2$ -Interaktionen in den NCI-Rechnungen ($-0,015$, $-0,017$ und $-0,021$ für H, 2H und 3H) nicht mit der Summe der entsprechenden $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ -Energien ($23,0$, $12,5$ und $11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) einhergeht.

3.3.5 Zusammenfassung

IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ mit $n = 1-6$ wurden hauptsächlich im Bereich der indolischen NH-Streckschwingung ν_{NH} gemessen, um die schwache Wechselwirkung von TRA^+ mit unpolaren N_2 -Molekülen zu untersuchen. Für das Dimer $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ wurden zwei Isomere identifiziert. Bei der globalen Minimumstruktur $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\text{H})$ ist das N_2 linear an die indolische NH-Gruppe H-gebunden und in der Struktur $\text{TRA}^+\text{-N}_2(\pi)$ bindet N_2 an den aromatischen Pyrrolring. Die Cluster werden mittels einer Elektronen-

stoßquelle produziert, welche überwiegend die stabilsten Strukturen bildet. Mit der im IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ ebenfalls vermessenen $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ zeigt sich ein Indiz auf das theoretisch vorhergesagte stabilste Konformer *Gpy*(in) von TRA^+ . Zur ν_{NH} -Bande von $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_2$ tragen zwei energetisch dicht beieinanderliegende Isomere bei. Die rote Seite der Banden ist dem H/π -Isomer und die blaue Seite dem 2H -Isomer zugeordnet. In Letzterem gehen beide N_2 -Liganden eine asymmetrische nichtlineare H-Bindung mit der indolischen NH-Gruppe ein. Mit zunehmender Clustergröße $n = 3 - 6$ weisen die Position der ν_{NH} -Banden nur noch geringe Blauverschiebungen auf, so dass weitere N_2 schwach an den $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_2(2\text{H})$ -Kern binden. Ein theoretisch vorhergesagtes $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_3(3\text{H})$, bei denen die drei N_2 wie ein Dreibein an die NH-Gruppe binden, wie auch ein Isomer $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_3(\text{H}/2\pi)$ konnten experimentell nicht nachgewiesen werden. Die NBO-Analyse von $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_{2,3}$ zeigt Unterschiede in den Stärken der H-Bindungen auf, welche für Isomere 2H bzw. $2\text{H}/\pi$ und 3H deutlich geringer ausfallen als für H/π bzw. $\text{H}/2\pi$. Damit ist die Stabilität in den $\text{TRA}^+\text{-(N}_2)_n$ -Clustern nicht nur durch die schwachen H-Bindungen des N_2 -Liganden, sondern durch weitere intermolekulare Interaktionen, wie Ladungs-Quadrupol- und Induktionswechselwirkungen sowie Dispersion bestimmt, was NCI-Rechnungen bestätigen.

3.4 Tryptamin⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n: Interaktion mit hydrophilen und -phoben Molekülen

Die IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+\text{-(H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$ sind in Abbildung 3.12 dem des $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ gegenübergestellt. Der Bereich von 2800 bis 3800 cm^{-1} deckt die fundamentalen ν_{CH} , ν_{NH} und ν_{OH} ab, deren Analyse Informationen bezüglich der Struktur des hydratisierten TRA^+ liefert. In $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$ ist die indolische ν_{NH} als Bande E, wie auch bei $\text{TRA}^+\text{-N}_2$, dominierend, weist jedoch eine Rotverschiebung um mehrere Hundert cm^{-1} im Vergleich zu $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ auf. Klar und deutlich sind auch die asymmetrische und symmetrische OH- Streckschwingungen von Wasser $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ mit den Banden A und B erkennbar. Nur schwach ausgeprägt ist Bande F, welche im NH-Streckbereich liegt und, wie im Folgenden noch diskutiert, der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ entspricht. Die zugehörige symmetrische $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ verschwindet hier im Rauschen. Für $\text{TRA}^+\text{-(H}_2\text{O})_2$ schiebt Bande E noch weiter ins Rote und das Spektrum wird durch Bande D dominiert. Zusammen mit der zusätzlich auftauchenden Bande C lässt sich daraus bereits die Bildung eines H-gebundenen Wassernetzwerks ableiten. Das IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+\text{-(H}_2\text{O})_3$ ist von einer sehr breiten Bande D sowie mehreren Banden C geprägt, was die vorherige Annahme weiter zu untermauern scheint. Tabelle 3.4 gibt die Positionen der beobachteten Übergänge sowie deren Zuweisung zu den Vibrationsmoden als auch den Isomeren wieder. Die folgenden Abschnitte gehen detailliert auf die Interpretation der IRPD-Spektren ein und diskutieren die Entwicklung der $\text{TRA}^+\text{-(H}_2\text{O})_m\text{-(N}_2)_n$ -Cluster in Abhängigkeit von ihrer durch m und n indizierten Größe.

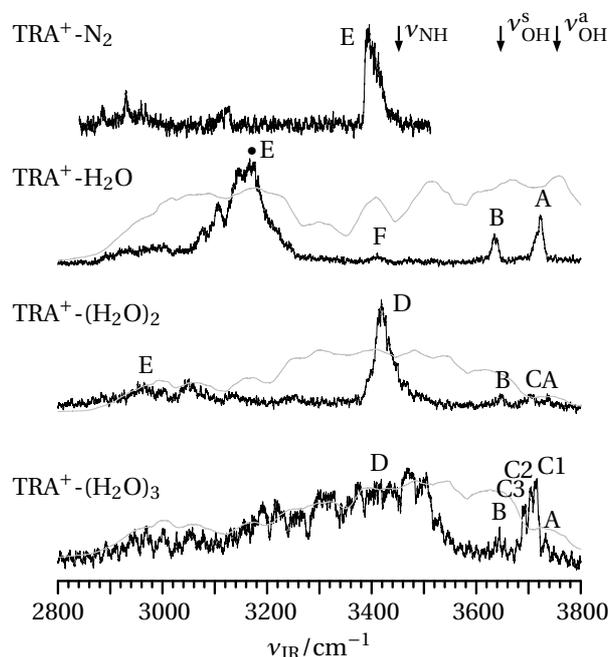


Abbildung 3.12: IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$. Die Positionen und Breiten der gekennzeichneten Banden sowie deren Schwingungs- und Isomerenzuordnung sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben. Vergleichend ist das Spektrum von $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ dargestellt. Die Pfeile markieren die Positionen der $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ von $\text{H}_2\text{O}^{[180]}$ bei 3756 und 3657 cm^{-1} sowie der indolischen ν_{NH} des TRA^+ bei 3445 cm^{-1} . Die grau eingezeichneten Kurven in den IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ stellen die relativen Laserenergien dar. Sie ist für alle IRPD-Spektren der Cluster von $\text{H}^+\text{TRA}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{N}_2)_n$ in den Abbildungen 3.13, 3.15, 3.17 und 3.18 gültig.

3.4.1 $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$

Das IRPD-Spektrum des $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$, basierend auf der Erzeugung der Cluster mittels Elektronenstoßionisation (Abb. 3.13) wird durch zwei scharfe Banden A und B bei 3723 cm^{-1} und 3635 cm^{-1} und eine breite Bande E im Bereich von 3050 bis 3250 cm^{-1} mit einem Maximum bei 3167 cm^{-1} dominiert. Die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem des $\text{Indol}^+\text{-H}_2\text{O}$,^[172] bei dem H_2O als Protonenakzeptor an die indolische NH-Gruppe bindet (Abb. 3.13), deutet auf ein ebensolches Bindungsmotiv bei $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$ hin. Die beiden Banden A und B können der $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ des H_2O zugeordnet werden. Mit Rotverschiebungen von -33 und -22 cm^{-1} gegenüber den Frequenzen des freien H_2O bei 3756 und 3657 cm^{-1} weisen diese Banden typische Werte für Kationen- H_2O Cluster mit einer Ladungs-Dipol-Konfiguration auf.^[57,172,181-191] Die H-gebundene indolische ν_{NH} sollte den größten Beitrag zur breiten Bande E beitragen, sie weist gegenüber der entsprechenden freien Schwingung von TRA^+ ($\nu_{\text{NH}} = 3445\text{ cm}^{-1}$) eine Rotverschiebung von etwa -280 cm^{-1} auf. Die Substruktur in Bande E lässt sich wahrscheinlich auf aromatische ν_{CH} sowie Obertöne der OH- und NH-Biegeschwingungen inkl. deren Kombinationsbanden zurückführen, wie es bei $\text{In}^+\text{-H}_2\text{O}$ beobachtet wird.^[172] Im $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ -

Spektrum sind diese Schwingungen nur wenig aktiv, sodass ihr hoher Aktivitätszuwachs im $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ aufgrund der Nähe zu ν_{NH} gefolgert werden kann. Die schwache Bande F kann, wie weiter unten diskutiert, $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ zugeordnet werden, entsprechend zeigt das $\text{In}^+-\text{H}_2\text{O}$ Spektrum keinen Hinweis auf diese Mode.

Tabelle 3.4: Positionen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ in cm^{-1} , Bandenbreiten mit FWHM in Klammern) der in den IRPD-Spektren beobachteten Banden von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m-(\text{N}_2)_n$ sowie deren Schwingungs- und Isomerenzuordnung im Vergleich zu den mit 0,9415 skalierten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern in kmol^{-1}) der stabilsten Isomere, berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	Schwingung	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Isomer ^a
H_2O	3756 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3757 (46)	
	3657 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3658 (5)	
$(\text{H}_2\text{O})_2$	3745 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3745 (72)	
	3735 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3726 (68)	
	3654 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3649 (12)	
	3601 ^b	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3550 (298)	
TRA^+	3445 ^b	ν_{NH}	3442 (169)	<i>Gpy</i> (in)
$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$	A 3723 (14)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3738 (117)	<i>Gpy</i> (in)
	B 3635 (12)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3648 (51)	<i>Gpy</i> (in)
	F 3410 (~ 20)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3409 (11)	<i>Gpy</i> (in)
	E 3167 (~ 60)	ν_{NH}	3103 (1396)	<i>Gpy</i> (in)
	Y1 3183	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y2 3175	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y5 3146	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y6 3107	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y7 3076	c		<i>Gpy</i> (in)
$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	A0 3726 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3739 (117)	<i>Gpy</i> (in) π_{top}
	A1 3713 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3718 (173)	<i>Gpy</i> (in) H_{top}
	B0 3638 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3648 (51)	<i>Gpy</i> (in) π_{top}
	B1 3622 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3605 (271)	<i>Gpy</i> (in) H_{top}
	X 3503 (4)			
	F 3409 (4)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3410 (11)	<i>Gpy</i> (in) H_{top}
			3416 (10)	<i>Gpy</i> (in) π_{top}
	G 3346 (~ 6)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	3333 (9)	<i>Gpy</i> (in) H_{top}
			3339 (8)	<i>Gpy</i> (in) π_{top}
	E 3065 (19)	ν_{NH}	3062 (1509)	<i>Gpy</i> (in) H_{top}
			3104 (1072)	<i>Gpy</i> (in) π_{top}
	Y1 3149	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y2 3137	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y3 3098	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y4 3085	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y5 2997	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y6 2974	c		<i>Gpy</i> (in)
	Y7 2919	c		<i>Gpy</i> (in)
$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_2$	A0 3726 (9)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3739 (116)	<i>Gpy</i> (in) 2π
	A1 3715 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3718 ± 3 (176 ± 8) ^d	<i>Gpy</i> (in) H/π
	A2 3697 (8)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3670 (455)	<i>Gpy</i> (in) 2H

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.4 – Fortsetzung

	B0 3637	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3648 (51)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\pi$
	B1 3624 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	$3606 \pm 1 (262 \pm 30)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H}/\pi$
	B2 3617 (7)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3596 (239)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H}$
	X 3503 (3)			
	F 3409 (4)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$3412 \pm 3 (10 \pm 1)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	G 3344 (6)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$3336 \pm 3 (9 \pm 1)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	E 3062 (28)	ν_{NH}	3007 (1881)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H}$
			$3064 \pm 5 (1526 \pm 74)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H}/\pi$
			3105 (905)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\pi$
	Y1 3141	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y2 3132	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y4 3089	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y5 2989	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y7 2920	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
TRA ⁺ -H ₂ O-(N ₂) ₃	A1 3716 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	$3720 \pm 1 (178 \pm 4)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H}/2\pi$
	A2 3697 (8)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	$3671 \pm 1 (470 \pm 17)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H}/\pi$
	B1 3623 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	$3606 (256 \pm 23)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H}/2\pi$
	B2 3618 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	$3595 (225 \pm 14)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H}/\pi$
	X 3504 (4)			
	E 3056 (21)	ν_{NH}	$3004 \pm 5 (1842 \pm 18)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H}/\pi$
			$3060 \pm 1 (1565 \pm 35)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H}/2\pi$
	Y2 3133	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y4 3085	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y5 2996	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y7 2925	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
TRA ⁺ -(H ₂ O) ₂	A 3737 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	$3747 (99)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	C 3701 (13)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	$3716 (95)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	B 3646 (20)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	$3655 (29)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	X 3503 (9)			
	D 3421 (35)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	$3366 (838 \pm 4)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	G 3353 (7)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$3333 (8)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	E 2964	ν_{NH}	$2916 (2091 \pm 61)^{\text{d}}$	$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y1 3295	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y2 3253	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y3 3132	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y4 3054	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y5 3001	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
	Y6 2884	c		$G\pi\gamma(\text{in})$
TRA ⁺ -(H ₂ O) ₂ -(N ₂) ₂	A1 3744 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3746 (98)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\pi$
			3748 (96)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H1}/\pi$
	A2 3727 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3727 (160)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H2}/\pi$
			3728 (159)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H1}/\text{H2}$
			3718 (88)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H2}$
	C1 3704 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3718 (99)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\pi$
			3717 (89)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H2}/\pi$
			3696 (347)	$G\pi\gamma(\text{in}) 2\text{H2}$
	C2 3679 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3670 (309)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H1}/\pi$
			3673 (310)	$G\pi\gamma(\text{in}) \text{H1}/\text{H2}$

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.4 – Fortsetzung

TRA ⁺ (H ₂ O) ₃	B1 3649 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3654 (29) 3656 (37)	Gpy(in) 2 π Gpy(in) H1/ π
	B2 3639 (3)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3624 (165) 3626 (151) 3619 (141)	Gpy(in) H2/ π Gpy(in) H1/H2 Gpy(in) 2H2
	X 3503 (11)			
	D1 3414 (24)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3365 (783) 3385 (813)	Gpy(in) 2 π Gpy(in) H1/ π
	D2 3372 (45)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3325 (973) 3351 (934) 3275 (1076)	Gpy(in) H2/ π Gpy(in) H1/H2 Gpy(in) 2H2
	A 3733 (11)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3750 ± 1 (95 ± 41) ^d	Gpy(in) (I+II)
	C1 3714 (14)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3720 ± 3 (81 ± 22) ^d	Gpy(in) (I)
	C2 3705 (8)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3720 ± 3 (81 ± 22) ^d	Gpy(in) (I)
	C3 3692 (10)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3720 ± 3 (81 ± 22) ^d	Gpy(in) (I)
	B 3645 (~ 15)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3657 ± 1 (23 ± 6) ^d	Gpy(in) (I+II)
TRA ⁺ -(H ₂ O) ₃ -(N ₂) ₂	D ~ 3400 (breit)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{ba}}$	3468 (1011)	Gpy(in) (II)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{bs}}$	3423 (496)	Gpy(in) (II)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3414 ± 1 (581 ± 11)	Gpy(in) (I)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3203 ± 3 (1248 ± 6)	Gpy(in) (I)
	A 3734 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$		Gpy(in) (I+II)
	C1 3716 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$		Gpy(in) (I+II)
	C2 3706 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$		Gpy(in) (I+II)
	C3 3691 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$		Gpy(in) (I+II)
	C4 3676 (10)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$		Gpy(in) (I+II)
	B 3623 (~ 20)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$		Gpy(in) (I+II)
	D1 3402 (78)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$		Gpy(in) (I+II)
	D2 3349 (66)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$		Gpy(in) (I+II)
	D3 3160 (30)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$		Gpy(in) (I)

^a Nur das stabilste Isomer ist angegeben, soweit nicht anders erwähnt. ^b Frequenzen für H₂O und (H₂O)₂ sind Referenzen^[180,192–194] entnommen. Für TRA⁺ ist ν_{NH} approximiert durch TRA⁺-N₂(π). ^c Fermiresonanzen und/oder Interaktionen der ν_{NH} mit Obertönen bzw. Kombinationsbanden und/oder ν_{CH} . ^d Gemittelte Werte aller betrachteten Isomere.

Hinsichtlich des Fehlens einer freien ν_{NH} im IRPD-Spektrum von TRA⁺-H₂O lässt sich schließen, dass H₂O ausschließlich als Protonenakzeptor an die indolische NH-Gruppe des TRA⁺ bindet. Da die verwendete EI-Quelle überwiegend das stabilste Isomer eines Molekülkomplexes bildet, lässt sich schlussfolgern, dass die beobachteten TRA⁺-H₂O-Spektren die Struktur des globalen Minimums des TRA⁺-H₂O im Zustand D₀ wiedergeben. Im Zustand S₀ des neutralen TRA-H₂O ist, wie einleitend bereits erwähnt, das Wasser als Protonendonator an die Aminogruppe gebunden. Laserinduzierte Ionisation bewirkt also eine Änderung des Bindungsmotivs hin zur indolischen NH-Gruppe.^[163] Das entsprechende R2PI-IR-Spektrum ist in Abbildung 3.13 wiedergegeben. Dabei war nicht klar, ob dieses Bindungsmotiv dem globalen Minimum entspricht, weswegen dieser nun mittels EI-Quelle erzeugte Ionenkomplex vermessen und analysiert wurde. Das spektrale Muster im IRPD-Spektrum liefert den Beweis, dass R2PI des neutralen TRA-

H₂O eine Isomerisierungsreaktion in den D₀-Zustand in Gang setzt, dessen finaler Zustand das globale Minimum des TRA⁺-H₂O im D₀-Zustand erreicht.^[163] Der wesentliche Unterschied der beiden mittels R2PI und EI erzeugten Spektren erscheint in der Breite der Banden. Insbesondere weist Bande E des R2PI-IR Spektrums eine größere Breite auf als die des IRPD-Spektrums, was auf eine höhere interne Energie der mit ersterer Methode erzeugten TRA⁺-H₂O-Cluster deutet. Berechnungen auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVDZ ergeben für die vertikale Ionisierung vom Zustand S₀ in D₀ eine interne Energie von mindestens 2100 cm⁻¹ relativ zum globalen Minimum in D₀.^[163] In der Tat ist die ungewöhnlich niedrige Dissoziationsenergie des mittels R2PI vom neutralen Zustand produzierten Kations von TRA⁺-H₂O mit 1750 ± 150 cm⁻¹ in Übereinstimmung mit der zuvor erwähnten hohen internen Energie.^[162] Die Bindungsenergie der stabilsten Struktur im Zustand D₀ berechnet sich zu 58,5 kJ mol⁻¹, also etwa 5000 cm⁻¹. Somit liegt die interne Energie, unter der gegebenen Bedingung eines Ein-Photonenprozesses, der im Bereich von 2800 bis 3800 cm⁻¹ im IRPD-Spektrum vermessen TRA⁺-H₂O-Cluster bei etwa 1200 bis 2200 cm⁻¹. Dies erklärt die schärferen Banden im Vergleich zum R2PI-IR-Spektrum aufgrund der geringeren internen Energie und folglich kälteren Moleküle von TRA⁺-H₂O. Als Resultat ist die hauptsächlich der ν_{NH} zugeordnete Bande E im wärmeren R2PI-IR-Spektrum um etwa 30 cm⁻¹ blauverschoben und die Substrukturen aufgrund der Überlagerung heißer Banden weniger deutlich.

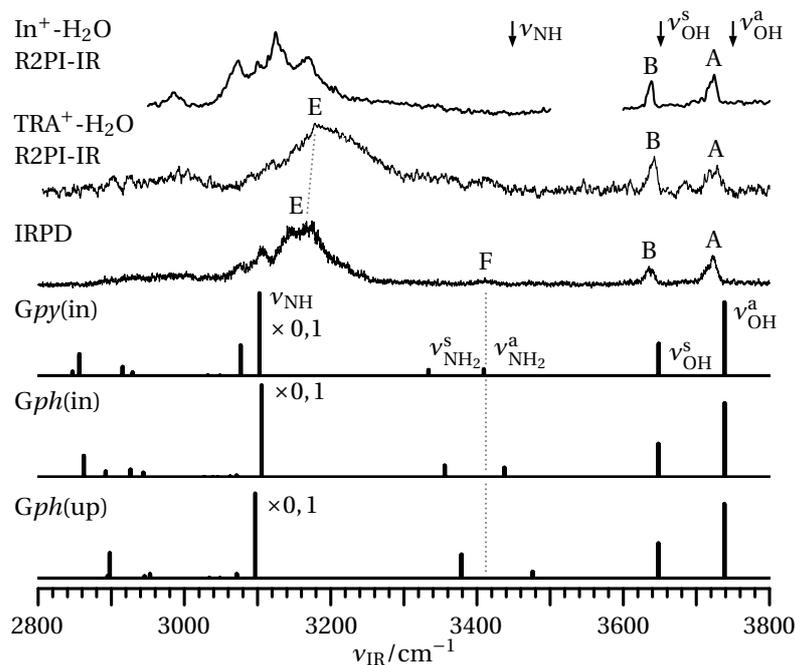


Abbildung 3.13: IRPD-Spektrum von TRA⁺-H₂O im Vergleich zu den R2PI-IR-Spektren von TRA⁺-H₂O und In⁺-H₂O^[172] sowie den auf dem Niveau ωB97X-D/cc-pVTZ berechneten Spektren der drei stabilsten Konformere. Eine vollständige Gegenüberstellung mit allen Konformeren findet sich in Abbildung A.5. Die Intensitäten der gebundenen indolischen ν_{NH} sind mit 0,1 multipliziert. Die Pfeile markieren die Positionen der ν_{OH}^a und ν_{OH}^s von Wasser^[180] bei 3756 und 3657 cm⁻¹ sowie der ν_{NH} des TRA⁺ bei 3445 cm⁻¹.

Wie erwähnt, lässt die fehlende Beobachtung der freien ν_{NH} im IRPD-Spektrum den Schluss zu, dass andere Bindungsmotive unterhalb des Detektionslimits im Experiment liegen. Der Vollständigkeit halber sollen sie aber vom theoretischen Gesichtspunkt her hier kurz diskutiert werden. Abbildung 3.14 zeigt die verschiedenen Bindungsmotive der mit $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten $\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}$ -Cluster des stabilsten Konformers $\text{Gpy}(\text{in})$. Augenscheinlich ist, dass in Abhängigkeit vom Bindungsmotiv die Geometrie der Seitenkette durchaus beeinflusst wird, allerdings ist die grundsätzliche Orientierung nicht davon betroffen. Die Spektren der nicht an die Indolgruppe gebundenen

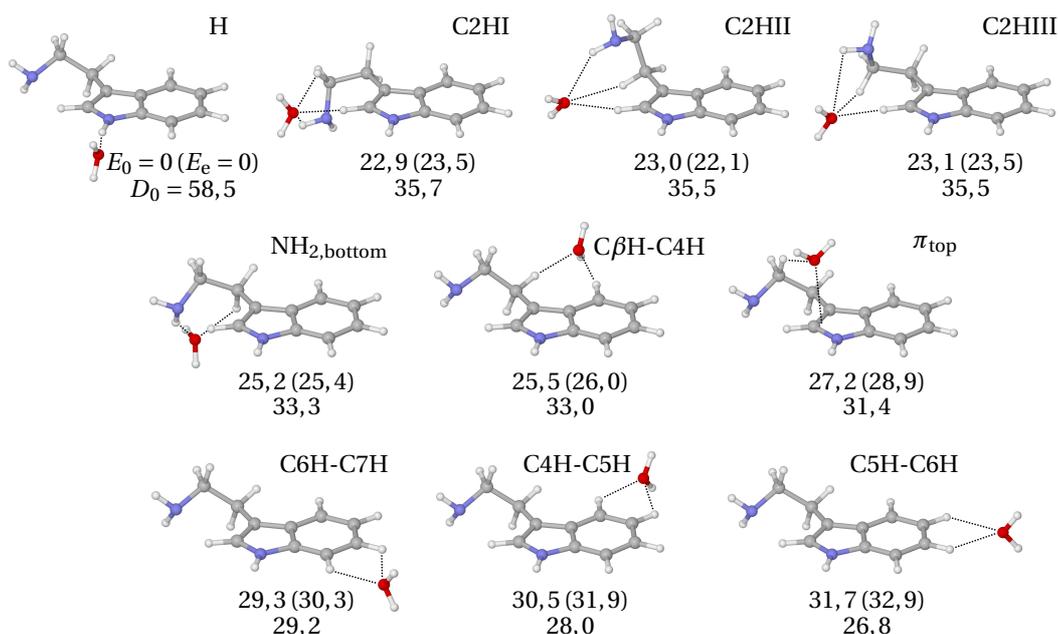


Abbildung 3.14: Die stabilsten Bindungsmotive von $\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}$ für das Isomer $\text{Gpy}(\text{in})$, berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$. Relative Energien (E_e und E_0) und Bindungsenergien (D_0) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die zugehörigen linearen IR-Absorptionsspektren finden sich in Abbildung A.4.

$\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{Gpy}(\text{in}))$ Isomere wären teilweise experimentell durchaus differenzierbar (Abb. A.4). Beispielsweise weisen die Isomere C2HI bis C2HIII größere Variationen in der Orientierung der Seitenkette relativ zur Indolebene auf, was sich in deren Spektren bezüglich der $\nu_{\text{NH}}^{\text{a/s}}$ unmittelbar niederschlägt (Abb. A.4). Experimentell wird die diesen Isomeren gemeinsame Signatur der im Vergleich zu $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ intensiveren freien ν_{NH} nicht beobachtet, weshalb im Folgenden nur noch der an die Indolgruppe gebundene $\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}$ Komplex diskutiert wird.

Wie bereits erwähnt, hat TRA^+ neun Konformere (Abb. 3.4). Die grundlegende Orientierung der Seitenkette wird durch die Mikrosolvatisierung mit einem H_2O nicht beeinflusst und entspricht daher weiter den in Abbildung 3.4 gezeigten Strukturen mit derselben energetischen Reihenfolge. Alle acht berechneten Konformere von $\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{H})$ liegen im Energiebereich von $\Delta E = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ und weisen annähernd dieselbe Bindungsenergie ($D_0 = 58,5 - 60,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) und $\text{NH}\cdots\text{O}$ Bindungslänge ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,741 -$

1,754 Å) auf. Das stabilste Konformer von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist dabei jenes, bei dem die Seitenkette die *Gpy*(in)-Orientierung aufweist, gefolgt vom *Gph*(in) mit $E_0 = 3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Beide Konformere zeigen die gleiche Bindungsenergie von $D_0 = 58,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und dieselbe $\text{NH} \cdots \text{O}$ Bindungslänge ($\Delta R_{\text{NH} \cdots \text{O}} = 1 \text{ mÅ}$). Rechnungen auf anderen Niveaus, wie B3LYP (cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, 6-311++G**) sowie M06-2X (cc-pVTZ) weisen dieselbe energetische Reihenfolge dieser beiden Konformere auf, mit Energiedifferenzen von $0,2 - 4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Interessanterweise tauscht auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ die Reihenfolge so, dass *Gph*(in) mit $\Delta E_0 = -1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler als *Gpy*(in) ist. Die Bindung des H_2O ist senkrecht zur Indolebene des TRA mit einer Barriere von $3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezüglich der internen Rotation um die intermolekulare $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Achse für *Gpy*(in).

Die berechneten IR-Spektren der drei stabilsten Konformere *Gpy*(in), *Gph*(in) sowie *Gph*(up) des $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in Abbildung 3.13 dem IRPD-Spektrum gegenübergestellt. Eine Übersicht aller berechneten Konformere findet sich im Anhang in Abbildung A.5. Allen theoretischen IR-Spektren gemein sind die sehr aktiven Banden ν_{NH} bei 3100 cm^{-1} sowie die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ bei 3630 und 3720 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu können die schwachen aliphatischen ν_{CH} bei $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ und auch nur wenig IR aktiven $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ bei $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ als Identifikationsmerkmale der verschiedenen Konformere dienen. Da die CH-Streckschwingungen im IRPD-Spektrum nicht klar hervortreten, bleibt nur die mit Bande F bei 3410 cm^{-1} identifizierbare $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$, um die Seitenkettenorientierung zu bestimmen, welche dann auch sowohl in Position als auch Intensität sehr gut mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3409 \text{ cm}^{-1}$ des stabilsten Konformers *Gpy*(in) übereinstimmt. Die korrespondierende symmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}} = 3334 \text{ cm}^{-1}$ ist im $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ Spektrum nicht zu sehen. Sie erscheint jedoch im kälteren $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}_2$ Spektrum bei 3346 cm^{-1} (Abb. 3.15). Anzumerken sei noch, dass im berechneten Spektrum dieses stabilsten Konformers nahe der ν_{NH} eine weitere starke Schwingungs-mode $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ auftritt. Zwar lassen sich im IRPD-Spektrum Strukturen deuten, die dieser Mode zugewiesen werden könnten, jedoch wäre hier, eine eindeutige Festlegung zu wagen.

Gegenüber den freien Wasserschwingungen sind die berechneten $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ mit 3738 cm^{-1} und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ mit 3648 cm^{-1} um -19 bzw. -10 cm^{-1} rotverschoben und die Rechnungen repräsentieren die gemessenen Rotverschiebungen von -33 und -22 cm^{-1} gut. Die entsprechenden OH-Bindungslängen erhöhen sich um jeweils $1,4 \text{ mÅ}$ aufgrund der $\text{NH} \cdots \text{O}$ H-Bindung. Die um 21 mÅ verlängerte NH-Bindung führt zu einer sehr intensiven (1396 kmol^{-1}) gebundenen ν_{NH} bei 3103 cm^{-1} . Sie ist damit um -339 cm^{-1} ins Rote verschoben in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von etwa -280 cm^{-1} .

3.4.2 $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_n$

Die Komplexierung mit einem zusätzlichen Botenatom oder -molekül führt zu kälteren Clustern, was sich in schmalere Banden im IRPD-Spektrum zeigt und deutlich in den IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_n$ mit $n = 1 - 3$ zu sehen ist (Abb. 3.15). So sind die Banden der $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_n$ etwa halb so breit wie die des $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 3.4).

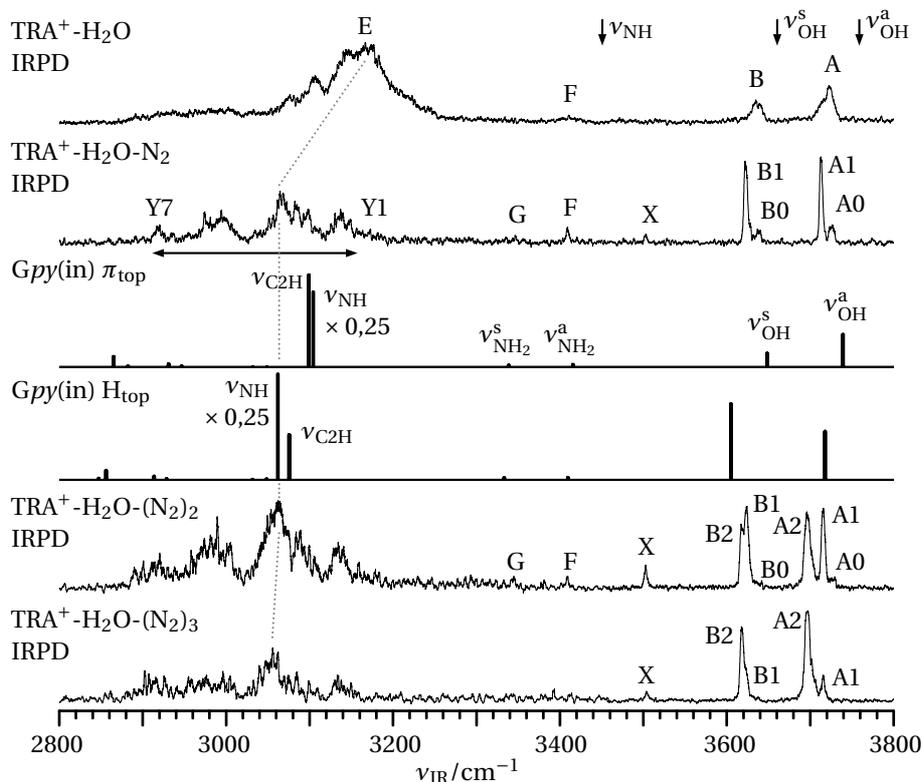


Abbildung 3.15: IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m-(\text{N}_2)_n$ mit $n = 0 - 3$, aufgenommen im Dissoziationskanal für den Verlust von Wasser ($n = 0$) bzw. dem Verlust aller N_2 -Liganden ($n = 1 - 3$). Für $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m-(\text{N}_2)_n$ sind repräsentativ zwei auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechnete Spektren (skaliert mit 0,9415) gegenübergestellt. Die Intensitäten der ν_{NH} sind mit 0,25 multipliziert. Die Positionen der beobachteten Banden sowie deren zugeordnete Schwingungen und der Isomerenzuordnung sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben. Die Pfeile markieren die Positionen der $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ von Wasser bei 3756 und 3657 cm^{-1} sowie der approximierten ν_{NH} des TRA^+ bei 3445 cm^{-1} . Die grau gepunktete Linie zeigt die Verschiebung der Bande E an.

Aus der Tatsache, dass alle drei N_2 -Liganden des $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m-(\text{N}_2)_3$ dissoziieren, lässt sich schließen, dass die Summe der Bindungsenergien aller drei Liganden unter der Photonenenergie von gut 3000 cm^{-1} liegt. Dies ist konsistent mit der Bindungsenergie der einzelnen N_2 -Liganden, welche etwa 700 cm^{-1} (8 kJ mol^{-1}) beträgt. Bei Betrachtung der ν_{OH} lässt sich erkennen, dass die Banden A und B des $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m$ aufgrund des N_2 aufspalten, was auf verschiedene Bindungspositionen des bzw. der Liganden am H_2O hindeutet. Der genaue Vergleich zeigt darüber hinaus in Abhängigkeit von n eine klare Systematik bezüglich der einzelnen Bandenpositionen bzw. der Verschiebung zu den beiden Banden im IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m$.

Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ Schwingungen um 3700 cm^{-1} können in Abhängigkeit von der Zahl der Liganden dahin gehend gruppiert werden, dass kein (A0/B0), ein (A1/B1) oder zwei (A2/B2) N_2 H-gebunden am H_2O sind. Verglichen mit $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m$ sind die Banden A0

und B0 des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-N}_2$ bei 3726 und 3638 cm^{-1} mit 3 cm^{-1} leicht ins Blaue verschoben. Der Ligand ist demnach nicht H-, sondern, wie später noch näher erläutert, an den Indolring π -gebunden. Dazu gegensätzlich sind die Banden A1 und B1 bei 3713 und 3622 cm^{-1} um -10 bzw. -13 cm^{-1} rotverschoben, was ein klarer Indikator für die H-Bindung des N_2 an das H_2O ist. Unter Berücksichtigung der berechneten IR-Aktivität (Tab. 3.4), lässt sich aus den im Vergleich zu A0/B0 deutlich intensiveren Banden A1/B1 folgern, dass die Häufigkeit des H-gebundenen Isomers höher ist und somit die H-Bindung auch stärker als die π -Bindung ist.

Die Banden A0/B0 in $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_2$ bei 3726 und 3637 cm^{-1} sind innerhalb der Messgenauigkeit an gleicher Position wie bei $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-N}_2$, was dem Isomer 2π , also zwei π -gebundenen N_2 -Liganden, entspricht. Im Gegensatz dazu sind die Banden A1/B1 in $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_2$ um 2 cm^{-1} blauverschoben verglichen mit $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-N}_2$, was auf ein H/ π -Isomer hindeutet, bei dem ein Ligand H- und der andere π -gebunden ist. Dem Isomer 2H, mit zwei an das Wasser H-gebundenen N_2 , entsprechen die Banden A2/B2 bei 3697 und 3617 cm^{-1} . Sie weisen zu A und B des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ eine Rotverschiebung von -26 und -18 cm^{-1} auf.

Im IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_3$ fehlen die Banden A0/B0, folglich ist ein 3π -Isomer unter dem experimentellen Detektionslimit. Die Banden A1/B1 bei 3716 und 3623 cm^{-1} sowie die Banden A2/B2 bei 3697 und 3618 cm^{-1} entsprechen in der Position quasi denen von $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_2$. Die beiden Isomere H/ π und 2H des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_2$ wirken also als Kern, an welchen der dritte N_2 -Ligand des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_3$ π -gebunden ist, entsprechend den Isomeren H/ 2π und $2\text{H}/\pi$.

Der Bereich von 2800 bis 3200 cm^{-1} weist unabhängig von n für alle Spektren von $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ prinzipiell die gleichen Merkmale auf. Die Spektren unterscheiden sich in diesem Bereich aber deutlich von dem des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$, was grundsätzlich auf zwei Ursachen zurückzuführen sein kann, zum einen den Kühlungseffekt und zum anderen den Einfluss der Bindungen der N_2 -Liganden auf die energetische Potentialfläche des $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$. Mit der H-Bindung an H_2O sowie den π -gebundenen Motiven ist letzterer Effekt vernachlässigbar. Die intensivste Bande sollte, wie bei $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$, ν_{NH} entsprechen. Somit verschiebt die für $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ entsprechende Bande E bei circa 3060 cm^{-1} um circa -100 cm^{-1} ins Rote verglichen mit $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$. Berechnungen weisen aufgrund der Komplexierung des N_2 an das H_2O eine Verschiebung von etwa -40 cm^{-1} auf (Tab. 3.4). Der Einfluss der Temperatur auf ν_{NH} aufgrund der Komplexierung mit N_2 spielt also eine nicht unwesentliche Rolle. Eine höhere Temperatur schwächt die intermolekulare Bindung $\text{NH}\cdots\text{O}$, sodass R_{NH} sich verkürzt und ν_{NH} bei höheren Wellenzahlen beobachtet wird. Die $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ -Cluster müssen kalt sein, da sonst die N_2 -Liganden nicht binden würden. Entsprechend wird ν_{NH} bei tieferen Wellenzahlen gemessen. Für $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ ist die Photonenenergie wiederum nicht ausreichend um H_2O zu dissoziieren, es sei denn, der Cluster ist warm, sodass nicht fundamentale Moden beteiligt sind und ν_{NH} erscheint bei höheren Wellenzahlen. Dieses Verhalten wurde bereits für einige andere aromatische Ionenkomplexe beobachtet.^[182,183] Die kalten $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ weisen entsprechend eine besser aufgelöste Struktur mit den Banden Y1–Y7 im Vergleich zu $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ auf. Allerdings ist eine genaue Zuweisung dieser Banden zu ent-

sprechenden Schwingungsmoden unsicher, da die weitere Rotverschiebung der ν_{NH} Fermiresonanzen mit Obertönen und Kombinationsbanden bewirken sowie mit den fundamentalen ν_{CH} koppeln kann.

Abbildung 3.16 zeigt die vier stabilsten berechneten Isomere des $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$. Eine Übersicht aller berechneten Strukturen von $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ mit $n = 1 - 3$ inklusive deren Spektren geben die Abbildungen A.6 bis A.8 wieder. Für $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$ sind zwei

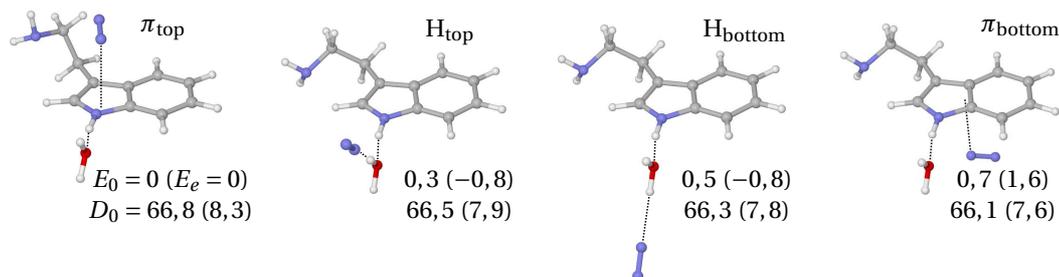


Abbildung 3.16: Die vier stabilsten Isomere des $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$ berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$. Relative Energien (E_0, E_e), die Gesamtbindungsenergie (D_0) sowie die der N_2 in Klammern sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die zugehörigen berechneten linearen IR-Absorptionsspektren sind in Abbildung A.6 dargestellt.

repräsentative berechnete IR-Spektren in Abbildung 3.15 dem experimentellen IRPD-Spektrum gegenübergestellt. Wesentliche energetische, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der berechneten $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$ Isomere sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Wie bereits bei $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_n$ angewendet, wird in Abhängigkeit davon, ob sich der Ligand und die Seitenkette auf derselben oder auf der gegenüberliegenden Seite der Indolebene befinden, die Notation *top* bzw. *bottom* als zusätzlicher Indikator für die Bindungsposition benutzt. Entsprechend ergeben sich für $n = 1$ jeweils zwei H- und π -gebundene Isomere. Für die größeren Systeme ($n = 2, 3$) folgen ebenso die entsprechenden Variationen. Während die Spektren für die beiden möglichen an das Wasser H-gebundenen N_2 ununterscheidbar sind, zeigen sich zumindest für die beiden π -gebundenen Isomere leichte Unterschiede der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ von bis zu 6 cm^{-1} . Experimentell sind die unterschiedlichen Positionen der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ nicht zu beobachten, nicht nur wegen der sehr schwachen Banden, sondern auch wegen der bereits diskutierten geringeren Wahrscheinlichkeit der π -gebundenen Isomere. Neben den bisher erwähnten Isomeren, gibt es weitere, bei denen N_2 weder an das Wasser H- noch an den Indolring π -gebunden sind. Zwei dieser Isomere sind in Abbildung A.6 für $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$ dargestellt, bei denen das N_2 direkt an die Aminogruppe der Seitenkette bindet. Diese Isomere sind jedoch weniger stabil ($D_0 = 4,7$ und $6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) verglichen mit der H- ($D_0 = 7,9$ und $7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) bzw. π -Bindung ($D_0 = 8,3$ und $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sie werden für die weitere Diskussion nicht mehr in Betracht gezogen. Die Bindungsenergien für die H- und π -gebundenen Isomere sind vergleichbar und unterscheiden sich kaum ($\Delta D_0 = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), energetisch sind Erstere (unter Vernachlässigung der Nullpunktkorrektur) den Letzteren bevorzugt.

Tabelle 3.5: Ausgewählte geometrische Parameter (Bindungslängen R in Å, Winkel θ, δ in °), Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9415) sowie Bindungsenergien (D_0 in kJ mol^{-1} und in cm^{-1} in Klammern) von H_2O , TRA^+ , $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ und den vier in Abbildung 3.16 dargestellten Isomeren von $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$.

Parameter	TRA^+	H_2O	$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$	$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$			
				H_{top}	H_{bottom}	π_{top}	π_{bottom}
R_{NH}	1,0072		1,0279	1,0308	1,0308	1,0280	1,0278
R_{OH}		0,9569	0,9583/ 0,9583	0,9620/ 0,9578	0,9578/ 0,9621	0,9583/ 0,9582	0,9583/ 0,9583
$R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$			1,75	1,73	1,73	1,75	1,75
$\theta_{\text{N-H}\cdots\text{O}}$			170,1	169,7	169,5	169,7	170,3
$\delta_{\text{N-H}\cdots\text{O-H}}$			102,5	104,6	103,4	87,4	103,5
θ_1	114,8		114,8	114,9	114,8	111,0	114,9
δ_3	1,0		1,0	1,0	1,0	-3,8	0,5
δ_2	-145,2		-142,9	-143,3	-141,8	-102,3	-144,8
$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$		3757 (46)	3738 (117)	3718 (173)	3718 (175)	3739 (117)	3738 (116)
$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$		3658 (5)	3648 (51)	3605 (271)	3606 (272)	3648 (51)	3648 (51)
ν_{NH}	3442 (169)		3103 (1396)	3062 (1509)	3063 (1563)	3104 (1072)	3103 (1393)
$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3409 (13)		3309 (11)	3310 (11)	3310 (11)	3316 (10)	3309 (11)
$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	3334 (13)		3334 (10)	3333 (9)	3334 (9)	3339 (8)	3333 (10)
D_0			58,5 (4894)	66,5 (5558)	66,3 (5545)	66,8 (5584)	66,1 (5529)

Bei den π -gebundenen Isomeren fällt auf, dass das N_2 in π_{top} -Position sich auf die Orientierung der Seitenkette auswirkt ($\Delta\delta_2 = 41^\circ$), ohne die grundsätzliche Konformation zu beeinflussen. Wie in Abschnitt 3.3.1 beim Dimer TRA^+-N_2 diskutiert, interagiert das π_{top} -gebundene N_2 schwach mit der Seitenkette, sodass sich zwei π_{top} -gebundene Isomere aus den Rechnungen ergeben (Abb. 3.7). Das zusätzliche H-gebundene Wasser führt zu einer stärkeren Interaktion zwischen dem N_2 und der Seitenkette, in ähnlicher Weise, wie bei $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi_{\text{topII}})$. Die andere Konfiguration zeigt sich nicht in den Rechnungen. Optimierungen des TRA^+ und $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ mit der Seitenkette wie in $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2(\pi_{\text{top}})$ liefen in das in Abbildung 3.4 dargestellte Konformer *Gpy(in)*, sodass die Drehung der Seitenkette relativ zur Indolebene grundsätzlich auf die Interaktion mit dem N_2 in der Position π_{top} zurückzuführen ist.

Für $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_2$ sind die zu H/ π und 2H gehörenden Banden A1 und A2 etwa gleich intensiv. Wie in Abbildung A.7 ersichtlich, sind vier Strukturen dem H/ π - und eine dem 2H-Isomer zuzuordnen. Unter Berücksichtigung der IR-Aktivität der H/ π -Isomere lässt sich schließen, dass 2H das bevorzugte Isomer ist. Die schwachen Banden A0/B0 entsprechen Isomer 2π . Die in Abbildung A.8 dargestellten Strukturen entsprechen den Isomeren 2H/ π und H/ 2π des $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_3$, zu welchen jeweils zwei Konfigurationen beitragen, sodass hier rein statistisch gesehen kein Isomer bevorzugt wird. Im IRPD-Spektrum dominieren klar die zu 2H/ π gehörenden Banden A2/B2 in Einklang mit dem stabilsten berechneten Isomer 2H/ π_{top} . Spektroskopisch ist kein Unterschied zum Isomer 2H/ π_{bottom} , dem instabilsten aller berechneten Isomere, festzustellen, weswegen allgemein die Bezeichnung 2H/ π verwendet wird.

Unabhängig von n erscheinen die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ (Bande F und G) bei $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3409 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3345 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen im Bereich von $3409 - 3416$ bzw. $3333 - 3339 \text{ cm}^{-1}$. Auch wenn die ν_{CH} sensitiv für die Seitenkettenorientierung sind, lassen sich die in diesem Bereich beobachteten Banden Y1 bis Y7 aufgrund der möglichen Kopplung mit ν_{NH} nicht zur Identifizierung nutzen, sodass einzig die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ das Konformer $Gpy(\text{in})$ als im Experiment beobachtetes Konformer identifizieren (Abb. 3.15 und A.5, Tab. 3.4) in Übereinstimmung mit den Beobachtungen für TRA^+-N_2 . Der Ursprung der bei $3503 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Bande X in allen $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_n$ Spektren ist unklar. Eine Zuordnung zu einem Oberton ist wenig wahrscheinlich, da die Rechnungen infrage kommende Moden unterhalb von 1700 cm^{-1} voraussagen.

3.4.3 $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_n$

In Abbildung 3.17 sind die IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_2$ dargestellt. Der Vergleich mit $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3.12) zeigt klare Unterschiede für die

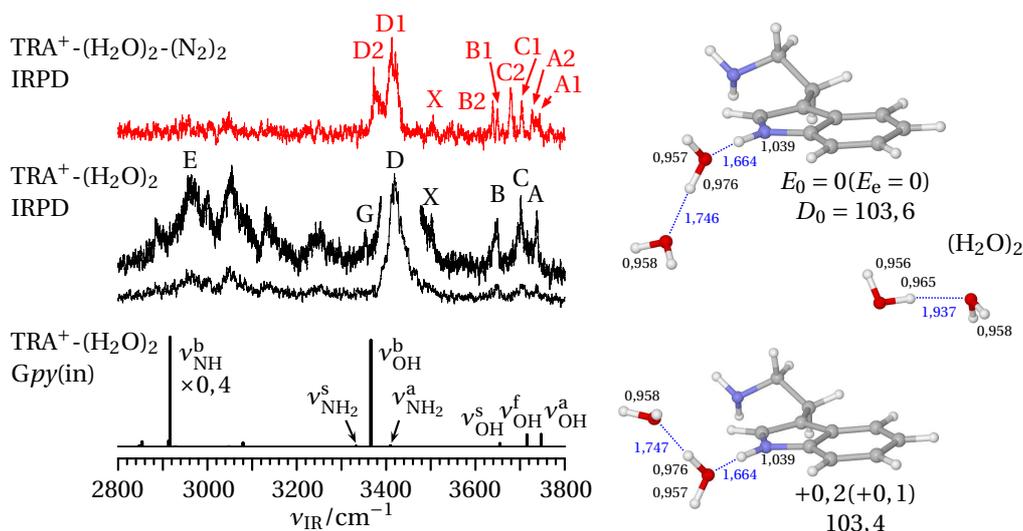


Abbildung 3.17: IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_2$ und $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$ im Vergleich zu dem auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektrum (skaliert mit 0,9415) für das untere der abgebildeten Isomere von $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Spektren beider $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$ Isomere sind innerhalb von $\Delta\nu < 2 \text{ cm}^{-1}$ gleich. Zusätzlich ist die Struktur des Wasserdimers dargestellt. Relative Energien (E_0, E_e) und Bindungsenergien (D_0) sind in kJ mol^{-1} und ausgewählte Bindungslängen in Å gegeben. Grafik links neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

ν_{OH} und ν_{NH} , die auf die Bildung eines Wasserdimers, gebunden an die indolische NH-Gruppe, schließen lassen. So weist das Spektrum im Bereich $3600 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ drei Schwingungen (Banden A–C) auf, die als $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ des zweiten Wassers und $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ des ersten Wassers gedeutet werden können. Bande A und B bei 3737 und 3646 cm^{-1} sind, aufgrund der Distanz und damit des geringeren Einflusses der Ladung auf TRA^+ , um 14

bzw. 11 cm^{-1} blauverschoben im Vergleich zu $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Banden C und D bei 3701 bzw. 3421 cm^{-1} entsprechen der freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ sowie gebundenen $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$. Die Ausbildung des H-gebundenen Solvationsnetzwerkes führt zu einer Rotverschiebung der ν_{NH} gegenüber $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Da der Bereich von $2800 - 3300\text{ cm}^{-1}$ zahlreiche Strukturen mit zwei intensiven Banden um 3000 cm^{-1} aufweist, kann eine nur auf Grundlage des experimentellen Spektrums eindeutige Zuordnung nicht vorgenommen werden. Die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ sind zum Teil durch $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ überlagert, sodass nur Bande G mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3353\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Die Position der Bande X ist nicht durch das zusätzliche Wasser beeinflusst und erscheint wie bei $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_n$ bei 3503 cm^{-1} .

In Abbildung 3.17 sind beide möglichen Strukturen mit dem H-gebundenen Solvationsnetzwerk dargestellt. Die aufgeführten Bindungslängen beider Isomere sind sich sehr ähnlich, sodass eine experimentelle Unterscheidung der entsprechenden Schwingungsmoden nicht möglich ist ($\Delta\nu < 2\text{ cm}^{-1}$). Im Folgenden wird daher nur auf das Isomer Bezug genommen, bei dem das zweite H_2O an das Erste in *top*-Position bindet, entsprechend der unteren in Abbildung 3.17 dargestellten Struktur. Tabelle 3.4 führt für $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ die gemittelten Werte beider Isomere auf. Die Banden A–C sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ($\Delta\nu \leq 15\text{ cm}^{-1}$), während für Bande D die Rotverschiebung von $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ durch die Rechnung mit -55 cm^{-1} etwas überschätzt wird. Die indolische NH-Streckschwingung wird bei $\nu_{\text{NH}} = 2916\text{ cm}^{-1}$ mit einer hohen IR-Aktivität von 2152 km mol^{-1} berechnet. Aufgrund der zuvor leicht überschätzten Rotverschiebung bei $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ sowie der überschätzt rotverschobenen Bande E bei $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ von etwa -60 cm^{-1} kann ν_{NH} in $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ der Bande E bei 2964 cm^{-1} zugeordnet werden. Gegenüber $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist sie damit im IRPD-Spektrum eine Rotverschiebung von -203 cm^{-1} in entsprechend guter Übereinstimmung mit den Rechnungen (-187 cm^{-1}) auf.

Das $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ weist eine totale Bindungsenergie von $103,4\text{ kJ mol}^{-1}$ auf (Tab. 3.6). Dies entspricht damit fast dem zweifachen Wert von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $D_0 = 58,5\text{ kJ mol}^{-1}$. Die erhöhte Protonenaffinität des Wasserdimers ($\text{H}_2\text{O})_2$ gegenüber dem Monomer H_2O (808 bzw. 690 kJ mol^{-1})^[195] führt zu einer stärkeren und kürzeren intermolekularen Bindung im entsprechenden Cluster $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ verglichen mit $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,66$ und $1,75\text{ \AA}$). Entsprechend ist die NH-Bindung länger und die damit verbundene Rotverschiebung stärker ausgeprägt ($\Delta R_{\text{NH}} = 32$ und 21 m\AA , $\Delta\nu_{\text{NH}} = -526$ und -339 cm^{-1} für $m = 2$ bzw. $m = 1$). Umgekehrt wirkt die Ladung von TRA^+ stabilisierend auf das Wasserdimer, was in einer Verkürzung der intermolekularen H-Bindung in $(\text{H}_2\text{O})_2$ um 191 m\AA resultiert und wiederum zu einer deutlichen niedrigeren $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ in $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ führt (3421 und 3601 cm^{-1}), Abb. 3.17 und Tab. 3.4.

Die Komplexierung des $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ mit zwei N_2 führt zu schmalere Banden und gleichzeitig zu Aufspaltungen der ν_{OH} , was auf verschiedene Isomere deutet. Die N_2 -Liganden können an mehrere Positionen binden, welche im Einzelnen die drei freien OH-Gruppen des $(\text{H}_2\text{O})_2$ und die beiden π -gebundenen Stellen des TRA^+ sind. Konkret ergeben sich zweimal (zweites H_2O bindet *top* oder *bottom* an erstes H_2O) neun mögliche Isomere, von denen einige äquivalente Besetzungen aufweisen. Die Reihen-

Tabelle 3.6: Bindungslängen R (in Å), Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9415, Intensitäten in km mol^{-1} in Klammern) sowie Bindungsenergien (D_0 in kJ mol^{-1} und cm^{-1} in Klammern) von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sowie seinen berechneten $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_2$ -Isomeren (Abb. A.8) im Vergleich zu $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$, berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$.^a

	$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$	$\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_2$				
			2H2	H1/H2	H2/ π	H1/ π	2 π
R_{NH}	1,0279	1,0393	1,0420	1,0439	1,0404	1,0424	1,0393
$R_{\text{OH(H1)}}$ ^b	0,9583/	0,9759/	0,9803/	0,9766/	0,9781/	0,9745/	0,9759/
	0,9583	0,9567	0,9565	0,9591	0,9566	0,9593	0,9566
$R_{\text{OH(H2)}}$ ^b		0,9576	0,9599/	0,9604/	0,9606/	0,9576/	0,9577/
		0,9578	0,9601	0,9574	0,9574	0,9577	0,9578
$R_{\text{NH}\dots\text{O}}$	1,75	1,66	1,65	1,64	1,66	1,65	1,66
$R_{\text{OH}\dots\text{O}}$		1,75	1,71	1,74	1,73	1,76	1,75
$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3738 (117)	3747 (99)	3718 (88)	3728 (159)	3727 (160)	3748 (96)	3746 (98)
$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$		3716 (95)	3696 (347)	3673 (310)	3717 (89)	3670 (309)	3718 (99)
$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3648 (51)	3655 (29)	3619 (141)	3626 (151)	3624 (165)	3656 (37)	3654 (29)
$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$		3366 (834)	3275 (1076)	3351 (934)	3325 (973)	3385 (813)	3365 (783)
ν_{NH}	3103 (1396)	2916 (2152)	2876 (2460)	2844 (2205)	2902 (2306)	2870 (2362)	2915 (2084)
D_0	58,5 (4894)	103,4 (8640)	116,1 (9707)	116,0 (9698)	117,1 (9788)	117,3 (9809)	118,8 (9931)

^a Die Berechnungen für $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_2$ beziehen sich auf das untere in Abbildung 3.17 dargestellte Isomer.^b Die Bezeichnung H1 bezieht sich auf das an die indolische NH-Gruppe gebundene H_2O und H2 auf das an jenes erste Wasser gebundene H_2O .

folge der Stabilität der Isomere hängt, wie auch bei den vorigen Betrachtungen von E_e bzw. E_0 ab. Die Strukturen mitsamt Energiewerten sowie Spektren sind in Abbildung A.9 wiedergegeben. Tabelle 3.4 listet die relevanten Frequenzen inklusive ihrer Zuordnung zu den beobachteten Banden. Energetisch liegen die Isomere dicht beieinander ($\Delta E_e/E_0 = 2,3/2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), sodass sie unter den experimentellen Bedingungen auch auftreten können und bei der Zuordnung in Tabelle 3.4 berücksichtigt werden. Der Bereich von $2800 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ im IRPD-Spektrum weist nur schwach erkennbare Strukturen auf, sodass hier keine Informationen bezüglich ν_{NH} gewonnen werden können.

3.4.4 $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3-(\text{N}_2)_n$

Das IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ unterscheidet sich wesentlich von dem des $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (Abb. 3.12). So zeigt der Bereich der ν_{OH} ein vielfältigeres Spektrum und der Bereich von $2900 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ist nur durch nicht mehr differenzierbare sich überlappende Banden definiert. Dies deutet auf die Erweiterung des H-gebundenen Solvationsnetzwerkes hin, bei dem das dritte Wassermolekül an $(\text{H}_2\text{O})_2$ bindet. Dabei bieten sich die Möglichkeiten der Ausbildung einer Kettenstruktur (Isomer I), bei der das dritte Wasser an das vorhergehende zweite Wasser bindet, und einer verzweigten Struktur (Isomer II), bei der beide OH Gruppen des an die indolische NH Gruppe gebundenen Wassers durch die weiteren H_2O besetzt sind (Abb. 3.18). Für Isomer I existieren vier quasi äquivalente Strukturen, von denen zwei (Ia und Ib) abgebildet

sind. Das berechnete lineare Absorptionsspektrum ist für Isomer Ia zusammen mit dem des Isomers II in Abbildung 3.18 wiedergegeben, wovon Ersteres repräsentativ für die Isomerklasse I steht. Die Spektren der vier $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$ Isomere unterscheiden sich für $\nu_{\text{OH}}^{s/f/a}$ innerhalb von $\Delta\nu \leq 4 \text{ cm}^{-1}$ und im übrigen Streckbereich innerhalb von $\Delta\nu \leq 10 \text{ cm}^{-1}$ nicht. Allen Isomeren gemein ist ihre annähernd gleiche Bindungsenergie von $D_0 = 141 - 142 \text{ kJ mol}^{-1}$.

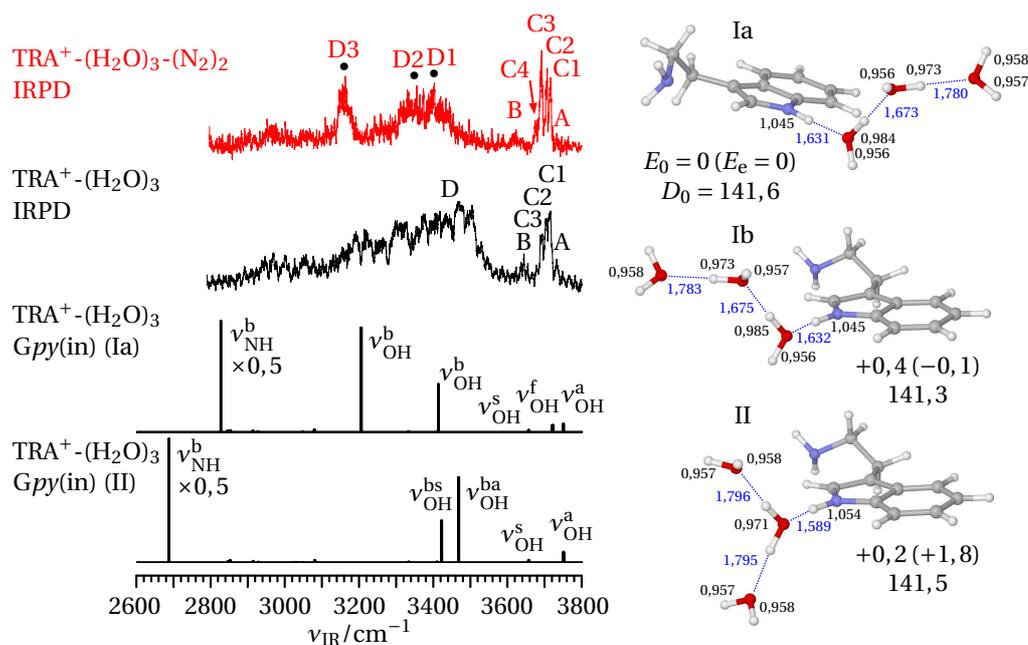


Abbildung 3.18: IRPD-Spektren von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)_2$ und $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) für zwei die Isomerklassen repräsentierende Strukturen von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Die Spektren der vier Isomere von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$ sind für $\nu_{\text{OH}}^{s/f/a}$ innerhalb von $\Delta\nu \leq 4 \text{ cm}^{-1}$ und sonst innerhalb von $\Delta\nu \leq 10 \text{ cm}^{-1}$ gleich. Relative Energien (E_0, E_e) und Bindungsenergien (D_0) sind in kJ mol^{-1} und ausgewählte intra- und intermolekulare Bindungslängen in Å angegeben. Grafik links neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

Das dritte H_2O in Isomer I führt nur zu einer leichten Stärkung bzw. Verkürzung der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Bindung verglichen mit $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\Delta R_{\text{NH}\cdots\text{O}} \approx 30 \text{ mÅ}$), was zu einer unwesentlich längeren NH-Bindung führt ($\Delta R_{\text{NH}} = 6 \text{ mÅ}$) und eine zusätzliche Rotverschiebung von $\Delta\nu_{\text{NH}} = -88 \text{ cm}^{-1}$ hervorruft. Sie liegt mit 2828 cm^{-1} am Rande des experimentellen Spektrums und ist trotz ihrer berechneten hohen IR-Aktivität von 2647 kmol^{-1} im IRPD-Spektrum wegen zu geringer Laserintensität nicht zu beobachten. Die beiden $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Bindungen im $(\text{H}_2\text{O})_3$ sind nicht gleichwertig (1,673 und 1,780 Å für Ia) und die dem Dimer in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ entsprechende ist kürzer ($\Delta R_{\text{OH}}^{\text{b}} = 74 \text{ mÅ}$). Die korrespondierenden $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ sind bei 3206 und 3414 cm^{-1} lokalisiert. Letztere ist damit gegenüber $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ um 48 cm^{-1} blauverschoben. Eine Identifizierung im experimentellen Spektrum ist nicht möglich. Jedoch finden sich die sehr dicht beieinanderliegenden freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3722$ und 3721 cm^{-1} im IRPD-Spektrum bei den

Banden C1 bis C3. Die auftretende Zahl von drei Banden C1 bis C3 im IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ zeugt darüber hinaus davon, dass hier mehrere Isomere der Klasse I auftreten.

Im verzweigten Isomer II ist die $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Bindung mit $R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,589\text{\AA}$ deutlich stärker und kürzer als in Isomer Ia ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,631\text{\AA}$). Entsprechend ist $\nu_{\text{NH}} = 2688\text{ cm}^{-1}$ von Isomer II kaum und verglichen zu jener von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ mit -228 cm^{-1} deutlich ins Rote, außerhalb des untersuchten Bereiches, verschoben. Die beiden $\text{OH}\cdots\text{O}$ H-Bindungen von Isomer II sind nahezu äquivalent ($1,795$ und $1,796\text{\AA}$) und deutlich kürzer als im einfachen Wasserdimer $(\text{H}_2\text{O})_2$ ($1,937\text{\AA}$), aber länger als in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ($1,747\text{\AA}$). Die beiden gebundenen ν_{OH} koppeln zu einer antisymmetrischen $\nu_{\text{OH}}^{\text{ba}}$ und symmetrischen $\nu_{\text{OH}}^{\text{bs}}$ Mode. Sie sind mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{ba}} = 3468\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{bs}} = 3423\text{ cm}^{-1}$ deutlich von $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3366\text{ cm}^{-1}$ für $m = 2$ blauverschoben. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}} = 3751/3657\text{ cm}^{-1}$ sind nahezu unbeeinflusst und weisen nur eine leichte Blauverschiebung gegenüber $m = 2$ auf.

Wie bereits erwähnt sind die Bindungsenergien der Isomere I und II nahezu identisch, sodass auch aus energetischer Sicht beide Isomerklassen im Experiment auftreten sollten. Der Vergleich der gerechneten Spektren mit dem IRPD-Spektrum bestätigt diese Vermutung. Während die Banden A und B aus beiden Isomerklassen hervorgehen, sind die Banden C1 bis C3 ein eindeutiges Indiz für Isomerkategorie I. Während die einzelnen $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ nicht differenzierbar sind, liefert das kältere IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)_2$ mit den aufgelösten Banden D1 bis D3 Hinweise auf identifizierbare Schwingungsmoden der beiden Isomerklassen. So ist Bande D3 bei 3160 cm^{-1} charakteristisch für Isomerkategorie I während D1 bei 3402 cm^{-1} vom Vorhandensein des Isomers II zeugt, D2 bei 3349 cm^{-1} korrespondiert zu beiden Klassen. Durch die Komplexierung mit den beiden N_2 -Liganden ergeben sich zahlreiche Bindungsmotive. Eine eindeutige Identifizierung ist nur sehr schwer wenn nicht gar unmöglich, sodass die Banden C1 bis C4 wie auch A und B in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)_2$ in entsprechender Weise beiden Isomeren I und II zugeordnet werden, ohne näher auf die Isomere bezüglich N_2 einzugehen (Tab. 3.4).

3.4.5 Weitere Diskussion

Die IRPD-Spektren liefern, gestützt auf quantenchemische Rechnungen, Informationen über die schrittweise Anlagerung einzelner Wassermoleküle an das Tryptaminkation. So startet das Wachstum von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit der Bindung an die indolische NH-Gruppe und wird zu einem H-gebundenen Netzwerk aus Wassermolekülen bis $m \leq 3$ fortgesetzt, bei dem final lineare und verzweigte Strukturen ausgebildet werden. Die Stabilität dieser Molekülkomplexe profitiert von den kooperativen Kräften der H-Bindung im Solvationsnetzwerk. Strukturen, bei denen Wasser andere Bindungsstellen am TRA^+ besetzt, sind deutlich weniger stabil und in den experimentellen Spektren nicht beobachtet. Mit zunehmendem Clusterwachstum verringert sich die Bindungsenergie, $\Delta D_0(m) = D_0(m) - D_0(m-1)$, des angelagerten Wassers. Für die stabilsten Isomere von $m = 1 - 3$ ist $\Delta D_0 = 58,5, 45,1$ und $38,2\text{ kJ mol}^{-1}$. Die Stärke der Interaktion der $(\text{H}_2\text{O})_m$ mit TRA^+ kann mit Hilfe der NBO-Analyse durch die $E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ -Energie

quantifiziert werden. So erhöht sich diese von 82,8 für $m = 1$ über 122,3 ($m = 2$) zu $170,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $m = 3$ (Isomer II). Sie steht damit quasi linear zur sich verkürzenden H-Bindung ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,75, 1,66$ und $1,59 \text{ \AA}$) für größer werdende Cluster in Beziehung (Abb. 3.19). Im Gegensatz zu Isomerklasse II ist die Stärke deutlich geringer für die Klasse I ($140,6$ und $141,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Ia bzw. Ib), geht aber auch einher mit der längeren $R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,63 \text{ \AA}$, sodass der monotone quasi lineare Charakter beider Größen gewahrt bleibt. Dieser Trend spiegelt sich auch in der zunehmenden Protonenaffinität (PA) des

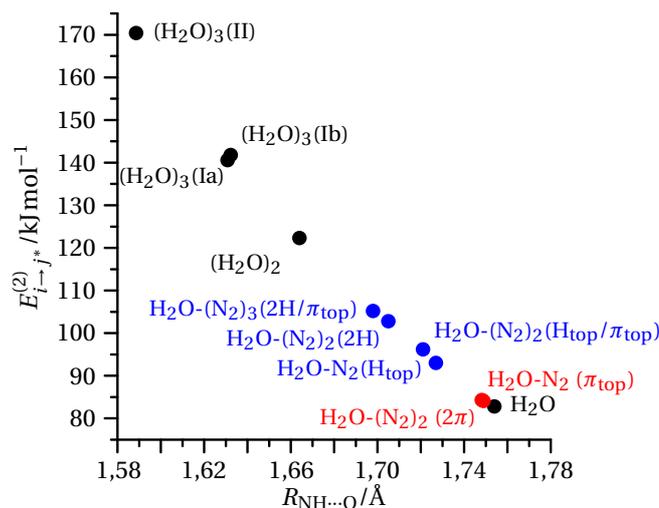


Abbildung 3.19: Darstellung der $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ -Energien der $\text{NH}\cdots\text{O}$ H-Bindungen als Funktion der Bindungslänge $R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ für $\text{TRA}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_m$ mit $m = 1 - 3$ sowie der Isomere π_{top} , H_{top} und 2π , $\text{H}_{\text{top}}/\pi_{\text{top}}$, 2H und $2\text{H}/\pi_{\text{top}}$ von $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ mit $n = 1 - 3$. Grafik neu erstellt und erweitert nach Schütz *et al.* [41].

wachsenden $(\text{H}_2\text{O})_m$ -Clusters wider. Allerdings ist selbst im größten Komplex $\text{TRA}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_3$ die NH -Bindung mit $1,045 \text{ \AA}$ (Isomer Ia) deutlich kürzer als $R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,631 \text{ \AA}$, sodass kein Protonentransfer zum Wassercluster stattfindet. Die Ionisierungsenergie von TRA liegt mit etwa $7,5 \text{ eV}^{[162]}$ klar unter der von $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($> 10 \text{ eV}^{[196,197]}$). Die Ladung ist also auf dem Tryptamin lokalisiert, was die benutzte Schreibweise $\text{TRA}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_m$ rechtfertigt. Mit der für wachsende $(\text{H}_2\text{O})_m$ abnehmenden Ionisierungsenergie erhöht sich der Transfer und die Delokalisierung der Ladung vom TRA^+ auf den Wasserkomplex um $\Delta q = 37, 55, 63$ und 76 me für $m = 1 - 2$ sowie $m = 3$ Ia und II (Abb. A.10). Da der Ladungstransfer pro H_2O mit zunehmendem m abnimmt, werden diese jeweils neutraler, sodass deren ν_{OH} (Banden A–D) mit zunehmender Clustergröße ins Blaue verschieben (Abb. 3.12 und Tab. 3.4).

Die $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ -Energie der $\text{NH}\cdots\text{O}$ H-Bindung für $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ und $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O-(N}_2)_{1-3}$ mit den H_{top} , $\text{H}_{\text{top}}/\pi_{\text{top}}$, 2H und $2\text{H}/\pi_{\text{top}}$ Bindungsmotiven des N_2 betragen $82,8, 93,0, 96,2, 102,8$ und $105,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sie erhöht sich damit durch die H-Bindung des ersten N_2 an $\text{TRA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ um $10,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und um annähernd den gleichen Wert ($9,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) durch das zweite H-gebundene N_2 . Hingegen steigt $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ durch den jeweils π -gebundenen

N_2 -Liganden kaum (3,2 und 2,4 kJ mol^{-1}). Dies lässt sich auch für die ausschließlich π -gebundenen Isomere des $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)_{1,2}$ beobachten, bei denen $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ auf 84,3 und 84,1 kJ mol^{-1} für die Isomere π bzw. 2π steigt. Der Einfluss der π -gebundenen Liganden auf die $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Bindung ist also sehr gering. Tatsächlich zeigen die sehr geringen Blauverschiebungen für die π -gebundenen N_2 -Liganden eine eher nicht-kooperative leicht destabilisierende Wirkung auf die $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Bindung. Abbildung 3.19 stellt die diskutierten $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ -Energien, wie zuvor bei $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, in Zusammenhang zu $R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$. Auch hier zeigt sich wieder eine annähernd lineare Relation für die H-gebundenen N_2 und der bereits angesprochenen kooperativen Interaktion, auch wenn die quadrupolare Wechselwirkung des N_2 nur schwache H-Bindungen eingeht. Dies resultiert in der Stärkung bzw. Verkürzung der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Bindung von 1,754 zu 1,727, 1,727, 1,705 und 1,698 Å für $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})$ sowie die Isomere H_{top} , $\text{H}_{\text{top}}/\pi_{\text{top}}$, 2H und $2\text{H}/\pi_{\text{top}}$ von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)_n$. Damit einhergehend schiebt $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ von 3103 zu 3062, 3058, 3007 und 2999 cm^{-1} ins Rote.

Der Trend der kooperativen Kräfte von H-gebundenen H_2O und N_2 zeigt sich auch in der Protonenaffinität. So ist die PA, betrachtet aus der Differenz der Bindungsenergie von $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ($D_{e/0} = 4,9/2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) und $\text{H}_3\text{O}^+-\text{N}_2$ ($D_{e/0} = 48,6/42,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), von $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ größer als von H_2O alleine. Auf Grundlage von Mikrowellenspektroskopie^[198] und quantenchemischen Rechnungen^[199] wurde $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ charakterisiert und das globale Minimum mit einem fast linear H-gebundenen N_2 ermittelt. Die $\text{OH}\cdots\text{N}_2$ Bindung wurde zu 2,35 Å und die Bindungsenergie zu $D_e = 5,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt in Übereinstimmung mit hier auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Werten von $R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 2,42 \text{ Å}$ und $D_{e/0} = 4,9/2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit $R_{\text{OH}\cdots\text{N}_2} = 2,14 \text{ Å}$ und $D_0 = 7,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ in $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})-\text{N}_2$ hat folglich die positive Ladung auf dem Tryptamin dieses Clusters eine stabilisierende Wirkung auf die $\text{OH}\cdots\text{N}_2$ -Bindung, was den Effekt der kooperativen Kräfte im Solvationsnetzwerk unterstreicht.

3.4.6 Zusammenfassung

Die Mikrohydratisierung von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$ wurde mittels IRPD-Spektroskopie und dispersionskorrigierten DFT-Rechnungen untersucht. Die zusätzliche Komplexierung mit N_2 produziert kältere Cluster, sodass eine bessere spektrale Auflösung erreicht wurde und darüber hinaus die Interaktion von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit unpolaren Liganden untersucht werden konnte. Das Clusterwachstum beginnt mit der H-Bindung des ersten H_2O -Liganden an die indolische NH-Gruppe, welcher dann als Protonendonator weitere H_2O -Moleküle ($m = 2, 3$) bindet, sodass ein H-gebundenes Wassernetzwerk ausgebildet wird. Dieses Netzwerk ist durch kooperative Effekte stabilisiert, welche mittels NBO-Analyse quantifiziert sind. Andere Bindungsmotive an den TRA^+ -Kern konnten nicht beobachtet werden. Ein Protonentransfer vom TRA^+ zum $(\text{H}_2\text{O})_m$ -Cluster findet nicht statt, auch wenn das Proton der NH-Gruppe sich mit zunehmendem m zum Wassernetzwerk verschiebt. Die Rechnungen zeigen einen mit m ansteigenden geringen Ladungstransfer vom TRA^+ zum Wassercluster, die positive Ladung bleibt jedoch auf dem Tryptamin. Die Solvatisierung von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})$ mit N_2 beginnt mit

der Bindung an die OH-Gruppen des Wassermoleküls und setzt sich mit weniger stabilen π -gebundenen Bindungsmotiven fort. Der Einfluss der Mikrohydratisierung sowie der zusätzlichen Solvatisierung mit N_2 auf die Orientierung der Seitenkette in TRA^+ ist gering, sodass die grundsätzliche Konformation von TRA^+ nicht verändert wird. Im Besonderen gelingt mit dem Nachweis der NH-Streckschwingungen der Aminogruppe ν_{NH_2} eine eindeutige Identifizierung des in den Rechnungen vorhergesagten stabilsten Konformers *Gpy*(in).

3.5 Das protonierte TRA und die Interaktion mit Stickstoff

Im Gegensatz zum neutralen TRA, bei dem das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in der Aminogruppe zusammen mit der Orientierung der Seitenkette relativ zum Indolring zu einer Vielzahl an Konformeren führt, sind durch die Protonierung der NH_2 -Gruppe deutlich weniger sich unterscheidende Strukturen möglich. So wird die Zahl der Konformere nur noch durch die Orientierung der Seitenkette bestimmt und es ergeben sich eine Struktur mit der Seitenkette in *anti*- (A) sowie zwei Strukturen mit der Seitenkette in *gauche*-Konformation (G). Die letzten beiden unterscheiden sich darin, ob die Ammoniumgruppe in Richtung des Phenyl- (*Gph*) oder Pyrrolrings (*Gpy*) weisen. Abbildung 3.20 stellt diese auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Strukturen dar. Energetisch sind die beiden *gauche*-Konformere dem *anti*-Konformer

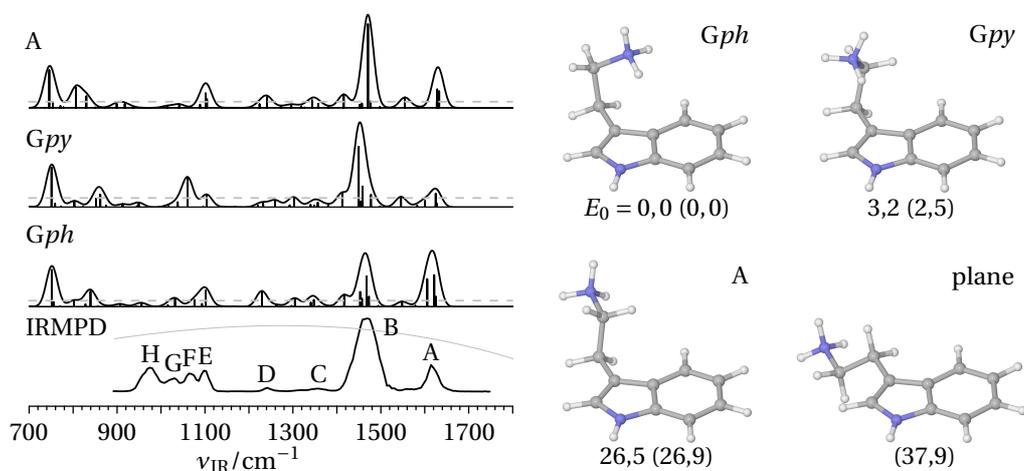


Abbildung 3.20: IRMPD-Spektrum von H^+TRA im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten linearen IR-Absorptionsspektren (skaliert mit 0,98) der Konformere *Gph*, *Gpy* und *A*. Die horizontale gestrichelte Linie markieren einen Intensitätsschwellwert von 10 kmol^{-1} . Die dem IRMPD-Spektrum überlagerte graue Kurve gibt die Laserleistung (900 – 1300 mW) wieder. Zusätzlich abgebildet ist die Struktur des nur auf dem Niveau $\omega B97X-D/aug-cc-pVTZ$ gefundenen Konformers $H^+TRA(\text{plane})$. Relative Energien E_0 (in Klammern für $\omega B97X-D$) sind in kJ mol^{-1} gegeben.

($E_0 = 26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) bevorzugt, wobei *Gph* als stabilste Struktur ($E_0 = 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für *Gpy*) hervorgeht. Die Abbildung führt zusätzlich die relativen nullpunktskorrigierten Energien des Niveaus $\omega B97X-D$ auf, die prinzipiell denen von B3LYP-D3 entsprechen.

Weiter ergibt sich für ω B97X-D eine weitere Struktur (plane), bei der die Seitenkette annähernd in der Indolebene liegt. Mit $37,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist diese jedoch nochmals deutlich instabiler als Konformer A. Versuche der Geometrieoptimierung dieses zusätzlichen Konformers auf dem Niveau B3LYP-D3 isomerisierten in Konformer A. Im Folgenden wird kurz auf die Struktur der drei auf dem Niveau B3LYP-D3 stabilen Konformere eingegangen. Die Entscheidung für dieses Funktional und damit die Bevorzugung gegenüber dem für TRA⁺ benutzten ω B97X-D wird später bei der Diskussion des IRPD-Spektrums von H⁺TRA-N₂ eingehender erläutert.

Die markantesten Parameter zur Beschreibung der Orientierung der Seitenkette, welche die Konformation kennzeichnen, sind die dihedralen Winkel, die zum einen die Kippung der Seitenkette relativ zur Ebene des Indolrings von Tryptamin beschreiben und zum anderen die Drehung um die Kernverbindungsachse der beiden Kohlenstoffatome in der Seitenkette. Tabelle 3.7 listet die Werte dieser Winkel δ_2 und δ_1 zusammen

Tabelle 3.7: Strukturelle (dihedrale Winkel δ in ° und Bindungslängen R in Å) sowie energetische Parameter (E_0 und G_{298} in kJ mol^{-1}) der drei auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ stabilsten Konformere von H⁺TRA und der Übergangszustände zwischen diesen Minimumstrukturen sowie den je Konformer drei stabilsten Isomeren von H⁺TRA-N₂.

	E_0^a	G_{298}^a	δ_2	δ_1	$R_{\text{NH}^a}^b$	R_{NH}
<i>Gph</i>	0,0	0,0	-84,7	51,7	1,0314/1,0208/1,0196	1,0050
<i>Gph</i> -N ₂ (I)	0,0	0,0	-85,5	53,7	1,0293/1,0207/1,0198	1,0049
<i>Gph</i> -N ₂ (II)	1,2	-1,3	-84,4	53,7	1,0301/1,0245/1,0191	1,0049
<i>Gph</i> -N ₂ (III)	2,1	-1,9	-84,6	52,3	1,0294/1,0202/1,0240	1,0049
TS <i>Gph</i> - <i>Gpy</i>	8,8	10,8	-68,3	0,7	1,0294/1,0226/1,0197	1,0049
<i>Gpy</i>	3,2	2,4	-63,2	-49,7	1,0343/1,0204/1,0194	1,0049
<i>Gpy</i> -N ₂ (I)	0,0 (2,4)	0,0 (2,2)	-60,1	-47,9	1,0289/1,0208/1,0200	1,0047
<i>Gpy</i> -N ₂ (II)	2,3 (4,8)	-3,7 (-1,5)	-63,1	-50,2	1,0322/1,0244/1,0188	1,0047
<i>Gpy</i> -N ₂ (III)	2,1 (4,5)	-3,7 (-1,6)	-62,6	-49,5	1,0325/1,0198/1,0239	1,0048
TS <i>Gpy</i> -A	41,2	42,2	-61,4	-127,6	1,0223/1,0218/1,0219	1,0042
A	26,5	24,8	-70,7	174,4	1,0220/1,0218/1,0214	1,0044
A-N ₂ (IIa)	0,0 (26,0)	0,0 (21,4)	-70,4	171,4	1,0261/1,0211/1,0207	1,0043
A-N ₂ (IIb)	1,1 (27,0)	-0,5 (21,0)	-70,6	174,1	1,0213/1,0266/1,0207	1,0043
A-N ₂ (III)	0,7 (26,7)	-1,0 (20,5)	-70,4	175,1	1,0213/1,0212/1,0265	1,0043
TS A- <i>Gph</i>	35,4	36,5	-67,3	125,8	1,0227/1,0214/1,0216	1,0044

^a Werte in Klammern beziehen sich auf H⁺TRA(*Gph*)-N₂(I). ^b Angegebene Bindungslängen für die NH-Gruppe in Richtung des Indolrings, zu Seite zeigend und nach oben zeigend, für Konformer A und die TS, in denen A involviert ist, beziehen sich die ersten beiden Werte auf die seitlichen NH-Gruppen.

mit weiteren geometrischen Parametern für die drei Konformere *Gph*, *Gpy* und A sowie den Übergangszuständen zwischen diesen Minimumstrukturen auf. Für alle Strukturen zeigt sich, dass die Seitenkette nicht senkrecht zur Ebene des Indolrings steht, sondern eine Neigung in diese Ebene aufweist. Mit $\delta_2 = -85^\circ$ ist diese für Konformer *Gph* am wenigsten ausgeprägt und nimmt über -71° für Konformer A auf -63° für *Gpy* zu. Für

$H^+TRA(A)$ zeigt sich mit $\delta_1 = 174^\circ$ keine vollständig mögliche Drehung von 180° um die CC-Achse der Seitenkette. Für die Konformere *Gph* und *Gpy* ist $\delta_1 = 52^\circ$ und -50° und damit bis auf das Vorzeichen nahezu identisch. Während die NH-Bindungslängen der Ammoniumgruppe in Konformer A mit 1,021 bis 1,022 Å annähernd identisch sind, bewirkt die $NH^+ \cdots \pi$ -Interaktion der entsprechenden NH-Gruppe in den beiden *gauche*-Konformeren eine Verlängerung der NH-Bindung, und zwar für *Gph* und *Gpy* in unterschiedlichem Maße. So liegen die freien NH-Bindungen bei $R_{NH} = (1,020 \pm 0,001) \text{ \AA}$ und die jeweils mit den π -Elektronen interagierenden NH-Bindungen sind um 11 und 14 mÅ im Vergleich zu den freien NH-Bindungen der Konformere *Gph* und *Gpy* verlängert (Tab. 3.7). Für die NH-Gruppe am Indolring zeigt sich innerhalb von 0,1 mÅ mit $R_{NH} = 1,005$ kein Unterschied. Dagegen ist diese Bindung in Konformer A um circa 1 mÅ verkürzt. Entsprechend der diskutierten strukturellen Parameter zeigen sich die charakteristischen Frequenzen. Insbesondere die mit den unterschiedlichen NH-Bindungslängen der Ammoniumgruppe einhergehenden NH-Streckschwingungen in den drei Konformeren sollten demnach individuelle und unterscheidbare Positionen zeigen.

Die geometrischen Parameter der Übergangszustände zeigen sich entsprechend der sie verbindenden Minimumstrukturen. Da diese Strukturen mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden experimentell nicht zugänglich sind, wird an dieser Stelle nicht weiter auf die strukturellen Parameter eingegangen und deren Werte sind der Vollständigkeit halber in Tabelle 3.7 aufgelistet. Die beide *gauche*-Konformere trennt ein Übergangszustand mit einer Energie von $E_0 = 8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Konformer A ist durch eine Barriere von 14,7 und $8,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ von *Gpy* bzw. *Gph* getrennt. Sollten alle Konformere unter den experimentellen Bedingungen gebildet werden, so verhindern die relativ hohen Barrieren eine Isomerisierung in die jeweils anderen Strukturen, insbesondere des *anti*- in die *gauche*-Konformere.

Der Fingerabdruckbereich zeigt im Rahmen einer dem IRMPD-Spektrum entsprechenden Faltung (FWHM = 30 cm^{-1}) im vermessenen Bereich nur geringe Unterschiede (Abb. 3.20). Eine Differenzierung scheint bei etwa 1050 und 800 cm^{-1} möglich zu sein, aber auch die intensiven Moden bei 1450 cm^{-1} weisen geringe konformerspezifische Unterschiede auf. Abbildung 3.20 stellt die berechneten Spektren der drei Konformere dem IRMPD-Spektrum von H^+TRA gegenüber. Die Positionen der acht experimentell beobachteten Banden sind in Tabelle 3.8 zusammen mit den berechneten und gefalteten Banden der drei Konformere wiedergegeben. Während sich an den zu Bande A sowie den nur schwachen Banden C und D entsprechenden Positionen in den berechneten Spektren der drei Konformere, keine wesentlichen Unterschiede aufzeigen, sind die um 1460 cm^{-1} hauptsächlich durch die symmetrische NH-Biegeschwingung der Ammoniumgruppe hervorgerufenen Banden charakteristisch für die drei Konformere. So sind die Maxima der gefalteten Frequenzen in diesem Peak jeweils um circa 10 cm^{-1} versetzt. In der korrespondierenden Bande B bei 1467 cm^{-1} lassen sich keine konformerspezifischen Strukturen erkennen, aber ihre Breite von 48 cm^{-1} (FWHM) ist ein mögliches Indiz für den Beitrag mehrerer Strukturen. Dazu kommen die vier im Bereich von 950 bis 1150 cm^{-1} auftretenden Banden E–H. Während sich in Bande E bei

Tabelle 3.8: Positionen der im IRMPD-Spektrum beobachteten Banden ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ und Bandenbreiten (FWHM) in cm^{-1}) im Vergleich zu den Positionen der korrespondierenden, mit 30 cm^{-1} (FWHM) gefalteten, Frequenzen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}). Die Berechnungen basieren auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ und die Frequenzen sind mit 0,98 skaliert.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$		
		<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	A
A	1618 (26)	1617 (113)	1623 (38)	1630 (82)
B	1467 (48)	1464 (108)	1452 (171)	1471 (187)
C	1353 (37)	1345 (22)	1352 (16)	1347 (21)
D	1242 (19)	1229 (32)	1232 (11)	1239 (25)
E	1100 (19)	1098 (39)	1104 (26)	1102 (50)
F	1067 (22)		1060 (61)	
G	1028 (28)	1030 (18)		1039 (8)
H	974 (34)	954 (8)	948 (10)	

1100 cm^{-1} alle drei Konformere widerspiegeln, wird Bande F bei 1067 cm^{-1} überwiegend durch Konformer *Gpy* und Bande G bei 1028 cm^{-1} durch Konformer *Gph* hervorgerufen. Gerade zu letzterer Bande kann aber auch Konformer A nicht ausgeschlossen werden, auch wenn die entsprechende Mode nicht sehr aktiv ist. Für Bande H findet sich erst etwas weiter im Roten bei den beiden *gauche*-Konformeren eine Entsprechung. Im Allgemeinen zeigen sich mit Bande F und G recht eindeutige Hinweise auf die beiden Konformere *Gpy* und *Gph*, was mit den energetischen Eigenschaften dieser beiden Konformere ($\Delta E_0 = 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) einhergeht. Allerdings kann das deutlich instabilere Konformer H^+ TRA(A) ($E_0 = 26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) anhand des IRMPD-Spektrums nicht ausgeschlossen werden. Die freie Energie berücksichtigt entropische Effekte, wonach flexible Moleküle unter Umständen eine Stabilisierung bei höheren Temperaturen, wie bei dem unter Raumtemperatur gemessenen IRMPD-Spektrum vorliegt, erfahren. Die Berechnungen zeigen allerdings eine nur geringe Stabilisierung der beiden gegenüber *Gph* instabileren Konformere, welche mit unter 2 kJ mol^{-1} vernachlässigbar klein ausfällt (Tab. 3.7) und somit an der vorliegenden Interpretation nichts ändern.

Der Bereich der NH-Streckschwingungen weist spektroskopische Merkmale auf, die sich experimentell klar unterscheiden lassen. Abbildung 3.21 zeigt die berechneten Spektren der drei Konformere sowohl für das Niveau B3LYP-D3 als auch ω B97X-D. Während die freien NH-Moden, also sowohl die indolische ν_{NH} als auch die der Ammoniumgruppe $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ bzw. $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$, für beide theoretischen Niveaus an annähernd gleichen Positionen berechnet sind, zeigen sich Unterschiede für die π -gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ der beiden *gauche*-Konformere. Nun stellt sich die Frage nach dem „besseren“ Funktional. Mehrere Rechnungen auf anderen theoretischen Niveaus weisen mehrheitlich das Muster wie in B3LYP-D3 auf. Zu diesen Niveaus gehören unter Verwendung des gleichen Basissatzes aug-cc-pVTZ neben PBE1PBE-D3 auch das mit zusätzlicher langreichweitiger Wechselwirkung ausgestattete cam-B3LYP-D3 sowie B3LYP-D3BJ, bei dem die

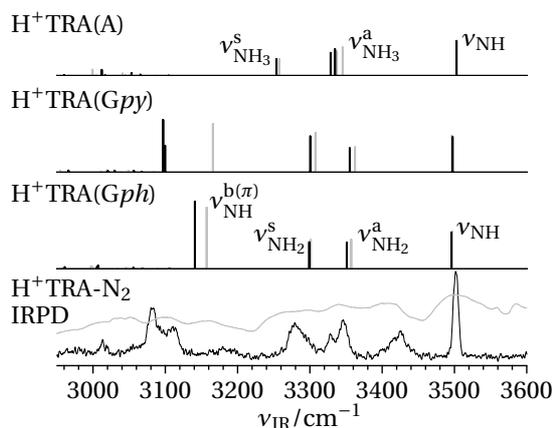


Abbildung 3.21: IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ im Vergleich zu den bei gleichem Basissatz (aug-cc-pVTZ) auf dem Niveau B3LYP-D3 (schwarz) und $\omega\text{B97X-D}$ (grau) berechneten Spektren der drei Konformere *Gph*, *Gpy* und *A* von H^+TRA . Die grau eingezeichnete Kurve im IRPD-Spektrum stellt die relative Laserenergie dar. Sie ist für alle Cluster von $\text{H}^+\text{TRA-(N}_2)_n$ (Abb. 3.23) gültig.

Dispersionswechselwirkung modifiziert ist. Aber auch $\omega\text{B97X-D}$ mit dem kleineren Basissatz cc-pVTZ, der die Polarisationsfunktionen nicht beinhaltet, zeigt dieses Muster. Dagegen zeigt die Rechnung auf dem Niveau MP2/cc-pVTZ das Verhalten wie $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$, allerdings mit dem Nachteil das $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ deutlich blauverschoben sind und das experimentelle Spektrum nur noch schlecht repräsentieren. Wie noch detailliert diskutiert wird, ist der Einfluss des Stickstoffs auf die ν_{NH} im entsprechenden Bindungsmotiv nicht vernachlässigbar. In der Tat zeigen sich teils deutliche Frequenzverschiebungen und interessanterweise ergeben die Rechnungen auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D}$ ein ähnliches Muster wie B3LYP-D3 unter Verwendung des gleichen Basissatzes aug-cc-pVTZ, so dass sich für die $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ gar nicht die Frage nach dem „besseren“ Funktional stellt. Daher fokussiert sich die folgende Diskussion der Spektren von $\text{H}^+\text{TRA-(N}_2)_n$ auf B3LYP-D3 und energetische Parameter sowie Frequenzen für die drei stabilsten Isomere von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ sind ergänzend in Tabelle A.4 für beide Niveaus B3LYP-D3 und $\omega\text{B97X-D}$ aufgeführt.

Zunächst soll jedoch nochmals auf die berechneten Spektren der drei Konformere von H^+TRA zurückgekommen werden (Abb. 3.21). Unabhängig vom theoretischen Niveau zeigen die Konformere individuelle Frequenzen. Während die Unterschiede der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ für die beiden *gauche*-Konformere zu gering sind, um eventuell experimentell unterschieden werden zu können, zeichnen sich mit den $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ die beiden Konformere charakterisierende Schwingungsmoden ab. Da in Konformer $\text{H}^+\text{TRA(A)}$ alle NH-Moden der Ammoniumgruppe frei schwingen können, ergeben sich ausschließlich gekoppelte Schwingungsmoden $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$, wobei Erstere zwei nahezu entartete Frequenzen aufweisen. Interessant ist hier die ν_{NH} der indolischen NH-Gruppe. Wie bereits diskutiert, unterscheidet sich die Bindungslänge in dieser Gruppe für Konformer *A* von der in den beiden *gauche*-Konformeren. Dies zeigt sich unmittelbar in der Position von

ν_{NH} von Konformer A, welche um 6 bis 7 cm^{-1} ins Blaue verschoben ist. Der Vergleich der berechneten Spektren mit dem IRPD-Spektrum von H^+ TRA- N_2 legt nahe, dass Konformer A unter den experimentellen Bedingungen nicht nachweisbar ist. Die rechte schmale Bande bei 3502 cm^{-1} scheint die zu den *gauche*-Konformeren versetzte ν_{NH} nicht wiederzugeben. Im Folgenden wird das IRPD-Spektrum von H^+ TRA- N_2 unter Berücksichtigung der verschiedenen Bindungsmotive diskutiert.

3.5.1 H^+ TRA- $(N_2)_n$

In Abbildung 3.22 sind für das stabilste Konformer *Gph* mehrere Bindungsmotive dargestellt. Die Motive I bis III bezeichnen die Bindung des N_2 an die Ammoniumgruppe und stellen die stabilsten Strukturen dar. Das sowohl mit der Ammoniumgruppe als auch dem π -Elektronensystem des Indolrings interagierende N_2 ist die stabilste Struktur (I) und weist eine Bindungsenergie von $D_0 = 17,6\text{ kJ mol}^{-1}$ auf (Tab. A.4). Dicht folgt Isomer II mit $E_0 = 1,2\text{ kJ mol}^{-1}$ und Isomer III mit $E_0 = 2,1\text{ kJ mol}^{-1}$. Deutlich instabiler sind die weiteren dargestellten Bindungsmotive. In Isomer IV bindet das N_2 an die indolische NH-Gruppe und weist eine relative Energie von $E_0 = 9,1\text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Für die ausschließliche Bindung an die π -Elektronen zeigen Berechnungen zwei stabile Strukturen (V und VI), die aber mit $E_0 = 9,9$ und $10,5\text{ kJ mol}^{-1}$ nochmals energetisch weniger favorisiert sind. Für Konformer *Gpy* sind nur die drei stabilsten Bindungsmotive I

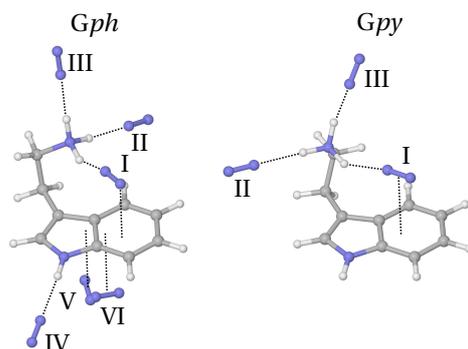


Abbildung 3.22: Die stabilsten berechneten Bindungsmotive von H^+ TRA(*Gph*)- N_2 und H^+ TRA(*Gpy*)- N_2 .

bis III dargestellt. Hier ist ebenso Isomer I die stabilste Struktur mit einer gegenüber H^+ TRA(*Gph*)- N_2 (I) leicht größeren Bindungsenergie $D_0 = 18,3\text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reihenfolge der beiden folgenden Isomere ist gegenüber der von *Gph* vertauscht, wobei der energetische Unterschied zwischen den Isomeren mit $\Delta E_0 = 0,2\text{ kJ mol}^{-1}$ gering ist. Die Bindung an Position I führt zu einer Verkürzung der entsprechenden NH-Bindungslänge um 2 und 5 mÅ gegenüber H^+ TRA(*Gph*) bzw. H^+ TRA(*Gpy*), Tab. 3.7. Diese unterschiedlich starke Interaktion in beiden Konformeren führt dazu, dass die einst in H^+ TRA um 44 cm^{-1} differierenden $\nu_{\text{NH}}^{b(\pi)}$ nunmehr nur noch einen Unterschied von 7 cm^{-1} aufweisen (Tab. A.4). Interessant ist auch die Bindungslänge der indolischen NH-Gruppe in diesem Bindungsmotiv der beiden Konformere. Die Bindung des N_2 an

eine der äußeren NH-Gruppen (Motive II und III) führt zu einer Verlängerung von etwa 4 bis 5 mÅ der jeweils betreffende NH-Bindung, was zu einer Entkopplung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ führt. Während die gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ für die vier Strukturen in einem engen Bereich von 3242 bis 3248 cm^{-1} berechnet werden, sind die jeweils freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ etwas weiter von 3329 bis 3346 cm^{-1} gestreut. Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ werden durch die beiden Bindungsmotive in unterschiedlicher Weise beeinflusst. Das führt dazu, dass in Motiv II die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ um 10 und 31 cm^{-1} gegenüber $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})$ bzw. $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})$ ins Blaue schieben. In Motiv III schieben sie mit 24 bzw. 25 cm^{-1} quasi gleich stark ins Blaue. Innerhalb von 1 cm^{-1} lassen sich für die indolische $\nu_{\text{NH}} = 3497 \text{ cm}^{-1}$ keine Unterschiede nachweisen. Das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ (Abb. 3.23) zeigt eine Vielzahl von Banden, die nur mit verschiedenen Konformeren/Isomeren erklärbar sind (Tab. 3.9). Bande A bei 3502 cm^{-1} lässt sich auf ν_{NH} zurückführen. Eine Unterscheidung der verschiedenen Strukturen ist hier nicht gegeben. In den vier Banden B, B' sowie C und D spiegeln sich die freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ sowie die N_2 - gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ der Ammoniumgruppe wider. Konkret zeigt sich in Bande B bei 3346 cm^{-1} die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ des Bindungsmotivs I für die beiden Konformere von H^+TRA . Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ der beiden anderen Bindungsmotive sind mit circa -10 cm^{-1} für Motiv II und etwa -20 cm^{-1} für Motiv III ins Rote geschoben. Bande B' bei 3328 cm^{-1} gibt daher die Position der $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ von Bindungsmotiv III recht gut wieder. Entsprechend wird die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ des Bindungsmotivs II der roten Seite der etwas breiteren Bande B zugeordnet. Die Rotverschiebung für die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ der Motive II und III bildet sich in der Bande D bei 3279 cm^{-1} ab und wird durch die Rechnungen um circa 30 bis 40 cm^{-1} überschätzt. Die dicht beieinanderliegenden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ für beide Bindungsmotive und Konformere kann die Breite und asymmetrische Struktur der Bande D im experimentellen Spektrum nicht erklären, sodass hier eine weitere Bande C (3294 cm^{-1}) angenommen werden kann, welche die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ des Bindungsmotivs I widerspiegelt. In Bande E' bei 3110 cm^{-1} bilden sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$ des Bindungsmotives I für die beiden *gauche*-Konformere ab, womit die Rechnungen die Auswirkung der Interaktion mit dem π -Elektronensystem und dem N_2 auf die Position der Mode um etwa 70 cm^{-1} unterschätzen. Mit einer entsprechenden Unterschätzung lassen sich $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ der *Gph*-Konformere mit den Bindungsmotiven II und III in Bande E bei 3082 cm^{-1} wiederfinden. Während der Unterschied von 14 cm^{-1} für die beiden Bindungsmotive dieses Konformers in der Breite der Bande E bzw. deren Verschmelzung mit Bande E' untergeht, sind die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ der Isomere $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})\text{-N}_2(\text{II/III})$ mit 23 bzw. 43 cm^{-1} weiter im Roten zu finden und damit klar nicht mehr Bande E zuzuordnen. Sie fänden eine mögliche Entsprechung in dem Ausläufer zur roten Seite von Bande E. Aufgrund der geringen energetischen Unterschiede spräche grundsätzlich nichts gegen das Auftreten dieser beiden Isomere, allerdings werden die berechneten IR-Aktivitäten damit nur unzureichend abgebildet. Ein Blick auf die Berechnung der Position der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ mit dem Funktional $\omega\text{B97X-D}$ zeigt eine deutlich geringere Differenz sowohl zwischen den Konformeren (9 – 15 cm^{-1}) als auch den beiden Bindungsmotiven (2 – 4 cm^{-1}) (Tab. A.4), sodass hier eine Identifizierung aller vier Strukturen mit Bande E möglich ist.

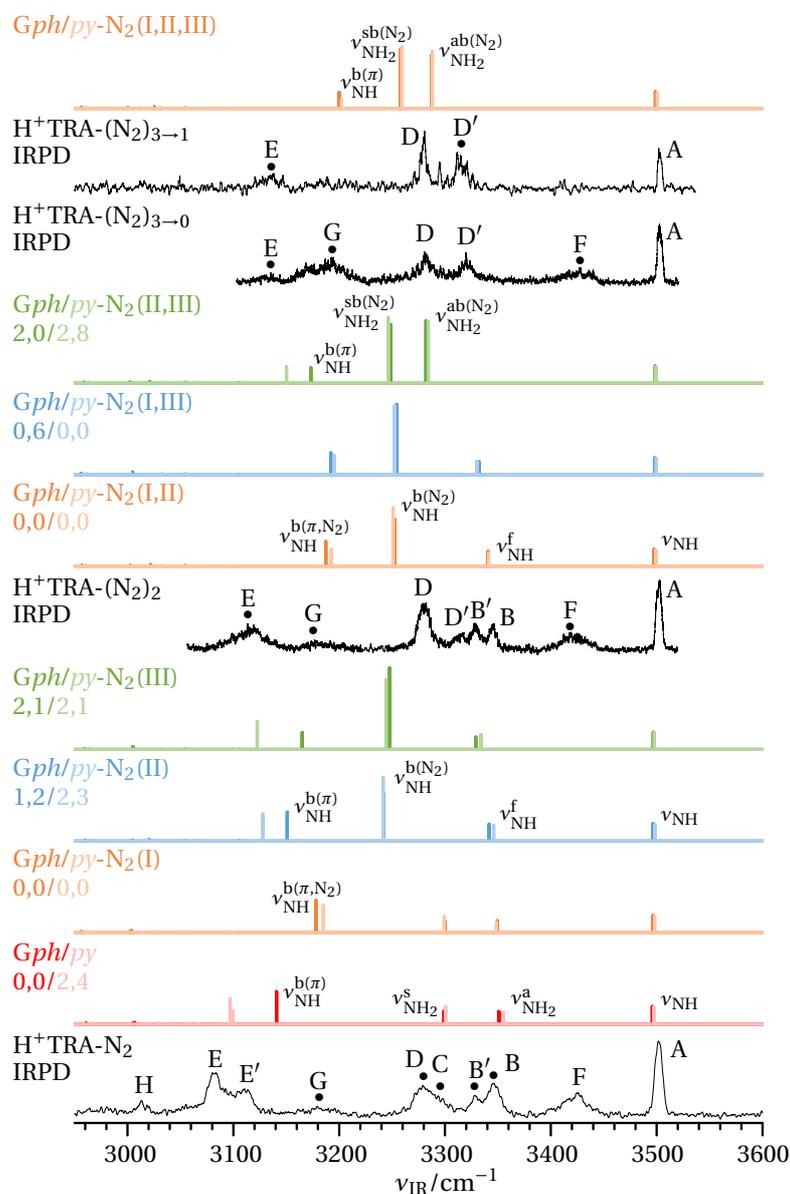


Abbildung 3.23: IRPD-Spektren von H^+ TRA- $(N_2)_n$ mit $n = 1-3$ in Gegenüberstellung zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten linearen IR-Absorptionsspektren (skaliert mit 0,9580) der entsprechenden Isomere für die Konformere *Gph* und *Gpy* (Abb. 3.22). Vergleichend sind die berechneten Spektren von H^+ TRA(*Gph*) und H^+ TRA(*Gpy*) aufgeführt. Relative Energien E_0 sind in kJ mol^{-1} angegeben. Die IRPD-Spektren von H^+ TRA- $(N_2)_2$ sowie H^+ TRA- $(N_2)_{3 \rightarrow 0}$ sind unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse aus mehreren experimentellen Spuren zusammengesetzt.

Eine Identifizierung der Bande G mit den $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ von $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph/py-N}_2(\text{II/III}))$ kann ausgeschlossen werden aufgrund der unzureichend wiedergegebenen Intensitäten sowie einer frei werdenden Interpretation der Bande D. So ist Bande G mit ihrem Maximum bei 3180 cm^{-1} vermutlich mit den Obertönen der NH-Biegeschwingungen von der Ammoniumgruppe zu identifizieren. Bande H bei 3013 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf CH-Streckschwingungen zurückzuführen. Bleibt noch die bei 3425 cm^{-1} auftretende Bande F zu diskutieren. Mit 3425 cm^{-1} tritt sie nahe zur gebundenen indolischen ν_{NH} von $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ auf. In der Tat zeigten erste Experimente eine Massenkontamination von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ mit $(^{13}\text{C})\text{TRA}^+\text{-N}_2$ (Abb. A.11). Die Gegenüberstellung der auf die Laserenergie normalisierten IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ und $\text{TRA}^+\text{-N}_2$ mit dem ausschließlichen Trägergas Stickstoff (Kondition 1) zeigt die übereinstimmende Position der mit ihrem Maximum bei 3395 cm^{-1} auftretenden Bande. Veränderte experimentelle Bedin-

Tabelle 3.9: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ beobachteten Banden inklusive ihrer Isomer- und Schwingungszuordnung. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1}) sind mit 0,9580 skaliert.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$		$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$				Mode	
	<i>Gph</i> -N ₂ (I)	<i>Gpy</i> -N ₂ (I)	<i>Gph</i> -N ₂ (II)	<i>Gpy</i> -N ₂ (II)	<i>Gph</i> -N ₂ (III)	<i>Gpy</i> -N ₂ (III)		
A	3502	3497 (118)	3498 (115)	3496 (121)	3498 (114)	3497 (119)	3498 (116)	ν_{NH}
B	3346	3350 (82)	3349 (96)	3342 (117)	3346 (108)			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
B'	3328					3329 (85)	3334 (104)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
C	3294	3300 (80)	3299 (111)					$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
D	3279			3242 (325)	3242 (437)	3248 (561)	3244 (482)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$
E'	3110	3178 (222)	3185 (188)					$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$
E	3082			3151 (200)	3128 (187) ^a	3165 (118)	3122 (191) ^a	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$
F	3425							b
G	3180							c
H	3013							ν_{CH}

^a Die Differenz zu den äquivalenten Moden des Konformers *Gph* ist mit dem Funktional $\omega\text{B97X-D}$ deutlich geringer (siehe Text und Tab. A.4). ^b Kombinationsbanden. ^c Obertöne der NH-Biegeschwingungen der Ammoniumgruppe.

gungen sowie die Verwendung einer 1:1 Mischung von N_2 und 5% H_2 in He (Kondition 2) begünstigen die Bildung der protonierten Cluster derartig, dass die Kontaminierung durch $(^{13}\text{C})\text{TRA}^+\text{-N}_2$ vernachlässigbar ist. Dennoch lässt sich eine Bande erkennen, die nicht mit den Fundamentalmoden der betrachteten Isomere von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ erklärbar ist. Um zu verifizieren, dass diese Bande mit ihrem nunmehr weiter im Blauen liegenden Maximum, nicht auf heiße Banden des $(^{13}\text{C})\text{TRA}^+\text{-N}_2$ zurückzuführen ist, wurde

das IRPD-Spektrum von $(^{13}C)H^+TRA-N_2$ aufgenommen. Dies zeigt an gleicher Stelle das Auftreten der Bande F. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese Bande nicht auf eine Massenkontamination mit $(^{13}C)TRA^+-N_2$ zurückzuführen ist und als Kombinationsbande interpretiert werden kann. Anzumerken sei noch, dass ein Auftreten von Bande F und G auch auf einen zum H^+TRA isobaren unbekanntem Cluster $X^+-(N_2)_n$ zurückzuführen sein könnte.

Vor dem Hintergrund der Zuordnung der $\nu_{NH}^{b(N_2)}$ von $H^+TRA(Gph/py)-N_2$ (II/III) zu Bande D lassen sich die Strukturen von $H^+TRA(A)-N_2$ im experimentellen Spektrum nicht nur aus energetischen Gründen ausschließen. So werden die $\nu_{NH}^{b(N_2)}$ der Isomere von $H^+TRA(A)-N_2$ mit 3200 bis 3210 cm^{-1} weiter im Roten berechnet (Tab. A.5), ohne eine Entsprechung im IRPD-Spektrum zu finden. Weiter zeigen sich auch keine Anzeichen für andere Isomere als der Bindung des N_2 an die Ammoniumgruppe für die *gauche*-Konformere. Das jeweilige energetisch deutlich instabilere Isomer IV der beiden *gauche*-Konformere, bei dem der Stickstoffligand an die indolische NH-Gruppe bindet, führt zu einer deutlichen Rotverschiebung (circa -30 bis -40 cm^{-1}) der ν_{NH} (Tab. A.5). Im IRPD-Spektrum findet sich an möglicher Position zwischen den Banden A und F kein Hinweis auf dieses Isomer, womit dessen Nachweis wie auch der noch höherenergetischer Isomere ausgeschlossen werden kann.

$H^+TRA-(N_2)_2$ Die Solvatisierung von H^+TRA mit zwei N_2 an der Ammoniumgruppe führt zu für jedes Konformer drei verschiedenen Isomeren. Die im Folgenden genutzte Bezeichnung dieser Isomere orientiert sich an der für H^+TRA-N_2 . Bis auf $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ von $H^+TRA(Gph/py)-(N_2)_2$ (II,III) weisen die Positionen der berechneten Banden innerhalb desselben Bindungsmotivs keine relevanten Unterschiede auf, sodass eine Differenzierung der Konformere für diese Bindungsmotive nicht möglich (Tab. 3.10). Wie bei der Diskussion für H^+TRA-N_2 gesehen, ist aber, nicht zuletzt auch aus energetischen Gründen, keine Präferenz für eines der beiden *gauche*-Konformere gegeben. Sehr wohl lassen sich aber die Strukturen bezüglich der Bindungsmotive unterscheiden. Mit einer Differenz von etwa 10 cm^{-1} unterscheiden sich die jeweils freien ν_{NH}^f in den beiden Bindungsmotiven I,II bzw. I,III. Für die Isomere $H^+TRA(Gph/py)-(N_2)_2$ (II,III), bei denen die beiden äußeren NH-Gruppen besetzt sind, koppeln die beiden entsprechenden gebundenen Schwingungen zu einer asymmetrischen und symmetrischen Mode $\nu_{NH_2}^{ab(N_2)}$ bzw. $\nu_{NH_2}^{sb(N_2)}$, wovon Erstere in ihrer Position ein Alleinstellungsmerkmal bezüglich der anderen Isomere einnimmt (Abb. 3.23 und Tab. 3.10). Mit einer Differenz von 23 cm^{-1} der $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ der Isomere II,III für die beiden *gauche*-Konformere ist diese Mode die einzige, die eine Unterscheidung der Konformere in Betracht kommen lässt. Energetisch liegen alle Isomere dicht beieinander. Mit $E_0 = 2,8\text{ kJ mol}^{-1}$ ist dabei $H^+TRA(Gpy)-(N_2)_2$ (II,III) die instabilste der sechs betrachteten Strukturen.

Das in Abbildung 3.23 dargestellte IRPD-Spektrum von $H^+TRA-(N_2)_2$ ist den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren der erwähnten Isomere gegenübergestellt. Basierend auf den Interpretationen für H^+TRA-N_2 lassen sich die Banden im experimentellen Spektrum durch den Vergleich mit den berechneten Spektren eindeutig identifizie-

Tabelle 3.10: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{N}_2)_2$ beobachteten Banden inklusive ihrer Isomer- und Schwingungszuordnung. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1}) sind mit 0,9580 skaliert.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$						Mode
		$(\text{N}_2)_2(\text{I,II})$		$(\text{N}_2)_2(\text{I,III})$		$(\text{N}_2)_2(\text{II,III})$		
		<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	
A	3503	3498 (118)	3499 (111)	3498 (116)	3500 (114)	3499 (119)	3499 (113)	ν_{NH}
B	3345	3341 (104)	3341 (93)					$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
B'	3328			3332 (90)	3330 (93)			$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
D'	3316					3282 (428)	3284 (426)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(\text{N}_2)}$
D	3280	3253 (323)	3251 (404)	3254 (485)	3252 (474)			$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$
						3249 (403)	3246 (453)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(\text{N}_2)}$
E	3114	3188 (171)	3193 (116)	3192 (151)	3196 (132)			$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$
						3173 (108) ^a	3150 (114) ^a	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$
F	3419							b
G	3177							c

^a Die Moden finden sich in der zur roten abfallenden Seite der Bande E. ^b Kombinationsbanden.

^c Obertöne der NH-Biegeschwingungen der Ammoniumgruppe.

ren und den Isomeren zuweisen (Tab. 3.10). So finden sich die ν_{NH} in Bande A wieder, welche bei 3503 cm^{-1} unbeeinflusst von der weiteren Solvatisierung mit N_2 an quasi gleicher Position wie bei $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$ auftritt. Die sich für die beiden Bindungsmotive unterscheidenden $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ spiegeln sich in Bande B und B' bei 3345 bzw. 3328 cm^{-1} . Der Abstand der beiden Banden im Experiment ist dabei mit 17 cm^{-1} nur etwas größer als die mittlere berechnete Differenz von 10 cm^{-1} . Mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(\text{N}_2)} = 3282$ bzw. 3284 cm^{-1} zeigen sich diese Schwingungen des Motivs II,III in Bande D' bei 3316 cm^{-1} und sind damit in ähnlicher Weise zu weit im Roten berechnet wie die entsprechenden N_2 -gebundenen Moden bei $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$. Analog verhalten sich die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(\text{N}_2)}$ der sowie $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ der beiden Isomere I,II und I,III, welche mit Bande D bei 3280 cm^{-1} identifiziert werden können. In Bande E bei 3114 cm^{-1} zeichnen sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$ der Isomere I,II und I,III ab. Ihre Position ist damit ähnlich wie für $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$ um circa 70 cm^{-1} unterschätzt. Mit einer in gleicher Weise angenommenen Unterschätzung sind die beiden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ des Motivs II,III in der ins Rote abfallenden Seite von Bande E repräsentiert. Bande F und G bei 3419 bzw. 3177 cm^{-1} sind gegenüber dem IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$ leicht ins Rote verschoben und können ebenso auf Kombinationsbanden bzw. Obertöne der NH-Biegeschwingungen der Ammoniumgruppe zurückgeführt werden.

H^+ TRA-(N_2)₃ Für den Cluster H^+ TRA-(N_2)₃ zeigen sich zwei Dissoziationskanäle, welche dem Verlust von zwei bzw. allen drei N_2 entspricht. Die IRPD-Spektren sind in Abbildung 3.23 dargestellt und dem berechneten Spektrum des Isomers gegenübergestellt, bei dem alle drei Stickstoffliganden jeweils an die Ammoniumgruppe H-gebunden sind. Innerhalb von 2 cm^{-1} lassen sich für beide *gauche*-Konformere keine Unterschiede in den Positionen der betrachteten NH-Moden feststellen (Tab. 3.11). Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, N_2)} = 3200$ und 3202 cm^{-1} für Konformer *Gph* bzw. *Gpy* sind circa 20 cm^{-1} weiter im Blauen berechnet als in H^+ TRA(*Gph/py*)- N_2 (I). Mit etwa 5 cm^{-1} fällt die Blauverschiebung für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(N_2)}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(N_2)}$ gegenüber den beiden Moden in H^+ TRA(*Gph/py*)-(N_2)₂(II,III) geringer aus. Im $3 \rightarrow 0$ IRPD-Spektrum zeigen sich für die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(N_2)}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(N_2)}$ zwei Banden D und D' bei 3282 bzw. 3320 cm^{-1} . Die Positionen sind quasi identisch ($\Delta\nu \leq 4\text{ cm}^{-1}$) mit den Banden in H^+ TRA-(N_2)₂. Im Spektrum $3 \rightarrow 1$ sind die Banden an annähernd unveränderter Position zu finden (Tab. 3.11). Für beide Dissoziations-

Tabelle 3.11: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der im IRPD-Spektrum von H^+ TRA-(N_2)₃ beobachteten Banden inklusive ihrer Isomer- und Schwingungszuordnung. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}) sind mit 0,9580 skaliert.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$		$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$		Mode
	$3 \rightarrow 0$	$3 \rightarrow 1$	<i>Gph</i> -(N_2) ₃ (I,II,III)	<i>Gpy</i> -(N_2) ₃ (I,II,III)	
A	3503	3503	3499 (117)	3501 (111)	ν_{NH}
D'	3320	3316	3287 (368)	3288 (393)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(N_2)}$
D	3282	3281	3258 (411)	3259 (424)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(N_2)}$
E	3135	3134	3200 (111)	3202 (64)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, N_2)}$
F	3428				a
G	3193				b

^a Kombinationsbanden. ^b Obertöne der NH-Biegeschwingungen der Ammoniumgruppe.

kanäle ist Bande A bei 3503 cm^{-1} an identischer Position und entspricht der indolischen $\nu_{\text{NH}} = 3500 \pm 1\text{ cm}^{-1}$. Sie ist damit, wie bereits für den Cluster H^+ TRA-(N_2)₂ beobachtet, unbeeinflusst vom Bindungsverhalten der Stickstoffmoleküle.

Unterhalb von 3250 cm^{-1} weisen die experimentellen Spektren der beiden Dissoziationskanäle Unterschiede auf. Besonders auffällig ist die recht hohe Intensität der Bande G bei 3193 cm^{-1} für den Kanal $3 \rightarrow 0$, welche an die von Bande D herankommt. Die Bezeichnung suggeriert bereits, dass diese Bande nicht mit einer Fundamentalmode identifiziert wird. Auf Grundlage der durch die Rechnung unterschätzten Rotverschiebung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, N_2)}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ in den IRPD-Spektren von H^+ TRA-(N_2)_{1,2} lässt sich $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, N_2)} = 3201 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ von H^+ TRA(*Gph/py*)-(N_2)₃(I,II,III) der Bande E bei 3135 cm^{-1} zuordnen. Damit zeigt sich eine vergleichbare Differenz von gut 70 cm^{-1} zwischen berechneter Frequenz und der experimentellen Beobachtung. Gestützt wird diese Zuord-

nung dadurch, dass Bande E für beide Dissoziationskanäle beobachtet wird, hingegen zeigt sich die mit den Obertönen der NH-Biegeschwingungen identifizierbare Bande G deutlich nur im Kanal $3 \rightarrow 0$. Bande F bei 3428 cm^{-1} zeigt sich, wie auch Bande G, nur im IRPD-Spektrum des Kanals $3 \rightarrow 0$. Aufgrund der Position dieser Bande nahe zu denen in den IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{N}_2)_{1,2}$, ist sie ebenso auf Kombinationsschwingungen zurückzuführen.

Der Verlust von zwei und drei N_2 ist gleich wahrscheinlich, wie das LID-Spektrum in Abbildung A.12 zeigt. Mit Blick auf die Bindungsenergien der drei Stickstoffliganden in $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{N}_2)_3$ bezüglich der beiden Konformere zeigen sich geringe Differenzen, welche das Auftreten der beiden Dissoziationskanäle begründen können. Für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})-(\text{N}_2)_3$ (I,II,III) ist $D_0 = 4072 \text{ cm}^{-1}$ ($48,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), was in etwas der Summe der Bindungsenergien der drei korrespondierenden Dimere entspricht ($D_0 = 4131 \text{ cm}^{-1}$). Sie liegt damit höher als die im Experiment zur Dissoziation genutzte Photonenenergie, so dass im Grunde der Verlust von drei N_2 nicht beobachtet werden sollte, wenn der Cluster kalt ist. Berechnungen mit BSSE-Korrekturen auf einem geringeren theoretischen Niveau ($\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$) zeigen für die Isomere $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph/py})-\text{N}_2$ (I) eine Energieabsenkung von 10 bis 27%, sodass tatsächlich der Verlust von drei Stickstoffliganden unter den experimentellen Bedingungen möglich ist. $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-(\text{N}_2)_3$ (I,II,III) weist mit $D_0 = 4122 \text{ cm}^{-1}$ ($49,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) eine leicht höhere Bindungsenergie auf. Dieser geringe Unterschied kann bereits dazu führen, dass auch unter Berücksichtigung des BSSE die Photonenenergie des Lasers nicht ausreichend ist, um alle Liganden zu dissoziieren. Auch für das Funktional $\omega\text{B97X-D}$ (bei gleichem Basissatz aug-cc-pVTZ) zeigt sich für Konformer *Gpy* eine etwas höhere Bindungsenergie (3861 vs. 3933 cm^{-1} jeweils als Summe der korrespondierenden Dimere). Demnach könnte das Auftreten der beiden Dissoziationskanäle auf die beiden *gauche*-Konformere zurückgeführt werden, sodass die Kanäle $3 \rightarrow 1$ $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-(\text{N}_2)_3$ (I,II,III) und $3 \rightarrow 0$ $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})-(\text{N}_2)_3$ (I,II,III) entsprechen.

3.5.2 Zusammenfassung

Für das an der Ammoniumgruppe protonierte Tryptamin ergeben sich drei verschiedene Strukturen, ein *anti*-Konformer mit einer gestreckten und von der Ringebene weg zeigenden Seitenkette sowie zwei *gauche*-Konformere, bei denen die Seitenkette gefaltet ist und sich in Richtung des Phenylrings (*Gph*) bzw. der Pyrrolrings (*Gpy*) orientiert. Das gemessene IRMPD-Spektrum im Fingerabdruckbereich zeigt Hinweise auf die beiden energetisch nahe liegenden *gauche*-Konformere, aber auch das höherenergetische *anti*-Konformer lässt sich nicht ausschließen. Im Bereich der NH-Streckschwingungen zeigt sich in den berechneten Spektren der beiden *gauche*-Konformere jeweils die mit dem π -Elektronensystem interagierende NH-Gruppe der Ammoniumgruppe als die beiden Strukturen unterscheidendes Merkmal. Die Solvatisierung mit N_2 erfolgt mit drei möglichen Bindungspositionen an der Ammoniumgruppe. Im für das jeweilige Konformer stabilsten Isomer inseriert N_2 in die Kation- π -Wechselwirkung des H^+TRA . In den weniger stabilen Isomeren sind die N_2 extern an die Ammoniumgruppe H-

gebunden. Die H-gebundenen N_2 beeinflussen die NH-Streckschwingungen der Ammoniumgruppe in signifikanter Weise, so dass in den IRPD-Spektren von H^+ TRA- N_2 die verschiedenen Isomere für die beiden *gauche*-Konformere nachgewiesen wurden. Für das *anti*-Konformer wurden im kalten IRPD-Spektrum keine Hinweise gefunden. Die Bindung eines weiteren N_2 an eine der freien NH-Gruppen der Ammoniumgruppe führte ebenfalls zu verschiedenen Isomeren, deren Nachweis im IRPD-Spektrum gelang. Im schließlich größten untersuchten Komplex H^+ TRA- $(N_2)_3$ sind alle drei N_2 an die Ammoniumgruppe H-gebunden. Die Spektren der beiden *gauche*-Konformere mit diesem Bindungsmotiv lassen sich experimentell nicht unterscheiden, allerdings zeigen sich im Experiment zwei gleich wahrscheinliche Dissoziationskanäle. Auf Grundlage der berechneten Bindungsenergien ließe sich möglicherweise der dem Verlust aller N_2 entsprechende Kanal Konformer *Gph* und der dem Verlust zweier N_2 entsprechende Kanal Konformer *Gpy* zuordnen. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse des mit H_2O solvatisierten H^+ TRA sowie der simultanen Interaktion von H^+ TRA mit H_2O und N_2 .

3.6 Die Interaktion von H^+ TRA mit H_2O sowie zusätzlich N_2

Die grundsätzlichen Bindungsmotive der für beide *gauche*-Konformere drei stabilsten Isomere von H^+ TRA- H_2O entsprechen denen von H^+ TRA- N_2 und sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Die Bindungsenergie dieser Strukturen variieren zwischen 60,4 und 68,8 kJ mol^{-1} . Andere Bindungsmotive, wie beispielsweise an der indolischen NH-

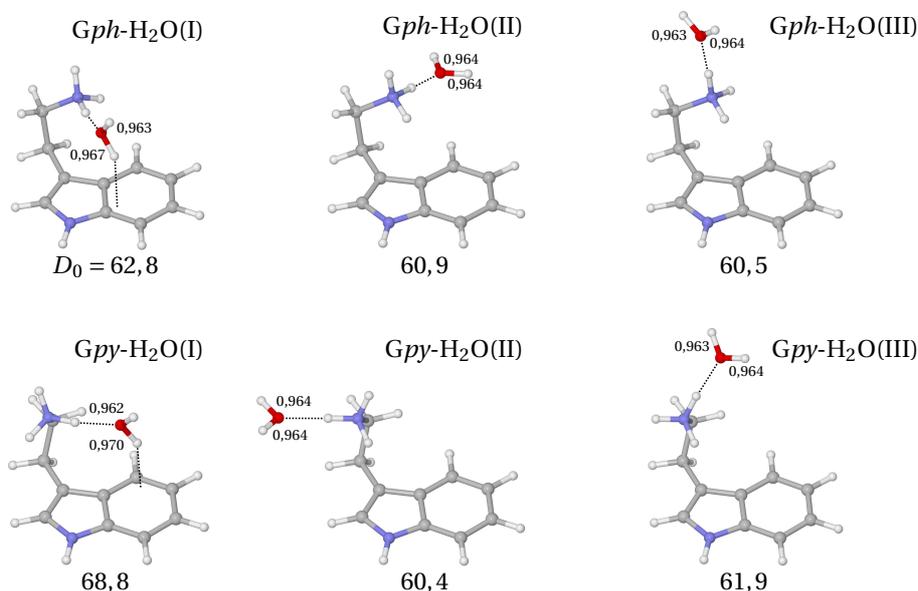


Abbildung 3.24: Berechnete Strukturen der für die beiden Konformere *Gph* und *Gpy* drei stabilsten Isomere von H^+ TRA- H_2O . Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} , R_{OH} in Å gegeben.

Gruppe, sind mit $D_0 = 36,9$ und $36,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für *Gph* bzw. *Gpy* deutlich instabiler und werden auch wegen der fehlenden Beobachtung dieser Motive für $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen. Generell bildet das für beide Konformere jeweilige Bindungsmotiv I, also bei dem das H_2O sowohl H-gebunden an die Ammoniumgruppe als auch π -gebunden an den indolischen Ring des H^+TRA ist, die stabilste Struktur. Während jedoch der energetische Abstand zu den Strukturen, bei denen das Wasser an die äußeren NH-Gruppen der Ammoniumgruppe (Bindungsmotive II und III) gebunden ist, in *Gph* mit $\Delta E_0 \leq 2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ vergleichbar mit den Strukturen für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})-\text{N}_2$ ausfällt, ist $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{N}_2(\text{I})$ mit $D_0 = 68,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ um $6,9$ bzw. $8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich stabiler (Tab. 3.12). Die intermolekulare Bindung zwischen der Ammoniumgruppe und dem H_2O ist für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ mit $R_{\text{NH}\cdots\text{OH}_2} = 1,68 \text{ \AA}$ die kürzeste von allen betrachteten Isomeren. Mit dem gleichem Bindungsmotiv ist für Konformer *Gph* diese Bindung 20 m\AA länger und verlängert sich weiter für die anderen Bindungsmotive beider Konformer auf bis zu $1,75 \text{ \AA}$. Auch die Länge der $\text{OH}\cdots\pi$ -Bindung geht mit der Stabilität der Isomere einher. Mit $R_{\text{OH}\cdots\pi} = 2,24 \text{ \AA}$ ist sie für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ 100 m\AA kürzer als für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$. Bezüglich der dihedralen Winkel zeigte sich bereits für die verschiedenen Isomere von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$ größere Fluktuationen in Konformer *Gpy* als in *Gph*. Dies ist auch für $\text{H}^+\text{TRA-H}_2\text{O}$ zu beobachten (Tab. 3.12). Zwar ist die Änderung der Neigung der Seitenkette von $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})$ aufgrund der Bindung des H_2O an Position I weniger stark ausgeprägt als für N_2 ($\Delta\delta_2 = 1,9$ vs. $3,1^\circ$), jedoch hat die Drehung um die Kernverbindungsachse der beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette zum Ring hin zugenommen ($\Delta\delta_1 = 4,1$ vs. $1,8$). Letztendlich führt die starke

Tabelle 3.12: Strukturelle (dihedrale Winkel δ in $^\circ$ und Bindungslängen R in \AA) sowie energetische Parameter (E_0 und G_{298} in kJ mol^{-1}) der drei jeweils für beide *gauche*-Konformere stabilsten Isomere von $\text{H}^+\text{TRA-H}_2\text{O}$, berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

	E_0^a	G_{298}^a	δ_2	δ_1	$R_{\text{N}^a\text{H}}^b$	$R_{\text{NH}\cdots\text{OH}_2}$	$R_{\text{OH}\cdots\pi}$
<i>Gph</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$	0,0	0,0	-86,2	54,9	1,0502/1,0201/1,0191	1,70	2,34
<i>Gph</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$	1,9	-1,8	-85,9	55,1	1,0274/1,0406/1,0182	1,75	
<i>Gph</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$	2,3	-3,8	-84,7	53,3	1,0266/1,0192/1,0401	1,74	
<i>Gpy</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$	0,0(-2,9)	0,0(-3,7)	-61,3	-45,6	1,0509/1,0210/1,0182	1,68	2,24
<i>Gpy</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$	8,4(5,5)	2,3(-1,3)	-63,9	-52,8	1,0291/1,0402/1,0179	1,75	
<i>Gpy</i> - $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$	6,9(4,0)	0,0(-3,7)	-61,8	-50,1	1,0286/1,0190/1,0406	1,74	

^a Werte in Klammern beziehen sich auf $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$. ^b Angegebene Bindungslängen für NH-Gruppe in Richtung des Indolrings, zur Seite und nach oben zeigend.

Bindung des H_2O in $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ dazu, dass sich die energetische Reihenfolge der für beide *gauche*-Konformere jeweils drei stabilsten Isomere durch die Bindung des H_2O statt N_2 ändert. Während alle drei der stabilsten Isomere von $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{N}_2$ weniger stabil waren als die des Konformers *Gph*, setzt sich $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ unter Beibehaltung der Reihenfolge der übrigen Strukturen an die Spitze. In diesem Zusammenhang interessant ist auch die Stabilisierung unter Berücksichtigung entropischer

Effekte bei höheren Temperaturen. Grundsätzlich zeigt sich für die Isomere, bei denen H_2O an die äußeren NH-Gruppen der Ammoniumgruppe bindet, eine Stabilisierung relativ zum Bindungsmotiv I aufgrund der Flexibilität des Molekülkomplexes bei der hier betrachteten Raumtemperatur. Hervorzuheben ist, dass H^+ TRA(*Gpy*)- H_2O (I) hier neben dem Bindungsmotiv III für beide *gauche*-Konformere zu den stabilsten Strukturen zählt ($G_{298} = -3,7$ bis $-3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezüglich H^+ TRA(*Gph*)- H_2O (I)) (Tab. 3.12). Im Gegensatz dazu sind zwar auch die Bindungsmotive II und III für beide *gauche*-Konformer in H^+ TRA- N_2 bei Raumtemperatur stabiler, allerdings stellt H^+ TRA(*Gpy*)- N_2 (I) bezüglich G_{298} die instabilste Struktur dar (Tab. 3.7).

3.6.1 H^+ TRA- H_2O -(N_2) $_n$

Die Spektren der betrachteten Isomere von H^+ TRA- H_2O sind in Abbildung 3.25 dem IRPD-Spektrum gegenübergestellt. Eine Gegenüberstellung zu H^+ TRA-(H_2O) $_{2,3}$ sowie H^+ TRA- N_2 findet sich in Abbildung A.13. Während sich die Spektren der Bindungsmotive II und III auch bezüglich der beiden *gauche*-Konformere experimentell kaum unterscheiden lassen, zeigen sich für Bindungsmotiv I charakteristische Merkmale. Die Bindung des H_2O an Position I führt zur Aufhebung der gekoppelten $\nu_{OH}^{a/s}$ und bildet eine freie ν_{OH}^f und π -gebundene $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ aus. Die für beide Konformere gemittelte Position $\nu_{OH}^f = 3693 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ist circa -15 cm^{-1} gegenüber ν_{OH}^a der anderen vier Strukturen ins Rote verschoben. Die $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ beider Konformere ist separiert bei 3521 (*Gph*) und 3571 cm^{-1} (*Gpy*) zu finden und damit gegenüber den ν_{OH}^s mit etwa -50 bis -100 cm^{-1} deutlich rotverschoben. Bedingt durch die grundsätzlich verschiedenen Bindungsmotive I bzw. II/III zeigen sich auch unterschiedliche Einflüsse auf die NH-Streckschwingungen der Ammoniumgruppe. Während die $\nu_{NH_2}^a$ des Motivs I und die ν_{NH}^f der Motive II/III sich nur wenig unterscheiden ($\Delta\nu \leq 22 \text{ cm}^{-1}$) zeigen sich deutliche Differenzen für die $\nu_{NH_2}^s$ und $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ ($\Delta\nu \geq 114 \text{ cm}^{-1}$). Grundsätzlich lassen sich in diesen Moden auch die Konformer voneinander unterscheiden. Mit $\Delta\nu_{NH}^{b(\pi)} = 29$ und 23 cm^{-1} fällt die Differenz für die Bindungsmotive III bzw. II größer aus als $\Delta\nu_{NH_2}^s = 13 \text{ cm}^{-1}$ für Motiv I. Weiter ist für Bindungsmotiv I durch die Bindung des H_2O und die Interaktion mit dem π -Elektronensystem des indolischen Ringes von H^+ TRA die entsprechende NH-Bindung $\nu_{NH}^{b(\pi, O)} = 2839$ und 2809 cm^{-1} (*Gph* bzw. *Gpy*) deutlich weiter im Roten berechnet als die für beide Konformere und Bindungsmotive II/III bei gemittelt 2975 cm^{-1} zu findende $\nu_{NH}^{b(O)}$.

Das IRPD-Spektrum von H^+ TRA- H_2O weist mehrere Banden auf, deren Anzahl nicht mit nur einer Struktur erklärbar ist. Der Bereich über 3600 cm^{-1} weist drei Banden auf. Bande U und V bei 3725 bzw. 3635 cm^{-1} bilden die ν_{OH}^a und ν_{OH}^s der Bindungsmotive II und III beider *gauche*-Konformere ab. In Bande U' bei 3702 cm^{-1} spiegelt sich ν_{OH}^f des Bindungsmotivs I wider. Zwischen 3520 und 3600 cm^{-1} zeigen sich im IRPD-Spektrum keine Peaks, die Rückschlüsse auf $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ für H^+ TRA(*Gph/py*)- H_2O (I) erlauben, sodass diese Moden vermutlich zu schwach sind, um beobachtet zu werden. Bande A bei 3503 cm^{-1} ist an quasi gleicher Position wie in den IRPD-Spektren von H^+ TRA-(N_2) $_n$ be-

obachtet und wiederum mit der indolischen ν_{NH} zu identifizieren. Eine Interpretation $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ von zumindest Konformer *Gpy* in Bande A wiederzufinden, scheint zunächst auch denkbar. Die Rechnungen sagen aufgrund des zusätzlichen N_2 an $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$ eine Blauverschiebung von 3 bis 20 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Bindungsposition des N_2 voraus. In den IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}\text{-(N}_2)_n$ zeigt sich dies mit dem Auftreten der Bande W etwa 50 cm^{-1} weiter im Blauen zur Bande A. Die Breite der Bande A in $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}$ kann auf die höhere innere Energie verglichen mit $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}\text{-(N}_2)_n$ zurückgeführt werden. Zusammen mit dem sehr symmetrischen Profil dieser Bande lässt sich letztendlich nicht eindeutig belegen, dass sowohl ν_{NH} als auch $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ von $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$ hier wiederzufinden sind.

Unterhalb von 3400 cm^{-1} lässt sich Bande B mit ihrem Maximum bei 3346 cm^{-1} sowohl der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ des Motivs I als auch den $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ des Motivs II zuordnen. Die leicht rotverschobenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ des Motivs III werden durch die Schulter zur roten Seite von Bande B repräsentiert. Während die nur sehr schwachen $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph/py})\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$ in dem breiten unmittelbar zur roten Seite von Bande B beginnenden Untergrund erahnen lassen, bilden sich hauptsächlich drei Banden E bis E'' auf diesem Untergrund aus. Die mit 3193 und 3150 cm^{-1} näher beieinanderliegenden Banden E und E' lassen sich auf die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ der Isomere $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph/py})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ zurückführen. Die berechneten Abstände der vier beteiligten $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ ermöglichen eine spezifischere Zuordnung. So werden die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ der *Gph*-Konformere von beiden Bindungsmotiven Bande E und die der *Gpy*-Konformere Bande E' zugeordnet. Die gegenüber Bande E' breitere Bande E korreliert mit dem größeren Abstand der berechneten Moden für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ von $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} = 15\text{ cm}^{-1}$. Für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gpy})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ beträgt $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} = 9\text{ cm}^{-1}$. Weiter entspricht der Abstand zwischen den beiden experimentellen Banden etwa dem maximalen Abstand der berechneten Frequenzen (jeweils circa 40 cm^{-1}), was die vorgenommene Identifizierung unterstützt. In Bande E'' bei 3031 cm^{-1} zeigen sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ der Motive II und III. Im Gegensatz zur Unterschätzung der Rotverschiebung aufgrund der Wechselwirkung der NH-Gruppe mit dem π -Elektronensystem um circa 20 cm^{-1} gegenüber den Banden E und E' wird die Bindung des H_2O überschätzt, was zu einer Differenz zwischen der Position der experimentellen Bande E'' und den berechneten $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ von etwa 50 bis 60 cm^{-1} führt. Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi,\text{O})}$ für Motiv I ist im Spektrum nicht identifizierbar und geht in dem abfallenden breiten Untergrund auch aufgrund der abnehmenden Laserenergie verloren. Nichtsdestotrotz zeigen sich im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}$ die Merkmale aller drei betrachteten Bindungsmotive. Während sich die beiden Konformere *Gph* und *Gpy* für die Motive II und III im experimentellen Spektrum unterscheiden lassen, ist dies für Bindungsmotiv I nicht gegeben, sodass nur aus energetischen Gründen argumentiert werden kann, dass auch hier beide *gauche*-Konformere unter den experimentellen Bedingungen vorliegen. Die zusätzliche Bindung mit N_2 führt in der Regel zu kälteren Spektren, sodass Banden differenzierter auftreten. Bevor die entsprechenden IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA}\text{-H}_2\text{O}\text{-(N}_2)_n$ analysiert werden, sollen zunächst die Komplexe, insbesondere deren Spektren, vom theoretischen Gesichtspunkt her diskutiert werden.

H^+ TRA- H_2O - N_2 Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass sowohl für N_2 als auch H_2O , die Bindung an die Ammoniumgruppe energetisch favorisiert ist. Die Bildung von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_n$ lässt darüber hinaus die Möglichkeit der Bindung des N_2 an das H_2O ins Spiel kommen. Insbesondere für $n = 3$ führt die mögliche komplette Besetzung der Ammoniumgruppe zwingend zu weiteren Bindungsmotiven, als den bisherigen mit I–III bezeichneten. Dazu stellt sich die Frage, ob H_2O und N_2 gleichberechtigt an H^+ TRA binden. Entsprechend wurden für H^+ TRA(*Gph/py*)- H_2O - N_2 alle Kombinationen berechnet, bei denen H_2O und N_2 an die drei NH-Gruppen der Ammoniumgruppe binden (Abb. A.14). Die bisherige Bezeichnung der Bindungspositionen wurde dazu beibehalten hinzu kommt die erwähnte H-Bindung des N_2 an H_2O , welche mit Motiv IV bezeichnet ist. Für die beiden an die äußeren NH-Gruppen gebundenen H_2O werden die möglichen Bindungen des N_2 mit IVa und IVb unterschieden. In Abbildung 3.25 sind die Spektren teils gruppiert den IRPD-Spektren von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_{1-3}$ gegenübergestellt. Die ebenfalls aufgeführten Bindungsenergien für die insgesamt 22 Strukturen bewegen sich im Bereich von $D_0 = 70,3$ bis $82,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit teils nur geringem Abstand ist für die jeweils gleichen Bindungsmotive überwiegend das Konformer *Gpy* dem *Gph* bevorzugt. Mit $D_0 = 82,0$ und $81,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind die Isomere H^+ TRA(*Gpy*)- H_2O (I)- N_2 (III/II), bei denen H_2O sowohl H-gebunden an die Ammoniumgruppe als auch an das π -Elektronensystem gebunden ist und das N_2 an jeweils eine der äußeren NH-Gruppen bindet, die stabilsten Strukturen. Generell zeigen sich die Strukturen energetisch bevorzugt, bei denen einer der beiden Liganden H_2O oder N_2 an Position I binden, und zwar ohne wesentliche Präferenz für H_2O oder N_2 . Energetisch weniger favorisiert sind die Isomere, bei denen beide Liganden nur mit den äußeren NH-Gruppen an Position II und III interagieren. Für die Bindung des N_2 an H_2O zeigt sich ein weniger ausgeprägter Trend. So ist für H^+ TRA(*Gpy*)- H_2O (I)- N_2 (IV) mit $D_0 = 78,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ die Bindungsenergie relativ hoch, dagegen weist H^+ TRA(*Gph*)- H_2O (I)- N_2 (IV) eine klar geringere Bindungsenergie von $71,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Wie in Abbildung 3.25 zu sehen, zeigen sich für die Strukturen H^+ TRA(*Gph/py*)- H_2O (II/III)- N_2 (IVa/b) im Mittel zwar die geringsten Bindungsenergien, allerdings liegt beispielsweise H^+ TRA(*Gpy*)- H_2O (III)- N_2 (IVa) mit $D_0 = 75,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwa gleichauf mit H^+ TRA(*Gph/py*)- H_2O (II/III)- N_2 (III/II). Im Folgenden wird für die Isomere, entsprechend ihrer Bindungsmotive, eine verkürzende Schreibweise eingeführt, sodass nur noch die Bindungspositionen angegeben werden. Demnach bezeichnet beispielsweise, ohne spezifisch auf ein *gauche*-Konformer einzugehen, (I)-(II/III) die Bindung des H_2O an Position I und die des N_2 entweder an II oder III.

Die Spektren der betrachteten Strukturen zeigen sich recht vielfältig. Zwar lassen sich gewisse Isomere in Gruppen zusammenfassen, für die nur geringe Unterschiede in den Frequenzen auftreten, allerdings zeigen sich immer noch viele Merkmale, die eine eindeutige Identifizierung der in den IRPD-Spektren auftretenden Banden erschwert oder gar unmöglich macht. Bande A ist für H^+ TRA- H_2O - N_2 weiter an nahezu unveränderter Position bei 3504 cm^{-1} . Oberhalb dieser Bande zeigt sich gegenüber dem Spektrum von H^+ TRA- H_2O eine neue Bande W. Darüber hinaus treten für die einstigen Banden U bis V mehrere schmalere Banden an ihre Stelle. Es sind nunmehr drei Banden U bis

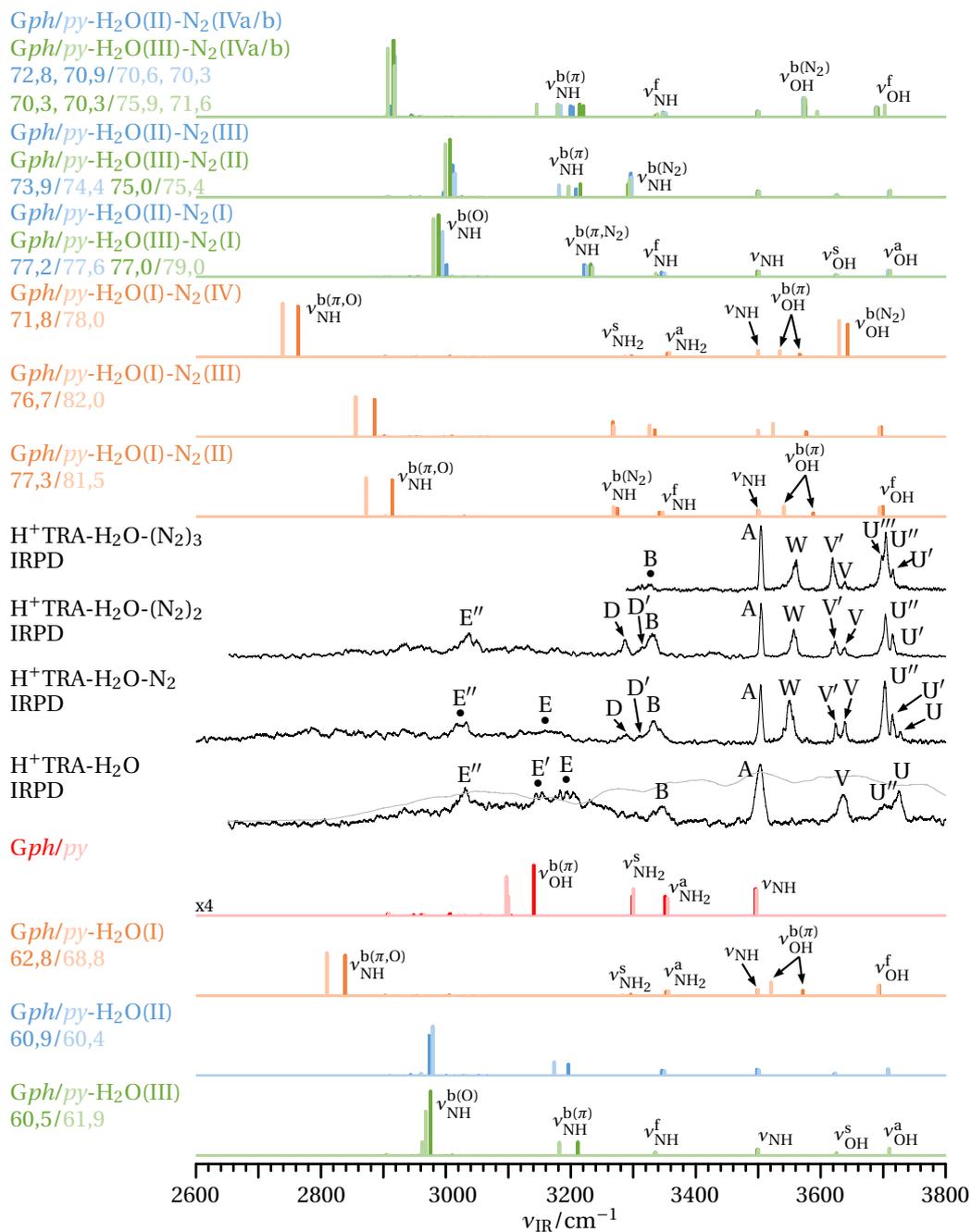


Abbildung 3.25: IRPD-Spektren von H⁺TRA-H₂O und H⁺TRA-H₂O-(N₂)_n mit $n = 1 - 3$ in Gegenüberstellung zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ und mit 0,9580 skalierten berechneten Spektren von H⁺TRA(Gph/py)-H₂O (Abb. 3.24) sowie aller möglichen Isomere von H⁺TRA(Gph/py)-H₂O-N₂ (Abb. A.14), bei denen N₂ an die Ammoniumgruppe oder das H₂O bindet. Zusätzlich sind die berechneten Spektren von H⁺TRA(Gph/py) wiedergegeben (Intensität mit 4 multipliziert). Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol⁻¹ gegeben. Tabelle 3.13 gibt die Positionen der in den experimentellen Spektren bezeichneten Banden wieder. Die graue Kurve stellt repräsentativ auch für die in Abbildung 3.26 dargestellten Spektren die Laserenergie dar.

U'' bei etwa 3700 cm^{-1} zu beobachten. Während U und U'' mit 3727 bzw. 3703 cm^{-1} an etwa gleicher Position wie die in H^+ TRA- H_2O auftretenden Banden gemessen werden, kommt eine neue Bande U' bei 3715 cm^{-1} hinzu. Die am weitesten im Blauen auftretenden Bande U stimmt unabhängig vom Konformer mit denen im Mittel bei 3710 cm^{-1} berechneten Moden der Isomere (II/III)-(III/II/I) überein. Damit treten diese ν_{OH}^a an gleicher Position wie bei H^+ TRA- H_2O (II,III) auf und sind damit unabhängig von der zusätzlichen Komplexierung mit N_2 . Für (I)-(II/III) berechnen sich die freien ν_{OH}^f von 3694 bis 3700 cm^{-1} und korrespondieren zu Bande U' . Mit gemittelt 3691 cm^{-1} nochmals weiter im Roten finden sich die ν_{OH}^f Isomere (II/III)-(IVa/b), welche sich entsprechend in Bande U'' widerspiegeln. Damit zeigen sich die Isomergruppen mit den sowohl energetisch stabilsten als auch schwächsten Strukturen im IRPD-Spektrum vertreten. Insbesondere sind damit auch die Isomere vertreten, bei denen das N_2 an das Wasser H-gebunden ist, trotz der noch freien Bindungsplätze an der Ammoniumgruppe. Eine Differenzierung einzelner Isomere bezüglich Konformation des H^+ TRA und Bindungsmotiv derselben Gruppe lässt sich nicht vornehmen. Dies sieht etwas anders für die Isomere H^+ TRA(*Gph/py*)- H_2O (I)- N_2 (IV) aus. Die N_2 -gebundenen $\nu_{OH}^{b(N_2)}$ sind an differenzierbarer Position bei 3643 und 3629 cm^{-1} für *Gph* bzw. *Gpy* berechnet und spiegeln sich sehr gut in den Banden V und V' bei 3638 und 3623 cm^{-1} wider. Die ν_{OH}^s der Isomere (II/III)-(III/II/I) bei circa 3625 cm^{-1} sind etwas weiter im Roten berechnet und lassen sich möglicherweise auch V' zuordnen. Allerdings sind deren IR-Aktivitäten verglichen mit $\nu_{OH}^{b(N_2)}$ gering, sodass eine eindeutige Identifizierung im IRPD-Spektrum nicht gegeben ist. Für Bande W mit ihrem Maximum bei 3550 cm^{-1} ist die Zuordnung nicht ganz klar. Die π -gebundenen $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ für die Isomere mit H_2O an Bindungsmotiv I, zeigen sich sowohl in Abhängigkeit von der Bindung des N_2 als auch der Konformation von H^+ TRA an unterschiedlichen Positionen. Die $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ der jeweiligen *Gph*-Konformere berechnen sich im Bereich von 3567 bis 3588 cm^{-1} und sind verglichen mit den entsprechenden Moden der *Gpy*-Konformere im Bereich von 3524 bis 3541 cm^{-1} um mindestens den Faktor zwei weniger IR-aktiv. So wäre eine Zuordnung zu Bande W der damit in den Rechnungen etwas zu weit im Roten vorhergesagten $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ der *Gpy*-Konformere denkbar. Allerdings wäre so die Intensität der experimentellen Bande, insbesondere mit Blick auf die mit Bande V und V' korrespondierenden $\nu_{OH}^{b(N_2)}$ des Motivs (I)-(IV), nicht begründbar. Der Nachweis der Isomere (II/III)-(IVa/b) in Bande U'' lässt damit auch eine Identifizierung der $\nu_{OH}^{b(N_2)} = 3576\text{ cm}^{-1}$ dieser Strukturen mit Bande W zu, sodass zumindest die relativ gesehen hohe Intensität dieser Bande erklärbar wäre. Verglichen mit der Intensität der Bande U'' zeigt sich allerdings ein Defizit in der Intensität der Bande W , wenn denn alle Isomere zum Spektrum beitragen. So ergibt sich ein Hinweis darauf, dass einige niederenergetische Isomere unter den experimentellen Bedingungen nicht gebildet werden. Ein weiteres Indiz für die Zuordnungen ist die mit 12 cm^{-1} (FWHM) größere Breite der Bande W gegenüber den anderen oberhalb von 3550 cm^{-1} beobachteten Banden mit $5 - 9\text{ cm}^{-1}$. Die $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ der *Gph*-Konformere für die Motive (I)-(II/III/IV) sind zu schwach, um im experimentellen Spektrum beobachtet zu werden. Trotz des breiten nicht verschwindenden Untergrundes unterhalb von 3400 cm^{-1} zeigen sich einzelne Banden im experimentellen Spektrum. Bande B mit dem Maximum bei

3332 cm⁻¹ zeigt sich um -14 cm⁻¹ gegenüber dem IRPD-Spektrum von H⁺TRA-H₂O rotverschoben. Für H⁺TRA-H₂O hatte sich gezeigt, dass die Schulter auf der roten Seite zur Bande B den freien NH-Streckmoden der Ammoniumgruppe entspricht. Je nach Bindungsmotiv weisen auch eine ganze Reihe der Isomere von H⁺TRA-H₂O-N₂ diese Mode im Bereich von 3326 bis 3352 cm⁻¹ auf, welche zu der breiten Bande B im experimentellen Spektrum korrespondieren. Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{a}}$ des Isomers (I)-(IV) sind im Mittel mit 3357 cm⁻¹ etwa 10 bis 30 cm⁻¹ weiter im Blauen zu finden als die zuvor erwähnten $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ und zeigen sich, wenn sie nicht gar im Rauschen verschwinden, in der blau abfallenden Flanke von Bande B. Für H⁺TRA-N₂ hat sich gezeigt, dass die Rotverschiebung von $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ in den Rechnungen überschätzt wurde. Entsprechend dieser Beobachtung ließe sich auch $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)} = 3295 \text{ cm}^{-1}$ der Isomere (II/III)-(III/II) mit Bande B identifizieren, was eine Überschätzung durch die Rechnung von 40 cm⁻¹ entspricht. In gleichem Maße folgend ließen sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)} = 3267 \text{ bis } 3275 \text{ cm}^{-1}$ der Isomere (I)-(II/III) mit Bande D' bei 3309 cm⁻¹ in Übereinstimmung bringen. Bande D bei 3289 cm⁻¹ entspräche der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi\text{,N}_2)} = 3229 \text{ cm}^{-1}$ der Isomere (II/III)-(I). Eine alternative Zuordnung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ der Isomere (I)-(II/III) zu Bande D oder der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ der Isomere (II/III)-(III/II) zu Bande D kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, ist hier aber nicht favorisiert, wegen der fehlenden Korrespondenz zu den Beobachtungen bezüglich der Positionen von berechneten Frequenzen und experimentell beobachteten Banden der in den zugrundeliegenden fundamentalen Clustern H⁺TRA-N₂ und H⁺TRA-H₂O.

Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi)}$ der Isomere (II/III)-(III/II) und (II/III)-(IVa/b) sind über einen großen Bereich von etwa gut 80 cm⁻¹ verteilt. Sie finden ihre Entsprechung in der sehr breiten sich kaum noch vom Untergrund absetzenden Bande E bei 3160 cm⁻¹. Wie bei H⁺TRA-N₂ und H⁺TRA-H₂O beobachtet, unterschätzen die im Mittel bei etwa 3190 bis 3200 cm⁻¹ berechneten $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi)}$ die Rotverschiebung aufgrund der Wechselwirkung der NH-Gruppe mit dem π -Elektronensystem um etwa 30 bis 40 cm⁻¹. In der etwas ausgeprägteren Bande E'' bei 3025 cm⁻¹ zeichnen sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ der Isomere (II/III)-(I) und (II/III)-(III/II) ab. Die leichte Differenz dieser Moden für die beiden Isomergruppen spiegelt sich in der Doppelppeakstruktur der Bande E'' wider, ist aber, auch vor dem Hintergrund einer nicht genaueren Spezifizierung, zu unsicher, um sich darauf festzulegen. Die Bindung des N₂ an das H₂O wirkt sich in einer weiteren Rotverschiebung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ der Isomere (II/III)-(IVa/b) aus. Ebenso ist die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi\text{,O)}}$ der sowohl π - als auch an das Wasser H-gebundenen NH-Gruppe der Isomere (I)-(II/III/IV) weit im Roten bei 2739 bis 2914 cm⁻¹ zu finden. Das IRPD-Spektrum zeigt an den entsprechenden Stellen einige mehr oder weniger ausgeprägte Strukturen auf einem breiten Untergrund, sodass eine genaue Identifizierung hier schlicht unmöglich ist.

H⁺TRA-H₂O-(N₂)_{2,3} Die IRPD-Spektren der größeren Cluster H⁺TRA-H₂O-(N₂)₂ und H⁺TRA-H₂O-(N₂)₃ zeigen im Großen und Ganzen dieselben Banden wie im experimentellen Spektrum von H⁺TRA-H₂O-N₂ beobachtet. Die Positionen der meisten Banden zeigen keine oder nur geringe Verschiebungen auf, weswegen hier im Detail nur einige wenige Peaks analysiert werden. Die Komplexierung mit einem zweiten N₂

führt insbesondere zu Veränderungen für die um 3700 cm^{-1} beobachteten Banden. So sind statt der drei separierten Banden in H^+ TRA- H_2O - N_2 nur noch zwei Banden U' und U'' bei 3704 und 3715 cm^{-1} zu erkennen. Sie sind damit an quasi identischer Position wie ihre ebenso bezeichneten Banden in H^+ TRA- H_2O - N_2 . Allerdings deutet sich in Bande U'' auf der roten Seite eine Schulter an, die auf eine weitere Bande hindeutet. Im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_3$ tritt an dieser Stelle die Bande U''' deutlicher bei 3697 cm^{-1} hervor. Die beiden anderen Banden U' und U'' zeigen sich wiederum an gleicher Position wie ihre Pendants in H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$. Bande V zeigt sich mit 3638 und 3639 cm^{-1} für $n = 2$ bzw. 3 mit abnehmender Intensität an quasi unveränderter Position. Mit 3623 cm^{-1} für H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$ ist V' annähernd unverändert zu $n = 1$, allerdings zeigt sich diese Bande verbreitert mit einer Schulter zur roten Seite. Für $n = 3$ tritt eine leichte Rotverschiebung zu 3619 cm^{-1} mit geringer Intensitätszunahme auf. Das Maximum der Bande W unterliegt für größerer Cluster einer Blauverschiebung, welche für $n = 2$ mit 7 cm^{-1} am größten ausfällt und die Bande bei 3557 cm^{-1} erscheinen lässt. In H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_3$ ist das Maximum um weitere 4 cm^{-1} blauverschoben, die Bande weist allerdings eine Asymmetrie mit einer zur roten Seite abfallenden Schattierung auf. Um 3300 cm^{-1} mit leicht veränderten Positionen wie bei H^+ TRA- H_2O - N_2 treten für $n = 2$ die drei Banden B bei 3330 cm^{-1} (3327 cm^{-1} für $n = 3$) sowie D' und D bei 3314 bzw. 3286 cm^{-1} auf. Während Bande E sich nicht mehr explizit im Spektrum erkennen lässt, ist Bande E'' bei 3037 cm^{-1} für H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$ gegenüber H^+ TRA- H_2O - N_2 gute 10 cm^{-1} ins Blaue verschoben.

Diese beobachteten Änderungen in Positionen und Intensitäten der Banden im Bereich der ν_{OH} lassen sich mit der weiteren Komplexierung von H^+ TRA- H_2O - N_2 durch ein bzw. zwei N_2 in Einklang bringen und zwar auch ohne explizit Rechnungen bezüglich der möglichen Strukturen durchzuführen. Eine Zuordnung der Banden ist in Tabelle 3.13 gegeben. Grundsätzlich sollte sich für $n = 2$ auch die ν_{OH}^a entsprechende Bande U beobachten lassen. Diese aber bereits für $n = 1$ nur schwach ausgeprägte Bande, geht für den größeren Cluster im Rauschen unter, da die Zahl der möglichen beitragenden Isomere auf die Hälfte reduziert ist. Die jeweils mit Berücksichtigung der *gauche*-Konformere vier Isomere (II/III)-(I) und (II/III)-(III/II) gehen durch die Bindung des weiteren N_2 an die Ammoniumgruppe in halb so viele Isomere (II)-(I,III) sowie (III)-(I,II) über. Die Bande U' resultiert weiter aus den ν_{OH}^f der Isomere, bei denen das Wasser an Position I und die N_2 an die äußeren NH-Gruppen binden ((I)-(II,III)). Für H^+ TRA- H_2O (I)- N_2 (II/III) hat sich gezeigt, dass $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ sowohl von der Konformation des H^+ TRA als auch der Bindungsposition des N_2 abhängt. Es ist daher denkbar, dass diese sich in Bande W widerspiegelnden Moden für deren Blauverschiebung im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$ verantwortlich zeigen. Das als Schulter in Bande U'' von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$ und als ausgeprägte Bande U''' in H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_3$ auftretende Merkmal kann nicht auf eine Bindung des N_2 an einer freien NH-Gruppe zurückgeführt werden, da eine einhergehende Rotverschiebung wesentlich stärker ausfällt. Eine mögliche Erklärung wäre in den ν_{OH}^f der Isomere (II/III)-(IVa/b,I) und (II/III)-(IVa/b,III/II) zu finden. So zeigte sich bereits für (II/III)-(IVa/b) eine verglichen mit den ν_{OH}^f der anderen Strukturen recht breite Streuung, die insbesondere von einer einzelnen Struktur (H^+ TRA-

H₂O(III)-N₂(IVa)) herrührt. Insbesondere spaltet sich die Isomergruppe (II/III)-(IVa/b) für H⁺TRA-H₂O-(N₂)₂ in drei Subgruppen auf. In einer davon, (II/III)-(IVa,IVb), bindet der zweite Stickstoffligand wie auch der erste an das H₂O. In einer weiteren ist Position I mit dem zweiten N₂ besetzt, (II/III)-(IVa/b,I), und schließlich in der dritten Gruppe eine der beiden äußeren NH-Gruppen, (II/III)-(IVa/b,III/II). So ist es durchaus vorstellbar, dass diese Untergruppen geringe Unterschiede für die $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ aufweisen. Für H⁺TRA-H₂O-N₂ wurden die Banden V und V' hauptsächlich auf die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(N}_2\text{)}}$ des Isomers (I)-(IV) zurückgeführt. Die mit größer werdendem n zunehmende Intensität der Bande V' relativ zu Bande V lässt sich möglicherweise mit den Isomeren (II/III)-(IVa,IVb) erklären. So führt die komplette Besetzung der OH-Gruppen des H₂O zu einer Rotverschiebung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ von (II/III)-(IVa/b), welche mit der für $n = 1$ bereits bestehenden $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(N}_2\text{)}}$ zu $\nu_{\text{OH}}^{\text{ab(N}_2\text{)}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{sb(N}_2\text{)}}$ koppelt.

Das IRPD-Spektrum von H⁺TRA-H₂O-(N₂)₂ zur roten Seite von Bande A weist mit den Banden B, D' und D sowie E'' die auch in H⁺TRA-H₂O-N₂ beobachteten Banden auf. Zwar lassen auch in jede Richtung um Bande E'' im Bereich um jeweils etwa 200 cm⁻¹ weitere Strukturen erkennen, jedoch ist eine detaillierte Analyse im Rahmen einer zuverlässigen Aussage zu spekulativ. Aber auch eine genaue Identifizierung der Banden B bis D ist mit großer Unsicherheit behaftet. Die Bindung des zweiten Stickstoffliganden an H⁺TRA-H₂O-N₂ führt zur Ausbildung von einst freien NH-Streckschwingungen zu gebundenen Moden, beispielsweise bei den Isomeren (II/III)-(I,III/II) oder (I)-(II,III). Einzig Bande E'' kann weiter mit $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ sicher identifiziert werden, selbst wenn ein weiteres N₂ an H₂O bindet und zu Verschiebungen der NH-Mode führt. Entsprechend der Interpretationen finden sich in Tabelle 3.13 allgemeine und isomer- bzw. isomergruppen-spezifische Zuordnungen für H⁺TRA-H₂O-(N₂)_{2,3}.

Tabelle 3.13: Positionen (in cm⁻¹) und Breiten (FWHM, in Klammern) der in den IRPD-Spektren von H⁺TRA-(H₂O) _{m} -(N₂) _{n} beobachteten Banden sowie deren Schwingungs- und Isomerenzuordnung im Vergleich zu den mit 0,9580 skalierten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm⁻¹, Intensitäten in kmol⁻¹ in Klammern) der betrachteten Isomere, berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	Mode	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Isomer
H ⁺ TRA-H ₂ O	U 3725 (17)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3709 ± 1 (126 ± 6)	<i>Gph/py</i> -(II/III)
	U'' 3702 (18)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3693 ± 1 (186 ± 4)	<i>Gph/py</i> -(I)
	V 3635 (15)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3624 ± 1 (49 ± 4)	<i>Gph/py</i> -(II/III)
	A 3503 (13)	ν_{NH}	3499 (118 ± 2)	<i>Gph/py</i> -(I)
			3500 ± 2 (113 ± 4)	<i>Gph/py</i> -(II/III)
	B 3346 (19)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3355 ± 2 (84 ± 5)	<i>Gph/py</i> -(I)
		$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	3348 ± 2 (94 ± 6)	<i>Gph/py</i> -(II)
		$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	3335 ± 1 (60 ± 12)	<i>Gph/py</i> -(III)
	E 3193 (~ 50)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$	3196 (206)	<i>Gph</i> -(II)
			3211 (243)	<i>Gph</i> -(III)
	E' 3150 (~ 40)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$	3173 (246)	<i>Gpy</i> -(II)
			3282 (240)	<i>Gpy</i> -(III)
	E'' 3031 (~ 45)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$	2977 ± 3 (794 ± 82)	<i>Gph/py</i> -(II)

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.13 – Fortsetzung

H^+ TRA- H_2O - N_2	U 3727 (9)	ν_{OH}^a	2972 ± 4 (958 ± 175)	Gph/py-(III)	
			3710 ± 2 (124 ± 6)	Gph/py-(II/III)-(I)	
	U' 3715 (5)	ν_{OH}^f	3710 ± 1 (122 ± 6)	Gph/py-(II/III)-(III/II)	
			3697 ± 3 (180 ± 5)	Gph/py-(I)-(II)	
	U'' 3703 (7)	ν_{OH}^f	3696 ± 2 (179 ± 4)	Gph/py-(I)-(III)	
			3691 ± 11 (184 ± 38)	Gph/py-(II/III)-(IVa/b)	
	V 3638 (6)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	3643 (579)	Gph-(I)-(IV)	
	V' 3624 (5)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	3629 (643)	Gpy-(I)-(IV)	
			ν_{OH}^s	3625 ± 2 (49 ± 3)	Gph/py-(II/III)-(I)
	W 3550 (12)	$\nu_{OH}^{b(\pi)}$	3625 ± 1 (47 ± 4)	Gph/py-(II/III)-(III/II)	
			3541 (193)	Gpy-(I)-(II)	
			3524 (243)	Gpy-(I)-(III)	
			3535 (121)	Gpy-(I)-(IV)	
	A 3504 (5)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	3576 ± 19 (292 ± 181)	Gph/py-(II/III)-(IVa/b)	
			ν_{NH}	3500 ± 2 (113 ± 9)	Gph/py
	B 3332 (18)	ν_{NH}^f	3345 ± 3 (86 ± 1)	Gph/py-(I)-(II)	
			3330 ± 4 (171 ± 40)	Gph/py-(I)-(III)	
	D' 3309 (6)	ν_{NH}^f	3342 ± 8 (69 ± 20)	Gph/py-(II/III)-(I)	
			3345 ± 9 (76 ± 31)	Gph/py-(II/III)-(IVa/b)	
			$\nu_{NH_2}^a$	3357 ± 2 (79 ± 3)	Gph/py-(I)-(IV)
$\nu_{NH_2}^{b(N_2)}$			3295 ± 3 (337 ± 96)	Gph/py-(II/III)-(III/II)	
$\nu_{NH}^{b(N_2)}$			3270 ± 5 (148 ± 63)	Gph/py-(I)-(II/III)	
$\nu_{NH}^{b(\pi, N_2)}$			3229 ± 8 (213 ± 30)	Gph/py-(II/III)-(I)	
D 3289 (17)			ν_{NH}^f	3200 ± 19 (205 ± 52)	Gph/py-(II/III)-(III/II)
				3191 ± 46 (223 ± 36)	Gph/py-(II/III)-(IVa/b)
E 3160 (~ 80)			$\nu_{NH}^{b(\pi)}$	2989 ± 9 (849 ± 387)	Gph/py-(II/III)-(I)
				3008 ± 9 (741 ± 315)	Gph/py-(II/III)-(III/II)
E'' 3025 (~ 40)	$\nu_{NH}^{b(O)}$				
H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_2$	U' 3715 (5)	ν_{OH}^f	a	Gph/py-(I)	
			U'' 3704 (7)	ν_{OH}^f	a
	V 3638 (6)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	a	Gph-(I)	
			V' 3623 (8)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	a
	W 3557 (9)	ν_{OH}^s	a	Gph/py-(II/III)	
			$\nu_{OH}^{b(\pi)}$	a	Gpy-(I)
			$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	a	Gpy-(II/III)
			ν_{OH}^f	a	Gph/py
	A 3505 (5)	ν_{NH}	a	Gph/py-(I/II/III)	
	B 3330 (15)	ν_{NH}^f	a	Gph/py-(I)	
			$\nu_{NH_2}^a$	a	Gph/py-(II/III)
	D' 3314 (~ 10)	$\nu_{NH}^{b(N_2)}$	a	Gph/py-(I)	
			$\nu_{NH}^{b(\pi, N_2)}$	a	Gph/py-(II/III)
	D 3286 (8)	ν_{NH}^f	a	Gph/py-(II/III)	
	E'' 3037 (~ 25)	$\nu_{NH}^{b(O)}$	a	Gph/py-(II/III)	
ν_{NH}^f			a	Gph/py-(I)	
H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_3$	U' 3715 (5)	ν_{OH}^f	a	Gph/py-(I)	
			U'' 3704 (6)	ν_{OH}^f	a
	U''' 3697 (7)	ν_{OH}^f	b	Gph/py-(II/III)	
	V 3639 (5)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	a	Gph-(I)	

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.13 – Fortsetzung

H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₂	V' 3619 (7)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$	a	Gpy-(I)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	a	Gph/py-(II/III)
	W 3561 (11)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$	a	Gpy-(I)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$	a	Gpy-(II/III)
	A 3505 (4)	ν_{NH}	a	Gph/py
	B 3327 (~ 10)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	a	Gph/py-(I/II/III)
		$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	a	Gph/py-(I)
		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$	a	Gph/py-(II/III)
	U 3701 (20)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3714 (120 ± 1)	Gph/py-(I,III)
			3711 (112 ± 1)	Gph/py-(I,II)
			3714 ± 1 (116 ± 19)	Gph/py-(II,III)
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3698 ± 2 (167 ± 8)	Gph/py-(I,III)
			3700 ± 1 (163 ± 5)	Gph/py-(I,II)
	V 3636 (14)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3628 (44)	Gph/py-(I,III)
			3625 ± 1 (44 ± 1)	Gph/py-(I,II)
		3628 ± 1 (43 ± 7)	Gph/py-(II,III)	
W 3562 (14)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$	3536 (215)	Gpy-(I,III)	
		3564 (148)	Gpy-(I,II)	
		3581 (92)	Gph-(I,III)	
		3584 (86)	Gph-(I,II)	
A 3505 (10)	ν_{NH}	3502 ± 2 (109 ± 4)	Gph/py	
E 3086 (~ 70)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$	3054 ± 1 (896 ± 78)	Gph/py-(I,III)	
		3055 ± 6 (600 ± 33)	Gph/py-(I,II)	
		3068 ± 14 (723 ± 134)	Gph/py-(II,III)	
E' 3044 (~ 60)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{O})}$	2992 ± 13 (457 ± 16)	Gph/py-(I,II)	
E'' 2944 (-)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{O})}$	2948 ± 13 (483 ± 72)	Gph/py-(I,III)	
F 3424 (36)			c	
H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₂ -N ₂	U' 3720 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3714 (120 ± 1) ^d	Gph/py-(I,III)
			3711 (112 ± 1) ^d	Gph/py-(I,II)
			3714 ± 1 (116 ± 19) ^d	Gph/py-(II,III)
U 3705 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3698 ± 2 (167 ± 8) ^d	Gph/py-(I,III)	
		3700 ± 1 (163 ± 5) ^d	Gph/py-(I,II)	
V 3640 (4)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	d	Gph/py-(I,II/III)	
		d	Gph/py-(II,III)	
W 3564 (7)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$	d	Gph/py-(I,II/III)	
A 3507 (5)	ν_{NH}	d	Gph/py	
B 3316 (10)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$	3332 ± 2 (47) ^d	Gph/py-(I,III)	
		3341 ± 3 (62 ± 2) ^d	Gph/py-(I,II)	
E 3096 (~ 15)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$	d	Gph/py-(I,II/III)	
		d	Gph/py-(II,III)	
E' 3041 (~ 25)	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{O})}$	d	Gph/py-(I,II)	
F 3410 (16)			c	
H ⁺ TRA-(H ₂ O) ₂ -(N ₂) ₂	U' 3720 (5)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	d	Gph/py-(I,II/III)
			d	Gph/py-(II,III)
U 3706 (6)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	d	Gph/py-(I,II/III)	
U'' 3683 (13)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	b	Gph/py-(I,II/III)	

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.13 – Fortsetzung

H^+ TRA-(H_2O) ₃	V 3639 (5)	ν_{OH}^s	d	<i>Gph/py</i> -(I,II/III)	
	V' 3623 (6)	$\nu_{OH}^{b(N_2)}$	d	<i>Gph/py</i> -(II,III)	
			b	<i>Gph/py</i> -(I,II/III)	
	W 3565 (7)	$\nu_{OH}^{b(\pi)}$	b	<i>Gph/py</i> -(II,III)	
			d	<i>Gph/py</i> -(I,II/III)	
	A 3506 (4)	ν_{NH}	d	<i>Gph/py</i>	
	B 3319 (13)	ν_{NH}^f	d, g	<i>Gph/py</i> -(I,II/III)	
	D 3220 (17)	$\nu_{NH}^{b(\pi)}$	3234 ± 12 (249 ± 11) ^d	<i>Gph/py</i> -(II,III)	
	E 3094 (-)	$\nu_{NH}^{b(O)}$	d	<i>Gph/py</i> -(I,II/III)	
			d	<i>Gph/py</i> -(II,III)	
	E'' 2957 (~ 20)	$\nu_{OH}^{b(\pi,O)}$	d	<i>Gph/py</i> -(I,III)	
	U 3706 (19)	ν_{OH}^a	3717 ± 3 (108 ± 13)	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)	
			3701 ± 1 (140 ± 9)	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)	
			3629 ± 2 (39 ± 3)	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)	
3573 ± 4 (122 ± 20)			<i>Gph/py</i> -(I,II,III)		
3504 ± 1 (104 ± 3)			<i>Gph/py</i> -(I,II,III)		
3118 ± 20 (686 ± 134)			<i>Gph/py</i> -(I,II,III)		
3065 ± 1 (310 ± 10)			<i>Gph/py</i> -(I,II,III)		
c					
U' 3712 (5)	ν_{OH}^a	3717 ± 3 (108 ± 13) ^d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)		
		3719 ± 4 (106 ± 2) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,II) ^f		
		3725 (106) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f		
		U 3705 (5)	ν_{OH}^f	3701 ± 1 (140 ± 9) ^d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)
				3701 (127) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,III) ^f
				3698 (116) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,III) ^f
		U'' 3681 (16)	ν_{OH}^f	3693 (88) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f
				3655 ± 2 (258 ± 49) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,II/III) ^f
				3645 (178) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f
		V' 3629 (~ 20)	ν_{OH}^s	d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)
				3624 ± 10 (37 ± 3) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,II/III) ^f
				3634 (23) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f
				d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)
		W 3565 (7)	$\nu_{OH}^{b(\pi)}$	d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)
		A 3504 (5)	ν_{NH}	3504 ± 1 (106 ± 5)	<i>Gph/py</i>
		B' 3374 (7)	$\nu_{OH}^{b(O)}$	3384 (845) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,II) ^f
				3385 (569) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f
		E 3123 (-)	$\nu_{NH}^{b(O)}$	d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)
3100 (475) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,II) ^f				
3020 (592) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,III) ^f				
d	<i>Gph/py</i> -(I,II,III)				
G 3470 (7)	$\nu_{OH}^{b(\pi,O)}$	3471 (347) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,III) ^f		
		3170 (1496) ^d	<i>Gph</i> -(I,IV,V) ^f		
H 3208 (6)	$\nu_{OH}^{b(O)}$				

^a Siehe H^+ TRA- H_2O - N_2 . ^b Die Bande ist vermutlich auf eine durch N_2 gebundene Mode zurückzuführen, siehe Text. ^c Kombinationsbanden. ^d Die Werte beziehen sich auf den Cluster ohne Stickstoff. ^f Berechnungen wurden nur für Konformer *Gph* durchgeführt. ^g Siehe H^+ TRA-(H_2O)₂- N_2 .

3.6.2 H⁺TRA-(H₂O)₂

Das in Abbildung 3.26 dargestellte IRPD-Spektrum von H⁺TRA-(H₂O)₂ weist Ähnlichkeiten zum Spektrum von H⁺TRA-H₂O auf, allerdings zeigen sich auch Unterschiede. So ist um 3700 cm⁻¹ nur noch eine ausgeprägte Bande U bei 3701 cm⁻¹ zu erkennen. Hinzu kommen Bande W und F bei 3562 und 3424 cm⁻¹. Erstere ließ sich zuvor in den Spektren von H⁺TRA-H₂O-(N₂)_n unter anderem auf die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ zurückführen, die zwar auch schon für H⁺TRA-H₂O(I) an entsprechender Stelle berechnet wurden, allerdings im IRPD-Spektrum von H⁺TRA-H₂O wahrscheinlich im Rauschen untergehen. Durch die Bindung eines weiteren H₂O an H⁺TRA-H₂O nimmt nun die Zahl der Isomere, bei denen eines der Wassermoleküle an Position I bindet, zu, sodass Bande W auch ohne die weitere Komplexbildung mit N₂ zu beobachten ist. Abbildung A.15 gibt die im Folgenden betrachteten Strukturen wieder. In den berechneten Spektren der beiden Isomere I,II und I,III zeigen sich die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ wie bei H⁺TRA-H₂O(I) in Abhängigkeit der beiden *gauche*-Konformere über einen Bereich von 3536 bis 3584 cm⁻¹ verteilt. Während diese Moden für *Gph* mit $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} = 3 \text{ cm}^{-1}$ nahe beieinanderliegen, sind sie für *Gpy* mit $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} = 28 \text{ cm}^{-1}$ stärker separiert. Energetisch betrachtet unterscheiden sich die Konformere für beide Isomerstrukturen kaum ($\Delta E_0 = 0,4$ und $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für *Gph* bzw. *Gpy*). In Bande W zeigt sich eine ins Blaue flach abfallende Schattierung mit einer Schulter. So lassen sich die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ beider Konformere für beide Isomerstrukturen in dieser Bande wiederfinden.

Die weiter im Blauen liegende Bande V weist ebenso eine Schulter auf der blauen Seite auf. Grundsätzlich bilden sich die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ aller betrachteten Strukturen von H⁺TRA-(H₂O)₂ hier ab. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ der Isomere, in denen beide H₂O separat an die Ammoniumgruppe binden (Isomere I,II/III und II,III), berechnen sich im Bereich von 3624 bis 3629 cm⁻¹ für beide *gauche*-Konformere. Mit 3633 cm⁻¹ sind die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ für das Isomer I,IV, in denen ein Wasserdimer ausgebildet wird, etwas weiter im Blauen zu finden. Entsprechend für dieses Isomer bildet sich auch eine π -gebundene OH-Mode $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ aus, die wiederum für beide Konformere *Gph* und *Gpy* separiert bei 3628 und 3601 cm⁻¹ berechnet werden. Dabei koppeln $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ für *Gph* recht stark miteinander. So scheint es möglich, dass diese beiden gekoppelten Moden zusammen mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ des Konformers *Gpy* für die Schulter der Bande V zunächst infrage kämen. Mit $D_0 = 110,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ zeigt sich H⁺TRA(*Gpy*)-(H₂O)₂(I,IV) um etwa 6 kJ mol⁻¹ energetisch gegenüber der Struktur für Konformer *Gph* stabiler. Zwischen Bande V und W lässt sich im experimentellen Spektrum kein Hinweis auf eine eventuelle Zuordnung der $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ dieser stabileren Struktur ausmachen. Allerdings zeigten die bisherigen Rechnungen im Allgemeinen eine überschätzte Rotverschiebung der π -gebundenen OH-Mode, sodass es möglich ist, dass sie sich in Bande V abbildet. Grundsätzlich lässt sich diese Struktur also, unabhängig von der Konformation des H⁺TRA und auf Grundlage der bisher diskutierten Banden, nicht ausschließen. Hinzu kommen dann noch die hier nicht näher betrachteten Strukturen, in denen ein Wasserdimer an die äußeren NH-Gruppen der Ammoniumgruppe bindet. Wie die Betrachtungen zu H⁺TRA-H₂O annehmen lassen, sind diese Isomere energetisch nochmals weniger favorisiert als H⁺TRA(*Gpy*)-(H₂O)₂(I,IV).

Wie bei den beiden zuvor diskutierten Banden, zeigt sich auch für Bande U eine ins Blaue flacher abfallende Seite, allerdings weniger konkret in einer Schulter ausgebildet. Die beiden Isomere I,II/III zeigen mit $\nu_{OH}^a = 3711$ bis 3714 cm^{-1} und $\nu_{OH}^f = 3698$ bis 3700 cm^{-1} Entsprechungen zu dieser Bande. Hinzu kommen die $\nu_{OH}^a = 3714$ und 3721 cm^{-1} der Isomere II,III und I,IV. Eine Differenzierung bezüglich der Moden oder der Strukturen ist mit der Bande nicht gegeben.

Bande A bei 3505 cm^{-1} ist gegenüber der Position in H^+ TRA- H_2O leicht um 2 cm^{-1} ins Blaue verschoben und zeigt sich damit weiter unabhängig von den Bindungsmotiven an der Ammoniumgruppe. Zur roten Seite dieser Bande lassen sich neben Bande F bei 3424 cm^{-1} in der breiten Struktur von etwa 2850 bis 3350 cm^{-1} mehrere Banden ausmachen, von denen, auch basierend auf den noch zu diskutierenden IRPD-Spektren von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - $(N_2)_{1,2}$, die wesentlichen mit E bis E'' gekennzeichnet sind. Den Berechnungen folgend bilden sich in Bande E bei 3086 cm^{-1} die ausschließlich an das Wasser gebundenen $\nu_{NH}^{b(O)}$ der drei Isomere I,II/III und II,III ab. Die sowohl mit dem Wasser als auch dem π -Elektronensystem interagierenden Gruppen repräsentieren sich in Bande E' und E'' bei 3044 bzw. 2944 cm^{-1} . Dabei korrespondiert Bande E' zu den $\nu_{NH}^{b(\pi,O)} = 2992\text{ cm}^{-1}$ von Isomer I,II. Für Isomer I,III sind diese Streckschwingungen mit 2948 cm^{-1} weiter im Roten entsprechend zu Bande E'' berechnet. Für Bande F zeigt sich keine Entsprechung mit den Fundamentalmoden der betrachteten Isomere von H^+ TRA- $(H_2O)_2$. Eine Zuordnung zu den bei 3338 cm^{-1} berechneten $\nu_{OH}^{b(O)}$ des Isomers I,IV kann ausgeschlossen werden. Repräsentiere Bande F diese intensive Mode (924 km mol^{-1}) müsse sie sich um so intensiver in den Spektren von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - $(N_2)_{1,2}$ zeigen, da die Population dieses Isomers aus statistischen Gründen zunehmen sollte. Die Besetzung der Ammoniumgruppe durch die N_2 begünstigt demnach die Ausbildung eines Wasserdimers. Die IRPD-Spektren spiegeln dieses Verhalten aber nicht wider. Eher im Gegenteil ist die Intensität der im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - N_2 leicht rotverschobenen Bande im Verhältnis zu Bande A verringert und ist gar im Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - $(N_2)_2$ nicht mehr als markante Bande zu erkennen. Es liegt daher auch hier eine Zuordnung zu Kombinationsmoden nahe. Unklar ist, wieso das Spektrum von H^+ TRA- H_2O diese Bande nicht aufzeigt. Die noch im experimentellen Spektrum von H^+ TRA- H_2O klar erkennbare Bande B zeigt sich nicht mehr für H^+ TRA- $(H_2O)_2$. Allerdings ist ein nicht verschwindender Untergrund erkennbar, indem sich die ν_{NH}^f der Isomere I,II/III und theoretisch $\nu_{NH_2}^{a/s}$ des Isomers I,IV abbilden. Ebenso spiegeln sich die $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ des Isomers II,III nicht explizit differenzierbar in dem breiten Untergrund wider. Mit den sehr intensiven $\nu_{OH}^{b(O)}$ des bisher nicht konkret auszuschließenden Isomers I,IV bietet sich ein sehr markantes Merkmal für diese Struktur an. An entsprechender Stelle spiegelt sich im IRPD-Spektrum allerdings keine Bande wider. So kann davon ausgegangen werden, dass dieses Isomer unter den experimentellen Gegebenheiten in zu geringem Maße populiert ist, um eindeutig nachgewiesen zu werden und findet daher in Tabelle 3.13 keine Berücksichtigung.

Die kalten IRPD-Spektren von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - $(N_2)_{1,2}$ bilden im Allgemeinen das warme Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ ab, unter Berücksichtigung der durch N_2 hervor-

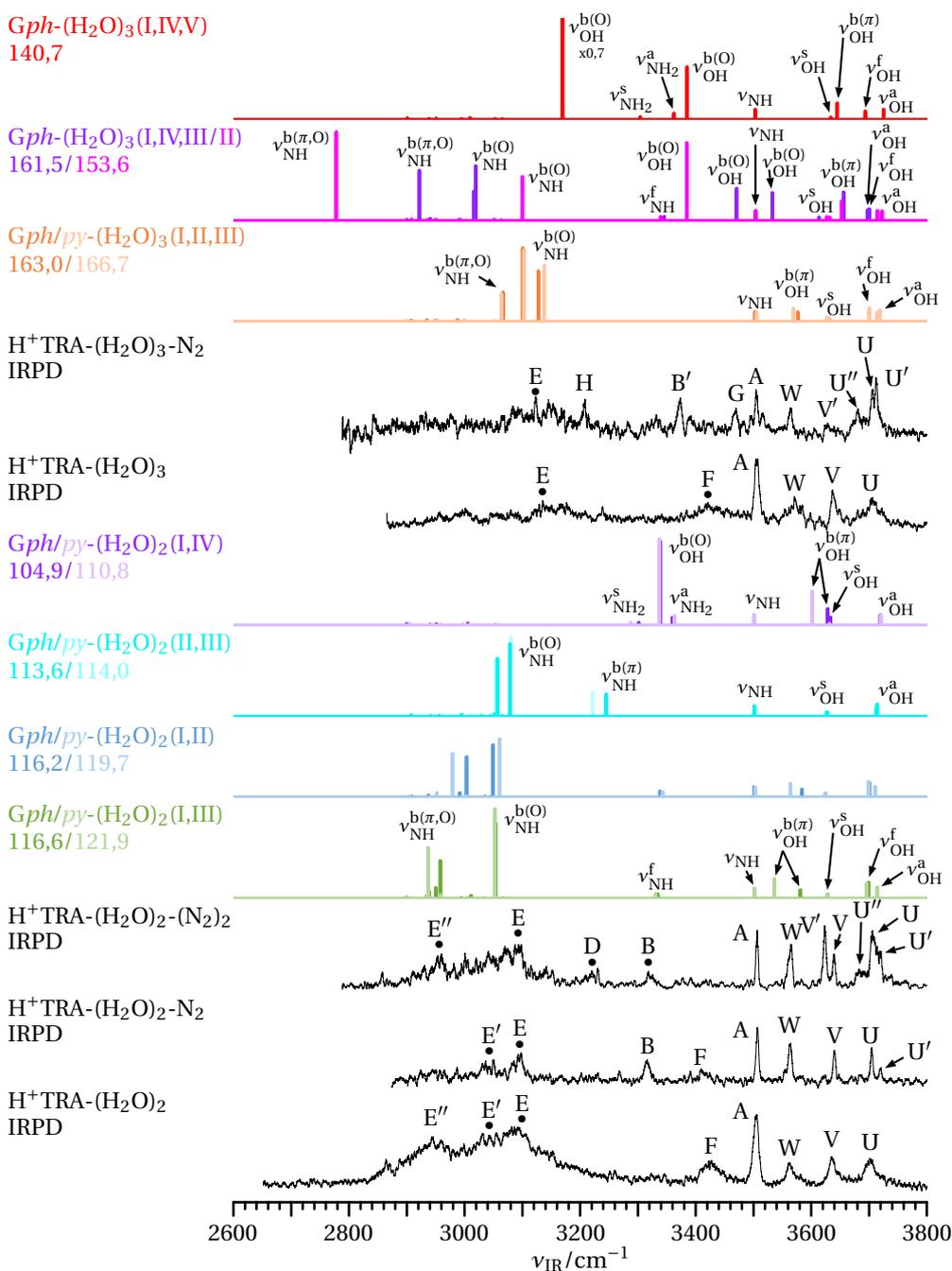


Abbildung 3.26: IRPD-Spektren von $H^+TRA-(H_2O)_m-(N_2)_n$ mit $m = 2, 3$ und $n = 0 - 2$ in Gegenüberstellung zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ und mit 0,9580 skalierten berechneten Spektren ausgewählter Isomere von $H^+TRA(Gph/py)-(H_2O)_m$. Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Tabelle 3.13 gibt die Positionen der in den experimentellen Spektren bezeichneten Banden wieder.

rufenen Bindungsmotive. Während für H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - N_2 die Banden A, W und V an quasi identischer Position wie in H^+ TRA- $(H_2O)_2$ zu finden sind ($\Delta\nu \leq 4 \text{ cm}^{-1}$), zeigen sich nunmehr zwei schmale Banden U und U' bei 3705 bzw. 3720 cm^{-1} statt nur noch einer breiten Bande U. In diesen beiden Moden bilden sich nun direkt die ν_{OH}^f und ν_{OH}^a der betrachteten Isomere ab. Sofern N_2 nicht an H_2O gebunden ist, zeigen sich keine nennenswerten Verschiebungen und Variationen in der Intensität dieser Moden aufgrund der Komplexierung mit Stickstoff. Das Verhältnis der Banden U zu U' liegt unter Berücksichtigung der Laserenergie bei etwa 3 bis 4. Davon ausgehend sind mit einem Verhältnis der ν_{OH}^f zu ν_{OH}^a von etwa 1,5 maximal die Isomere I,II und I,III im experimentellen Spektrum mit diesen Banden nachweisbar. Die für Bande U' infrage kommende ν_{OH}^a des Isomers II,III müsste zu einer erhöhten Aktivität der Bande U' führen. So lässt sich folgern, dass Isomer II,III eingeschränkt auf den Bereich um 3700 cm^{-1} unter der Nachweisgrenze liegt. Für das nochmals instabilere Isomer I,IV zeigt sich ν_{OH}^a etwa 5 cm^{-1} weiter im Blauen und trägt somit möglicherweise bereits von der Position her nicht zu Bande U' bei. Experimentell zeigt sich zum Blauen von U' kein Hinweis auf ν_{OH}^a dieser Struktur, so dass auch hier kein Nachweis möglich ist.

Mit Bande B bei 3316 cm^{-1} ist eine mögliche Entsprechung zu den $\nu_{OH}^{b(O)} = 3338 \text{ cm}^{-1}$ des Motivs I,IV gegeben, allerdings mit einer weiter im Blauen berechneten Position. Aber auch die ν_{NH}^f um 3332 und 3341 cm^{-1} der Isomere I,II/III kämen als Interpretation der Bande B infrage. Die Komplexierung von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ mit N_2 führt zur energetisch favorisierten Besetzung der letzten freien NH-Gruppe an der Ammoniumgruppe, so dass die ν_{NH}^f ins Rote verschoben sind. Die Analyse der Spektren von H^+ TRA- H_2O - $(N_2)_n$ zeigt eine Überschätzung der Verschiebung von etwa 30 bis 40 cm^{-1} bei gleichzeitig erhöhter Aktivität der $\nu_{NH}^{b(N_2)}$. Damit ist die zur roten Seiten der ν_{NH}^f von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ (I,II/III) liegende Bande B in H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - N_2 mit $\nu_{NH}^{b(N_2)}$ erklärbar. Die π -gebundene NH-Gruppe zeigte für H^+ TRA- H_2O - N_2 aufgrund der zusätzlichen Interaktion mit N_2 die Tendenz zu einer Blauverschiebung von etwa 30 cm^{-1} . Im experimentellen Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ - N_2 zeigt sich zur linken von Bande B an infrage kommender Stelle keine konkrete Bande. So ist dieses Isomer im kalten IRPD-Spektrum nicht nachweisbar. Entsprechend lässt sich das energetisch instabilere Isomer I,IV ausschließen, insbesondere auch, weil die $\nu_{OH}^{b(O)}$ im Vergleich zur Position von Bande B weiter im Blauen berechnet werden. Dieser Interpretation folgend bilden sich in den Banden E und E' nur noch die $\nu_{NH}^{b(O)}$ bzw. $\nu_{NH}^{b(\pi,O)}$ der Isomere I,II/III ab. Die im Vergleich zur $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ erhöhte Aktivität der $\nu_{NH}^{b(O)}$ des Motivs II,III lässt auch diese Struktur als zur Bande E beitragend zu. So finden in Tabelle 3.13 die Motive I,II/III und II/III bei der Zuordnung Berücksichtigung. Energetisch favorisiert sind durch die zusätzliche Komplexierung mit N_2 nur die Strukturen, bei denen die Ammoniumgruppe komplett besetzt ist.

Unter der Annahme einer sequentiellen Bindung ermöglicht die weitere Komplexierung mit N_2 nur noch die H-Bindung des Stickstoffliganden an H_2O . Für die gleichberechtigte Bindung von N_2 und H_2O an die Ammoniumgruppe ist die Ausbildung eines an H^+ TRA gebundenen Wasserdimers zwingend. Im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- H_2O -

(N₂)₂ sollte beides sich eindeutig zeigen. Der Ausbildung des Wasserdimers entsprechend müssen sich vor allem die bereits diskutierten $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ des Isomers I,IV zeigen. Die an das Wasser H-gebundenen N₂ resultieren in nachweisbaren Verschiebungen der ansonsten freien OH-Streckmoden. Bei einer für N₂ und H₂O parallelen Bindung kommen allerdings noch die Isomere hinzu, bei denen H₂O jeweils an die beiden äußeren NH-Gruppen bindet und die N₂ sowohl, aber nicht exklusiv, an die innere NH-Gruppe an Position I als auch an die Wassermoleküle binden.

Um 3700 cm⁻¹ zeigen sich weiter die Banden U und U' bei 3706 bzw. 3720 cm⁻¹, allerdings verglichen mit Bande A unter Zunahme der Intensität und zumindest für Bande U mit einer Verbreiterung einhergehend. Darüber hinaus zeigt sich zur roten Seite von Bande U eine breitere Struktur U'' bei 3683 cm⁻¹. Zusätzlich zu Bande V bei 3639 cm⁻¹ tritt eine intensive Bande V' bei 3623 cm⁻¹ auf. Wie bei H⁺TRA-H₂O(I)-N₂(IV) führt die H-Bindung von N₂ an H₂O zu einer Rotverschiebung gegenüber $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ von -60 bis -70 cm⁻¹. So lässt sich Bande V' auf diese Mode zurückführen. Die hohe Intensität ergibt sich aus der großen Anzahl möglicher Isomere. Mit Ausnahme des Bindungsmotivs I,IV für H₂O weisen die anderen betrachteten Strukturen I,II/III und II,III mit der Bindung zweier N₂ mindestens eine $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2\text{)}}$ auf. Die größere Breite der Bande U sowie die zusätzlich auftretende Bande U'' deuten auf eine größere Streuung der $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ durch das zusätzliche N₂. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den für H⁺TRA-(H₂O)₂ stabilsten Isomeren I,II/III, bei denen das zweite N₂ nur an das Wasser H-gebunden sein kann. Das Vorhandensein der Bande U' allerdings setzt mindestens auch die Struktur H⁺TRA-(H₂O)₂(II,III) voraus, mit der Bindung eines N₂ an Position I und des anderen N₂ an H₂O. Somit bleiben weiter $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ für eines der Wassermoleküle erhalten, welche ihre Entsprechung in Bande U' und V finden. Für diese Struktur zeigt sich bei 3220 cm⁻¹ Bande D, welche zur $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ an Position I korrespondiert. Eine Differenzierung bezüglich der Isomere mit einer rein π -gebundenen bzw. einer π - und N₂-gebundenen NH-Streckmode ist unsicher. Auch eine Berechnung möglicher Strukturen von H⁺TRA-(H₂O)₂-(N₂)₂ hilft wahrscheinlich nicht weiter, wie die für H⁺TRA-H₂O(II/III)-N₂(I/III/II/IVa/b) über einen breit verteilten Bereich berechneten Moden andeuten. So wird davon ausgegangen, dass sowohl Isomere, bei denen beide N₂ an die OH-Gruppen des Wassers gebunden sind als auch die Isomere, bei denen ein N₂ an Position I und das andere an H₂O bindet, vorhanden sind.

Strittig ist, ob für H⁺TRA-(H₂O)₂-(N₂)₂ eine Struktur mit einem Wasserdimer nachzuweisen ist. So zeigt sich zur blauen Seite von Bande B ein leichter nicht verschwindender Untergrund, allerdings ohne eine eindeutige Peakstruktur. Auch zur blauen Seite von U' lässt sich ein schwaches Signal erahnen. Allerdings wäre diese mögliche Bande zu weit im Blauen, verglichen mit der nur geringen blauverschobenen $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ des Isomers I,IV gegenüber derselben Mode der anderen Isomere. Darüber hinaus wäre das Intensitätsverhältnis der $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ im experimentellen Spektrum nicht adäquat repräsentiert. So sind letztendlich die Anzeichen für ein Isomer mit einem Wasserdimer nicht stark genug, um dessen experimentelle Identifizierung eindeutig zu gewährleisten.

3.6.3 H^+ TRA- $(H_2O)_3$ und H^+ TRA- $(H_2O)_3-N_2$

In Abbildung 3.26 sind die IRPD-Spektren von H^+ TRA- $(H_2O)_3$ und H^+ TRA- $(H_2O)_3-N_2$ dargestellt. Hinzu kommen die berechneten Spektren von H^+ TRA(*Gph/py*)- $(H_2O)_3$, wobei nur Isomer I,II,III, bei dem alle drei H_2O an die Ammoniumgruppe binden, für beide Konformere berechnet wurde. Die Isomere, in denen ein Wasserdimer (I,IV,II/III) oder -trimer (I,IV,V) auftritt, beschränken sich auf das *Gph*-Konformer (Abb. A.15). Mit den drei Banden U, V, W und A für H^+ TRA- $(H_2O)_3$ zeigen sich prinzipiell die im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2$ vertretenen Merkmale mit teils nur geringen Verschiebungen ($\Delta\nu \leq 9 \text{ cm}^{-1}$). Es wird zunächst nur auf das stabilste Bindungsmotiv I,II,III für beide Konformere eingegangen. Wie auch zuvor lässt sich demnach Bande U auf ν_{OH}^a und ν_{OH}^f und Bande V auf ν_{OH}^s zurückführen. Die $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ spiegeln sich in Bande W wider. Unterhalb der indolischen ν_{NH} (Bande A) treten Bande F weiter als Resultat von Kombinationsmoden sowie eine breite Struktur mit dem Maximum E bei 3135 cm^{-1} auf.

Im kälteren Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_3-N_2$ sind an Stelle einer Bande U drei Banden U und U' bei 3705 bzw. 3712 cm^{-1} sowie Bande U'' bei 3681 cm^{-1} zu erkennen. In den beiden ersteren Banden spiegeln sich direkt die ν_{OH}^f und ν_{OH}^a des Isomers I,II,III wider. Im IRPD-Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_2-(N_2)_3$ wurde bereits an ähnlicher Position eine Bande U'' identifiziert und auf freie OH-Moden verschiedener Isomere zurückgeführt. Mit der schwachen Bande V' bei 3629 cm^{-1} im Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_3-N_2$ bietet sich eine Zuordnung zu $\nu_{OH}^{b(N_2)}$ an. Mit Bande B' bei 3374 cm^{-1} taucht gegenüber dem Spektrum von H^+ TRA- $(H_2O)_3$ eine neue Bande auf, welche auf die Bildung eines Wassernetzwerks deutet. In der Tat zeigt sich eine Entsprechung zur $\nu_{OH}^{b(O)} = 3384 \text{ cm}^{-1}$ für Isomer I,IV,II, bei dem sich ein Wasserdimer bildet. Aber auch das Isomer I,IV,V zeigt bei $\nu_{OH}^{b(O)} = 3385 \text{ cm}^{-1}$ eine Übereinstimmung, allerdings ist dieses Isomer energetisch mit $\Delta E_0 \geq 12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber den anderen betrachteten Isomeren deutlich weniger stabil. Isomer I,IV,III weist eine symmetrischere Struktur bezüglich der gebundenen Wassermoleküle auf, sodass beide jeweils an die NH-Gruppe gebundenen H_2O an das dritte H_2O H-gebunden sind (Abb. A.15). Entsprechend resultieren zwei $\nu_{OH}^{b(O)}$, von denen die weiter im Roten bei 3471 cm^{-1} liegende, sich in Bande G bei 3470 cm^{-1} widerspiegeln würde. Leider findet sich im IRPD-Spektrum zur blauen Seite von Bande A für die andere $\nu_{OH}^{b(O)} = 3538 \text{ cm}^{-1}$ kein Peak. Es hatte sich gezeigt, dass teils Frequenzpositionen für die beiden Konformere mit gleichem Bindungsmotiv größere Unterschiede aufweisen. Die Möglichkeit könnte auch für Isomer I,IV,III gegeben sein, sodass für beide Konformere die $\nu_{OH}^{b(O)}$ im Roten zusammenfallen und so im Spektrum zu beobachten sind. Die im Blauen liegenden $\nu_{OH}^{b(O)}$ dagegen differieren so stark, dass deren Einzelintensitäten nicht ausreichen, um im Spektrum beobachtet zu werden. Die $\nu_{OH}^{b(\pi)}$ für die beiden Isomere I,IV,II/III liegen zwischen ν_{OH}^a und ν_{OH}^s . Damit wäre der Zuordnung zu Bande U'' denkbar.

Die $\nu_{NH}^{b(O)}$ und $\nu_{NH}^{b(\pi,O)}$ für Isomer I,II,III werden im Mittel gegenüber denselben Moden für die Isomere H^+ TRA- $(H_2O)_2$ (I,II/III) und (II,III) weiter im Blauen berechnet. Entsprechend zeigt sich auch in den experimentellen Spektren von H^+ TRA- $(H_2O)_3$ und H^+ TRA- $(H_2O)_3-N_2$ der mit E bezeichnete Schwerpunkt der breiten Struktur weiter im

Blauen bei 3135 bzw. 3123 cm^{-1} . Im Gegensatz zum stabilsten Motiv I,II,III sind die gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi,\text{O})}$ der Isomere I,IV,II/III grundsätzlich weiter im Roten zu finden. Eine Differenzierung der über einen weiten Bereich gestreuten Moden ist im IRPD-Spektrum nicht möglich. Mit der $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}} = 3170 \text{ cm}^{-1}$ des Isomers I,IV,V zeigt sich eine intensive Mode, die Bande H bei 3208 cm^{-1} im kalten IRPD-Spektrum entspräche.

3.6.4 Zusammenfassung

Gestützt auf quantenchemischen Rechnungen zeigte die Analyse der IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$ und $n = 0 - 3$ eine schrittweise Solvatisierung des H^+TRA an der Ammoniumgruppe. Energetisch bevorzugt ist die Bindung des Wassers an der NH-Gruppe, welche zum Indolring des Tryptamins zeigt (Position I), sodass H_2O sowohl mit der Ammoniumgruppe als Protonenakzeptor als auch dem π -Elektronensystem des Ringsystems als Donator interagiert. Nachweisbar sind dazu auch jene Isomere, bei denen das H_2O an die anderen externen NH-Gruppen der Ammoniumgruppe bindet (Positionen II und III). Eine experimentell mögliche Differenzierung bezüglich der Konformere *Gph* und *Gpy* zeigte sich im Allgemeinen in den Streckschwingungen der π -gebundenen NH- und OH-Gruppen. Während so die Konformere *Gph/py* der Isomere $\text{H}^+\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}(\text{II/III})$ im IRPD-Spektrum unterschieden werden können, zeigen sich diese $\nu_{\text{OH/NH}}^{\text{b}(\pi)}$ für $\text{H}^+\text{TRA}(\text{Gph/py})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ als zu schwach, um nachgewiesen zu werden.

Die weitere Solvatisierung mit H_2O geschieht ebenso an der Ammoniumgruppe, so dass hier Isomere auftreten, bei denen ein Wassermolekül an Position I und das andere extern an eine NH-Gruppe bindet (Isomere I,II und I,III) bzw. beide H_2O jeweils extern an eine NH-Gruppe binden (Isomer II,III). Letztere Struktur ist im Spektrum aber nicht eindeutig zu identifizieren, lässt sich aber auch nicht ausschließen. Schließlich sind für $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ alle drei möglichen Positionen an der Ammoniumgruppe besetzt (I,II,III). Weder für $m = 2$ noch 3 ließ sich die Ausbildung eines Wasserdimers oder auch -trimers im experimentellen Spektrum eindeutig nachweisen.

Die zusätzliche Solvatisierung von $\text{H}^+\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}$ mit N_2 führt zu kälteren Spektren, was sich in den geringeren Breiten der experimentell beobachteten Banden bemerkbar macht. Die Rechnungen zeigen keine Bevorzugung des H_2O gegenüber N_2 , sodass eines der beiden Moleküle an Position I und das andere an II oder III bindet. Energetisch sind diese Bindungsmotive nicht zu unterscheiden. Tendenziell weniger stabil sind dagegen die Isomere, bei denen nur die externen NH-Gruppen besetzt sind. Hinzu kommt die Bindung des N_2 an H_2O . Experimentell lassen sich alle betrachteten Isomere nachweisen. Die Interpretation der größeren Komplexe mit $m = 2,3$ und $n = 1 - 2$ beruht auf den Rechnungen zu den verschiedenen Isomeren von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ sowie den Ergebnissen bezüglich der Isomere von $\text{H}^+\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_n$. Für $m = 2$ und $n = 2$ gelingt insbesondere der Nachweis des Isomers, bei dem beide Wasser an die externen NH-Gruppen binden. Die Ausbildung eines Wasserdimers in $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_{1,2}$ ist nicht zu beobachten. Im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{N}_2$ lässt sich dagegen die Koexistenz mehrerer Isomere nachweisen. Zum einen jenes, bei dem die drei H_2O je-

weils separat an die Ammoniumgruppe binden sowie die Isomere, bei denen sich ein Wassernetzwerk in Form eines Dimers als auch Trimers bildet.

3.7 Résumé

Die IRPD-Spektroskopie von $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_{1-6}$ und $\text{H}^+\text{TRA}(\text{N}_2)_{1-3}$ sowie $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-3}(\text{N}_2)_{0-3}$ und $\text{H}^+\text{TRA}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}(\text{N}_2)_{0-3}$ ergänzt durch das IRMPD-Spektrum von H^+TRA und unterstützt durch quantenchemische Rechnungen erweitern bisherige Studien zum insbesondere neutralen TRA. Die Ergebnisse schaffen ein Verständnis bezüglich der Struktur des Tryptaminkations sowie des protonierten Tryptamins und geben einen Einblick in deren Wechselwirkung mit polaren und unpolaren Liganden. Die folgenden Abschnitte stellen die gewonnenen Ergebnisse den bisherigen Erkenntnissen gegenüber und legen den Einfluss der Ladung und die Rolle der Seitenkette dar.

3.7.1 Die Wechselwirkungen von N_2 und H_2O in TRA, TRA^+ und H^+TRA

Für das Radikalkation TRA^+ und das protonierte Tryptamin H^+TRA ergeben sich wesentliche Unterschiede zum neutralen Tryptamin TRA aufgrund der Ladung. Dies betrifft die Konformation der Seitenkette sowie die Interaktion mit Solventmolekülen. Von theoretisch neun möglichen Konformeren für TRA wurden in den verschiedensten Experimenten bis zu sieben Konformere nachgewiesen.^[130,140,141,147,153] Die Interaktion mit Wassermolekülen führt zu einer drastischen Einschränkung, sodass für $\text{TRA}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ nur noch ein Konformer *Gpy(out)* nachzuweisen ist. Das H_2O bindet hier als Protonendonator an die Aminogruppe und weitere Wassermoleküle bilden ein Netzwerk hin zur indolischen NH-Gruppe, bei der das H_2O als Protonenakzeptor wirkt.^[130,140,141,147,153] Beginnend mit der Solvatisierung eines zweiten Wasserliganden ändert sich der Konformation von TRA zu *Gpy(in)*.^[140,141] In ähnlicher Weise zeigt sich eine Einschränkung der Vielfalt der Konformere beim Zusammenspiel zwischen TRA und den Kationen der Alkalimetalle $M = \text{Na}$ und K , sodass die für TRA nicht beobachteten Konformere *Gpy(in)* und *Gph(in)* nun alleinig nachzuweisen sind.^[157,159] Die Ergebnisse legen also den großen Einfluss durch die Hydratisierung wie auch die Wechselwirkung in einem positiv geladenen System auf die Orientierung der flexiblen Seitenkette dar.

Das System $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ vereint beide Effekte. Die Analyse dieses Clusters zeigte eine Umlagerung von einem an der Aminogruppe gebundenen zu einem an die indolische NH-Gruppe als Protonenakzeptor gebundenen H_2O .^[162,163] Quantenchemische Rechnungen identifizierten dieses Isomer als stabilste Struktur, jedoch blieb eine experimentelle Bestätigung offen.^[163] Völlig unbekannt war die schwache Wechselwirkung zwischen TRA^+ und einem unpolaren Liganden, sodass Rückschlüsse auf das freie TRA^+ nicht zu ziehen waren. Die Untersuchung von H^+TRA beschränkt sich auf elektronische Spektroskopie.^[170,171] Zwar ergaben sich mit der Protonierung an der Aminogruppe erste Hinweise auf die geometrische Struktur des H^+TRA , allerdings bleibt ein endgültiger Beweis der genauen Konformation offen.^[170,171]

Die in den vorangegangenen Kapiteln präsentierten Resultate beantworten die offenen Fragen und geben wertvolle Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Tryptamin in Form des Radikalkations bzw. des protonierten Zustandes mit polaren und unpolaren Molekülen.^[40,41] Sowohl H₂O als auch N₂ binden in TRA⁺ bevorzugt an die indolische NH-Gruppe. Damit bestätigt sich insbesondere für Wasser, dass aufgrund der Ionisierung eine Umlagerung stattfindet.^[41] Im Einklang mit der überwiegenden Produktion des stabilsten Isomers in der verwendeten EI-Quelle, bestätigen die Rechnungen eindeutig, dass die an die indolische NH-Gruppe von TRA⁺ H-gebundenen H₂O bzw. N₂ die global stabilsten Strukturen darstellen. Neben diesem Bindungsmotiv zeigten sich für N₂ in geringem Maße auch π -gebundene Strukturen. Die Solvatisierung mit zwei N₂ offenbarte eine bifurkative H-Bindung. Die spektroskopische Signatur für dieses bifurkative Bindungsmotiv von TRA⁺-(N₂)₂(2H) zeigt sich auch für andere aromatische Moleküle wie Indol^[178], Pyrrol^[191] und Imidazol^[200], wenn auch für Letzteres als solche nicht identifiziert. Dies legt nahe, dass ein solches Bindungsmotiv typisch für aromatische Moleküle mit einer als Protonendonator agierenden NH-Gruppe ist. Entsprechende Isomere für aromatische Ionen mit NH₂- und OH-Gruppen, wie Anilin und Phenol, konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Eine theoretisch vorhergesagtes trifurkatives Bindungsmotiv, welches aber nicht als stabilste Struktur für TRA⁺-(N₂)₃ berechnet wird, ließ sich experimentell nicht nachweisen. Die experimentellen Beobachtungen implizieren, dass die vorherrschende Solvatisierung von TRA⁺-(N₂)_n für $n \geq 3$ durch die Anlagerung am aromatischen Ring oder anderen von der indolischen NH-Gruppe entfernt liegenden Bindungsstellen schwach gebundener N₂ an das bifurkative Bindungsmotiv für $n = 2$ vonstatten geht. Im Gegensatz dazu bildet sich für die schrittweise Solvatisierung mit H₂O ein Wassernetzwerk aus. Anders als bei den neutralen Komplexen^[130,140,141,147,153] interagieren für TRA⁺ die Wasserdimere bzw. -trimere einzig über den ersten Wasserliganden mit Tryptamin. Die zusätzliche Anlagerung von N₂ wirkt sich nicht wesentlich auf die Struktur der Komplexe von TRA⁺-(H₂O)_m aus, sodass N₂ hier als quasi unbeteiligter Betrachter auftritt. Bezüglich der Orientierung der Seitenkette wird unabhängig von Art und Zahl der Liganden nur eine Struktur für das Radikalkation experimentell nachgewiesen. Von der Bezeichnung her entspricht dieses Konformer *Gpy*(in) dem für TRA-(H₂O)_{2,3} und M⁺TRA-(H₂O)₀₋₃-Ar₀₋₁. Der Unterschied zeigt sich für TRA⁺ in einer in die Ebene des Indolrings abgeflachten Seitenkette unter Beibehaltung der grundsätzlichen Orientierung der Seitenkette zum Pyrrolring und der Ausrichtung Aminogruppe.

Die Protonierung von Tryptamin erfolgt an der Seitenkette unter Bildung einer Ammoniumgruppe. Beide theoretisch vorhergesagten und energetisch dicht beieinanderliegenden *gauche*-Konformere lassen sich experimentell nachweisen. Die positive Ladung auf der Ammoniumgruppe führt dazu, dass sowohl H₂O als auch N₂ einzig an eine der drei NH-Gruppen an der Seitenkette binden. Es gibt keine Hinweise auf schwächer gebundene Motive an den aromatischen Ring oder der indolischen NH-Gruppe ($E_0 \geq 9,1$ und $25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für N₂ bzw. H₂O). Es zeigt sich für die größeren Cluster H⁺TRA-(N₂)_{2,3} und H⁺TRA-(H₂O)_{2,3}, dass die jeweils noch freien NH-Gruppen der Ammoniumgruppe als die einzigen Bindungsstellen eindeutig nachzuweisen sind. Insbesondere führt die

Zahl der freien Bindungsplätze um die NH_3^+ -Gruppe dazu, dass sich im Gegensatz zu TRA und TRA^+ kein Wassernetzwerk ausbildet. Die simultane Interaktion von H^+TRA mit N_2 und H_2O zeigt ein konkurrierendes Verhalten beider Liganden. Dies führt dazu, dass für bestimmte Clustergrößen ($n + m > 3$) die verfügbaren Bindungsstellen an der Ammoniumgruppe besetzt sind. Die Ausbildung eines Wassernetzwerkes wird allerdings erst für den Cluster $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{N}_2$ beobachtet. In den kleineren Komplexen $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{N}_2)_n$ mit $n \leq 2$ lässt sich kein Wasserdimer nachweisen. Des Weiteren zeigt sich hier, wie auch für den infrage kommenden $\text{H}^+\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}-(\text{N}_2)_3$ -Cluster, kein Hinweis auf ein an die indolische NH-Gruppe gebundenes Motiv, sodass um die an die Ammoniumgruppe gebundenen Liganden eine zweite Solvatationshülle ausgebildet wird.

3.7.2 Effekt der Ionisierung

Die Interaktion von TRA^+ mit unpolaren Liganden wie N_2 oder auch (hypothetisch) Ar unterscheidet sich aufgrund zusätzlicher elektrostatischer und induktiver Wechselwirkungen von der in den entsprechenden neutralen Komplexen. So bilden sich beispielsweise für Anilin und Indol (In) im elektronischen Grundzustand D_0 der kationischen Komplexe mit den H-gebundenen Strukturen die stabilsten Bindungsmotive heraus.^[178,201] Dagegen sind im S_0 -Zustand der entsprechenden neutralen Cluster die Liganden π -gebunden.^[57] Leider existieren keine Spektren von $\text{TRA}-\text{N}_2$, die einen direkten Vergleich zu den Messungen des TRA^+-N_2 ermöglichen. Auch ein Vergleich mit Indol ist mangels experimenteller Spektren von $\text{In}-\text{N}_2$ nicht möglich. Im D_0 -Zustand von TRA^+ ist mit der indolischen NH-Gruppe die deutlich bevorzugte Bindungsstelle für N_2 gegeben, was in dem stabilsten Isomer $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\text{H})$ resultiert.^[40] Somit zeigt sich basierend auf den äquivalenten Ergebnissen der erwähnten Aromaten auch für TRA eine drastische Änderung in der bevorzugten Bindungsstelle für unpolare Liganden aufgrund der Ionisierung. Für die Solvatisierung mit H_2O ist die Datenlage mit den experimentellen Ergebnissen zu $\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$ größer,^[130,140,141,147,153] sodass hier auch quantitative Vergleiche sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur möglich sind, um den Effekt der Ionisierung zu beschreiben. Wie einleitend erwähnt (Kapitel 3.1) führt die Ionisierung von $\text{TRA}-\text{H}_2\text{O}$ zu einer Isomerisierungsreaktion von der NH_2 - zur NH -Gruppe.^[163] Die offene Fragestellung, ob es sich bei dem so erzeugten Komplex um die globale Minimumstruktur handelt, konnte mittels der in dieser Arbeit vorliegenden IRPD-Spektren bestätigt werden.^[41] Entsprechend der Bindung des ersten H_2O unterscheidet sich das hydratisierte TRA von TRA^+ auch bezüglich der größeren Komplexe. Während im neutralen $\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 2$ und 3 die H_2O -Moleküle eine H-gebundene Brücke von der NH_2 - zur NH -Gruppe bilden,^[140,141] ist für $\text{TRA}^+-(\text{H}_2\text{O})_m$ die ausschließliche Bildung eines H-gebundenen Wassernetzwerkes an der indolischen NH-Gruppe ohne Wechselwirkung zur NH_2 -Gruppe zu beobachten. Die Protonierung an der Aminogruppe der Seitenkette von H^+TRA führt zu einer starken Verkürzung der indolischen NH-Bindungslänge ($\Delta R_{\text{NH}} \approx 20 \text{ mÅ}$). Die Lokalisierung der positiven Ladung auf der Ammoniumgruppe führt demnach zu einer Stärkung der

indolischen NH-Bindung. Entsprechend findet sich ν_{NH} um etwa 40 cm^{-1} für beide Konformere *Gph/py* von H^+TRA weiter im Blauen. Für die untersuchten Clustergrößen finden die Wechselwirkungen zwischen H^+TRA und den Liganden ausschließlich an der Ammoniumgruppe bzw. mit den an dieser Gruppe gebundenen Liganden statt. Interessant ist daher die Spektroskopie größerer Komplexe, um zu untersuchen, ob die Solvatisierung um die Ammoniumgruppe für eine gewisse Anzahl der Liganden weniger favorisiert wird und eine Bindung mit der indolischen NH-Gruppe eingegangen wird oder bei weiterer Hydratisierung um ausschließlich die Ammoniumgruppe gar eine Konformerreaktion von *gauche* zu *anti* bewirkt wird.

3.7.3 Einfluss der Seitenkette

Mit der Seitenkette in TRA stellt sich ein bedeutendes Merkmal gegenüber Indol (In) heraus. So protoniert TRA an der Aminogruppe der Seitenkette im Gegensatz zur Protonierung am Pyrrolring (C3) bei Indol.^[202] Aufgrund dieser unterschiedlichen Protonierungsstellen ist ein quantitativer Vergleich von H^+TRA und H^+In wenig aussagekräftig, um den Einfluss der Seitenkette auf den Indolchromophor zu diskutieren. Hervorzuheben seien hier die Bindungsmotive des H_2O . Während für das stabilste Isomer von $\text{H}^+\text{In-H}_2\text{O}$ das Wasser nicht an die Protonierungsstelle, sondern an die NH-Gruppe bindet,^[203] wird in $\text{H}^+\text{TRA-H}_2\text{O}$ die NH_3^+ -Gruppe durch H_2O besetzt. Durch den Vergleich von TRA^+-N_2 und $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ mit In^+-N_2 ^[178] sowie $\text{In}^+-\text{H}_2\text{O}$ ^[172] lässt sich die Wirkung der Seitenkette beurteilen und die Interaktion mit $\text{L} = \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ für die beiden Systeme gegenüberstellen. Dazu sind in Tabelle 3.14 charakteristische Eigenschaften gegenübergestellt. Für die jeweiligen Monomere fällt zunächst auf, dass die indolische NH-Bindung des TRA^+ leicht stärker und kürzer als die des In^+ ist, was zu einer etwa größeren ν_{NH} führt. Die Seitenkette reduziert also leicht die Azidität der NH-Gruppe. Berechnungen der Ladungsverteilung bestätigen dies durch die leicht reduzierte positive Ladung des NH-Protons ($0,438$ und $0,443e$ für TRA^+ bzw. In^+). Entsprechend wirkt sich die verringerte Fähigkeit der kovalenten intermolekularen NH-Bindung als Protonendonator in einer Schwächung und entsprechenden Verlängerung der intermolekularen H-Bindung des $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\text{H})$ bzw. $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{H})$ aus ($\Delta R = 10$ bzw. 30 mÅ), einhergehend mit einer leichten Verringerung der Bindungsenergie ($\Delta D_0 = 1,0$ bzw. $4,7\text{ kJ mol}^{-1}$). Als Konsequenz der schwächeren Wechselwirkung in $\text{TRA}^+-\text{L}(\text{H})$ fallen die Rotverschiebungen der NH-Streckschwingungen mit $\Delta\nu_{\text{NH}} = -83$ und -354 cm^{-1} geringer aus als in In^+-L mit $\Delta\nu_{\text{NH}} = -88$ und -385 cm^{-1} (jeweils für N_2 bzw. H_2O) in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ($\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}} = -50$ und -278 sowie -75 und -326 cm^{-1} für TRA^+-L bzw. In^+-L).^[172,178] Im Übrigen ist die in Tabelle 3.14 wiedergegebene berechnete Bindungsenergie $D_0 = 5284\text{ cm}^{-1}$ von $\text{In}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{H})$ nahe am gemessenen Wert von $D_0 = (4790 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$,^[204,205] was davon zeugt, dass das verwendete theoretische Niveau die intermolekularen Wechselwirkungen von TRA^+ bzw. In^+ mit polaren und unpolaren Liganden adäquat beschreibt. Wie bereits erwähnt, ist die bifurkative H-Bindung zweier N_2 bei $\text{TRA}^+-(\text{N}_2)_2(2\text{H})$ und $\text{In}^+-\text{N}_2(2\text{H})$ zu finden. Bei beiden Molekülen sind die Liganden asymmetrisch an die indolische

Tabelle 3.14: Ausgewählte geometrische Parameter (Bindungslängen R in Å), berechnete NH-Streckschwingungsfrequenz ($\nu_{\text{NH}}^{\text{harm}}$, skaliert mit 0,9454 und 0,9415 für $L = \text{H}_2\text{O}$, Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}), experimentelle $\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) und Bindungsenergien (D_0 in kJ mol^{-1} bzw. cm^{-1} in Klammern) von TRA^+ , In^+ sowie TRA^+-L_n und In^+-L_n mit $L = \text{N}_2$ ($n = 1, 2$) und H_2O ($n = 1$), berechnet auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$.

	R_{NH}	$\nu_{\text{NH}}^{\text{harm}}$	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{harm}}$	$\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{exp}}$	$R_{\text{NH}\dots\text{L}}^{\text{a}}$	D_0
In^+	1,0076	3454 (186)		3454 ^b			
$\text{In}^+-\text{N}_2(\text{H})$	1,0131	3366 (673)	-88	3379 ^c	-75	2,13	13,3 (1111)
$\text{In}^+-\text{N}_2(\pi)$	1,0074	3457 (181)	3	3450 ^c	-4		7,7 (641)
$\text{In}^+-\text{(N}_2)_2(2\text{H})$	1,0115	3395 (464)	-59	3404 ^c	-50	2,63/2,30	21,9 (1829)
$\text{In}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{H})$	1,0305	3069 (1377)	-385	3128 ^b	-326	1,73	63,2 (5284)
TRA^+	1,0072	3457 (169)		3445 ^d			
$\text{TRA}^+-\text{N}_2(\text{H})$	1,0120	3374 (624)	-83	3395	-50	2,16	12,3 (1025)
$\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)^{\text{e}}$	1,0071	3459 (167)	2	3447	2		8,1 (680)
$\text{TRA}^+-\text{(N}_2)_2(2\text{H})$	1,0109	3405 (433)	-52	3411	-34	2,63/2,32	20,1 (1680)
$\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{H})$	1,0279	3103 (1396)	-354	3167	-278	1,75	58,5 (4894)

^a Die durch einen Schrägstrich getrennten Werte korrespondieren zu den H-gebundenen Liganden in der Indolebene. ^b Ref. Unterberg *et al.* [172] ^c Ref. Solcà & Dopfer [178] ^d Approximiert durch $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi)$. ^e Daten für $\text{TRA}^+-\text{N}_2(\pi_{\text{topi}})$.

NH-Gruppe gebunden,^[178] was ebenso auf eine unterschiedliche starke Interaktion der N_2 schließen lässt. Die weitere Solvatisierung mit N_2 folgt über schwache Bindungen an den Kern des jeweiligen 2H-Isomers. Darüber hinaus lassen sich sowohl für $\text{TRA}^+-\text{(N}_2)_n$ als auch $\text{In}^+-\text{(N}_2)_n$ dieselben Fragmentationskanäle beobachten. Wegen nicht vorhandener Untersuchungen zu größeren $\text{In}^+-\text{(H}_2\text{O})_m$ -Clustern mit $m \geq 2$ beschränkt sich der Vergleich zu $\text{TRA}^+-\text{(H}_2\text{O})_m$ auf $m = 1$. Es ist jedoch davon auszugehen, dass auch für das Indol kation die weitere Hydratisierung ein an die NH-Gruppe gebundenes Wassernetzwerk bildet. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Seitenkette in nur geringem Maße die Interaktion des TRA^+ mit polaren und unpolaren Liganden, repräsentiert durch H_2O und N_2 , beeinflusst.

Spektroskopie von Phenylethylamin

4.1 Einleitung

Die Stoffgruppe der Phenylethylamine beinhaltet zahlreiche natürlich vorkommende sowie künstlich hergestellte Substanzen. Dazu gehören unter anderem die Neurotransmitter Dopamin und Noradrenalin oder das Amphetamin. Das Phenylethylamin (PEA), auch als 2-Phenylethan-1-amine bezeichnet, ist das Grundgerüst aller in der Stoffgruppe vertretenen Derivate. Es besteht aus einem aromatischen Phenylring mit einer Ethylamin-Seitenkette (Abb. 4.1). Wie bei Tryptamin ist die Rolle von PEA als Neu-

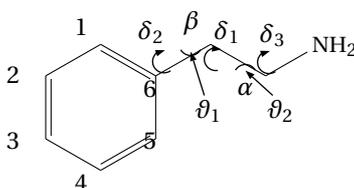


Abbildung 4.1: Strukturformel des Phenylethylamins mit den Bezeichnungen der Kohlenstoffatome zur Referenzierung verschiedener geometrischer Parameter. Eingezeichnet sind auch für die Diskussion häufiger verwendeten Winkel $\delta_1 = \delta_{C6-C\beta-C\alpha-N}$, $\delta_2 = \delta_{C5-C6-C\beta-C\alpha}$, $\delta_3 = \delta_{C\beta-C\alpha-N-H_T}$ sowie $\vartheta_1 = \vartheta_{C6-C\beta-C\alpha}$ und $\vartheta_2 = \vartheta_{C\beta-C\alpha-N}$.

rotransmitter umstritten,^[126,206,207] es gibt allerdings Hinweise,^[4,124,208] dass es zumindest als Neuromodulator wirkt. Davon abgesehen ist PEA relevant für Prozesse im zentralen Nervensystem von Säugetieren,^[124,208–211] wirkt auf die Freisetzung von reaktiven Sauerstoffradikalen in auf zellfreiem Hämoglobin basierenden Blutersatzstoffen,^[212] erhöht die Dopaminkonzentration in Synapsen,^[213] und steht im möglichen Zusammenhang mit psychomotorischen Erkrankungen.^[124,208,214] Darüber hinaus spielt PEA möglicherweise eine Rolle im Abwehrmechanismus von Pathogenen bei Pflanzen.^[215] Das *para*-fluorinierte Phenylethylamin (*pF*-PEA) ist ein Serotoninagonist und beeinflusst die durch Serotonin hervorgerufenen Verhaltenssyndrome.^[216]

Die Bestimmung geometrischer, elektronischer und Schwingungseigenschaften von neutralem PEA im Molekularstrahl war Gegenstand vieler Untersuchungen mittels Mikrowellen-^[217,218], Raman-^[219] und elektronischer^[220–225] Spektroskopie. Die Solva-

tisierung mit H_2O wurde in der Gasphase mittels elektronischer^[220,223,225] sowie Mikrowellen-^[226] und Ramanspektroskopie^[227] untersucht. Dazu kommen weitere experimentelle Studien mit polaren und unpolaren Molekülen zur elektronischen Spektroskopie,^[220,225] sowie theoretische Untersuchungen^[228,229] zur Abhängigkeit des Übergangsdipolmoments von der Konformerstruktur. Die ersten Studien mittels laserinduzierter Fluoreszenz^[220,221] identifizierten vier Banden A bis D, die den Ursprüngen $S_1 \leftarrow S_0$ von vier Isomeren entsprachen. Eine erste Bestimmung der Orientierung der Seitenkette, gefaltet zum Phenylring (*gauche*, G) bzw. gestreckt (*anti*, A), ordnete die Banden A und D *anti*- sowie B und C *gauche*-Konformeren zu.^[221] Folgende Messungen mittels Mikrowellenspektroskopie bestimmten die beiden *gauche*-Konformere näher zu Gout und Gup.^[217] Die nähere Spezifizierung gibt dabei die Orientierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an (Abschnitt 4.3). Sun & Bernstein [222] deuteten in ihren Ergebnissen mit der schwachen Bande E auf die Existenz eines weiteren Konformers Gin. Die Analyse der Rotationskontur der elektronischen Übergänge $S_1 \leftarrow S_0$ bestätigte die Zuordnungen der Konformere Gout bzw. Gup und identifizierte weiter Bande A mit der Struktur Aup sowie Bande D mit Aout.^[223] Die Existenz dieser vier Konformere von PEA konnte mittels hochaufgelöster Rotationspektren verifiziert werden, ein Hinweis auf das dritte *gauche*-Konformer lag nicht vor.^[218] Bande E ordneten Dickinson *et al.* [223] schließlich einem PEA- H_2O -Cluster zu. Die spektrale Auflösung der Bande war jedoch zu gering, um eine Aussage zur Konformation treffen zu können.^[223] In LIF- und masseselektiven R2PI-Spektren zeigten sich mehrere PEA- $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 1-4$.^[230] Für unter anderem $n = 1$ ermöglichte die Rotationskontur der elektronischen Banden eine nähere Bestimmung der zugrundeliegenden Strukturen. Dabei wiesen die Autoren Bande E dem Komplex PEA(Gout)- H_2O zu, bei dem das Wassermolekül als Protonendonator an den Stickstoff bindet. Die weitere Bande G ließ sich auch unter Berücksichtigung spektraler Verschiebungen auf einen Cluster desselben Bindungsmotivs mit dem Konformer Aout des PEA zurückführen. In einer späteren Studie gelang mittels Mikrowellenspektroskopie ausschließlich der Nachweis von PEA(Gout)- H_2O .^[226] Die Identifizierung der Bande E mit PEA(Gout)- H_2O bestätigte sich darüber hinaus in den Ramanspektren, im Streckschwingungs- und Fingerabdruckbereich.^[227] Da in der vorliegenden Arbeit unter anderem die Solvatationseffekte von Wasser durch die schrittweise Bindung einzelner H_2O -Moleküle untersucht werden, soll eine Ramanstudie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen von PEA in flüssiger Phase in Abhängigkeit von der Temperatur nicht unerwähnt bleiben.^[231] Die Autoren erwägen die mögliche Existenz von fünf Konformeren in der Flüssigphase bei Raumtemperatur, welche ein intermolekulares H-gebundenes Netzwerk mittels $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen bildet. Die temperaturabhängigen Ramanspektren ergaben darüber hinaus Hinweise auf eine mit steigender Temperatur erhöhte Population der *anti*- gegenüber den *gauche*-Konformeren. Leider berücksichtigten die Autoren in ihrer Studie keine Solvatationseffekte, sodass die theoretischen Betrachtungen die experimentellen Resultate nur sehr grob approximieren.

Weinkauff *et al.* [224] untersuchten mittels Photoelektronenspektroskopie (PE) unter vorangegangener Multiphotonenionisation (MPI) das kationische PEA^+ . Während das

MPI-Spektrum in Übereinstimmung mit den vorigen Resultaten klare spektroskopische Signaturen der vier Konformere zeigt, sind die MPI-PE-Spektren nur durch strukturlose Ansätze gekennzeichnet, was mit einer großen strukturellen Änderung vom neutralen zum kationischen Zustand interpretiert wurde. Die begleitenden DFT-Rechnungen identifizierten nur zwei Strukturen für PEA^+ , eines in *gauche*- und das andere in *anti*-Konformation. In den Rechnungen in einer vor Kurzem publizierten Studie findet sich ein weiteres Konformer, bei dem die Aminogruppe der Seitenkette an den Phenylring bindet.^[232] Sie bestätigen damit in Teilen die eigenen Rechnungen, welche gar fünf stabile Konformere liefern (Abschnitt 4.4).

Wie für PEA^+ gibt es nur wenige spektroskopische Studien, die sich mit am aromatischen Ring fluoriertem PEA beschäftigen. Konkret wurde mittels Mikrowellenspektroskopie das an *ortho*- (*oF*-PEA)^[233] sowie mittels R2PI- und Ramanspektroskopie das an *para*-Position fluorierte PEA (*pF*-PEA)^[234] untersucht. Von den neun theoretisch vorhergesagten Konformeren des *oF*-PEA wurden fünf im Molekularstrahl beobachtet. Von diesen Strukturen sind drei *gauche*- sowie zwei *anti*-Konformere, wobei Erstere energetisch favorisiert sind. In Analogie zum $\text{PEA}^{[218]}$ zeigt für das stabilste Konformer das freie Elektronenpaar vom aromatischen Ring weg. Die Substitution von Wasserstoff mit Fluor in *para*-Position ändert die theoretisch mögliche Zahl von fünf Konformeren des PEA nicht. Experimentell zeigten sich aber im Gegensatz zu den vier Konformeren für $\text{PEA}^{[220]}$ nur drei für *pF*-PEA.^[234] Die beiden *gauche*-Konformere entsprechen den beiden experimentell nachgewiesenen von PEA. Für das *anti*-Konformer zeigte sich nur jene symmetrische Struktur, bei dem das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nach oben zeigt. Das andere energetische stabilere *anti*-Konformer war interessanterweise nicht experimentell nachweisbar.^[234] Ramanspektroskopie zum hydratisierten *pF*-PEA- H_2O weisen nur eine Struktur nach, bei der H_2O als Protonendonator an den Stickstoff der Aminogruppe und als -akzeptor an eine CH-Gruppe des aromatischen Ringes und der Seitenkette bindet.^[235]

Die bisherigen Untersuchungen zu H^+PEA basieren auf UVPD-Spektren, für deren Interpretation nur ein *gauche*-Konformer in Betracht kommt.^[236] Die Autoren beobachteten verschiedenen Dissoziationskanäle, welche dem Verlust der Ammoniumgruppe bzw. der Brechung der $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ -Bindung mit sowie ohne Protonentransfer von NH_3^+ zum Ring entsprechen.

In dieser Arbeit werden die Erkenntnisse zum neutralen PEA sowie $\text{PEA-H}_2\text{O}$ durch Ergebnisse aus der Infrarotspektroskopie ergänzt und insbesondere mit den Ramanspektren^[219,227] verglichen (Abschnitt 4.3). Der Einfluss einer positiven Ladung auf die energetischen, geometrischen und spektroskopischen Eigenschaften wird für das kationische und protonierte PEA in den Kapiteln 4.4 und 4.5 beschrieben. Dabei wird für PEA^+ konkret die Interaktion mit unpolaren Liganden (Ne, Ar und Kr) sowie mit H_2O untersucht. Für das protonierte PEA (H^+PEA) wird die Interaktion mit Ne, Ar, N_2 und die Mikrosolvatation mit bis zu sieben H_2O analysiert. Des Weiteren wird ausführlich auf das IRMPD-Spektrum von H^+PEA eingegangen. Der Fokus bei der Diskussion des neutralen *oF*-PEA in Abschnitt 4.6.1 liegt bei der Auswertung der elektronischen Spektren. Im darauffolgenden Kapitel werden die IRMPD-Spektren der drei möglichen am aro-

matischen Ring fluorierten Strukturen des PEA im protonierten Zustand ($x\text{F-H}^+\text{PEA}$) diskutiert und ergänzt durch die IRPD-Spektren von $o\text{F-H}^+\text{PEA-L}$ mit $L = \text{Ar}$ und Ne . Schließlich werden die Ergebnisse der verschiedenen Ladungszustände in Kapitel 4.7 gegenübergestellt. Die Ergebnisse zu den Clustern von $(x\text{F-})\text{H}^+\text{PEA}$ sind bereits in Chiarino *et al.* [42], Schütz *et al.* [43], Bouchet *et al.* [44], Bouchet *et al.* [45] und Schütz *et al.* [47] veröffentlicht. Ergebnisse zum neutralen $o\text{F-PEA}$ sind in Mayorkas *et al.* [46] publiziert.

4.2 Experimentelle und rechnerische Randbedingungen

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel diskutierten Moleküle und Cluster wurden an drei experimentellen Apparaturen gewonnen. Messungen zum neutralen PEA und $o\text{F-PEA}$ wurden mittels R2PI-, UV-UV HB- und IRD-Spektroskopie (Abschnitt 2.4) in Tokio durchgeführt.^[84] Als Trägergas für PEA und $o\text{F-PEA}$ ($\geq 99,5\%$ bzw. 99% , Sigma-Aldrich) wurde Ar bei 2 bar genutzt. Das PEA^+ wurde mittels Konsequenzspektroskopie am Quadrupoltandemmassenspektrometer (Abschnitt 2.2) untersucht. Das im Reservoir vorliegende PEA ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) bzw. $o\text{F-PEA}$ (99% , Sigma-Aldrich) wurde für alle Experimente an der QOQ-Apparatur auf $50 - 60^\circ\text{C}$ geheizt. Als Trägergase kamen Ne, Ar und Kr bei einem Druck von 12 – 14, 5 – 6 und 13 bar zur Bildung entsprechender Cluster in Einsatz. Für die hydratisierten Cluster reichte die Zugabe eines Tropfens Wassers in die Zuleitung des Trägergases. Die Spektren von $(x\text{F-})\text{H}^+\text{PEA}$ und deren Clustern wurden mittels IRPD an der QOQ-Apparatur und IRMPD am FT-ICR-MS bei CLIO (Abschnitt 2.3) gewonnen. Für die IRPD-Messungen an der QOQ-Apparatur reichte vorhandenes Wasser in der Zuleitung aus, um protonierte Cluster zu bilden. Die Drücke der verwendeten Trägergase Ne, Ar entsprechen für H^+PEA den zuvor erwähnten, mit N_2 lag er bei 6 – 9 bar. Für die Bildung von $o\text{F-H}^+\text{PEA-Rg}$ stellten sich Drücke von 8 bar für $\text{Rg} = \text{Ar}$ und 7 bar für Ne als optimal dar. Die Bearbeitung der abgebildeten IRPD-Spektren unterlag der gleichen Prozedur, wie für Tryptamin beschrieben (Abschnitt 3.2). Für die IRMPD-Spektroskopie wurden PEA ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) und $x\text{F-PEA}$ (99% , Sigma-Aldrich) jeweils in einer Mischung aus Methanol und Wasser (4:1) bei einer Konzentration von 10^{-5} mol gelöst. Die $(x\text{F-})\text{H}^+\text{PEA}$ Ionen wurden in der ESI-Quelle produziert ($120 \mu\text{l h}^{-1}$ Flussrate, 4500 V Kapillarspannung, 200°C geheiztes N_2 -Trockengas). In einem Hexapole wurden die Ionen dann gefangen und durch Stöße mit Argon thermalisiert, um anschließend in die ICR Zelle transferiert und bis zu 2 s mit dem FEL bestrahlt zu werden. Die IRMPD-Spektren wurden in zwei Messzeiten bei CLIO aufgenommen, welche die Bereiche 900 bis 1750 und 620 bis 1400 cm^{-1} abdecken. Um eine annähernd konstante Laserintensität von 700 bis 1300 mW zu erhalten, wurde der FEL so optimiert, dass die Elektronen eine Energie von 44,4 und 36,8 MeV aufwiesen. Die Intensitäten der Mutter- sowie der Fragmentionen wurde als Funktion der IR-FEL Frequenz aufgenommen und die Photodissoziationseffizienz gemäß Gleichung (2.7) berechnet. Für jede Frequenz wurden sechs Fragmentationsspektren gemittelt. Zur Erhöhung der Fragmentationseffizienz wurde zusätzlich ein wenige μs dem FEL-Makropuls folgender

CO₂-Laser (10 W, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, $\nu = 943 \text{ cm}^{-1}$) genutzt.^[75–77] Durch Anpassen der Pulslänge (wenige ms) wurde sichergestellt, dass eine Fragmentation durch den CO₂-Laser allein nicht stattfand.

Die quantenchemischen Rechnungen zu der Geometrieoptimierung, den harmonischen Schwingungsspektren, Energien sowie NBO-Ladungsverteilungen wurden im Allgemeinen auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ durchgeführt. Für die anharmonischen Frequenzrechnungen wurde ein kleinerer Basissatz cc-pVTZ gewählt. Die berechneten Spektren von PEA und PEA-H₂O wurden im ν_{NH} - und ν_{CH} -Bereich mit 0,9576 skaliert. Der Faktor ergibt sich aus dem Vergleich der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ aller experimentell beobachteten Konformere von PEA mit den zugeordneten experimentellen Moden. Der Fingerabdruckbereich wurde mit 0,98 skaliert. Mit Verwendung der gleichen Methode basierend auf den Konformeren PEA⁺(A) und PEA⁺(R) sowie unter Einbeziehung der $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ von PEA⁺(R) wurden die berechneten Spektren aller PEA⁺-Cluster mit 0,9568 skaliert. In gleicher Weise ergibt sich für die H⁺PEA- und xF-H⁺PEA-Cluster ein Faktor von 0,9586. Darüber hinaus wurde der Bereich der freien ν_{OH} für die H⁺PEA-H₂O(-L_n) mit L = Ne, Ar, N₂ mit 0,9633 skaliert, basierend auf dem Vergleich zwischen den berechneten ν_{OH} und den zugeordneten experimentellen Banden. Der Fingerabdruckbereich ist auch für die protonierten Cluster mit 0,98 skaliert.

4.3 Neutrales Phenylethylamin (PEA)

Das neutrale PEA besitzt fünf Konformere, von denen drei in *gauche*- und zwei in *anti*-Konformation vorliegen (Abb. 4.2). Innerhalb dieser beiden Gruppen unterscheiden sich die Strukturen durch die Ausrichtung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs relativ zum aromatischen Ring. So ist im stabilsten Konformer Gup die Seitenkette zum aromatischen Ring gefaltet und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs weist nach oben. Mit nur geringem energetischen Unterschied ($E_0 = 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) folgt Gout, bei dem das freie Elektronenpaar nach außen gerichtet ist. Deutlich instabiler ist das dritte *gauche*-Konformer Gin ($E_0 = 6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), bei dem das freie Elektronenpaar zum aromatischen Ring zeigt. Aufgrund der Symmetrie ergeben sich nur zwei *anti*-Konformere Aup mit $E_0 = 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Aout mit $E_0 = 2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Von diesen möglichen fünf Konformeren wurden experimentell die vier stabilsten nachgewiesen (Abschnitt 4.1). Das in Abbildung 4.2 dargestellte R2PI-Spektrum des PEA im Bereich von 37500 bis 37700 cm^{-1} weist, in Übereinstimmung mit bisherigen Experimenten,^[220,223,225,227,230] fünf intensive Banden A–E auf. Die Banden A bis D entsprechen dabei den $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprüngen der Konformere Aup, Gup, Gout und Aout. Bande E wurde dem Dimer PEA-H₂O zugeordnet, genauer dem Konformer Gout, bei dem das Wasser als Protonendonator an den Stickstoff gebunden ist (Abb. 4.4). Weitere weniger intensive Banden entsprechen den PEA-H₂O-Dimeren oder auch höherer Oligomere der anderen Konformere.^[230] Allerdings sind auch weitere vibronische Banden nicht auszuschließen. ILSR-Spektren im Bereich der Streckschwingungen und des Fingerabdruckbereichs bestätigen die Konformerzuordnung.^[227] Im Folgenden werden die Ergebnis-

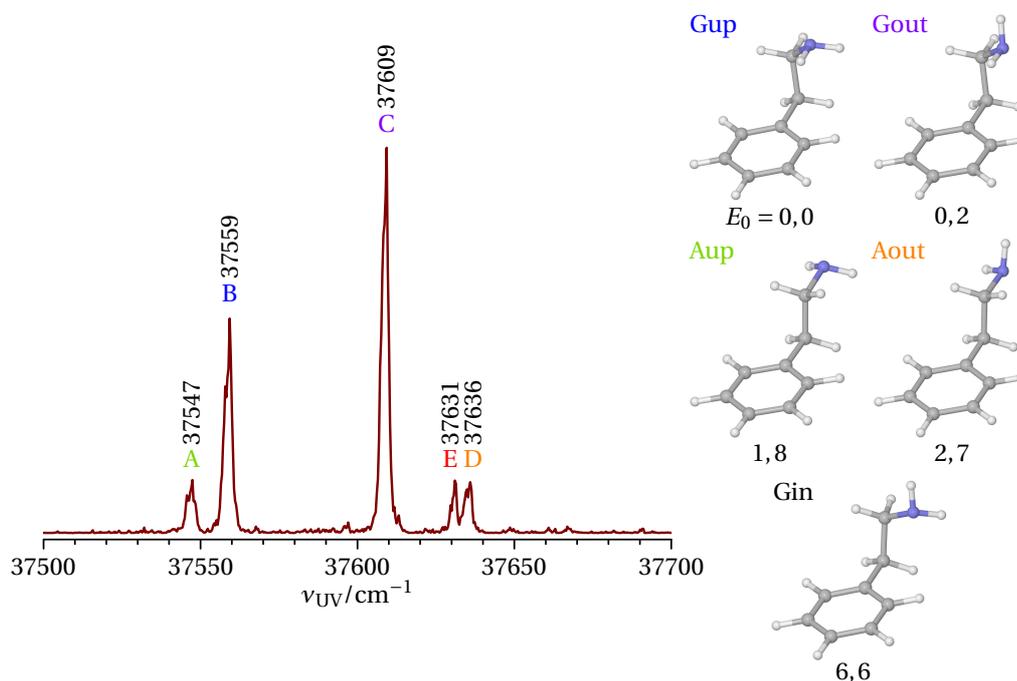


Abbildung 4.2: Einfarbiges (1+1) R2PI-Spektrum im Bereich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge (Banden A bis D) der dem Farbcode entsprechenden vier rechts dargestellten auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Konformere von PEA und einem PEA-H₂O-Komplex (Bande E). Zusätzlich ist die Struktur des experimentell nicht nachgewiesenen Konformers Gin aufgeführt. Relative Energien E_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

se aus der IRD-Spektroskopie der Banden A–E diskutiert, wobei zunächst nur die Monomere (A–D) betrachtet werden. Abbildung 4.3 stellt die gemessenen IRD-Spektren sowohl den berechneten harmonischen linearen IR-Absorptionsspektren und den entsprechenden ILSR-Messungen^[219] gegenüber. Die zugeordneten berechneten Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Banden. Im Bereich $2800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ sind insbesondere die asymmetrische und symmetrische NH-Streckschwingung $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ wie auch die aliphatischen CH-Moden der Seitenkette $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ sehr sensitiv für die Identifizierung der entsprechenden Struktur.

Die ν_{CH} des aromatischen Ringes prägen den Bereich zwischen 3000 und 3150 cm^{-1} . Auch wenn einzelne Banden in den gemessenen Spektren feine Unterschiede aufweisen, sind sie nicht geeignet, um die Konformation zu bestimmen. Die Positionen der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ und $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ sind sehr sensitiv auf die Orientierung der Seitenkette und der Aminogruppe. Während die Unterschiede für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ gering sind, zeigen sich relevante individuelle Muster für $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$.

In den experimentellen Spektren variieren die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ von 3406 bis 3414 cm^{-1} und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ von 3342 bis 3350 cm^{-1} (Tab. 4.1). Die zu diesen Moden korrespondierenden berechneten Frequenzen geben die experimentellen Resultate, insbesondere deren relative

Positionen zueinander, nur unzureichend wieder, sodass auf Grundlage dieser beiden Moden alleine eine Identifizierung der Konformere nicht möglich ist. Im Bereich von

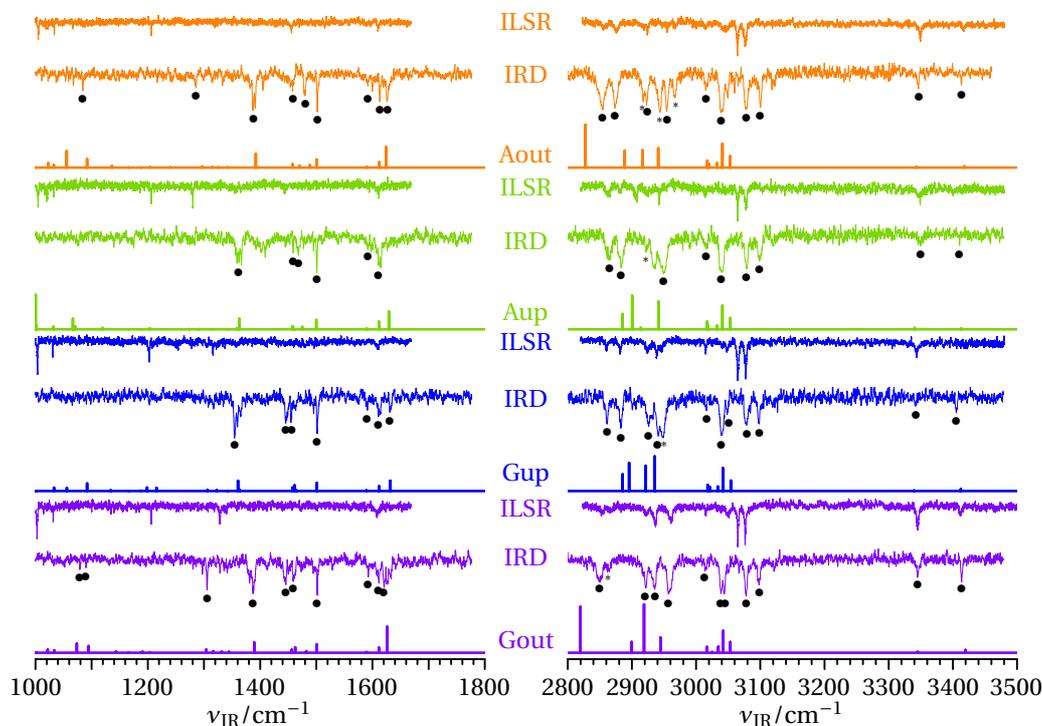


Abbildung 4.3: IRD-Spektren der Konformere Gout (Bande C im R2PI-Spektrum in Abb. 4.2), Gup (B), Aup (A) und Aout (D) im Vergleich zu den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren und den ILSR-Spektren^[219] im ν_{NH} - bzw. ν_{CH} -Bereich (rechts) und Fingerabdruckbereich (links). Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren sind mit 0,9576 für die ν_{NH} bzw. ν_{CH} und mit 0,98 im Fingerabdruckbereich skaliert. Die Positionen der mit Kreisen markierten Banden sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 den berechneten Frequenzen und entsprechenden Banden der ILSR-Spektren zugeordnet. Die mit einem Sternchen markierten Banden entsprechen den in den Spektren von *p*-Aminophenethylamin identifizierten Fermiresonanzen.^[237]

2800 bis 3000 cm^{-1} zeigt Konformer Gout eine Gruppe von drei Banden bei 2957 bis 2922 cm^{-1} sowie eine einzelne Bande bei 2849 cm^{-1} . Das berechnete Spektrum spiegelt die Positionen dieser vier $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ sehr gut wieder. Konformer Aout hat eine in gleicher Weise ausgerichtete Aminogruppe, und auch hier zeigt das berechnete Spektrum eine Gruppe von drei Moden sowie eine einzelne Mode weiter im Roten. Das experimentelle Spektrum dagegen weist klar mehr als vier Banden auf. Die zusätzlich auftretenden Banden können vermutlich auf Rotationsstrukturen bzw. Kombinationsmoden und/oder Obertöne zurückgeführt werden. Wegen derer relativ gesehen hohen Intensitäten ist eine Zuordnung der experimentellen Banden zum berechneten Spektrum nicht ohne Weiteres möglich. Hier hilft der Vergleich der IRD- mit den ILSR-Spektren weiter. Banden, die in diesen mit zwei unterschiedlichen experimentellen Methoden gewonnenen Spektren auftreten, sind sehr wahrscheinlich als Fundamentalbanden identifizierbar.

So ergeben sich die in Abbildung 4.3 mit Kreisen markierten Zuordnungen der experimentellen Banden zu den berechneten Frequenzen, welche in den Tabellen 4.1 und 4.2 mit ihren Werten aufgeführt sind.

Die IRD-Spektren der beiden Konformere Gup und Aup zeigen im Bereich von 2800 bis 3000 cm^{-1} zwei Gruppen mit je zwei Banden. Das berechnete Spektrum von Gup repräsentiert das experimentelle Spektrum sehr gut. Auch entspricht das IRD-Spektrum in diesem Bereich sehr gut dem ILSR-Spektrum ($\Delta\nu \leq 3 \text{ cm}^{-1}$). Dagegen ist Aup im berechneten Spektrum durch drei intensive und eine schwache Bande gekennzeichnet. Interessanterweise gibt hier das ILSR-Spektrum die berechneten Positionen im Gegensatz zu den markierten Banden des IRD-Spektrums gut wieder. Während die im IRD-Spektrum bei 2949 cm^{-1} gemessene Bande im ILSR-Spektrum bei 2942 cm^{-1} und in den Rechnungen mit $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\alpha}$ ihre Entsprechung findet, zeigt sich für die $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\beta}$ keine Übereinstimmung im IRD-Spektrum.

Die Orientierung der Aminogruppe zeigt sich auch im Fingerabdruckbereich durch markante Banden. So haben die Konformere Gup und Aup eine Bande bei $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ und die Konformere Gout und Aout einen Peak bei $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$. In den Rechnungen finden diese Banden ihre Entsprechungen mit der Wippschwingung $\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$. Die Bande weist im experimentellen Spektrum aller Konformere mehrere Peaks auf, sodass die von den Rechnungen vorhergesagten feinen Frequenzunterschiede bezüglich der Orientierung der Seitenkette bei gleicher Ausrichtung der Aminogruppe nicht aufgelöst werden können und eine Zuordnung der Spektren hier nur bezüglich der Ausrichtung der Aminogruppe vorgenommen werden kann. Ein Vergleich mit den ILSR-Spektren hilft hier auch nicht weiter, da aufgrund der geringen Ramanaktivität in den Spektren an entsprechender Position keine Bande identifizierbar sind. Die Rechnungen zeigen für den Bereich unterhalb von 1100 cm^{-1} eindeutige Merkmale zur Unterscheidung aller Konformere nicht nur bezüglich der Orientierung der Aminogruppe, sondern auch der Seitenkette. Allerdings weisen die experimentellen IRD-Spektren teils zu wenige oder gar keine Banden auf, um hier eine aussagekräftige Unterscheidung der Konformere zu treffen. Interessant sind allerdings die im Bereich von 1440 bis 1480 cm^{-1} gemessenen Banden. Für Isomer Gup treten die zwei Banden bei 1455 und 1446 cm^{-1} auf, die der Scherschwingung $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta} = 1461 \text{ cm}^{-1}$ und CH-Schwingung $\nu_{18\text{b}} = 1458 \text{ cm}^{-1}$ des aromatischen Ringes entsprechen. In Aup tritt die bei $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta} = 1475 \text{ cm}^{-1}$ berechnete Mode entsprechend weiter im Roten bei 1468 cm^{-1} auf. Die $\nu_{18\text{b}} = 1461 \text{ cm}^{-1}$ findet sich im experimentellen Spektrum bei 1458 cm^{-1} bestätigt. Die jeweilige $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$ ist in den IRD-Spektren nicht wahrzunehmen, im Einklang mit den berechneten Intensitäten von 0,3 bis 0,6 km mol^{-1} . Für die Konformere Gout und Aout berechnet sich $\nu_{18\text{b}}$ zu 1456 bzw. 1458 cm^{-1} . In den IRD-Spektren zeigen sich diese Frequenzen bei 1446 bzw. 1458 cm^{-1} . Die nächsthöhere beobachtete Bande in Gout findet sich bei 1459 cm^{-1} und lässt sich mit $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta} = 1462 \text{ cm}^{-1}$ in Einklang bringen. Für Aout findet sich die nächste Bande weiter im Roten bei 1480 cm^{-1} ebenfalls in guter Übereinstimmung mit $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta} = 1470 \text{ cm}^{-1}$. Die $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$ sind mit 2 und 3 km mol^{-1} für Gout bzw. Aout zwar mit einer Größenordnung

Tabelle 4.1: Bandenpositionen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ in cm^{-1}) der identifizierten und in Abbildung 4.3 mit Kreisen markierten Schwingungen im Streckschwingungsbereich von 2800 bis 3800cm^{-1} der Konformere PEA(Gout) (C), PEA(Gup) (B), PEA(Aup) (A) und PEA(Aout) (D) sowie PEA(Gout)-H₂O im Vergleich zu den Peaks der ILSR-Spektren^[219] (Werte für PEA(Gout) und PEA(Gout)-H₂O aus den ergänzenden Informationen von Mayorkas *et al.* [227]) und den berechneten Frequenzen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1}) mit ihrer Zuordnung zu den Schwingungsmoden. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen sind mit 0,9576 skaliert. Die Bezeichnung der aromatischen Schwingungsmoden orientiert sich an Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

Gout		Gup		Aup		Aout		Gout-H ₂ O		Mode					
$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$														
IRD	ILSR	IRD	ILSR ^a	IRD	ILSR ^a	IRD	ILSR ^a	IRD	ILSR						
								3713	3716	3700	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$				
3414	3414	3420	3406		3412	3411	3400	3413	3413	3417	3418	3402	3401	3411	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
3345	3346	3345	3342	3344	3339	3350	3349	3340	3347	3350	3343	3328	3350 ^b	3337	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
												3351	3328 ^b	3270	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$
3098		3053	3098		3054	3098		3053	3100		3053	3098		3052	ν_2
3078	3078	3042	3078	(3077)	3042	3079	(3078)	3041	3078	(3076)	3041	3077	3076	3042	$\nu_{20\text{b}}$
3044	3050	3035	3048	3048	3034	3040		3032	3040		3032	3045		3035	$\nu_{7\text{a}}$
3039		3025	3039		3021			3018			3020	3038		3026	$\nu_{7\text{b}}$
3014	3015	3017	3016	3015	3018	3016	3014	3017	3015		3017	3015	3016	3015	ν_{13}
2957	2960	2945	2941	2938	2935	2949	2942	2942	2954	(2955)	2941	2964	2963	2960	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\alpha}$
2936	2934	2919	2926	2924	2922		2907	2914	2923	2923	2916	2938	2938	2929	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\beta}$
2922	2922	2900	2883	(2881)	2896	2884	(2883)	2901	2873	(2876)	2889	2929	2929	2906	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\alpha}$
2849	2849	2820	2861	(2860)	2886	2864	(2862)	2885	2854	(2856)	2828	2868	2869	2850	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$

^a Werte in Klammern sind aus den ILSR-Spektren ausgelesene Positionen, die in Golan *et al.* [219] nicht tabelliert sind. ^b Im ILSR-Spektrum^[227] wurden die beiden Moden in entgegengesetzter Weise zur Identifizierung im IRD-Spektrum vorgenommen.

Tabelle 4.2: Bandenpositionen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ in cm^{-1}) der identifizierten und in Abbildung 4.3 mit Kreisen markierten Schwingungen im Fingerabdruckbereich von 1000 bis 1800 cm^{-1} der Konformere PEA(Gout) (C), PEA(Gup) (B), PEA(Aup) (A) und PEA(Aout) (D) und PEA(Gout)-H₂O im Vergleich zu den Peaks der ILSR-Spektren^[219] (Werte für PEA(Gout) und PEA(Gout)-H₂O aus den ergänzenden Informationen von Mayorkas *et al.* [227]) und den berechneten Frequenzen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1}) mit ihrer Zuordnung zu den Schwingungsmoden. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren sind mit 0,98 skaliert. Die Bezeichnung der aromatischen Schwingungsmoden orientiert sich an Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

Gout		Gup		Aup		Aout		Gout-H ₂ O		Mode
$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$									
IRD	ILSR	IRD	ILSR	IRD	ILSR	IRD	ILSR	IRD	ILSR ^a	
								1627	1635	β_{OH}
1621	1626	1631	1632			1629	1626	1612	1614	$\beta_{\text{NH}_2}^{\text{sci}}$
1611	1612	1611	1610	1611	1612	1611	1611	1613	1610	ν_{9a}
1593	1592	1589	1591		1589	1592		1590	1592	ν_{9b}
1502	1501	1501	1501	1501	1501	1500	1502	1501	1503	ν_{18a}
1459	1462	1455	1461	1468	1475	1480		1470	1461	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$
1446	1445	1456	1446	1458	1458	1461	1458	1456	1458	ν_{18b}
1387	1387	1389	1355	1361	1362	1363	1387	1392	1385	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$
								1351	1353	ν_3
1306	1304						1286	1296	1303	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$
								1195	1198	$\sigma_{\text{C6C}\beta}$
								1182	1186	ν_{8a}
1090	1095						1084	1092		ν_{19b}
1079	1074									σ_{CN}

^a Der Wert in Klammern ist die aus dem ILSR-Spektrum ausgelesene Position, die in Mayorkas *et al.* [227] nicht tabelliert ist.

intensiver als die entsprechenden Moden in Gup und Aup, lassen sich aber auch hier in den experimentellen Spektren nicht ausmachen. Eine weitere Unterscheidung von Gout und Aout ist mit den Banden bei 1306 bzw. 1286 cm^{-1} gegeben, welche der Torsionsmode der $\text{C}\alpha\text{H}_2$ -Gruppe $\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor},\text{C}\alpha} = 1304$ bzw. 1296 cm^{-1} entsprechen. Alles in allem hat sich bereits im CH-Streckbereich gezeigt, dass die CH_2 -Gruppen mit ihren Frequenzen experimentell sensitiv für die Orientierung der Seitenkette und der Aminogruppe sind. Während die genaue Identifizierung im Streckbereich aufgrund möglicher Kombinationsschwingungen bzw. Obertöne nicht endgültig zu klären ist, zeigt sich der Fingerabdruckbereich mit den erwähnten Biegeschwingungen der CH_2 -Gruppe als eindeutiger Indikator zur Identifizierung der zu den experimentellen Spektren gehörenden Konformere. Die so zugeordneten Strukturen bestätigen die mittels anderer experimenteller Methoden gewonnenen Ergebnisse.^[226,227,230]

4.3.1 PEA-H₂O

Das R2PI-Spektrum in Abbildung 4.2 zeigt fünf Banden, von denen A bis D den zuvor diskutierten Konformeren des PEA zugeordnet werden konnten. Wie bereits einleitend in Abschnitt 4.1 erwähnt, konnte PEA(Gout)-H₂O der Bande E zugeordnet werden, bei dem H₂O als Protonendonator an den Stickstoff der Aminogruppe bindet.^[223,226,227,230] Gegenüber anderen Konformeren mit gleichem Bindungsmotiv ist dieses Isomer auch das stabilste ($\Delta E_0 \geq 5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abb. 4.4). Andere Bindungsmotive für die jeweiligen

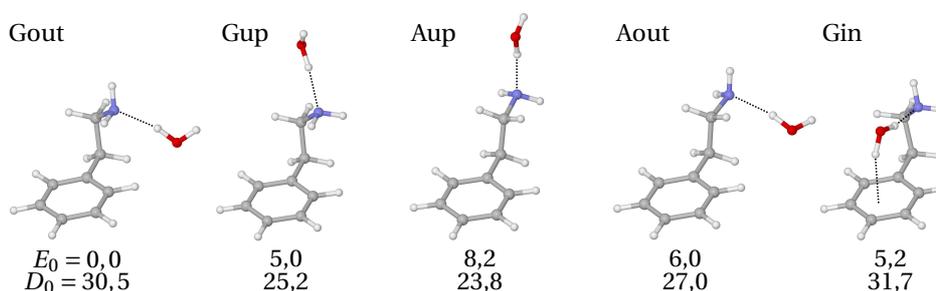


Abbildung 4.4: Strukturen der für die jeweiligen Konformere des PEA stabilsten Bindungsmotive des H₂O. Relative Energie E_0 sowie Bindungsenergie D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

Konformere sind nochmals deutlich instabiler mit $\Delta E_0 \geq 11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und hier nicht näher aufgeführt. Im berechneten und experimentellen Spektrum tritt nur eine Bande oberhalb von 3450 cm^{-1} auf, was auf eine freie $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ und eine gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ deutet. Neben dem erwähnten Bindungsmotiv wäre demnach für Gout und Gup auch ein als Protonenakzeptor an die Aminogruppe und -donator an den aromatischen Ring gebundenes H₂O denkbar. Die Rechnung für ein solches Isomer bei Gout zeigt jedoch, dass die Bindung an das π -Elektronensystem zu schwach ist, um die Kopplung von $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3712 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3627 \text{ cm}^{-1}$ aufzuheben, womit dieses Bindungsmotiv für die weitere Betrachtung nicht relevant ist. Mit gleicher Begründung scheidet das mit beiden Wasserstoffatomen in Richtung des aromatischen Ringes weisende π -gebundene

Bindungsmotiv aus ($\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3720 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3641 \text{ cm}^{-1}$). So bleibt einzig das Bindungsmotiv, bei dem H_2O als Protonendonator an den Stickstoff bindet, für die verschiedenen Konformere zur Diskussion.

Wie bereits beim PEA beobachtet, lassen sich auch in den berechneten Spektren der PEA- H_2O charakteristische Unterschiede im Bereich der Streckschwingungen und im Fingerabdruckbereich ausmachen (Abb. 4.5). Die aromatischen ν_{CH} sind innerhalb von 7 cm^{-1} für alle Konformere von PEA- H_2O im Wesentlichen an unveränderter Position, wobei die größte Abweichung hier durch eine Mode $\nu_{7\text{b}}$ hervorgerufen wird (Tab. B.1). In gleichem Maße zeigen sich Unterschiede für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$. Interessanter ist hier je-

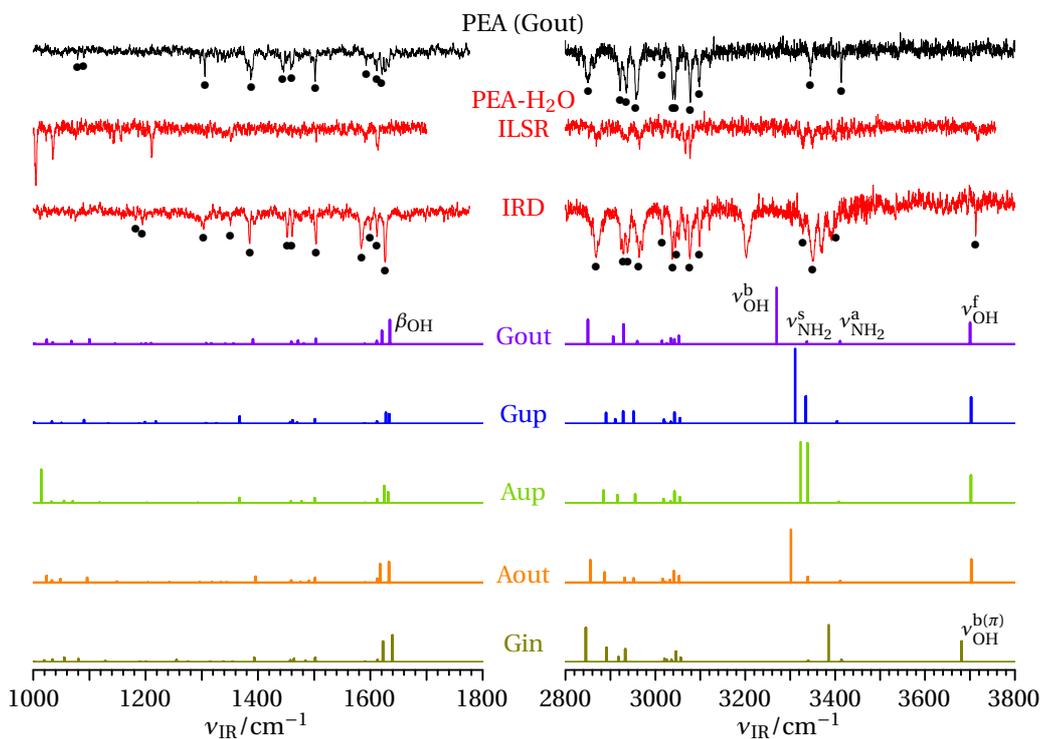


Abbildung 4.5: IRD-Spektrum des PEA- H_2O im Vergleich zu den berechneten Spektren der verschiedenen Konformere mit gleichem Bindungsmotiv (H_2O als Protonendonator an Stickstoff, Abb. 4.4). Vergleichend sind das ILSR-Spektrum^[227] von PEA- H_2O sowie das IRD-Spektrum von PEA(Gout) gegeben. Die Punkte markieren die identifizierten Fundamentalbanden, deren Positionen in den Tabellen 4.1 und 4.2 aufgeführt sind. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren sind mit 0,9576 im ν_{NH_2} -, ν_{OH} - bzw. ν_{CH} -Bereich und mit 0,98 im Fingerabdruckbereich skaliert.

doch die drastische Intensitätssteigerung von etwa dem zehnfachen bzw. 23-fachen der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ für PEA(Gup)- H_2O und PEA(Aup)- H_2O gegenüber dem stabilsten Komplex PEA(Gout)- H_2O , allerdings sind gerade hier die Differenzen in den Positionen dieser Mode mit nur $\Delta\nu = 2$ bzw. 1 cm^{-1} gering. Mit Ausnahme von PEA(Gin)- H_2O zeigt sich $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ quasi unbeeinflusst von der PEA-Struktur. Die Rotverschiebung von -19 cm^{-1} in PEA(Gin)- H_2O relativ zur stabilsten Struktur ergibt sich aus der Interaktion des Wassers mit dem

π -Elektronensystem des aromatischen Ringes. Die an die Aminogruppe gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ zeigt in Abhängigkeit von den Konformeren klar unterscheidbare Positionen. Mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3270 \text{ cm}^{-1}$ ist diese Mode für PEA(Gout)-H₂O am weitesten im Roten zu finden. Für die anderen Cluster ist $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ mit 32 bis 116 cm^{-1} weniger stark rotverschoben. Ohne zu sehr ins Detail zu gehen, zeigen die $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ den Clustern entsprechende individuelle Muster. Der Fingerabdruckbereich weist über den gesamten Bereich von 1000 bis 1800 cm^{-1} teils größere Unterschiede für einzelne Moden auf. Recht sensitiv für die Orientierung der Aminogruppe (out/in oder up) ist, wie bereits bei den freien PEA beobachtet, die Wippschwingung $\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$ bei 1350 bis 1400 cm^{-1} . Im Detail zeigen sich aber auch feine Unterschiede in den Spektren, die für die gesamte Konformerstruktur charakteristisch sind. Die Differenzen der Biegeschwingungen β_{OH} von H₂O sind mit $\Delta\nu \leq 7 \text{ cm}^{-1}$ experimentell nicht unterscheidbar.

Es bietet sich an, den Einfluss der Solvatisierung auf die Struktur des PEA näher zu beleuchten, was im Folgenden für das stabilste Konformer Gout getan wird. So führt die Bindung des Wassers an den Stickstoff der Aminogruppe zu einer etwas kompakteren Struktur des PEA. Der dihedrale Winkel δ_1 verringert sich für PEA(Gout)-H₂O um 3° auf 61° im Vergleich zum freien PEA(Gout). Dagegen bleibt der dihedrale Winkel δ_2 mit 81° für beide Spezies unverändert. Die leichte Drehung der Seitenkette relativ zum aromatischen Ring wirkt sich auch auf die NH-Bindungslängen der Aminogruppe aus. So verlängert sich für PEA(Gout)-H₂O die Bindung in Richtung des aromatischen Ringes leicht um $\Delta R_{\text{NH}} = 1,1 \text{ m}\text{\AA}$. Auch die freie NH-Bindung verlängert sich geringfügig ($\Delta R_{\text{NH}} = 0,6 \text{ m}\text{\AA}$). Im berechneten Spektrum zeigt sich dies in einer Rotverschiebung von -9 bzw. -8 cm^{-1} für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$. Die Bindung des H₂O als Protonendonator an den Stickstoff führt gegenüber dem freien Wassermolekül zu einer größeren gebundenen OH-Bindungslänge ($\Delta R_{\text{OH}} = 20,5 \text{ m}\text{\AA}$ und einer leichten Kontraktion der freien OH-Bindung ($\Delta R_{\text{OH}} = 1,4 \text{ m}\text{\AA}$). Während die Positionen der aromatischen ν_{CH} quasi unverändert sind ($\Delta\nu \leq 2 \text{ cm}^{-1}$), schieben die vier Streckschwingungen der CH₂-Gruppen um 6 bis 30 cm^{-1} ins Blaue. Mit Ausnahme von β_{OH} bildet der Fingerabdruckbereich der hydratisierten Cluster jene der freien Konformere von PEA ab, und das Spektrum von PEA(Gout)-H₂O entspricht quasi dem des PEA(Gout).

Das IRD-Spektrum zeigt insbesondere im Bereich der Streckschwingungen deutlich mehr Banden als nur durch die Fundamentalmoden erklärbar. Wie zuvor bei den experimentellen Spektren der vier Konformere von PEA erwähnt, lassen sich die zusätzlichen Banden auf sowohl Rotationsstrukturen als auch Kombinationsschwingungen und Obertöne zurückführen. Durch den Vergleich des experimentellen Spektrums von PEA-H₂O mit denen der freien Konformere sind die Fundamentalmoden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der berechneten Spektren identifizier- und weiter die Konformation des PEA-H₂O bestimmbar. So lässt sich eindeutig die in den Berechnungen stabilste Struktur PEA(Gout)-H₂O ausmachen. Insbesondere das charakteristische Muster der $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ wird unter Berücksichtigung der berechneten Blauverschiebungen recht gut wiedergegeben. Aber auch im Fingerabdruckbereich zeigen sich Hinweise auf das Konformer Gout für den solvatisierten Cluster. Die $\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$ bei 1385 cm^{-1} im experi-

mentellen Spektrum schließt zunächst die Konformere Gup und Aup aus, bei denen die Rechnungen die Mode etwa -20 cm^{-1} weiter im Roten verorten. Auch das für diese beiden Konformere typische Muster der $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ lässt sich im IRD-Spektrum nicht erkennen. Die Bande bei 1503 cm^{-1} entspricht $\nu_{18\text{a}}$ des aromatischen Ringes und findet sich für die übrigen Konformere innerhalb von 1 cm^{-1} an gleicher Position. Allerdings zeigen die im Blauen benachbarten Moden Unterschiede, und die beiden Banden bei 1461 und 1452 cm^{-1} lassen sich am Besten mit der $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta} = 1471$ und $\nu_{18\text{b}} = 1460\text{ cm}^{-1}$ in Einklang bringen (Tab. B.1). Alle im Fingerabdruckbereich auftretenden experimentellen Banden lassen sich somit auf PEA(Gout)-H₂O zurückführen.

Durch die Gegenüberstellung der experimentellen Spektren von PEA(Gout) und PEA-H₂O sowie unter Berücksichtigung der in den Berechnungen vorhergesagten Verschiebungen lassen sich die Fundamentalbanden im Fingerabdruckbereich sowie im Bereich der aromatischen ν_{CH} und aliphatischen $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ recht gut bestimmen. Nicht ganz offensichtlich ist die Zuordnung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ sowie der $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$. Wie bereits weiter oben diskutiert, führt die Solvatisierung von PEA(Gout) mit H₂O für die beiden ersten Moden zu leichten Rotverschiebungen. Damit ließen sich die schwachen Banden bei 3402 und 3328 cm^{-1} als $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ bzw. $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ bestimmen. Deren Positionen entsprechen damit, in relativ guter Übereinstimmung zu den Rechnungen, mit Rotverschiebungen von -12 bzw. -17 cm^{-1} im Vergleich zum IRD-Spektrum von PEA(Gout). Eine Zuordnung von $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ zur unmittelbar im Roten folgenden etwas intensiveren Bande bei 3393 cm^{-1} scheint zunächst auch plausibel, lässt sich aber letztendlich durch den Vergleich mit dem ILSR-Spektrum^[227] von PEA-H₂O vermutlich ausschließen. Dort treten im diskutierten Bereich nur drei Banden bei 3401 , 3350 und 3328 cm^{-1} auf, die sich alle auch im IRD-Spektrum wiederfinden lassen (Abb. 4.5, Tab. 4.1). Das Fehlen einer Bande bei $\sim 3393\text{ cm}^{-1}$ im ILSR-Spektrum unterstützt damit die ursprüngliche Zuordnung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ zur Bande bei 3402 cm^{-1} . Im Übrigen wurde im ILSR-Spektrum die Bande bei 3350 cm^{-1} der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ und die bei 3328 cm^{-1} der $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ zugeordnet, im Gegensatz zur hier für das IRD-Spektrum vorgenommenen Zuordnung. Die im vorliegenden IRD-Spektrum bei 3351 cm^{-1} auftretende Bande lässt sich demnach mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ identifizieren. Die Rechnung überschätzt hier die Stärke der Bindung. Die entsprechende freie Mode $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3700\text{ cm}^{-1}$ findet sich experimentell bei 3713 cm^{-1} . Die recht intensive Bande bei 3202 cm^{-1} ist vermutlich auf eine Kombinationsbande zurückzuführen. Ein Oberton der OH-Biegeschwingung mit $2\beta_{\text{OH}} = 3254\text{ cm}^{-1}$ passt von der Position her deutlich schlechter.

Zusammenfassung Die auf der Bande E im R2PI-Spektrum beruhenden IRD-Spektren im Bereich der Streckschwingungen und im Fingerabdruckbereich zeigen eindeutige Banden, die sich mit dem Isomer PEA(Gout)-H₂O, bei dem das Wasser als Protonendonator an den Stickstoff bindet, identifizieren lassen. Andere Konformere des PEA sowie andere Bindungsmotive des H₂O können ausgeschlossen werden. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den mit anderen experimentellen Methoden gewonnenen Resultaten^[226,227,230] und kann insbesondere auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen die Fundamentalbanden identifizieren und teils neu zuordnen.

4.4 Tagging und Mikrosolvatisierung des PEA^+

Abbildung 4.6 gibt die IRPD-Spektren von PEA^+ -L mit verschiedenen Liganden L = Ne, Ar und Kr im gemessenen Bereich von 2600 bis 3600 cm^{-1} wieder. Das Spektrum von PEA^+ -Ar weist mehrere Banden auf. Der Einfluss von Ar ist in der Regel zu gering um die deutlich voneinander getrennten Banden auf Effekte durch verschiedene Ar-Isomere zurückzuführen. Daher liegen verschiedene Konformere von PEA^+ unter den experi-

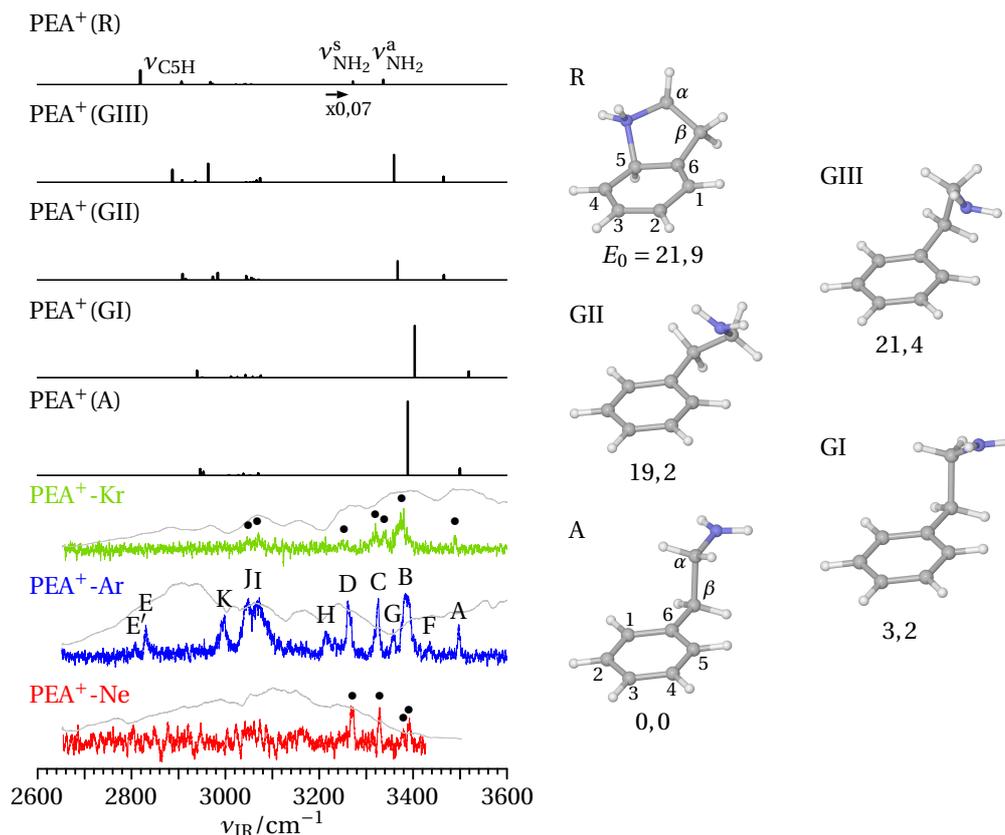


Abbildung 4.6: IRPD-Spektren von PEA^+ -Rg mit Rg = Ne, Ar und Kr im Vergleich zu den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren der rechts dargestellten Konformere von PEA^+ . Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren sind mit 0,9568 skaliert und die Intensitäten aller $\nu_{\text{NH}_2}^a$ und $\nu_{\text{NH}_2}^s$ sind mit 0,07 multipliziert. Relative Energien E_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die Kreise markieren die Positionen der ausgelesenen Bandenpositionen von PEA^+ -Ne und PEA^+ -Kr. Die grauen Kurven in den jeweiligen IRPD-Spektren repräsentiert die relative Laserenergie, die Kurve für PEA^+ -Ar ist auch für die IRPD-Spektren der größeren PEA^+ -Ar_n mit $n \geq 2$ (Abb. 4.9) gültig. Für die Strukturen der Konformere A (repräsentativ auch für GI bis GIII) und R sind die Bezeichnungen der Kohlenstoffatome angegeben.

mentellen Bedingungen vor. Der Vergleich der IRPD-Spektren für die verschiedenen Edelgase zeigt, dass von Ne bis Kr die Positionen der in allen drei IRPD-Spektren erkennbaren Banden nur geringe Unterschiede aufweisen. Im Folgenden wird zunächst vom theoretischen Gesichtspunkt her der Einfluss der positiven Ladung auf die Struk-

tur und das Spektrum von reinem PEA diskutiert, um anschließend mit Hilfe des IRPD-Spektrums von PEA⁺-Ar die im Experiment auftretenden Konformere zu identifizieren. Wie bereits einleitend erwähnt, beschäftigten sich Weinkauff *et al.* [224] sowohl experimentelle als auch theoretisch mit PEA⁺. In deren Berechnungen auf zum heutigen Zeitpunkt relativ geringem Niveau B3LYP/6-31+G* fanden sie zwei Strukturen mit der Seitenkette in *anti*- und in *gauche*-Konformation relativ zur Ebene des aromatischen Ringes. Dabei ist das *anti*-Konformer das stabilere von beiden. Sie begründeten den Kollaps der fünf theoretisch möglichen Strukturen für das neutrale PEA in die nur zwei Konformere beim PEA⁺ mit einer großen Änderung der Geometrie in der C-NH₂-Gruppe, welche annähernd planar im Kation ist. Die Photoelektronenspektren der vier experimentell nachgewiesenen neutralen Konformere zeigten in der Tat strukturlose Ansätze. Die attraktive NH... π -Interaktion der neutralen *gauche*-Konformere wird für das Kation repulsiv, was an sich bereits deren experimentellen Spektren erklärt. Aus der gleichen Beobachtung der *anti*- wie für die *gauche*-Konformere im Experiment folgerten sie, dass eine Ladungsumverteilung aufgrund der Ionisierung stattfindet, einhergehend mit den Resultaten aus deren quantenchemischen Rechnungen.

Die für diese Arbeit durchgeführten Rechnungen erweitern das Bild des PEA⁺ deutlich. So ergeben sich neben den zwei von Weinkauff *et al.* gefundenen Konformeren, hier A und GI bezeichnet, drei weitere. Zwei davon (GII und GIII) weisen ebenfalls eine Struktur auf, bei der die Seitenkette in *gauche*-Konformation vorliegt, und das dritte Konformer R ist dadurch gekennzeichnet, dass die Aminogruppe der Seitenkette an den aromatischen Ring bindet. Eine kürzlich veröffentlichte Publikation bestätigt in Teilen die Ergebnisse.^[232] Die Autoren diskutieren die hier mit GI, A und R bezeichneten Konformere, allerdings fanden sie in ihren Rechnungen keine Hinweise auf GII und GIII. In Abbildung 4.6 sind alle fünf Konformere dargestellt. Energetisch ist Konformer A auf dem verwendeten Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ das stabilste, dicht gefolgt von GI mit $E_0 = 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit $E_0 \geq 19,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind die anderen drei Konformere deutlich weniger stabil. Interessanterweise ändert sich die energetische Reihenfolge erheblich bei Berechnungen auf dem Niveau ω B97X-D bei gleichem Basissatz. So wird Konformer R die stabilste Struktur, mit größerem Abstand von GI und A ($E_0 = 17,2$ und $17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) gefolgt. Konformer GII bildet den Abschluss mit $E_0 = 26,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, da GIII in R isomerisiert.

Die fünf Konformere unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Neigung und Drehung der Seitenkette relativ zur Ebene des aromatischen Ringes. Dies wirkt sich unmittelbar auf weitere geometrische Parameter aus. So sind die dihedralen Winkel δ_2 und δ_1 über ein breites Spektrum gestreut (Tab. 4.3). Die Kombination dieser beiden Winkel wirkt sich unmittelbar auf den Abstand des Stickstoffs zum nächsten Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes aus, welcher sich von $R_{\text{N}\dots\text{C}5} = 3,56 \text{ \AA}$ für GI auf $2,44 \text{ \AA}$ für GIII verringert. Bei Konformer R ist dieser Abstand gar nur noch $1,57 \text{ \AA}$ lang und bewegt sich damit im Bereich der kovalenten Bindungslänge zwischen N und C in PEA⁺ ($R_{\text{NC}\alpha} = 1,53 \text{ \AA}$). Darüber hinaus wird das Wasserstoffatom, welches an Position C5 bindet, mit der zunehmend kompakteren Struktur quasi weggedrückt. Der Bindungsabstand $R_{\text{C}5\text{H}}$ verkürzt sich ausgehend von Konformer A um 3 und 1 m\AA für Konformer

GII bzw. GIII zunächst nur gering, ist aber in Konformer R gute 20 mÅ länger. Die Nei-

Tabelle 4.3: Ausgewählte geometrische Parameter (Bindungswinkel ϑ und dihedrale Winkel δ in $^\circ$, Abstände R in Å berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ) und relative Energie E_0 in kJ mol^{-1} für B3LYP-D3 und ω B97X-D (kursiv) bei gleichem Basissatz aug-cc-pVTZ der Minima und Übergangszustände (TS) von PEA^+ sowie dem für das jeweilige Konformer stabilsten Isomer von PEA^+ -Ar.

	E_0	δ_2	δ_1	$R_{\text{N}\cdots\text{C5}}$	$R_{\text{NC}\alpha}$	R_{C5H}	ϑ_{C2C5H}	R_{NH}^{a}
A ^b	0,0/17,6	89,2	180,0		1,39	1,0821	179,3	1,0089/1,0089
A-Ar(I)		89,7	178,9		1,39	1,0821	179,3	1,0080/1,0091
TS A-GI	10,2	82,4	121,2	4,10	1,39	1,0820	179,2	1,0086/1,0080
GI	3,2/17,2	85,9	74,5	3,56	1,38	1,0821	179,3	1,0081/1,0077
GI-Ar(I)		85,9	75,1	3,57	1,38	1,0821	179,4	1,0080/1,0080
TS GI-GI	19,0	88,6	-0,9	3,65	1,31	1,0824	179,0	1,0088/1,0088
TS GI-GII	21,9	98,9	57,9	2,92	1,43	1,0815	173,1	1,0099/1,0086
GII	19,2/26,1	149,9	-37,8	2,60	1,46	1,0792	170,3	1,0113/1,0118
GII-Ar(I)		149,9	-37,4	2,58	1,46	1,0793	169,9	1,0111/1,0119
TS GII-GIII	26,9	120,2	6,0	2,31	1,48	1,0816	164,9	1,0114/1,0115
TS GII-R	29,5	112,0	32,9	1,94	1,50	1,0864	147,6	1,0144/1,0140
GIII	21,4/ - ^c	102,3	43,7	2,44	1,47	1,0808	164,9	1,0113/1,0107
GIII-Ar(I)		102,5	43,1	2,42	1,47	1,0809	164,6	1,0110/1,0105
R ^d	21,9/0,0	145,5	-0,2	1,57	1,53	1,0998	127,7	1,0194/1,0204
R-Ar(I)		144,3	-0,1	1,57	1,52	1,0998	127,7	1,0190/1,0207

^a Angaben für R_{NH} vom Ring weg- bzw. zum Ring zeigend. ^b C_s Symmetrie. ^c Isomerisiert während der Optimierung in Konformer R. ^d Konformer R mit Multiplizität 4 ist mit $E_0 = 327 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich weniger stabil.

gung aus der Ebene des aromatischen Ringes ist für das involvierte Wasserstoffatom in Konformer R sehr ausgeprägt und zeigt sich bereits deutlich auch für GII und GIII. Mit $\vartheta_{\text{C2C5H}} = 179^\circ$ liegt für A und GI das Wasserstoffatom noch in der Ebene und drückt um 9° für GII, 14° für GIII bis 51° für R aus der Ebene raus. Die NH-Bindungslängen unterscheiden sich für die fünf Konformere, sodass, wie weiter unten diskutiert, die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ Signaturen zur Identifizierung liefern. Gegenüber Konformer A zeigen die *gauche*-Konformere GI bis GIII moderate aber charakteristische Unterschiede. So verkürzen sich die R_{NH} in GI um etwa 1 mÅ und verlängern sich um 2 bis 3 mÅ für GII und GIII. Deutlicher ist die Auswirkung in Konformer R. Die NH-Bindungen sind hier gegenüber Konformer A um 11 bzw. 12 mÅ verlängert.

Der Bereich der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ zeigt ein für jedes Konformer individuelles Muster (Abb. 4.6). Während der Unterschied für GII und GIII mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 8 \text{ cm}^{-1}$ eher gering ist, zeigen sich mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 19 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 15 \text{ cm}^{-1}$ deutlichere Unterschiede zwischen A und GI (Tab. B.2). Darüber hinaus gewinnt die asymmetrische NH-Streckmode in den beiden letzteren Konformeren deutlich an Intensität. Sie ist etwa acht bis zehnmal intensiver als $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$, für GII und GIII dagegen nur vier bis fünfmal. Relativ zum stabilsten Konformer A sind die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ von GII und GIII mit etwa -35 cm^{-1} etwas

ins Rote verschoben. Die in Konformer R gegenüber den anderen Strukturen schwächeren NH-Bindungen (Tab. 4.3) bilden sich unmittelbar in den berechneten Spektren ab. Mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3337 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3272 \text{ cm}^{-1}$ sind sie gegenüber Konformer A um -163 und -117 cm^{-1} deutlich ins Rote verschoben und bilden so ein sehr klares mögliches Unterscheidungsmerkmal. Der Bereich der ν_{CH} des aromatischen Ringes und der Seitenkette weist für jedes Konformer teils nur geringe Unterschiede auf. Im Gegensatz zu den $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ sind sie im Allgemeinen deutlich weniger IR-aktiv, sodass eine Differenzierung im Experiment, nicht zuletzt auch wegen der Zahl der dicht liegenden Frequenzen, wenig hilfreich ist. Eine Ausnahme stellt hier einmal mehr Konformer R mit der $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ dar, welche recht alleinstehend von den aromatischen Ringmoden bei 2819 cm^{-1} erscheint und damit über die Positionen der ν_{CH_2} ins Rote hinausschiebt. Da der Einfluss der Edelgasatome in der Regel gering ist, bietet es sich zunächst an, die berechneten linearen IR-Absorptionsspektren der freien PEA⁺-Konformere mit den experimentellen Spektren von PEA⁺-Rg zu vergleichen. Konkret fällt aufgrund der Vielzahl der Banden die Wahl auf das Spektrum von PEA⁺-Ar (Abb. 4.6).

Der Bereich oberhalb von 3200 cm^{-1} zeigt sieben Banden A–D und F–H (Abb. 4.6, Tab. 4.4). Mit 3497 cm^{-1} tritt Bande A am weitesten im Blauen auf und weist eine gute Übereinstimmung mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ von Konformer A auf. Die korrespondierende $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3389 \text{ cm}^{-1}$ spiegelt sich in Bande B wieder. Die gegenüber Bande A etwa dreimal breitere Bande B lässt die Vermutung aufkommen, dass zu dieser nicht nur Konformer A beiträgt. Denkbar ist mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3404 \text{ cm}^{-1}$ auch Konformer GI. Der Unterschied von $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 15 \text{ cm}^{-1}$ bildet sich in der Bande B bildenden Doppelspitze mit den Positionen 3390 und 3383 cm^{-1} ab. Die in Konformer GI entsprechende $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3519 \text{ cm}^{-1}$ weist einen größeren Abstand zur $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ von Konformer A auf, sodass sie im experimentellen Spektrum von Bande A getrennt auftreten sollte. Allerdings ist an entsprechender Stelle im IRPD-Spektrum kein Hinweis auf diese Bande zu sehen, was möglicherweise auf die geringere IR-Aktivität zurückzuführen ist. Mit $\Delta E_0 = 3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\omega\text{B97X-D}$) wäre energetisch eine Koexistenz beider Konformere durchaus plausibel, sodass sie im Experiment nicht ausgeschlossen werden können. Bande C und D bei 3326 und 3263 cm^{-1} zeigen eine gute Übereinstimmung mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ bei 3337 und 3272 cm^{-1} des Konformers R. Die beiden Banden F und G bei 3435 und 3357 cm^{-1} scheinen auf den ersten Blick ein Indiz für die Konformere GII und GIII zu sein. Allerdings ist der Abstand der experimentellen Banden $\Delta\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}} = 78 \text{ cm}^{-1}$ durch die Rechnungen nicht gut repräsentiert wird ($\Delta\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}} = 106$ und 99 cm^{-1}). Im Angesicht der sehr guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die anderen Konformere, lassen sich GII und GIII im Experiment ausschließen. Das Auftreten der Banden F und G wie auch H bei 3214 cm^{-1} ist somit wahrscheinlich auf Obertöne und/oder Kombinationsbanden zurückzuführen.

Der Bereich unterhalb von 3200 cm^{-1} weist zwei intensive Banden I und J bei 3072 und 3047 cm^{-1} , gefolgt von Bande K bei 2998 cm^{-1} auf. Weiter im Roten finden sich die Banden E und E' bei 2831 und 2808 cm^{-1} . Bande E lässt sich der $\nu_{\text{C}_5\text{H}} = 2819 \text{ cm}^{-1}$ von Konformer R zuordnen, womit ein zweites sehr klares Indiz für die Existenz dieses

Konformers unter den experimentellen Bedingungen gegeben ist. Bande E' ist vermutlich auf ein Isomer von $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}$ zurückzuführen, auch wenn die Verschiebung mit -23 cm^{-1} relativ zu Bande E dafür recht groß ausfällt und die Rechnungen keine solche Differenz hergeben (Tab. B.2). Die Banden I bis K liegen im Bereich der aromatischen ν_{CH} wie auch aliphatischen $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$. Ungewöhnlich ist deren hohe Intensität. Die harmonischen Spektren liefern keinen Hinweis auf eine solch hohe IR-Aktivität. Wie bereits oben diskutiert ist eine Zuordnung zu einzelnen CH-Streckmoden nicht möglich, sodass davon auszugehen ist, dass alle drei identifizierten Konformere A, GI und R diesen Banden beitragen.¹ Wie bereits für den ν_{NH_2} -Bereich erwähnt, treten Obertöne und/oder Kombinationsbanden auf. So kann das Spektrum um die Banden I bis K sowohl bezüglich Positionen als auch Intensitäten unter Umständen auf Anharmonizitäten zurückgeführt werden. Dazu sind anharmonische Rechnungen durchgeführt worden. Bevor diese jedoch diskutiert werden, soll der Einfluss der Komplexbildung mit Ar auf die Spektren erörtert werden.

PEA⁺-Ar In Abbildung 4.7 sind für die fünf Konformere die stabilsten Strukturen mit Ar dargestellt. Die Struktur des PEA^+ ist für diese stabilsten Bindungsmotive quasi

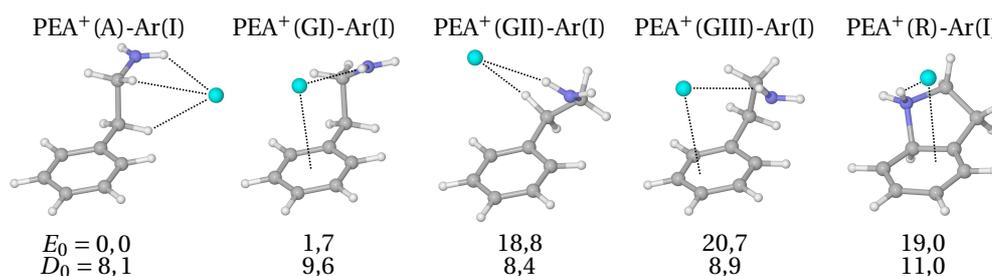


Abbildung 4.7: Strukturen der stabilsten Isomere von $\text{PEA}^+\text{-Ar}$ für die jeweiligen Konformere A, GI, GII, GIII und R. Relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Strukturen und Energien sind auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnet.

unbeeinflusst (Tab. 4.3). Insbesondere wird die jeweilige Konformation durch die Solvatisierung mit Ar nicht geändert. Die für die Auswertung des experimentellen Spektrums relevanten NH-Bindungen sind nur minimal verkürzt oder verlängert ($\Delta R_{\text{NH}} \leq 0,4\text{ mÅ}$). Entsprechend treten in den Spektren vernachlässigbare und experimentell nicht nachweisbare Verschiebungen auf. In Abbildung 4.8 ist beispielhaft das berechnete Spektrum von $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar(I)}$ dem Spektrum von $\text{PEA}^+(\text{A})$ gegenübergestellt. Während $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ an gleicher Position zu finden ist, schiebt $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ leicht um -2 cm^{-1} ins Rote (Tab. B.2).

¹Eine mögliche Kontaminierung der vermessenen Probe mit 1-PEA, bei dem die Aminogruppe und eine Methylgruppe an C β binden, kann nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Zwar liefern die Rechnungen zu 1- PEA^+ ($\delta_{\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}\beta\text{-N}} = 93^\circ$ und $\delta_{\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}\beta\text{-C}\alpha} = 36^\circ$) keine Fundamentalschwingung zur Erklärung der Banden I-K, allerdings besteht die Möglichkeit eines intensiven Obertons von $\nu_{9a} = 1607\text{ cm}^{-1}$ (262 km mol^{-1}). So könnte eventuell Bande I diesem Oberton bei 3075 cm^{-1} entsprechen. Die freien $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ berechnen sich zu 3473 und 3352 cm^{-1} mit Intensitäten von 64 bzw. 329 km mol^{-1} . Bande G käme demnach als Erklärung für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ infrage. Die $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ wird zu 2857 cm^{-1} (5 km mol^{-1}) berechnet.

In ähnlichem Maße zeigen sich Änderungen für die anderen Bindungsmotive in den jeweiligen Konformeren. Abbildung B.1 stellt alle betrachteten Bindungsmotive dar, deren $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ - und für Konformer R $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ -Positionen sind in Tabelle B.2 aufgeführt sind. Über alle Isomere der drei Konformere hinweg beträgt der maximale Unterschied in den Positionen der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ weniger als 11 cm^{-1} , wobei sie für Konformer GI am deutlichsten ausfallen. Generell bestätigen die Betrachtungen aber die anfängliche Vermutung, dass der Einfluss des Ar auf die spektrale Signatur der jeweiligen Konformere vernachlässigbar ist.

Die zuvor angenommene Identifizierung der Banden F bis H als Ergebnis von Obertönen bzw. Kombinationsbanden wird durch anharmonische Rechnungen bestärkt. Diese wurden beispielhaft für die stabilsten Isomere von PEA⁺(A)-Ar und PEA⁺(R)-Ar durchgeführt, von denen in Abbildung 4.8 die Spektren der Fundamentalmoden sowie Obertöne/Kombinationsbanden von PEA⁺(A)-Ar(I) dargestellt sind. Tabelle B.2 listet Positionen und Intensitäten der relevanten Frequenzen für beide Konformere auf und Tabelle 4.4 ordnet die experimentellen Banden den identifizierten Moden zu. Die

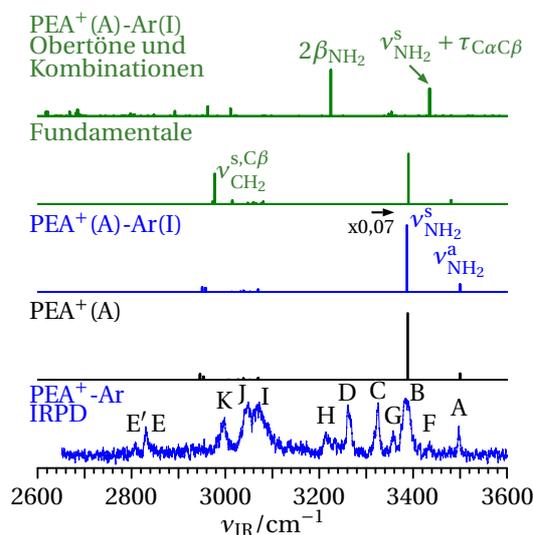


Abbildung 4.8: IRPD-Spektrum von PEA⁺-Ar im Vergleich zu den berechneten harmonischen (blau) und anharmonischen (grün) linearen IR-Absorptionsspektren von PEA⁺(A)-Ar(I) und dem harmonischen Spektrum (schwarz) von PEA⁺(A). Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten harmonischen Spektren sind mit 0,9568 skaliert. Die Intensitäten der Fundamentalmoden $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ sind mit 0,07 multipliziert.

$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ zeigt aufgrund anharmonischer Effekte eine Rotverschiebung von -19 cm^{-1} und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ eine leichte Verschiebung ins Blaue um 3 cm^{-1} jeweils im Vergleich zu den harmonischen Fundamentalmoden von PEA⁺(A)-Ar(I). Der Abstand zwischen den beiden NH-Streckmoden verringert sich also unter Berücksichtigung anharmonischer Effekte. Dies zeigt sich auch für PEA⁺(R)-Ar(I), bei dem $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ um -19 cm^{-1} und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ um 7 cm^{-1} ins Rote bzw. Blaue schieben (Tab. B.2). Unter der Annahme, dass $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ in ähnlicher Weise für die Konformere GII und GIII schieben, kann aufgrund der eher

durch die harmonischen Rechnung repräsentierten Banden von Konformer A und R weiterhin davon ausgegangen werden, dass Bande G und F im IRPD-Spektrum nicht auf die beiden Konformere GII und GIII zurückzuführen sind. In der Tat zeigen sich für Bande F, wie auch für Bande H, recht intensive Moden an passender Stelle im anharmonischen Spektrum. Bande H ist demnach mit dem Oberton der NH-Biegeschwingung $2\beta_{\text{NH}_2} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ und Bande F mit einer Kombination der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ und der Torsionschwingung um die CC-Achse der Seitenkette $\tau_{\text{C}\alpha\text{C}\beta}$ identifizierbar. Für Bande G ist

Tabelle 4.4: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von PEA^+ -Rg mit Rg = Ne, Ar und Kr beobachteten Banden (Abb. 4.6) inklusive ihrer Konformer- und Schwingungszuordnung. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten harmonischen Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1}) sind mit 0,9568 skaliert, anharmonische Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$ (in cm^{-1}) sind unskaliert. Die Frequenzen von PEA^+ (A)-Ar(I) sind beispielhaft für die anderer Isomere, siehe Tabelle B.2.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$			$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$			$\nu_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$		Mode
	PEA ⁺ -Rg			PEA ⁺			PEA ⁺ (A)-Ar(I)		
	Ne	Ar	Kr	A	GI	R			
A		3497	3490	3500 (73)			3500 (89)	3481 (46)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
B	3392	3390			3404 (535)				$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
	3378	3383	3375	3389 (760)			3387 (761)	3390 (575)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
C	3328	3326	3320			3337 (52)			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
D	3269	3263	3250			3272 (36)			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
E		2831				2819 (10)			$\nu_{\text{C}_5\text{H}}$
E'		2808							$\nu_{\text{C}_5\text{H}}^{\text{a}}$
F		3435						3435 (22)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} + \tau_{\text{C}\alpha\text{C}\beta}$
G		3357	3339					^b	
H		3214						3225 (37)	$2\beta_{\text{NH}_2}$
I		3072	3070						ν_{CH}
J		3047	3048						ν_{CH}
K		2998		2946 (5)			2951 (4)	2977 (24)	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$

^a Die Bande ist vermutlich auf unterschiedliche Bindungsmotive des Ar zurückzuführen (Tab. B.2).

^b Mehrere schwache Kombinationsbanden sind vermutlich zuzuordnen (siehe Text).

keine einzelne intensive Bande im anharmonischen Spektrum feststellbar. Allerdings zeigen sich um 3357 cm^{-1} mehrere schwache Kombinationsbanden, die möglicherweise für diese Bande verantwortlich sind. Gegenüber dem harmonischen Spektrum ist bei den Fundamentalmoden im anharmonischen Spektrum ein Intensitätszuwachs der $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$ vom Sechsfachen zu verzeichnen. Mit 2977 cm^{-1} wird sie für die anharmonische Rechnung 26 cm^{-1} weiter im Blauen berechnet. Auch wenn die IR-Aktivität im Vergleich zur $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ gering ist, wäre diese Mode möglicherweise für Bande K im IRPD-Spektrum verantwortlich. Die anharmonische Rechnung von PEA^+ (R)-Ar(I) weist für die Obertöne und Kombinationsbanden keine erhöhte IR-Aktivität auf. So liegen die berechneten Intensitäten im relevanten Bereich von 2600 bis 3600 cm^{-1} für diese Moden

mit $\leq 4 \text{ kmol}^{-1}$ maximal auf dem Niveau der Fundamentalmode ν_{C5H} . Konformer R scheint also keine Rolle für die Banden F, G und K zu spielen. Unklar ist somit auch weiter die hohe Intensität der beiden experimentellen Bande I und J.

Es ist angebracht, die Häufigkeitsverhältnisse der drei Konformere unter den gegebenen experimentellen Bedingungen abzuschätzen, nicht zuletzt auch, weil die Rechnungen auf den verschiedenen Niveaus B3LYP-D3 und ω B97X-D für die energetische Reihenfolge der Konformere unterschiedliche Ergebnisse liefern. Aus den experimentellen Bandenintensitäten und den berechneten IR-Aktivitäten lassen sich die Häufigkeiten der Konformere ermitteln. Grundlage für die experimentellen Werte ist das hier nicht abgebildete auf die Laserenergie normalisierte Spektrum. Konkret müssten darüber hinaus die integrierten Bandenintensitäten in die Berechnung einfließen. Da jedoch für Bande B die beiden Peaks nicht getrennt anfitbar sind, wurde als Näherung nur die jeweilige normalisierte Intensitätshöhe benutzt. So ergeben sich für A und GI gleiche Häufigkeiten, was durchaus im Einklang mit den naheliegenden Energien E_0 dieser beiden Konformere unabhängig vom verwendeten Niveau steht. Für das Verhältnis Konformers R zu A schwanken die Ergebnisse, je nachdem welche Banden zueinander in Relation gesetzt werden. So ergibt sich etwa ein Wert von 4 bei Betrachtung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ (Banden A und C) und 12 bei $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ (B und D). In jedem Fall dominiert Konformer R, was aus energetischem Gesichtspunkt im Grunde mit den Berechnungen auf dem Niveau ω B97X-D einhergeht.

Tabelle 4.3 gibt die energetischen und geometrischen Parameter der gefundenen Übergangszustände (TS) wieder. Demnach sind die beiden auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-VTZ energetisch günstigsten Isomere durch eine Barriere bei $10,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ getrennt. Mit $2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist die Barriere von Konformer GII zu GI deutlich geringer, sodass eine Isomerisierungsreaktion vom höherenergetischen zum stabileren Konformer stattfinden kann. Die entsprechend geringe Population von Konformer GII könnte demnach der Grund sein, wieso es experimentell nicht nachzuweisen ist. Für die beiden übrigen Konformere R und GIII wurden nur Übergangszustände zu Konformer GII gefunden. Mit $7,6$ und $5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist die Barriere von R zu GII höher als bei GIII zu GII. Dieser Unterschied könnte bereits bedeuten, dass Konformer R nach der Ionisation in der Überschallexpansion des Molekularstrahls ausfriert und signifikant besetzt ist, um es experimentell nachzuweisen. Für Konformer GIII dagegen ist die Barriere zu niedrig und es isomerisiert über Konformer GII in die deutlich stabilere Struktur GI. Allerdings bestünde weiter die Möglichkeit, dass Konformer GIII nicht existiert, wie es die Rechnungen auf dem Niveau ω B97X-D vorhersagen.

PEA⁺-Ne und PEA⁺-Kr Im IRPD-Spektrum von PEA⁺-Ne lassen sich drei klare Banden B, C und D erkennen (Abb. 4.6). In Analogie zur Interpretation des Spektrums von PEA⁺-Ar sind auch hier mehrere Konformere relevant. Die in PEA⁺-Ar doppelte Peakstruktur lässt sich für PEA⁺-Ne nicht unmittelbar in dieser Bande ausmachen. Allerdings zeigt sich in direkter Nähe auf der roten Seite der Bande B relativ schwach eine weitere Bande. Beide Banden sind mit 14 cm^{-1} voneinander separiert und erscheinen

bei 3392 bzw. 3378 cm^{-1} (Tab. 4.4). Die Rechnungen geben einen ähnlich großen Unterschied (9 cm^{-1}) für die stabilsten Isomere der Konformere A und GI wieder (Tab. B.3) und analog zu PEA^+ -Ar lässt sich Konformer GI mit der Bande weiter im Roten und entsprechend Konformer A mit der anderen Bande identifizieren (Tab. 4.4). Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass wegen des recht schwachen Signals im IRPD-Spektrum, die Interpretation mit Vorsicht zu genießen ist. Die Banden C und D erscheinen bei 3328 und 3269 cm^{-1} und sind damit gegenüber PEA^+ -Ar um 2 bzw. 6 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Dies steht im Einklang mit den Rechnungen bezüglich der jeweils stabilsten Isomere PEA^+ (R)-Ar/Ne(I). Die anderen Isomere weisen Verschiebungen mit ähnlichen Werten auf, sodass auch hier eine experimentelle Unterscheidung der verschiedenen Bindungsmotive nicht möglich ist. Das hier nicht abgebildete IRPD-Spektrum von PEA^+ -Ne₂ zeigt nur noch zwei Banden C und D bei 3330 bzw. 3273 cm^{-1} . Sie sind damit gegenüber PEA^+ -Ne leicht ins Blaue verschoben. Die bereits in PEA^+ -Ne nicht mehr sehr ausgeprägte Bande B ist im IRPD-Spektrum von PEA^+ -Ne₂ nicht wahrzunehmen. Auch im experimentellen Spektrum von PEA^+ -Kr bilden sich die zu den Konformeren A und R gehörenden Banden ab (Abb. 4.6). Vergleichend mit PEA^+ -Ar zeigen sie im Allgemeinen aufgrund der stärkeren Bindung des Kr Rotverschiebungen. So sind Bande A und B um -7 bzw. -15 cm^{-1} auf 3490 und 3375 cm^{-1} verschoben. Im Gegensatz zu PEA^+ -Ne weist Bande B eine breitere Struktur ähnlich wie bei PEA^+ -Ar auf. Es lässt sich zwar eine Struktur erahnen, die auf die Existenz von Konformer GI neben A deutet, allerdings ist eine klare Identifizierung im experimentellen Spektrum unsicher. Vom theoretischen Standpunkt her spricht nichts dagegen, dass auch GI zum Spektrum beiträgt. So zeigt sich mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3$ bis 16 cm^{-1} und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 5$ bis 17 cm^{-1} für die berechneten Isomere von PEA^+ (A)-Kr und PEA^+ (GI)-Kr (Tab. B.3) eine recht breite Streuung dieser Moden, was sich in einer entsprechend breiten Bande im Experiment bemerkbar machen sollte. Die für Konformer R bedeutenden Banden C und D weisen Rotverschiebungen von -6 und -13 cm^{-1} gegenüber PEA^+ -Ar auf. Dieser Trend wird auch durch die Rechnungen, wenn auch nicht so ausgeprägt, belegt (Tab. B.3). Die bei 3070 und 3048 cm^{-1} zu beobachtenden Banden zeigen sich innerhalb von 2 cm^{-1} an unveränderter Position zu den Banden I und J des PEA^+ -Ar. Eine ebensolche Identifizierung mit den ν_{CH} ist daher schlüssig. Die zwischen B und C liegende Bande bei 3339 cm^{-1} wird wie bei PEA^+ -Ar auf Kombinationsbanden zurückgeführt. Mit einer Rotverschiebung von -18 cm^{-1} gegenüber Bande G von PEA^+ -Ar weist sie eine wesentliche Beeinflussung durch Kr auf. Eine Zuordnung zur $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ kann ausgeschlossen werden. Die Rechnungen für PEA^+ (A/GI)-Ar zeigen eine Unterschätzung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ von 4 cm^{-1} für die stabilsten Isomere. In etwas größerem Maße (9 bis 15 cm^{-1}) findet sich dieser Trend bei PEA^+ (A/GI)-Kr, allerdings ungenügend um Bande G der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ als Resultat verschiedener Isomere in Betracht kommen zu lassen (Tab. B.3).

Gesamt betrachtet zeigen damit die IRPD-Spektren von PEA^+ -Ne und PEA^+ -Kr Signaturen für die drei Konformere A, GI und R, wobei die Interpretation bezüglich PEA^+ (A/GI)-Ne unsicher ist. Aus der Gegenüberstellung der experimentellen Banden von PEA^+ -Ne und mit den für die jeweils stabilsten Isomere berechneten Frequenzen der drei be-

obachteten Konformere, lassen sich zu erwartende experimentelle Werte für das freie PEA^+ approximieren. Es ergeben sich so für PEA^+ (A) eine Bande A bei 3498 cm^{-1} und B bei 3378 cm^{-1} . Für PEA^+ (GI) errechnet sich Bande B bei 3398 cm^{-1} und schließlich für PEA^+ (R) Bande C und D bei 3325 und 3264 cm^{-1} .

$\text{PEA}^+ - \text{Ar}_n$ Abbildung 4.9 zeigt die IRPD-Spektren für $\text{PEA}^+ - \text{Ar}_n$ mit $n = 1 - 7$. Teilweise ließen sich Spektren für verschiedene Dissoziationskanäle gewinnen, so ist für $n = 5$ und 6 jeweils der Verlust von fünf bzw. vier Ar zu beobachten. Die IRPD-Spektren von

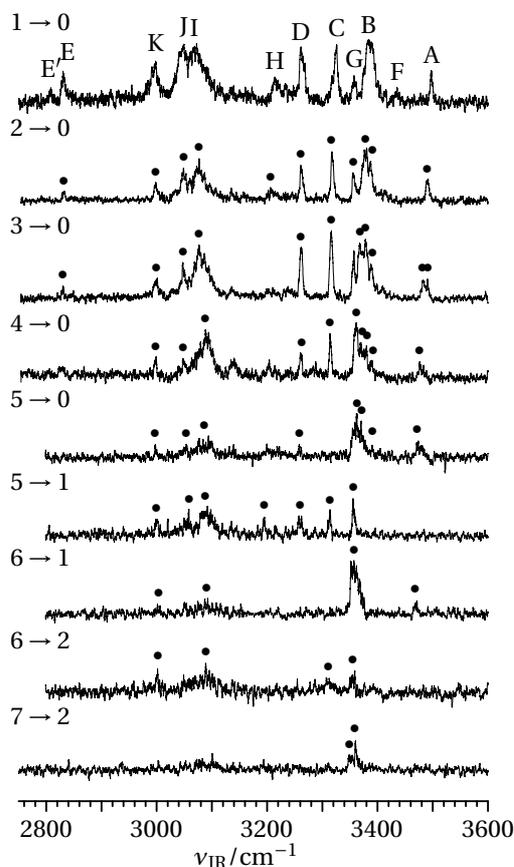


Abbildung 4.9: IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ - \text{Ar}_n$ mit $n = 1 - 7$ in dem jeweils mit $n \rightarrow m$ angegebenen Dissoziationskanal. Positionen der experimentellen Banden sind in Tabellen 4.4, 4.5 und B.4 gelistet.

$\text{PEA}^+ - \text{Ar}_{1-4}$ weisen große Ähnlichkeiten auf. Grundsätzlich lassen sich alle Banden der in $\text{PEA}^+ - \text{Ar}$ identifizierten Fundamentalmode wiederfinden, mit Ausnahme von Bande E für $n \geq 4$ und E' für $n \geq 2$, welche vermutlich zu schwach sind, um noch beobachtet zu werden. Die Komplexbildung mit einem zweiten Ar an $\text{PEA}^+ - \text{Ar}$ führt zu leichten Rotverschiebungen der Banden A bis D (Tab. 4.5). Die zu Konformer A gehörenden Banden

A und B sind mit -7 bzw. -4 cm^{-1} bei 3490 und 3379 cm^{-1} aufzufinden. Der in Bande B zu Konformer GI zugeordnete Peak schiebt um -2 cm^{-1} ins Rote. Die sehr klar differenzierten Maxima in Bande B unterstreichen damit die für PEA^+ -Ar vorgenommene Zuordnung der Konformere A und GI. Die mit Konformer R identifizierten Banden C und D gehen durch die weitere Komplexierung von PEA^+ -Ar mit einem zweiten Ar ebenfalls leichte Rotverschiebungen von -9 und -2 cm^{-1} ein. Bande E bei 2832 cm^{-1} ist dagegen nahezu unverändert. Neben dem Verschwinden der Bande F sind die übrigen Banden an nahezu unveränderter Position. Die größte Verschiebung wirkt hier auf Bande H, welche gegenüber PEA^+ -Ar mit -8 cm^{-1} weiter im Roten zu finden ist. Tabelle 4.5 gibt die Positionen der zu den Banden korrespondierenden berechneten Schwingungsmoden für die stärksten Bindungsmotive der jeweiligen Konformere wieder. Die Isomerbezeichnung orientiert sich an den Bindungsmotiven für die jeweiligen Konformere von PEA^+ -Ar. Für alle Konformere bzw. Isomere wird in gleicher Weise die Verschiebung zu tieferen Frequenzen, jeweils zum stabilsten Isomer der mit einem Ar komplexierten Konformere, vorhergesagt ($\Delta\nu \leq -4 \text{ cm}^{-1}$), was im Grunde mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Einmal mehr zeigt sich, dass verschiedene Isomere quasi ununterscheidbar sind. So werden $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ für die beispielhaft

Tabelle 4.5: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von PEA^+ - Ar_n mit $n = 2, 3$ beobachteten Banden inklusive ihrer Konformer- und Schwingungszuordnung. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1}) sind mit $0,9568$ skaliert. In Tabelle B.2 findet sich eine Übersicht relevanter Frequenzen aller berechneten Isomere von PEA^+ - Ar_2 und PEA^+ - Ar_3 inklusive energetischer Parameter.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$		$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$							Mode
	PEA^+ - Ar_n		PEA^+ - Ar_2			PEA^+ - Ar_3				
	$n = 2$	$n = 3$	A-I,I	GI-I,II	R-I,II	A-I,I,II	A-I,I,I'	GI-I,II,III	R-I,II,III	
A	3490	3490 3482	3499			3499		3506		$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
	3388	3388		3390				3389		$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
B	3379	3378 3368	3385			3385				$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
							3380			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
C	3317	3317			3335				3347	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
D	3261	3262			3271				3286	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
E	2832	2830			2821				2844	ν_{C5H}
G	3356	3357								a
H	3206									$2\beta_{\text{NH}_2}$
I	3077	3076								ν_{CH}
J	3049	3047								ν_{CH}
K	2998	2998								$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$

^a Mehrere Kombinationsmoden tragen zu dieser Bande bei, siehe Diskussion für PEA^+ -Ar.

berechneten Isomere von PEA⁺(A)-Ar₂ innerhalb von 6 cm⁻¹ an derselben Position berechnet (Tab. B.2).

Das IRPD-Spektrum von PEA⁺-Ar₃ entspricht weitestgehend dem des PEA⁺-Ar₂ (Abb. 4.9 und Tab. 4.5). Leichte Unterschiede lassen sich bei Bande A und B feststellen. So ist nunmehr auch Ersterer mit einem Doppelpeak bei 3490 und 3482 cm⁻¹ vertreten und Bande B zeigt einen zusätzlichen dritten Peak bei 3368 cm⁻¹. Die Komplexbildung mit einem dritten Ar beeinflusst also die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ für Konformer A/GI in markanter Weise. Daraufhin durchgeführte Rechnungen, bei denen ein weiteres Ar mit der NH-Gruppe interagiert, bestätigen die Aussage. Konkret wurde hier Isomer PEA⁺(A)-Ar₃(I,I,I') gefunden, bei dem ein weiteres Ar nichtlinear an die NH-Gruppe bindet (Abb. B.1). Während PEA⁺(A)-Ar₂(I,I') ebenfalls als stabile Struktur gefunden wurde, führten Optimierungen von PEA⁺(A)-Ar(I') zu keinem stabilen Bindungsmotiv. Gegenüber Isomer PEA⁺(A)-Ar₃(I,I,II) ist das Bindungsmotiv Ar₃(I,I,I') mit 1,7 kJ mol⁻¹ weniger stabil und zeigt für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ Rotverschiebungen von jeweils -5 cm⁻¹, was somit für die Interpretation der Banden bei 3482 und 3368 cm⁻¹ infrage kommt. Die Frequenzverschiebungen für PEA⁺(A)-Ar₂(I,I') liegen mit -5 und -4 cm⁻¹ für $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ bzw. $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ gegenüber Bindungsmotiv Ar₂(I,I) gleichauf mit denen für PEA⁺(A)-Ar₃ diskutierten. Mit 2,3 kJ mol⁻¹ ist der energetische Unterschied von PEA⁺(A)-Ar₂(I,I') zum Bindungsmotiv Ar₂(I,I) allerdings höher und das Motiv Ar₂(I,I') nach PEA⁺(A)-Ar₂(I,II) das nur drittstabilste. Dies erklärt die nur zwei im IRPD-Spektrum von PEA⁺-Ar₂ beobachteten Banden mit ihren zuvor diskutierten Zuordnungen.

Das mit zunehmender Clustergröße geringer werdende Signal erschwert eine detaillierte Analyse, insbesondere der schwach ausgeprägten Banden. Die in PEA⁺-Ar₃ beobachtete Peakstruktur der Bande A ist für PEA⁺-Ar₄ nicht mehr zu differenzieren und die Bande mit ihrem Maximum bei 3477 cm⁻¹ zeigt nur noch ein etwas breiteres Profil. Sie ist gegenüber beiden Peaks von Bande A in PEA⁺-Ar₃ ins Rote verschoben, was auf eine weitere Solvatisierung der Aminogruppe deutet. In Bande B von PEA⁺-Ar₄ setzt sich das Muster aus PEA⁺-Ar₃ mit teils leichten Blauverschiebungen fort. Auffällig ist die bei 3362 cm⁻¹ im Spektrum vertretene Bande, welche vermutlich auf die im Vergleich zum IRPD-Spektrum von PEA⁺-Ar₃ blauverschobene Bande G zurückzuführen ist. Der Trend der zunehmenden Intensität der Bande G gegenüber den benachbarten Fundamentalmodes der Bande B zeichnet sich bereits für PEA⁺-Ar₂ ab und gipfelt zu der im Spektrum von PEA⁺-Ar₄ intensivsten vertretenen Bande. Unterhalb von 3350 cm⁻¹ sind im experimentellen Spektrum keine großen Unterschiede zu PEA⁺-Ar₃ zu erkennen. Während die meisten Banden nur geringe Rot- und Blauverschiebungen eingehen, ist Bande I mit 12 cm⁻¹ weiter im Blauen zu erkennen. Durch die zunehmende Zahl der Argonatome sind die energetisch favorisierten Bindungsplätze an der Aminogruppe besetzt, sodass weniger vorteilhafte Bindungsmotive an den CH-Gruppen des aromatischen Ringes neben der π -Bindung besetzt werden, was sich möglicherweise auf die Position der Bande I auswirkt.

Für die Clustergröße $n = 5$ treten erstmalig zwei unterschiedliche Dissoziationskanäle auf, welche dem Verlust von vier bzw. allen fünf Ar entsprechen. Dabei weisen die

beiden entsprechenden IRPD-Spektren unterschiedliche Muster auf, die mit den verschiedenen Konformeren korreliert werden können. So ist das Spektrum des Dissoziationskanals mit dem Verlust aller Ar dominiert durch die für die Konformere A bzw. GI charakteristischen Banden A und B. Die für $\text{PEA}^+(\text{R})$ typische Bande D ist nur sehr schwach ausgeprägt, Bande C fehlt dagegen völlig. Für den Verlustkanal von vier Ar-Atomen zeichnet sich ein eher umgekehrtes Bild ab. Die Banden C und D des Konformers R sind deutlich zu erkennen. Die Signaturen für A/GI dagegen sind weniger klar. Während Bande A im Spektrum nicht zu erkennen ist, erscheint bei 3356 cm^{-1} eine Bande nahe zu B oder G der kleineren $\text{PEA}^+\text{-Ar}_n$ -Cluster. Es ist nicht eindeutig, ob diese Bande ein Resultat der Fundamentalschwingung (Bande B) ist oder aus Kombinationschwingungen (G) hervorgeht, sodass eine Zuordnung zu ersterer vorgenommen wird (Tab. B.4). Um die vermutete Korrelation der beobachteten Dissoziationskanäle zu verschiedenen Konformeren zu bestätigen oder zu widerlegen, ist ein näherer Blick auf die Bindungsenergien der Cluster hilfreich.

Zunächst zeigt sich, dass sich die Bindungsenergie D_0 prinzipiell für die berechneten Strukturen von $\text{PEA}^+\text{-Ar}_n$ mit $n \geq 2$ aus denen der Dimere zusammensetzt (Tab. B.2). Für einen direkten Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen wird die weitere Betrachtung der Bindungsenergien in der Einheit cm^{-1} durchgeführt. Bei den Konformeren A und GI beträgt die Abweichung der Bindungsenergien für die Tri- bzw. Tetramere gegenüber den addierten Werten aus den Dimeren weniger als 1,2%, wie etwa für $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}_2(\text{I,II})$ oder $\text{PEA}^+(\text{GI})\text{-Ar}_3(\text{I,II,IV})$ mit $D_0 = 1308$ und 2022 cm^{-1} gegenüber 1323 und 2007 cm^{-1} der summierten Werte der entsprechenden Dimere. Für $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}_3(\text{I,I,I}')$ beziehen sich die Betrachtungen zu den kleinstmöglichen Einheiten des Trimers $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}_2(\text{I,I}')$ und des Dimers $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}(\text{I})$, welche im Übrigen die größte Abweichung mit 1,1% liefern. Während für $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}_2(\text{I,II})$ der Unterschied mit 1,2% vergleichbar mit Betrachtungen der anderen beiden Konformere ist, erhöht sich die Differenz für die beiden betrachteten Tetramere $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}_3(\text{I,II,III})$ und $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}_3(\text{I,II,IV})$ auf 5% bzw. 2,5%, was allerdings immer noch einer guten Approximation der größeren Cluster durch die Dimere entspricht. Zumindest für Isomer (I,II,III) lässt sich die Abweichung auf leichte Änderungen der Positionen der Ar-Atome im Vergleich zu den äquivalenten Strukturen in den Dimeren zurückführen. Die nahe beieinanderliegenden Bindungsmotive II und III erfahren bei gleichzeitiger Besetzung repulsive Kräfte zwischen den Ar-Atomen, was zu einem größeren Abstand zwischen diesen führt, aber das grundsätzliche Bindungsmotiv, wie in Abbildung B.1 dargestellt, aufrechterhält. Alles in allem ähneln sich die Bindungsenergien für die Konformere A und GI, wogegen in Konformer R das Ar circa 20 – 30% für die stabilsten Bindungsmotive stärker gebunden ist.

Der Effekt der unterschiedlichen Bindungsenergien bildet sich in den IRPD-Spektren ab. So führt die geringere Bindungsenergie in A/GI dazu, dass alle fünf Liganden dissoziieren, was sich in der Nachweisbarkeit der Banden A und B für den Kanal $5 \rightarrow 0$ zeigt. Dagegen reicht die Photonenenergie nicht aus, um auch für Konformer R den Verlust aller Ar-Atome herbeizuführen. Entsprechend zeigen sich die Banden C und D für die Dissoziationskanal $5 \rightarrow 1$, also dem Verlust von vier Ar-Atomen. Allerdings bleibt zu er-

wähnen, dass die Kanäle nicht rein mit den Konformeren identifizierbar sind und, wie bereits erwähnt, Banden der jeweils anderen Konformere beobachtet werden können. Energetisch verringert sich die ursprünglich größere Differenz in den Bindungsenergien für die jeweils stabilsten Isomere der drei Konformere. So liegen mit $D_0 = 3293$ und 3408 cm^{-1} für $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}_5(\text{I}, \text{I}', \text{I}', \text{II})$ bzw. $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}_5(\text{I}, \text{II}, \text{III}, \text{IV}, \text{V})$ die anzunehmenden stabilsten Strukturen als Summe der Dimere (bzw. des Trimers und der Dimere für erstere Struktur) energetisch nahezu gleich auf, mit geringem Vorteil für Konformer R, was die „Kontamination“ der beobachteten Fragmentationskanäle erklären könnte. Für den nächstgrößeren Komplex $\text{PEA}^+\text{-Ar}_6$ zeichnet sich ein ganz analoges Bild ab. Auch hier sind die für A/GI typischen Banden A und B für den Verlustkanal von fünf Ar und die Konformer R repräsentierende Bande D für den Kanal $6 \rightarrow 2$ zu beobachten. Allerdings führt das geringe Ionensignal dazu, dass mehr und mehr Banden im Rauschen verschwinden. Schließlich zeigt sich im IRPD-Spektrum von $\text{PEA}^+\text{-Ar}_7$ mit dem Verlust von fünf Ar nur noch Bande B in Form zweier um 10 cm^{-1} getrennter Peaks. Für den nicht abgebildeten Fragmentationskanal $7 \rightarrow 3$ sind im IRPD-Spektrum keine Strukturen mehr wahrnehmbar.

Zusammenfassung Quantenchemische Rechnungen auf dem Niveau B3LYP-D3 mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ postulieren fünf mögliche Konformere, von denen in den IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+\text{-Ar}_n$ mit $n = 1 - 7$ drei identifizierbar sind. Diese sind zwei Strukturen mit einer offenen Seitenkette in *gauche*- und *anti*-Konformation (GI bzw. A), sowie eine Struktur, bei dem der Stickstoff der Aminogruppe an der Seitenkette an den Phenylring bindet (Konformer R). Während die Spektren von GI und A nur geringe Unterschiede aufweisen, zeigt Konformer R deutlich differenzierbare Merkmale. Grundsätzlich ist der Einfluss von Ar auf die Fundamentalfrequenzen gering und verschiedene Bindungsmotive lassen sich experimentell nicht unterscheiden mit Ausnahme der für die Clustergröße $n = 3$ beobachteten Strukturen der Banden A und B. Das Auftreten dieser zusätzlichen Bandenstrukturen ist auf ein Isomer des Konformers A zurückzuführen, bei der zwei Ar-Atome mit derselben NH-Gruppe interagieren (A-I, I'). Generell ist unabhängig von der Konformation des PEA^+ das Bindungsmotiv bevorzugt, bei dem Ar mit der Aminogruppe interagiert, allerdings mit weiteren Wechselwirkungen zu den CH_2 -Gruppen oder den π -Elektronen. Neben den beobachteten Fundamentalmode zeigen sich weitere Banden in den IRPD-Spektren. Mittels anharmonischer Rechnungen können diese mit Obertönen und Kombinationsmoden identifiziert werden. Unklar und von der Theorie nicht repräsentiert ist die hohe Intensität der im ν_{CH} -Bereich auftretenden Banden I und J. Für größere Cluster, konkret $\text{PEA}^+\text{-Ar}_5$ und $\text{PEA}^+\text{-Ar}_6$, sind zwei Fragmentationskanäle zu beobachten. Der Vergleich mit den berechneten Bindungsenergien für die entsprechenden Cluster der drei Konformere unterstützt die beobachteten unterschiedlichen Muster in den experimentellen Spektren für den Verlust von fünf bzw. vier Ar-Atomen. Dabei tritt der Verlust von fünf Ar in Übereinstimmung mit der geringeren Bindungsenergie für $\text{PEA}^+(\text{A/GI})\text{-Ar}_n$ auf und der Verlust von vier Ar ist auf die höhere Bindungsenergie der Cluster von $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-Ar}_n$ zurückzuführen. Die

IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot \text{Ne}_{1,2}$ und $\text{PEA}^+ \cdot \text{Kr}$ zeigen ein dem von $\text{PEA}^+ \cdot \text{Ar}_n$ sehr ähnliches Muster, insbesondere lässt sich auch für diese beiden Spezies das parallele Auftreten des Konformers R und mindestens Konformer A belegen. Der folgende Abschnitt beschreibt und analysiert die Resultate für die Interaktion von PEA^+ mit bis zu drei Wassermolekülen sowie den teils zusätzlich mit Stickstoff komplexierten Strukturen.

4.4.1 Die Interaktion von PEA^+ mit H_2O

Die in Abbildung 4.10 dargestellten IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_m \cdot \text{Ar}$ mit $m = 1-3$ sind deutlich weniger detailreich als die Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot \text{Ar}_n$ (Abb. B.2). Insbesondere ist der Bereich zwischen 3200 und 3500 cm^{-1} für $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ar}$ nur durch drei Banden gekennzeichnet. Dieser Bereich ist charakterisiert durch die freien ν_{NH} , welche für die verschiedenen Konformere von PEA^+ individuelle Signaturen zeigten. Für die größeren Cluster mit $m = 2$ und 3 unterscheiden sich die Positionen der beobachteten Banden klar voneinander, wodurch sich bereits Bindungsmotive ableiten lassen. So können weitere Wasserliganden an die Aminogruppe binden oder mit dem bereits vorhandenen H_2O ein Dimer bilden, welches an die Aminogruppe gebunden ist. Insbesondere die Bildung von Wasserdimeren sollte sich im freien und gebundenen ν_{OH} -Bereich durch zusätzliche Banden bemerkbar machen. Für $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist der Bereich oberhalb von 3500 cm^{-1} ebenfalls drei Banden auf, wobei die davon schwächste Bande unterhalb von 3600 cm^{-1} eher ungewöhnlich tief für eine freie ν_{OH} wäre. Für $m = 2$ zeigt sich prinzipiell dasselbe Muster, wobei für das nicht mit Ar komplexierte Spektrum von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ die am weitesten im Blauen gelegene Bande eine Doppelstruktur auszubilden scheint. Die weitere Solvatisierung mit Wasser führt zu einer etwas komplexeren Struktur für $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ im ν_{OH} -Bereich, was unter Umständen ein Hinweis auf die angesprochene Bildung eines Wasserdimers sein könnte. Unterhalb von 3200 cm^{-1} zeigen sich sowohl für die Clustergröße als auch zwischen den warmen Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ und den kalten Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_m \cdot \text{Ar}$ signifikante Unterschiede. Im Folgenden werden die IRPD-Spektren im Detail mit Hilfe theoretischer Spektren für die drei Konformere A, GI und R sowie deren Isomeren analysiert. Da das kalte IRPD-Spektrum von $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ar}$ ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt und im Wesentlichen auch die Banden des warmen Spektrums wiedergibt, wird dieses zur Konformer- und Isomeridentifizierung benutzt.

Abbildung 4.11 stellt die möglichen Bindungsmotive dar, bei denen das Wasser an die Aminogruppe H-gebunden ist. Aus Symmetriegründen existiert für Konformer A nur ein Isomer bzw. ist die Bindung an der anderen NH-Gruppe äquivalent zur dargestellten Struktur. Grundsätzlich zeigt sich, dass die beiden für das jeweilige Konformer möglichen Isomere, energetisch sehr dicht beieinanderliegen ($\Delta E_0 \leq 0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das ändert sich unter Berücksichtigung entropischer Effekte. So tauscht sowohl für Konformere R als auch GI die energetische Reihenfolge. Die fehlende Bindung des H_2O an die π -Elektronen des Ringes erhöht die Flexibilität des ausschließlich NH-gebundenen Wasserliganden. Dies ist für Konformer GI ausgeprägter als für Konformer R, bei denen das Bindungsmotiv II um $4,9$ bzw. $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezüglich G_{298} stabiler ist. Bei den Bindungs-

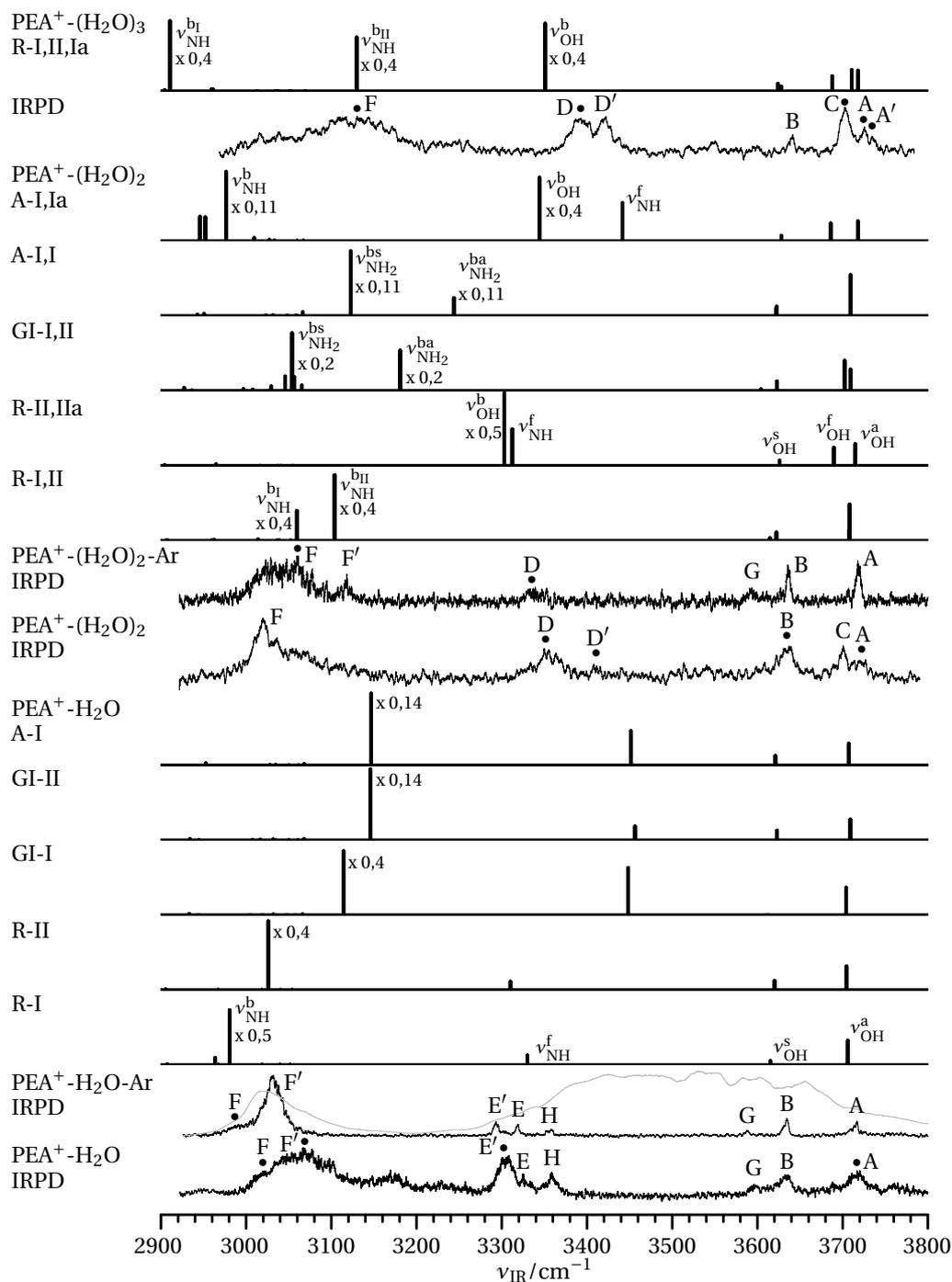


Abbildung 4.10: IRPD-Spektren von PEA⁺-(H₂O)_m mit $m = 1 - 3$ sowie PEA⁺-(H₂O)_m-Ar mit $m = 1, 2$ im Vergleich zu den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren ausgewählter Isomere der Konformere A, GI und R (Abb. 4.11 und 4.12). Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren sind mit 0,9568 skaliert, Intensitäten markierter Banden sind mit den angegebenen Werten skaliert. Positionen der experimentell beobachteten Banden sind in Tabelle 4.7 mit ihrer Konformer- bzw. Isomerenzuordnung sowie Schwingungszuordnung gelistet. Die im IRPD-Spektrum von PEA⁺-H₂O-Ar überlagerte graue Kurve gibt die für alle abgebildeten IRPD-Spektren gültige Laserenergie wieder.

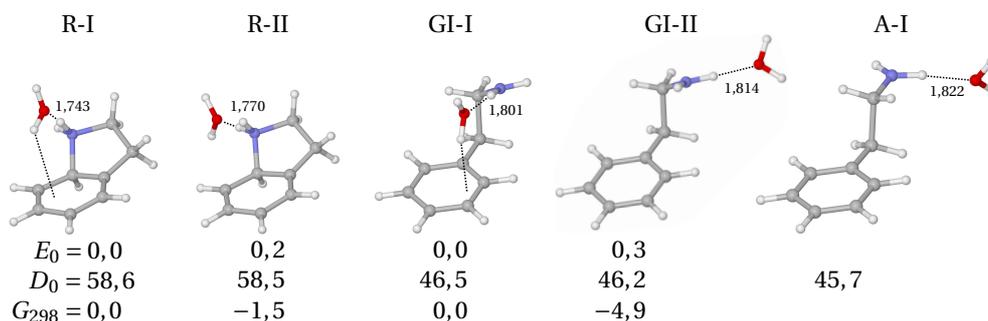


Abbildung 4.11: Ausgewählte Bindungsmotive der $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ für die drei Konformere R, GI und A. Relative Energien E_0 , Bindungsenergien D_0 und freie Energien G_{298} sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die entsprechenden berechneten Spektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt. $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Bindungslängen sind in Å gegeben.

energien zeigt sich, dass für Konformer R das Wassermolekül etwa 30% stärker gebunden ist. Die Energieabsenkung durch die Bindung des Wassers reicht allerdings nicht aus, dass $\text{PEA}^+(\text{R}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf dem betrachteten Niveau energetisch stabiler als $\text{PEA}^+(\text{A}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{PEA}^+(\text{GI}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird (Tab. 4.6).

Während für die stabilsten Isomere von $\text{PEA}^+ \cdot \text{Ar}$ die Struktur des PEA^+ , mit Ausnahme der NH -Bindungen, quasi unbeeinflusst blieben, zeigen sich teils größere Auswirkungen bei den mit Wasser solvatisierten Clustern (Tab. 4.6). So führt beispielsweise die Bindung des H_2O in GI-I zu einer etwas kompakteren Struktur, bei der die Seitenkette bzw. die Aminogruppe weiter in Richtung des aromatischen Ringes gedreht ist ($\delta_1 = 70$ und 75° für $\text{PEA}^+(\text{GI}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$ und $\text{PEA}^+(\text{GI})$ bzw. $\text{PEA}^+(\text{GI}) \cdot \text{Ar}(\text{I})$). Isomer GI-II dagegen weist, natürlich abgesehen von R_{NH} , keine größeren Änderungen auf. Ebenso wenig beeinflusst ist A-I. Konformer R zeigt für beide Bindungsmotive Änderungen der beiden dihedralen Winkel δ_2 und δ_1 . Ersterer vergrößert sich gegenüber $\text{PEA}^+(\text{R}) \cdot \text{Ar}(\text{I})$ für beide Isomere gleichermaßen um 4° . Letztere Winkel dagegen variiert um 4° bzw. nur 1° für Isomer I und II von $\text{PEA}^+(\text{R}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Änderungen in den dihedralen Winkeln wirken sich auch unmittelbar auf die Biegung der C_5H -Gruppe relativ zur Ringebene aus. Das Wasserstoffatom dieser CH -Gruppe ist noch weiter aus der Ebene rausgedrückt ($\vartheta_{\text{C}_2\text{C}_5\text{H}} = 125^\circ$) unter minimaler Verlängerung der $R_{\text{C}_5\text{H}}$ um $1\text{m}\text{\AA}$.

Durch die Bindung des Wassers an die Aminogruppe ändern sich die NH -Bindungslängen, sodass für die Strukturen charakteristische Bindungslängen auftreten, wobei $\text{PEA}^+(\text{GI}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$ und $\text{PEA}^+(\text{A}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$ nahezu identische Werte aufweisen. Insbesondere wird die Kopplung der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ aufgehoben und die nunmehr freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ und gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ sind ein sensibler Marker sowohl für die Konformere als auch Isomere. Die berechneten Spektren der diskutierten Isomere von $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in Abbildung 4.10 den beiden IRPD-Spektren $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}(\cdot \text{Ar})$ gegenübergestellt. Während sich für die ν_{OH} -Moden nur geringe Unterschiede zeigen (Tab. B.6), ergeben sich die zuvor erwähnten charakteristischen spektralen Signaturen. Der Vergleich mit den IRPD-Spektren offenbart eine recht gute Übereinstimmung mit den beiden Isomeren von $\text{PEA}^+(\text{R}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. So lässt sich $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}} = 3330\text{ cm}^{-1}$ von R-I der Bande E bei 3319 cm^{-1} für $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ar}$ zu-

Tabelle 4.6: Ausgewählte geometrische Parameter (Winkel ϑ , δ in $^\circ$, Abstände R in \AA) und relative Energie E_0 sowie freie Energien G_{298} (in kJ mol^{-1}) für die in den Abbildungen 4.11 und 4.12 dargestellten auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Isomere von PEA⁺-(H₂O)_{*n*} mit $n = 1 - 3$. Die in Klammern aufgeführten relativen Energien beziehen sich auf das bezüglich E_0 stabilste Konformer/Isomer A-I von PEA⁺-H₂O bzw. A-I,I von PEA⁺-(H₂O)₂.

	E_0	G_{298}	δ_2	δ_1	$R_{N\dots C5}$	$R_{NC\alpha}$	R_{C5H}	ϑ_{C2C5H}	R_{NH}^a
R-I	0,0 (9,0)	0,0 (15,1)	148,4	3,6	1,55	1,52	1,1009	124,8	1,0178/1,0389
R-II	0,2 (9,1)	-1,5 (13,6)	147,5	1,3	1,55	1,52	1,1010	125,0	1,0360/1,0192
GI-I	0,0 (2,5)	0,0 (6,6)	82,3	69,9	3,53	1,38	1,0823	179,6	1,0097/1,0265
GI-II	0,3 (2,7)	-4,9 (1,7)	85,8	74,1	3,53	1,38	1,0825	179,4	1,0247/1,0088
A-I	(0,0)	(0,0)	90,3	179,9		1,39	1,0823	179,4	1,0093/1,0249
R-I,II	0,0 (0,2)	0,0 (8,0)	151,4	5,7	1,53	1,51	1,1016	122,8	1,0314/1,0332
R-II,IIa	7,9 (8,1)	7,1 (15,1)	148,7	2,2	1,54	1,52	1,1012	124,2	1,0465/1,0189
GI-I,II	(-0,5)	(5,4)	79,8	69,1	3,52	1,39	1,0825	179,6	1,0275/1,0286
A-I,I	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	88,7	179,4		1,39	1,0825	179,6	1,0238/1,0238
A-I,Ia	4,1 (4,1)	5,3 (5,3)	90,3	179,8		1,39	1,0824	179,5	1,0098/1,0349
R-I,II,Ia			151,6	5,4	1,53	1,51	1,1022	122,1	1,0293/1,0425

^a Angaben für R_{NH} vom Ring weg- bzw. zum Ring zeigend.

ordnen (Tab. 4.7). Entsprechend korrespondiert $\nu_{NH}^f = 3310 \text{ cm}^{-1}$ von R-II der Bande E' bei 3293 cm^{-1} . Mit 3358 cm^{-1} erscheint Bande H nahe zu der mit Bande G bezeichneten Bande bei PEA⁺-Ar_{*n*}. In analoger Weise ist sie damit auch in Ermangelung einer entsprechenden Fundamentalmode wohl auf Kombinationsbanden zurückzuführen. Die gebundene ν_{NH}^b wird von den Rechnungen weit im Roten bei 2981 und 3026 cm^{-1} für R-I bzw. R-II vorhergesagt. Im kalten PEA⁺-H₂O-Ar-Spektrum zeigt sich eine intensive Bande F' bei 3031 cm^{-1} und eine schwächere Bande F bei 2986 cm^{-1} . Durch Vergleich der berechneten IR-Aktivitäten der ν_{NH}^f mit den experimentellen Intensitäten der Banden E und E' unter Berücksichtigung der Laserenergie lässt sich grob abschätzen, dass Isomer R-II etwa doppelt so häufig unter den experimentellen Bedingungen vorhanden ist wie R-I. Das gleiche Verhältnis ergibt sich mit den Banden F und F'. Gemäß E_0 sollten beide Isomere nahezu gleich häufig sein. Dagegen ergibt sich bezüglich G_{298} eine Bevorzugung von Isomer R-II, so wie im Experiment beobachtet. Der bis hier besprochene Bereich des kalten IRPD-Spektrums von PEA⁺-H₂O-Ar zeigt keine Anzeichen für das Vorhandensein der anderen Konformere, sodass einzig Konformer R mit seinen beiden Isomeren zum experimentellen Spektrum beiträgt. So spiegeln sich die für beide Isomere (R-I und R-II) nicht unterscheidbaren ν_{OH}^a und ν_{OH}^s in den Banden A und B bei 3717 und 3635 cm^{-1} wider. Für Bande G bei 3588 cm^{-1} findet sich keine entsprechende Fundamentalmode, sodass diese wahrscheinlich auf Kombinationsbanden zurückzuführen ist.

Aus dem wärmeren PEA⁺-H₂O-Spektrum lassen sich analog die gleichen Schlussfolgerungen ziehen. Während die Banden A und B mit ihren Maxima an identischer Position

wie ihre Gegenstücke im kalten Spektrum auftreten, zeigen sich die Banden E und E' mit 6 bzw. 12 cm^{-1} weiter im Blauen. Ebenso sind die Banden F und F' um circa 40 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Diese Verschiebungen lassen sich, wie bereits in Abschnitt 3.4 für $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ diskutiert, auf die interne Energie des Clusters zurückführen. Die Bindungsenergie des H_2O ist für die beiden Isomere zu 58,5 bzw. 58,6 kJ mol^{-1} ($\approx 5000 \text{ cm}^{-1}$) berechnet. Somit hat der im Bereich von 2900 bis 3800 cm^{-1} vermessene $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Cluster, unter der Voraussetzung eines Einzelphotonenprozesses, eine interne Energie von 1200 bis 2100 cm^{-1} . Die Bindungsenergie des Ar an $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt mit typischerweise 1000 cm^{-1} deutlich tiefer und die $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ar}$ -Cluster sind kälter. Somit ist im wärmeren Spektrum das Bandenmaximum weiter im Blauen zu finden. Auf der blauen Seite der Bande F' in $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen sich zwei breite schwächere Banden. Es scheint zunächst, dass sie von den anderen Konformeren GI und A herrühren könnten, wenn sie auch nicht so gut übereinstimmen würden, wie bei Konformer R beobachtet. Allerdings findet sich kein Hinweis auf diese Strukturen im Bereich von 3400 bis 3500 cm^{-1} , sodass auch im warmen Spektrum ausschließlich die beiden Isomere von Konformer R nachgewiesen werden. Die schwachen Banden zur Blauen von F' liegen im Bereich der ν_{CH} und sind vermutlich auf diese zurückzuführen unter möglicher Mitwirkung von Kombinationsbanden, Obertönen oder Fermiresonanzen, aber auch heiße Banden sind denkbar.

$\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Ar})$ Die IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Ar}$ weisen Ähnlichkeiten zu denen von $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Ar})$ auf. Unterschiede zeigen sich vor allem im Bereich unterhalb von 3200 cm^{-1} , wo die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ auftauchen. Den Gedanken folgend, dass nur Konformer R zum IRPD-Spektrum beiträgt, lässt sich mit den mehreren Banden in diesem Bereich die Besetzung beider NH-Gruppen durch H_2O ableiten. Demnach sollte im Bereich der freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ nichts zu erkennen sein. Allerdings weist das experimentelle Spektrum $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Ar}$ auch hier eine Bande D, für $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ gar zwei Banden D und D', auf, sodass wohl auch die Bildung eines Wasserdimers infrage kommt. Ob auch bei diesem größeren Cluster nur Konformer R nachzuweisen ist oder andere Konformer mit ihren Isomeren beitragen, lässt sich nur durch den Vergleich mit der Theorie beantworten. Dazu wurden auf den in Abbildung 4.11 abgebildeten Strukturen aufbauend, die Isomere berechnet, bei denen ein zweites Wassermolekül an die freie NH-Gruppe oder an das H_2O bindet. Letztere wurden dabei nur exemplarisch für Konformer R und A berechnet. Abbildung 4.12 stellt die berechneten Strukturen dar. In Tabelle 4.6 sind energetische und relevante geometrische Parameter gelistet. Bezüglich Letzteren soll hier nur kurz auf zwei Dinge eingegangen werden. Zum einen fällt auf, dass der in bereits mit nur einem H_2O solvatisierten PEA^+ beobachtete Einfluss auf die dihedralen Winkel sich auch für die Isomere R-I,II und R-II,IIa fortsetzt. Mit $\delta_2 = 151^\circ$ und 149° neigt sich die Seitenkette weiter in die Ringebene. Zum anderen setzt sich der Trend zur bereits für GI-I beobachteten kompakteren Struktur des PEA^+ in GI-I,II fort. Hier sind die dihedralen Winkel δ_2 und δ_1 um weitere 2 bzw. 1° verringert. Die in Konformer R stärkere Bindung der Wassermoleküle setzt sich auch für $\text{PEA}^+ \cdot (\text{R}) \cdot$

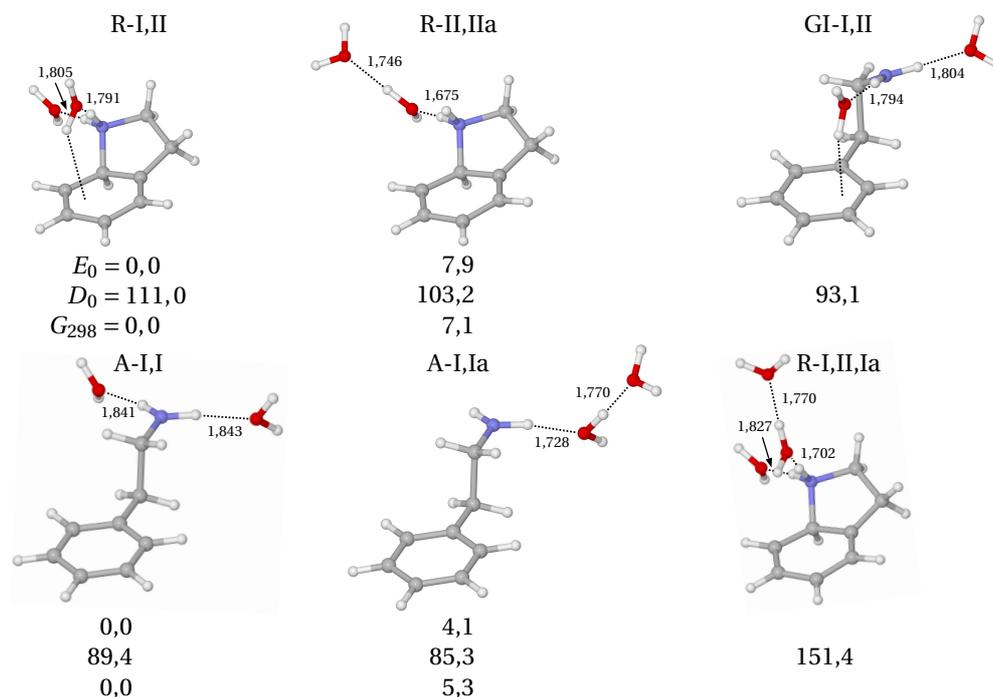


Abbildung 4.12: Ausgewählte Bindungsmotive der PEA⁺-(H₂O)_m mit $m = 2, 3$ für die drei Konformere R, GI und A. Relative Energien E_0 , Bindungsenergien D_0 und freie Energien G_{298} sind in kJ mol⁻¹ gegeben. NH \cdots O- und OH \cdots O-Bindungslängen sind in Å gegeben.

(H₂O)₂ fort. So führt die Solvatisierung mit zwei H₂O für Isomer R-I,II dazu, dass es energetisch mit Isomer A-I,I nahezu identisch ist ($\Delta E_0 = 0,2$ kJ mol⁻¹). Es zeigt sich aber auch, dass die Gesamtbindungsenergie in R-I,II sich nicht ganz aus den Bindungsenergien der Dimer R-I und R-II zusammensetzt (111,0 vs. 117,1 kJ mol⁻¹). Das verhält sich für A-I,I genauso, wenn auch nicht so ausgeprägt (89,4 vs. 91,4 kJ mol⁻¹). Dagegen ist die Summe der Bindungsenergien der beiden Dimere GI-I und GI-II quasi identisch mit der für das Trimer GI-I,II (92,7 vs. 93,1 kJ mol⁻¹). Dadurch ändert sich die energetische Reihenfolge, sodass GI-I,II vor A-I,I mit $\Delta E_0 = 0,5$ kJ mol⁻¹ die stabilste Struktur darstellt und die für die Monomere berechneten großen Energieunterschiede reduzieren sich, wie bereits bei den Dimeren beobachtet, weiter für die Trimere, jeweils bezüglich der stabilsten Isomere.

Bei der Analyse der IRPD-Spektren von PEA⁺-H₂O(-Ar) ließ sich nur Konformer R nachweisen, was energetisch betrachtet mit dem Niveau B3LYP-D3 nicht unbedingt vereinbar ist und eher dem Energieschema des Niveaus ω B97X-D entspricht. Unter der Annahme, dass sich für letzteres Niveau die Bindungsenergien ähnlich verhalten wie bei B3LYP-D3, ergibt sich die Frage, ob unter den experimentellen Bedingungen für PEA⁺-(H₂O)₂ ebenfalls nur Konformer R oder auch mindestens eines der anderen beiden nachzuweisen ist. Abbildung 4.10 stellt daher die berechneten Spektren für B3LYP-D3 der in Abbildung 4.12 dargestellten Isomere den IRPD-Spektren von PEA⁺-(H₂O)₂ und

PEA⁺-(H₂O)₂-Ar gegenüber. Die von den Konformeren unabhängigen zwei Isomerklassen, bei denen die H₂O einzeln oder als Wasserdimer an die NH-Gruppen binden, lässt sich auch in den berechneten Spektren differenzieren. Die erste Klasse ist durch fehlende freie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ und gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ gekennzeichnet. Die Ausbildung des Wasserdimers dagegen führt zu $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ sowie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$. Abhängig von den Konformeren jedoch erscheinen die entsprechenden Moden an experimentell unterscheidbaren Positionen.

Die Besetzung der beiden NH-Gruppen durch jeweils ein H₂O bei G-I,II und A-I,I führt zur Kopplung beider NH-Schwingungen in die gebundenen $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ba}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{bs}}$. Während die R_{NH} mit 1,0238 Å in A-I,I identisch sind, weisen die von G-I,II leichte Unterschiede von 1,1 mÅ auf und sind gegenüber A-I,I um 4 bis 5 mÅ verlängert.

Tabelle 4.7: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von PEA⁺-(H₂O)_m(-Ar) beobachteten Banden sowie deren Schwingungs- und Isomerenzuordnung, berechnet auf dem Niveau B3YLP-D3/aug-cc-pVTZ. Berechnete Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}) sind mit 0,9568 skaliert.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	Mode	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Isomer
PEA ⁺	3325 ^a	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3337 (52)	R
	3264 ^a	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	3272 (36)	R
PEA ⁺ -H ₂ O	A 3717	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3706 (131)	R-I
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3705 (127)	R-II
	B 3635	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3615 (21)	R-I
		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3620 (50)	R-II
	G 3596			b
	H 3359			b
	E 3325	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	3330 (52)	R-I
	E' 3305	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	3310 (46)	R-II
	F' 3069	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	3026 (923)	R-II
	F 3022	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	2981 (587)	R-I
PEA ⁺ -H ₂ O-Ar	A 3717	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	c	R-I, R-II
	B 3635	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	c	R-I, R-II
	G 3588			b
	H 3358			b
	E 3319	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	c	R-I
	E' 3293	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	c	R-II
	F' 3031	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	c	R-II
	F 2986	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	c	R-I
PEA ⁺ -(H ₂ O) ₂	A 3721	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3709 (147) ^d	R-I,II, R-I,IIa/b, R-II,IIa/b
	C 3701	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3690 (107) ^d	R-I,IIa/b, R-II,IIa/b
	B 3636	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3619 (28) ^d	R-I,II, R-I,IIa/b, R-II,IIa/b
	D' 3411	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3376 (560)	R-II,IIb
	D 3353	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3303 (772) ^d	R-I,IIa/b, R-II,IIa
	F 3020	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	2909 (1074)	R-II,IIb
	F ^e	$\nu_{\text{NH}}^{\text{bII}}$	3104 (876)	R-I,II
	F ^e	$\nu_{\text{NH}}^{\text{bI}}$	3060 (400)	R-I,II

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.7 – Fortsetzung

PEA ⁺ -(H ₂ O) ₂ -Ar	A 3718	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	c	R-I,II, R-I,Ia/b, R-II,IIa
	B 3635	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	c	R-I,II, R-I,Ia/b, R-II,IIa
	G 3593			b
	D 3336	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	c	R-I,Ia/b, R-II,IIa
	F' 3118	$\nu_{\text{NH}}^{\text{bII}}$	c	R-I,II
	F 3060	$\nu_{\text{NH}}^{\text{bI}}$	c	R-I,II
PEA ⁺ -(H ₂ O) ₃	A' 3735	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3718 (112) ^d	R-I,II,Ia, R-I,II,IIa
	A 3726	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3710 (124) ^d	R-I,II,Ia/b, R-I,II,IIa/b
	B 3641	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	3619 (29) ^d	R-I,II,Ia/b, R-I,II,IIa/b
	C 3704	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	3693 (100) ^d	R-I,II,Ia/b, R-I,II,IIa/b
	C ^f	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	3704 (155) ^d	R-I,II,Ib, R-I,II,IIb
	D' 3422	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3399 (521)	R-I,II,IIb
	D 3393	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	3333 (773) ^d	R-I,II,Ia/b, R-I,II,IIa
	F 3130	$\nu_{\text{NH}}^{\text{bII}}$	3110 (639) ^d	R-I,II,Ia/b, R-I,II,IIa/b

^a Approximiert durch PEA⁺-Ne(I). ^b Kombinationsbanden und/oder Fermiresonanz.

^c Siehe entsprechenden PEA⁺-(H₂O)_m-Cluster. ^d Gemittelte Werte der betrachteten Isomere, individuelle Frequenzen sind in Tabelle B.6 wiedergegeben. ^e Blaue Schattierung der Bande F. ^f Zuordnung zur blauen Seite der Bande C in Überlagerung mit der roten Seite von Bande A.

Dies führt dazu, dass $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ba}}$ mit -63 cm^{-1} und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{bs}}$ mit -69 cm^{-1} für G-I,II weiter im Roten liegen und beide Konformere sich im Spektrum deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 4.10 und Tab. B.6). Die NH-Bindungslängen in Konformer R-I,II unterscheiden sich um $1,8 \text{ mÅ}$ und weisen damit einen nur geringfügig größeren Unterschied als in G-I,II auf. Dies reicht zusammen mit der gegenüber G-I,II um 3 und 5 mÅ verlängerten Bindung allerdings aus, dass die beiden NH-Moden nicht koppeln und als jeweils gebundene Moden bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{bI}} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{bII}} = 3104 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Im OH-Streckbereich über 3600 cm^{-1} sind die für beide H₂O in A-I,I jeweiligen $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ aufgrund der Symmetrie quasi identisch für die beiden H₂O (Tab. B.6). In GI-I,II und R-I,II zeigen sich dagegen Unterschiede, wobei aufgrund der teils nahe beieinanderliegenden Linien oder auch der geringen Intensitäten eine experimentelle Identifizierung schwer wird.

Durch die Bindung eines Wasserdimers in PEA⁺-(H₂O)₂ bildet sich eine freie $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ und gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ aus. Erstere zeigt sich in den beiden exemplarisch in Abbildung 4.10 dargestellten Spektren der Isomere R-II,IIa und A-I,Ia sowie in Tabelle B.6 für mehrere Isomere wiedergegebene Frequenzen bei 3684 bis 3696 cm^{-1} . Die mit den $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ vergleichbaren Intensitäten und sowohl von ihr als auch $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ abgesetzte Position sollten ein experimentell nachweisbares Kriterium sein. Während sich die $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ für die berechneten Strukturen in einem relativ engen Bereich befinden, sind sowohl $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ als auch $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ nicht nur für die Konformere, sondern auch für die Isomere eines einzelnen Konformers charakteristisch (Tab. B.6).

Der Vergleich der berechneten Spektren mit dem kalten IRPD-Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₂-Ar zeigt eine gute Übereinstimmung mit Isomer R-I,II. Ausschlaggebend sind hier die beiden $\nu_{\text{NH}}^{\text{bI/II}}$, die sich in den Banden F und F' bei 3060 und 3118 cm^{-1} zeigen.

Die eventuell noch infrage kommenden $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{bs}}$ der Isomere GI-I,II und A-I,I scheiden aus, da sich für die entsprechenden $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ba}}$ keine Signaturen im experimentellen Spektrum finden lassen. Wie bereits für $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet, geben die Rechnungen die experimentellen Banden sehr gut wieder. Für R-I,II liegt $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}_1}$ bei der exakt gleichen Position wie Bande F, $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}_{11}}$ ist mit -14 cm^{-1} gegenüber der Position von Bande F' nur leicht weiter im Roten zu finden. Mit diesen eindeutig zu Isomer R-I,II identifizierten Banden lässt sich Bande A bei 3718 cm^{-1} den $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3709 \text{ cm}^{-1}$ beider H_2O -Liganden zuordnen. In Bande B bei 3635 cm^{-1} bildet sich die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ ab. Das Spektrum von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -Ar weist allerdings weitere Banden auf, die nicht mit dem berechneten Spektrum von Isomer R-I,II einhergehen. Zunächst sei Bande G bei 3593 cm^{-1} erwähnt. Diese Bande zeigt in keinem Spektrum aller berechneten Strukturen eine Entsprechung mit einer Fundamentallande. An ganz vergleichbarer Position (3588 cm^{-1}) tritt in den IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (-Ar) die Bande G auf. Entsprechend naheliegend ist somit auch für $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -Ar die Möglichkeit der Identifizierung mit Kombinationsbanden. Bande D bei 3336 cm^{-1} findet eine Entsprechung in Isomer R-II,IIa und zwar mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3303 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}} = 3312 \text{ cm}^{-1}$. Eine Identifizierung mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3344 \text{ cm}^{-1}$ von A-I,Ia kann mit folgender Argumentation ausgeschlossen werden. Die geringe Intensität der Bande D lässt schließen, dass $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3686 \text{ cm}^{-1}$ zu schwach ist, um im Experiment identifiziert zu werden und deswegen in Tab. 4.7 vernachlässigt. Ebenso lässt sich für die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}} = 3442 \text{ cm}^{-1}$ und die entsprechenden Moden des Isomers A-I,Ib argumentieren. Allerdings zeigten die bisherigen Rechnungen eher eine leichte Überschätzung der gebundenen Schwingungen, sodass sie etwas weiter im Roten berechnet wurden, als sie im Experiment zu beobachten sind. Somit wird Konformer A mit seinen beiden Isomeren von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen.

Wie bereits erwähnt ergeben sich für $\text{PEA}^+ (\text{R}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ vier mögliche Isomere, bei denen ein Wasserdimer an die NH-Gruppen bindet. Von diesen Isomeren ist R-II,IIb bezüglich E_0 das stabilste (Tab. B.6). Das Bindungsmotiv dieses Isomers unterscheidet sich von R-II,IIa nur dadurch, dass das zweite Wassermolekül an die andere OH-Gruppe des an Position II $\text{NH} \cdots \text{O}$ -gebundenen Wassers bindet (Abb. B.3). Das führt im Spektrum zu einer weiter im Blauen liegenden $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3376 \text{ cm}^{-1}$, wofür es im experimentellen Spektrum von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -Ar kein Anzeichen gibt (Abb. B.4, Tab. B.6). Dagegen zeigen sich die gebundenen OH-Streckmoden der beiden anderen Isomere R-I,Ia und R-I,Ib mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3315$ und 3292 cm^{-1} nahe zu der von R-II,IIa. Aufgrund der Breite der beobachteten Bande D lassen sich diese beiden Isomere nicht ausschließen. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ helfen hier auch nicht weiter, da sie wie bei R-II,IIa zu schwach sind, um im IRPD-Spektrum von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ -Ar beobachtet zu werden. Bleibt einzig die Argumentation auf Basis von E_0 . So sind Isomer R-I,Ia und R-I,Ib mit $\Delta E_0 = 0,7$ und $1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger stabil als R-II,IIa, was möglicherweise deren Ausschlusskriterium wäre. Da nun aber Isomer R-II,IIa mit $\Delta E_0 = 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ leicht instabiler ist als das bereits ausgeschlossene Isomer R-II,IIb, wäre nur auf Basis der Energie eine Interpretation zu wage. So wird im Folgenden von einer Koexistenz der drei zu Bande D beitragenden Isomere R-II,IIa, R-I,Ia und R-I,Ib ausgegangen.

Das warme IRPD-Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₂ zeigt im Bereich oberhalb von 3600 cm⁻¹ drei Banden. Bande B bei 3636 cm⁻¹ ist an nahezu identischer Position wie im kalten Spektrum. Weiter im Blauen zeigen sich zwei Banden A und C bei 3721 und 3701 cm⁻¹, welche zu den $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ der Isomere von PEA⁺(R)-(H₂O)₂ mit einem NH \cdots O-gebundenen Wasserdimer korrespondieren. So ließe sich die gegenüber im kalten Spektrum leicht blauverschobene Bande A mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3715$ und 3716 cm⁻¹ der Isomere R-II,IIa und R-I,Ia identifizieren. Bande C dagegen mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3690$ und 3687 cm⁻¹ dieser beiden Isomere. Weiter trägt Isomer R-I,II zur Bande A bei. In Isomer R-I,Ib ist $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3704$ cm⁻¹ um gute -10 cm⁻¹ gegenüber R-II,IIa und R-I,Ia ins Rote verschoben. Zwar lässt sich im Spektrum für diese Mode keine spezielle Struktur im experimentellen Spektrum ausmachen, jedoch kann sie in der breiten Struktur von Bande A und C verschwinden. Analog verhält es sich mit Isomer R-II,IIb. Die gegenüber dem kalten Spektrum breitere Bande B ist auf die höhere interne Energie des Clusters zurückzuführen, allerdings kann sie auch mindestens zum Teil die verschiedenen Positionen der $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ aller berechneten Isomere von PEA⁺(R)-(H₂O)₂ (3608 – 3626 cm⁻¹) repräsentieren. Die nunmehr vorliegenden Hinweise auf die höherenergetischen Isomere, welche sich im kalten Spektrum im Bereich der freien OH-Streckmoden nicht abbildeten, setzen ihre im Vergleich zu Isomer R-I,II höhere Population voraus. Dies ist grundsätzlich im warmen IRPD-Spektrum vorstellbar. Entsprechend sollte auch die zu $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ entsprechende Bande D eine höhere Intensität aufweisen. Dem ist in der Tat so und neben Bande D bei 3353 cm⁻¹ zeigt sich zur Blauen auch eine Bande D' bei 3411 cm⁻¹. Insbesondere Letztere ist ein Hinweis auf die experimentell nachweisbare Population von Isomer R-II,IIb, welches im kalten IRPD-Spektrum noch ausgeschlossen werden konnte. Die entsprechende $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3376$ cm⁻¹ ist damit etwa -35 cm⁻¹ weiter im Roten berechnet (Abb. B.4, Tab. B.6). Im Gegensatz zum kalten IRPD-Spektrum zeigt sich für das experimentelle Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₂ nur noch ein Peak F bei 3020 cm⁻¹, allerdings mit einer bis über 3100 cm⁻¹ hinaus blauen Schattierung. Neben $\nu_{\text{NH}}^{\text{bl}}$ von Isomere R-I,II lassen sich hier vermutlich auch die anderen Isomere von PEA⁺(R)-(H₂O)₂ identifizieren. Insbesondere das gegenüber PEA⁺(R)-(H₂O)₂-Ar weiter im Roten liegende Maximum der Bande F ließe sich mit $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 2909$ cm⁻¹ des Isomers R-II,IIb erklären, auch wenn die Rechnung die Verschiebung mit gut 100 cm⁻¹ überschätzt (Abb. B.4, Tab. B.6). Die entsprechenden Moden für die anderen Isomere sind mit weiteren 50 bis 150 cm⁻¹ noch weiter im Roten berechnet. Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ des Isomers R-I,II zeigen sich für die blaue Seite dieser Bande verantwortlich. Aus gleichen Gründen wie bei dem Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₂-Ar diskutiert, lassen sich andere Konformere (A und GI) als im warmen Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₂ nachweisbar ausschließen.

PEA⁺-(H₂O)₃ Für den nächstgrößeren Cluster PEA⁺-(H₂O)₃ wird nur noch das Konformer R betrachtet, da sich gezeigt hat, dass für PEA⁺-H₂O(-Ar) und PEA⁺-(H₂O)₂(-Ar) nur dieses Konformer experimentell relevant ist. So ist in Abbildung 4.10 exemplarisch das berechnete Spektrum für die in Abbildung 4.12 dargestellte Struktur wiedergegeben. Relevante Frequenzen weiterer Isomere sind in Tabelle B.6 aufgeführt. Allen

betrachteten Isomeren gemeinsam ist die Besetzung beider NH-Gruppen durch ein einzelnes H₂O bzw. ein Wasserdimer mit einer Gesamtbindungsenergie von 151,4 bis 152,7 kJ mol⁻¹. Aufgrund der geringen energetischen Unterschiede werden bei der Diskussion der Spektren alle Isomere von PEA⁺(R)-(H₂O)₃ in Betracht gezogen. Unterhalb von 3500 cm⁻¹ finden sich nur noch die intensiven gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$. Für die freien ν_{NH} ergibt sich ein komplexeres Muster aus den verschiedenen Frequenzen bezüglich $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$, $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ (Tab. B.6).

Den Berechnungen entsprechend zeigt sich auch das experimentelle Spektrum. So sind im Bereich von 3600 – 3750 cm⁻¹ vier Banden zu erkennen. Die beiden Banden A und A' bei 3726 und 3735 cm⁻¹ repräsentieren $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ (Tab. 4.7). Mit 3704 cm⁻¹ liegt Bande C etwas weiter im Roten und korrespondiert im Wesentlichen zu $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$. Allerdings können Beiträge von $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ für andere als in Abbildung 4.10 dargestellte Isomere nicht ausgeschlossen werden (Tab. B.6). Schließlich entspricht Bande B bei 3641 cm⁻¹ den $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ des Wasserdimers für die vier Isomere in PEA⁺(R)-(H₂O)₃ spiegeln sich in den beiden Banden D und D' bei 3393 bzw. 3422 cm⁻¹ wider. Dabei zeigen die Rechnungen, dass für das bezüglich E_0 stabilste Isomer R-I,II,IIb, $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ eine geringere Rotverschiebung erfährt, was zu einer abgesetzten Position bei 3399 cm⁻¹ führt. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ der anderen Isomere liegen kompakter im Bereich 3315 bis 3351 cm⁻¹. Demnach lässt sich Bande D' einzig mit Isomer R-I,II,IIb identifizieren und die übrigen drei Isomere tragen zu Bande D bei. Die beiden gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ sind über einen großen Bereich verteilt und deren Positionen hängen davon ab, ob ein H₂O (3097 – 3130 cm⁻¹) oder das Wasserdimer (2888 – 3008 cm⁻¹) an sie bindet. Die breite Bande F bei 3130 cm⁻¹ ist mit der $\nu_{\text{NH}}^{\text{bII}}$ der mit nur einem Wasser solvatisierten NH-Gruppe identifizierbar. Die stärker rotverschobenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{bI}}$ der mit dem Wasserdimer solvatisierten NH-Gruppe zeigt sich ansatzweise in einer Schulter zur Roten von Bande F bzw. liegen sie außerhalb des experimentellen Bereiches.

Zusammenfassung Es lässt sich zusammenfassen, dass lediglich Konformer R mit seinen Isomeren für PEA⁺-(H₂O)_m und PEA⁺-(H₂O)_m-Ar mit $m = 1, 2$ nachweisbar ist, was im Gegensatz zu den Beobachtungen für PEA⁺-Rg steht. Für PEA⁺-H₂O-Ar zeigte sich, dass die beiden Isomere R-I und R-II im Verhältnis eins zu zwei vorkommen, was energetisch betrachtet eher im Einklang mit der freien Energie als der nullpunktskorrigierten Energie steht. Die weitere Solvatisierung mit Wasser führt sowohl zu Isomeren von R, in denen beide NH-Gruppen durch jeweils ein H₂O oder nur eine NH-Gruppe durch ein Wasserdimer besetzt sind. Die diskutierte Energieabsenkung durch die Bindung des Wassers in Konformer R ließ die Frage aufkommen, ob für PEA⁺-(H₂O)₂ und dem mit Ar komplexierten Cluster, neben dem Konformer R auch andere Konformere zu beobachten sind. Energetisch liegen die Konformere, bei denen beide NH-Gruppen durch jeweils ein H₂O besetzt sind, sehr dicht beieinander ($\Delta E_0 = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Aus der ausschließlichen Beobachtung von Konformer R lassen sich so Hinweise auf den Entstehungsprozess der Cluster gewinnen. Dieser entspricht einer schrittweisen Solvatisierung des PEA⁺ mit zwei H₂O zum Trimer PEA⁺-(H₂O)₂. Die Bindung eines Wasser-

dimers an PEA⁺ dagegen hätte zur Folge, dass auch die anderen Konformere (A/GI wie bei PEA⁺-Ar_n) gebildet werden müssten. Die Interpretation setzt natürlich die Anwendung des Niveaus B3LYP-D3 voraus. Das für die Monomere teils parallel betrachtete Niveau ω B97X-D sagt von vornherein eine Bevorzugung von Konformer R voraus, so dass sich hier, durch eine im Vergleich zu anderen Konformeren stärkere Bindung des Wassers an PEA⁺, keine Informationen bezüglich des Solvatisierungsprozesses gewinnen lassen. Die mit $\Delta E_0 = 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch dicht beieinanderliegenden Isomere des PEA⁺(R)-(H₂O)₃ zeigen eine komplette Besetzung der NH-Gruppen mit einem H₂O-Molekül bzw. einem Wasserdimer. Die berechneten Schwingungsmoden aller Isomere zeigen eine gute Übereinstimmung mit den im IRPD-Spektrum von PEA⁺-(H₂O)₃ beobachteten Banden. Während die drei weniger stabilen Isomere experimentell nicht unterscheidbar sind, zeigt sich für das stabilste Isomer eine charakteristische $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$, welche experimentell für sich in Bande D' identifizierbar ist.

4.4.2 Die elektronische Struktur von PEA⁺(R)

Die besondere Struktur des Konformers PEA⁺(R) soll im Folgenden aus theoretischen Gesichtspunkten etwas näher untersucht werden. So führt verglichen mit PEA⁺(A) und PEA⁺(GI) die Bindung des Stickstoffs der Aminogruppe mit dem aromatischen Ring zu deutlichen Ladungsverschiebungen innerhalb der Molekülstruktur. Tabelle B.5 stellt die Ladungen auf den Atomen für die erwähnten Konformere gegenüber. Zusätzlich sind die Ladungen der von der geometrischen Struktur her entsprechenden Konformere Aup und Gup des neutralen PEA aufgeführt. Der Vergleich dieser beiden neutralen PEA mit den Gegenstücken des PEA⁺ zeigt, dass nach der Ionisierung die positive Ladung über das komplette Molekül delokalisiert ist, mit geringem Vorteil für die Seitenkette. So finden sich für PEA⁺(A) bzw. PEA⁺(GI) auf der Seitenkette +606 und +612 me sowie dem aromatischen Ring +413 und +387 me. Während für A und GI die Unterschiede der partiell summierten Ladungen mit 6 bzw. 26 me nur gering ausfällt, ist ein größerer Einfluss auf die Ladungsverschiebungen für Konformer R zu erkennen. Mit einer positiven Ladung von +350 me auf dem Phenylring und +648 me auf der Seitenkette fallen die Unterschiede gegenüber Konformer A größer aus (63 und 42 me), und ein Teil der positiven Ladung verschiebt sich auf die Seitenkette, und zwar im Wesentlichen auf die Aminogruppe. Dies lässt sich auch bei der Betrachtung der Spindichten der drei Konformere beobachten (Abb. 4.13), also der Differenz in der Elektronendichte von α - und β -Elektronen. Für Konformer A und GI sind nur geringer Unterschiede feststellbar (Tab. B.5). Die Spindichten sind auf dem Ring und der Seitenkette annähernd gleich verteilt (0,446 und 0,557 für A bzw. 0,423 und 0,575 für GI) und korrelieren mit der Ladungsverteilung. Dies ändert sich deutlich für Konformer R, bei dem die Spindichte mit 0,923 quasi komplett auf dem Ring lokalisiert ist. Die Dichte auf der Seitenkette beträgt lediglich 0,076.

Die Bindung der Seitenkette an den Phenylring in Konformer R führt also zu einer deutlichen Änderung in der elektronischen Struktur von PEA⁺(R). Der experimentelle Nachweis dieses Konformers mittels IR-Spektroskopie macht diese Struktur auch zu einem

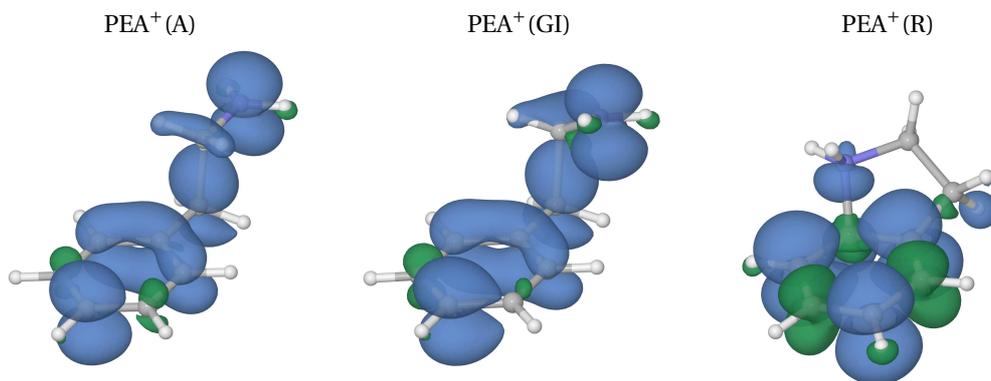


Abbildung 4.13: Spindichteverteilungen der Konformere A, GI und R von PEA⁺. Die blauen Oberflächen entsprechen positiven Spindichten und die grünen negativen Spindichten.

interessanten Objekt für die elektronische Spektroskopie in möglichen zukünftigen Experimenten.

4.5 Protoniertes Phenylethylamin (H⁺PEA) und seine Solvation

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse zu H⁺PEA basieren sowohl auf IRMPD- als auch IRPD-Spektroskopie. Im Folgenden werden zunächst die IRMPD-Resultate diskutiert. Ein typisches Massenspektrum der ESI-Quelle beim Sprühen der PEA-Lösung ist in Abbildung 4.14(a) gezeigt, bei dem das H⁺PEA Muttersignal bei m/z 122 und ein schwächeres Signal bei m/z 123, vom ¹³C herrührend, auftreten. Unter Benutzung von

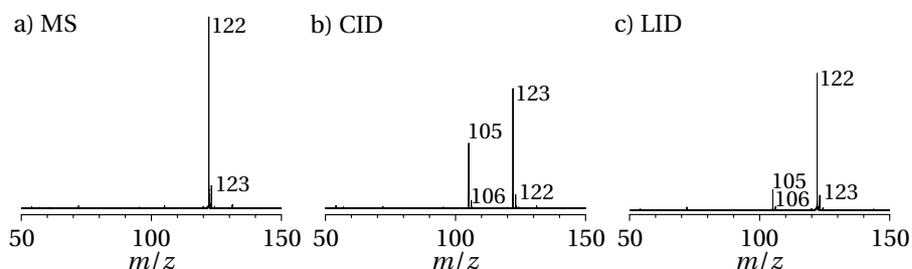


Abbildung 4.14: Massenspektren von H⁺PEA (a) von der Quelle, (b) bei stoßinduzierter Dissoziation (CID bei 4V) und (c) bei laserinduzierter Dissoziation mit $\nu_{\text{IR}} = 1458 \text{ cm}^{-1}$.

N₂ zeigt das CID-Massenspektrum (Abb. 4.14(b)) einer Fragmentation von H⁺PEA bei m/z 105 (106 für ¹³C), welche dem Verlust der Aminogruppe NH₃ an der Seitenkette entspricht. Dasselbe Fragmentationsmuster zeigt sich im LID-Spektrum bei einer festen Laserwellenlänge von $\nu_{\text{IR}} = 1458 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4.14(c)). Weitere signifikante Fragmentationskanäle sind nicht zu beobachten. Das IRMPD-Spektrum von H⁺PEA ist in Abbildung 4.15 wiedergegeben, Tabelle 4.8 listet die Positionen der beobachteten Banden mit ihrer Schwingungszuordnung. Die Breite der Banden liegt bei etwa 30 cm^{-1}

und geht aus Laserlinienbreite, unaufgelöster Rotationsstruktur, Verbreiterung durch den IRMPD-Prozess, Aufheizen der Ionen aufgrund der langen Laserbestrahlung, sich überlappenden Schwingungsübergängen wie auch dem Beitrag verschiedener Konformere hervor.

Die Protonierung des PEA erfolgt, wie bei vergleichbaren Biomolekülen,^[239–241] an der

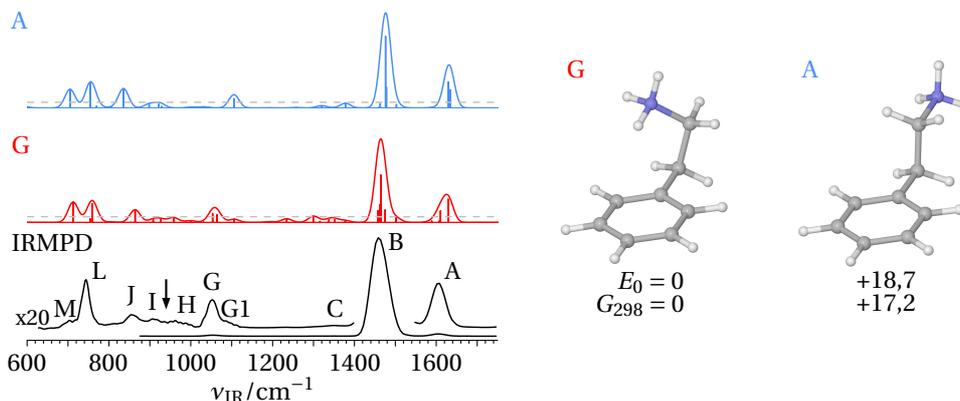


Abbildung 4.15: IRMPD-Spektrum von H^+ PEA für zwei FEL-Einstellungen im Vergleich zu auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten linearen IR-Absorptionsspektren (skaliert mit 0,98 und gefaltet mit $\text{FWHM} = 30 \text{ cm}^{-1}$) der Konformere G und A. Die horizontale gestrichelten Linien markieren einen Intensitätsschwellwert von 10 kmol^{-1} . Der Pfeil im IRMPD-Spektrum kennzeichnet die Frequenz des CO_2 -Lasers bei 943 cm^{-1} . Freie und nullpunktskorrigierte relative Energien G_{298} und E_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Grafik links neu erstellt nach Schütz *et al.* [43].

Aminogruppe der Seitenkette. Das resultierende H^+ PEA ist mit mindestens 115 kJ mol^{-1} deutlich stabiler als am aromatischen Ring protonierte Isomere. Folglich bleiben für die stabilste Protonierungsstelle zwei mögliche Konformere in Abhängigkeit von der Konfiguration der Seitenkette relativ zum aromatischen Ring, *gauche* (G) und *anti* (A). Dabei ist G energetisch A bevorzugt ($\Delta E_0 = 18,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der Übergangszustand zwischen beiden Konformeren, TS G-A, weist eine Energie von $E_0 = 33,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf, was einer Barriere von $14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die $A \rightarrow G$ Isomerisierung entspricht. Der dihedrale Winkel, welcher die Rotation um die $C\alpha$ - $C\beta$ Achse beschreibt, liegt für TS G-A bei $\delta_1 = -123,5^\circ$, also zwischen $\delta_1 = 180^\circ$ für A und $\delta_1 = \pm 54,1^\circ$ für G. Die doppelte Winkelangabe für G resultiert aus den beiden äquivalenten Zuständen in *gauche*-Konformation. Sie sind durch den Übergangszustand TS G-G bei $\delta_1 = 0^\circ$ mit $E_0 = 13,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ getrennt. Abbildung 4.15 stellt die beiden stabilen Konformere A und G zusammen mit ihren nullpunktskorrigierten und freien Energien dar. Letztere entsprechen im Wesentlichen E_0 , was zeigt, dass die Entropie im Grunde keinen Einfluss auf die energetische Potentialfläche der Konformere hat. Deswegen wird im Weiteren nur auf E_0 eingegangen, auch wenn die Spektren bei Raumtemperatur gemessen wurden.

Die Stabilisierung von G resultiert aus der Kationen- π Interaktion, also der Wechselwirkung der Ladung des an der Aminogruppe gebundenen Protons mit den π -Elektronen des aromatischen Ringes. Die Distanz zwischen jenem Proton und der aromatischen Ebene, $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ beträgt ohne Dispersionskorrektur (B3LYP) $2,99 \text{ \AA}$ und reduziert sich auf

Tabelle 4.8: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) und Breiten (FWHM in Klammern) der im IRMPD-Spektrum von H^+ PEA beobachteten Banden und deren Zuordnung zum auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten harmonischen linearen IR-Absorptionsspektrum (in cm^{-1} , skaliert mit 0,98, Intensitäten in kmol^{-1} in Klammern) des Konformers G. Nur Schwingungen mit Intensitäten $\geq 4 \text{ kmol}^{-1}$ sind aufgeführt. Die Bezeichnung der aromatischen Schwingungsmoden orientiert sich an Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Schwingung
A 1602 (33)	1629 (43)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
	1610 (21)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
B 1458 (40)	1501 (9)	$\nu_{19\text{a}}$
	1475 (23)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$
	1465 (88)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$
	1462 (33)	$\nu_{19\text{b}}$
	1458 (22)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$
C ~ 1350(-)	1378 (4)	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$
	1352 (6)	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\beta}$
	1337 (5)	ν_3
	1299 (11)	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$
G1 ~ 1085(-)	1106 (6)	$\nu_{18\text{b}}$
G 1056 (29)	1064 (14)	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\beta}$
	1053 (16)	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}$
H 967 (44)	958 (9)	$\sigma_{\text{C}\alpha\text{C}\beta}$
I 909 (35)	927 (6)	$\nu_{10\text{b}}$
	908 (6)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\beta}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$
J 856 (31)	864 (24)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$
L 740 (21)	760 (35)	ν_{11}
M 697 (25)	713 (38)	ν_4

2,93 Å mit Dispersion (B3LYP-D3). Die D3-Dispersionskorrektur stärkt also die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ Interaktion in G, was zusätzliche $4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ für G gegenüber A ausmacht. Diese zusätzliche Stabilisierung aufgrund der Dispersion ist in Übereinstimmung mit denen vergleichbarer protonierter Neurotransmitter.^[239–241] Die kürzere $\text{NH}^+ \cdots \pi$ Distanz aufgrund der Dispersionswechselwirkung wird nicht durch eine längere NH-Bindungslänge des Protonendonators kompensiert (1,0301 Å für B3LYP und B3LYP-D3), sondern eine etwas stärkere Faltung der Seitenkette zum aromatischen Ring hervorgerufen ($\vartheta_{1/2} = 111,9/109,5^\circ$ und $111,1/109,2^\circ$ für B3LYP bzw. B3LYP-D3).

Die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion zeigt sich grundsätzlich in einer Verlängerung der NH-Bindung um etwa 10 mÅ (1,0301 Å) gegenüber den beiden freien NH-Bindungen (1,0201 und 1,0212 Å) im Konformer G. In Konformer A sind die Bindungen innerhalb von $0,4 \text{ mÅ}$ gleich lang mit im Mittel 1,0220 Å und damit etwas länger als die beiden freien NH-Bindungen in G. Die Bindungslängen korrelieren direkt mit den entsprechenden ν_{NH} von A und G. So sind in A die drei Moden stark gekoppelt, was zu symmetrischen

$\nu_{\text{NH}_3}^s = 3254 \text{ cm}^{-1}$ und zwei, mit nur 4 cm^{-1} Differenz, asymmetrischen $\nu_{\text{NH}_3}^a = 3330$ und 3334 cm^{-1} führt. Bei G bildet sich für die an der $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion beteiligte NH-Bindung eine ins Rote verschobene $\nu_{\text{NH}}^b = 3164 \text{ cm}^{-1}$ aus. Die beiden übrigen Schwingungen sind gekoppelt und führen zu $\nu_{\text{NH}_2}^s = 3299$ und $\nu_{\text{NH}_2}^a = 3348 \text{ cm}^{-1}$. Der Bereich der NH-Streckschwingungen ist demnach eine sehr sensitive spektroskopische Signatur der beiden Konformere.

Das IRMPD-Spektrum wird durch Bande B bei 1458 cm^{-1} dominiert, welcher größtenteils die symmetrische NH_3 -Biegeschwingung $\beta_{\text{NH}_3}^s$ und zu geringerem Anteil aromatische CC-Streckschwingungen sowie eine aliphatische CH_2 -Scherschwingung zugrunde liegt (Tab. 4.8). Es folgen Bande A mit den asymmetrischen NH_3 -Biegeschwingungen $\beta_{\text{NH}_3}^a$ und Bande L als aromatische CH-Biegeschwingung. Diese Banden sind gleichermaßen charakteristisch für die beiden Konformere und erlauben keine Differenzierung (Abb. 4.15). Bande G bei 1056 cm^{-1} dagegen ist spezifisch für das *gauche*-Konformer. Sie geht hervor aus stark gekoppelten Moden der aliphatischen CH_2 -Torsions- sowie NH_3 - und CH_2 -Wippschwingungen. Ein weiteres Indiz für H^+ PEA(G) ist Bande J bei 856 cm^{-1} als Kombination aus CH_2 -Schaukel- und NH_3 -Wippschwingungen. Ein Beitrag von H^+ PEA(A) kann anhand des vorliegenden IRMPD-Spektrums nicht ausgeschlossen werden. So finden sich für Bande G1 Entsprechungen in den berechneten Spektren beider Konformere (Abb. 4.15). Auch der schwach ausgeprägte Hintergrund bei 800 cm^{-1} könnte als Beitrag des *anti*-Konformers gedeutet werden. Spektroskopie im NH-Streckbereich mittels IRMPD unter ähnlichen Bedingungen weisen klar nur Konformer G nach (Abb. 4.17).^[42] Dies wird auch untermauert durch die Ergebnisse bezüglich der IRPD-Spektren solvatisierter H^+ PEA-L mit $L = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{H}_2\text{O}$ (Abschnitt 4.5.1). Zuvor jedoch soll noch auf den Vergleich des IRMPD-Spektrums mit den anharmonischen Frequenzrechnungen der beiden Konformere A und G eingegangen werden. Der Grund für diese Betrachtung liegt im Wesentlichen in der Erklärung der IRPD-Spektren von H^+ PEA-Rg, bei denen die Berechnung des anharmonischen Spektrums für G notwendig war. Es ergeben sich allerdings durchaus nützliche Erkenntnisse für den hier betrachteten Bereich von 600 bis 1750 cm^{-1} von H^+ PEA.

Um den Anforderungen an die Rechenkapazität gerecht zu werden, wurden die anharmonischen Rechnungen mit einem reduzierten Basissatz (cc-pVTZ) bei gleichem Funktional (B3LYP-D3) durchgeführt. Die Reduktion des Basissatzes ist unkritisch, da sich die Frequenzen im NH-Streckbereich mit $\Delta\nu_{\text{NH}} \leq 7 \text{ cm}^{-1}$ nur geringfügig ändern (Tab. 4.9 und 4.11). Das IRMPD-Spektrum im Bereich $600 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ist in Abbildung 4.16 mit den harmonischen (skaliert mit 0,98) und anharmonischen IR-Spektren verglichen.

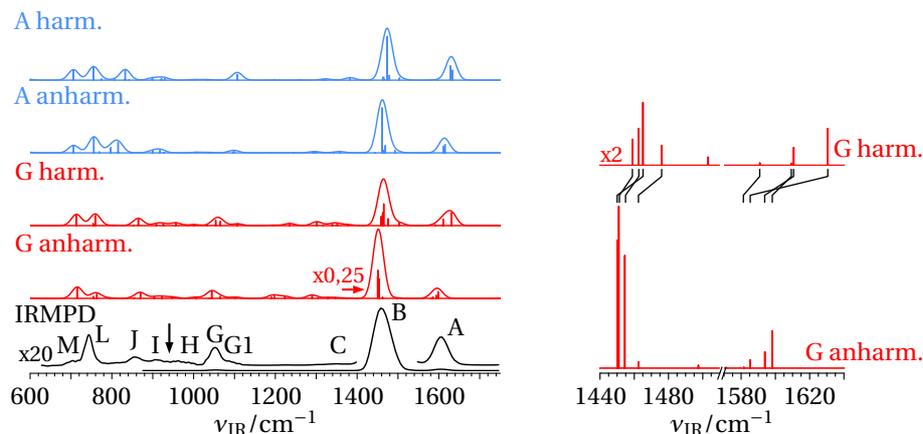


Abbildung 4.16: IRMPD-Spektrum von H^+PEA aufgenommen für zwei Einstellungen des FEL im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/cc-pVTZ berechneten (an)harmonischen Spektren (gefaltet mit $\text{FWHM} = 30\text{ cm}^{-1}$, harm. Spektrum skaliert mit 0,98) von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ und (A). Die Intensitäten der Frequenzen $\geq 1400\text{ cm}^{-1}$ im anharmon. Spektrum von G sind mit 0,25 skaliert. Der Pfeil im IRMPD-Spektrum markiert die $\nu_{\text{IR}} = 943\text{ cm}^{-1}$ des CO_2 -Lasers. Rechts sind das harmonische (Intensität skaliert mit dem Faktor 2) und anharmonische Linienspektrum für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ mit den Positionsänderungen gegenübergestellt (Tab. 4.9).

Tabelle 4.9: Harmonische $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (unskaliert sowie skaliert mit 0,9586 für $\geq 3000\text{ cm}^{-1}$ und 0,98 sonst) und anharmonische Frequenzen $\nu_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten in kmol^{-1} ausgewählter Fundamental-, Kombinationsbanden und Obertöne von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/cc-pVTZ.

Modennr.	Mode	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (unskal.)	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (skal.)	$\nu_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$	$I_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	$I_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$
1	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3497	3352	3326	90	76
2	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	3445	3302	3283	124	75
3	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	3293	3157	3061	167	124
13	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	1664	1631	1585	44	19
14	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	1644	1611	1594	21	38
15	$\nu_{8\text{a}}$	1642	1609	1598	2	88
16	$\nu_{8\text{b}}$	1623	1591	1582	3	2
17	$\nu_{19\text{a}}$	1534	1503	1497	10	7
18	β_{CH_2}	1506	1476	1462	23	15
19	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$	1495	1465	1450	74	303
20	$\nu_{19\text{b}}/\beta_{\text{NH}}^{\text{s}}$	1492	1462	1454	44	266

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.9 – Fortsetzung

21	β_{CH_2}	1489	1459	1451	31	382
54	τ_{NH_3}	228	223	239	15	1
57	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	41	40	89	4	11
13 + 13	$2\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	3328	3190	3157		8
14 + 14	$2\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	3287	3151	3184		4
3 + 54	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} + \tau_{\text{NH}_3}$	3521	3375	3320		6
3 + 57	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} + \tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	3334	3196	3155		19
13 + 16	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}} + \nu_{8\text{b}}$	3287	3151	3165		66
14 + 15	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}} + \nu_{8\text{a}}$	3286	3150	3190		41

Mit Ausnahme der $\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s/a}}$, den aliphatischen β_{CH_2} und den aromatischen $\nu_{8\text{a}}$, $\nu_{19\text{b}}$ zeigen die Schwingungen bezüglich Position und Intensität nur geringe Abweichungen aufgrund der Anharmonizität. So verringern sich die Frequenzen der drei $\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s/a}}$ -Moden mit $46 - 79 \text{ cm}^{-1}$ stärker als die CC-Streckmoden und die beiden β_{CH_2} mit $38 - 44 \text{ cm}^{-1}$, was zu Umordnungen in den Positionen, einhergehend mit Intensitätsänderungen, innerhalb der experimentellen Banden A und B führt. Während aufgrund harmonischer Rechnungen Bande A durch die beiden fundamentalen asymmetrischen $\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ dominiert wird (93%), ändert sich dies in der anharmonischen Betrachtung, bei der die aromatische $\nu_{8\text{a}}$ eine um den Faktor 44 erhöhte IR-Aktivität aufweist und hauptsächlich (60%) zu dieser Bande beiträgt. Die beiden $\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ machen nur noch 39% aus. In ähnlicher Weise wird die zu Bande B in der harmonischen Rechnung dominierende symmetrische $\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$ (43%) in der anharmonischen Rechnung durch β_{CH_2} abgelöst (40%). Insgesamt zeigt sich für die zu Bande B beitragenden Moden eine Erhöhung der IR-Intensität aufgrund der Anharmonizität um einen Faktor 5,6 auf 966 km mol^{-1} . Das Verhältnis der Banden B zu A erhöht sich aufgrund der anharmonischen Rechnung von 3,1 auf 7,7. Das Intensitätsverhältnis im IRMPD-Spektrum von Bande B zu G ist mit etwa 60 eine Größenordnung höher als die harmonische Rechnung mit 6 wiedergibt. Die anharmonische Rechnung bildet diesbezüglich mit einem Verhältnis von 35 das experimentelle Spektrum deutlich besser ab. Allerdings wird nun das Verhältnis von Bande A zu G mit 5 zu groß berechnet, sowohl die harmonische Rechnung als auch das Experiment ergeben Verhältnisse von etwa zwei. Das bedeutet, dass anderen Faktoren aus dem IRMPD-Prozess, wie sie in Abschnitt 2.3 diskutiert wurden, ebenfalls eine Rolle für die relativen Intensitäten spielen.

4.5.1 Dispersionswechselwirkung in H^+ PEA- L_n mit $L = \text{Ne}, \text{Ar}$

Die im NH- und CH-Streckbereich ($2800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) gemessenen IRPD-Spektren kalter H^+ PEA- Rg_n mit $\text{Rg} = \text{Ar}$ ($n = 1, 2$) und Ne ($n = 1 - 3$) sind in Abbildung 4.17 dem bei Raumtemperatur vermessenem IRMPD-Spektrum^[42] sowie den berechneten linearen Absorptionsspektren beider möglicher Konformere von H^+ PEA gegenübergestellt. Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt diskutierten Spektren im Fingerabdruck-

bereich liefern die ν_{NH} detaillierte Informationen bezüglich der Konformere. Die drei Banden A bis C entsprechen den fundamentalen ν_{NH} der Ammoniumgruppe, während D und E auf Obertöne und Kombinationsbanden zurückzuführen sind. Bande F in den

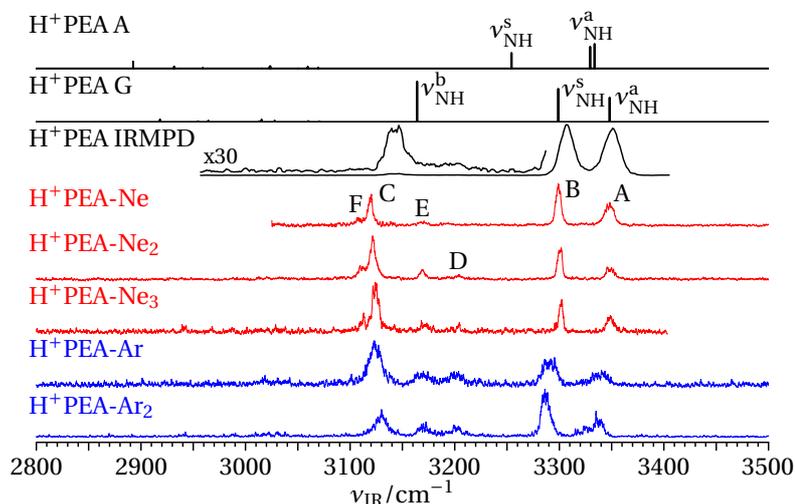


Abbildung 4.17: IRPD-Spektren der $\text{H}^+\text{PEA-Rg}_n$ mit $\text{Rg}=\text{Ne}$ ($n = 1 - 3$) und Ar ($n = 1, 2$) im Vergleich zum IRMPD-Spektrum^[42] von H^+PEA und den auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Niveau berechneten linearen IR-Absorptionsspektren der Konformere A und G (skaliert mit 0,9586) von H^+PEA . Ein Teil des IRMPD-Spektrums ist um den Faktor 30 vergrößert dargestellt. Positionen und Breiten der beobachteten Banden sowie Positionen und IR-Aktivitäten der berechneten ν_{NH} sind in Tabelle 4.10 wiedergegeben. Grafik links neu erstellt nach Bouchet *et al.* [44].

IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA-Ne}_n$ dagegen tritt vermutlich als Resultat verschiedenerer Bindungsmotive des Ne auf. Die aromatischen und aliphatischen $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a/s}}$ treten auch im gemessenen Bereich auf, jedoch sind deren IR-Aktivitäten verglichen mit denen der ν_{NH} so schwach, dass sie in den experimentellen Spektren entsprechend gering ausgeprägt sind oder im Rauschen untergehen. Tabelle 4.10 listet die Positionen der beobachteten Banden A-F sowie deren Breiten und Schwingungszuordnung auf. Der Vergleich der IRPD-Spektren und des IRMPD-Spektrums mit den berechneten linearen Absorptionsspektren beider H^+PEA Konformere zeigt sofort die gute Übereinstimmung mit G und keinen Hinweis auf A. Die Edelgasliganden haben somit keinen Einfluss auf die Konformation von H^+PEA und agieren nur als Boten. Die mit den beiden Methoden gewonnenen experimentellen Spektren stimmen grundsätzlich gut überein. Es zeigen sich bei genauer Betrachtung aber Unterschiede in Positionen, Bandenbreiten und relativen Intensitäten. Wie noch detaillierter diskutiert, stellen die IRPD-Spektren der kalten $\text{H}^+\text{PEA-Ne}_n$ eine gute Approximation des linearen Absorptionsspektrums von H^+PEA dar. So treten Frequenzabweichungen geringer als 8 cm^{-1} und Intensitätsunterschiede um einen Faktor kleiner 1,5 aufgrund der Komplexierung mit Ne auf. Im Gegensatz dazu zeigt das nichtlineare IRMPD-Spektrum Abweichungen in der Frequenz von bis zu $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ ins Blaue verschoben und Intensitätsabweichungen von einem Faktor

Tabelle 4.10: Bandenpositionen und -breiten (FWHM, in Klammern) in cm^{-1} sowie deren Schwingungszuordnung für die im ν_{NH} -Bereich beobachteten Peaks der IRPD-Spektren von H^+ PEA- Rg_n und des IRMPD-Spektrums von H^+ PEA im Vergleich zum berechneten Frequenzen des stabilsten Konformers H^+ PEA(G) ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1} , Intensitäten in kmol^{-1} in Klammern).

Bande	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	H^+ PEA ^[42]	H^+ PEA- Rg_n				
			Ne	Ne ₂	Ne ₃	Ar	Ar ₂
A $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	3348 (90)	3351 (17)	3348 (11)	3350 (11)	3349 (9)	3340 (20)	3337 (11) ^b
B $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	3299 (123)	3307 (16)	3299 (6)	3301 (5)	3302 (5)	3291 (17)	3286 (11)
C $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	3164 (150)	3143 (20)	3120 (5)	3122 (7)	3125 (8)	3123 (15)	3130 (13)
D ^a				3204 (7)	3204 (5)	3201 (10)	3202 (7)
E ^a			3169 (11)	3169 (7)	3171 (8)	3169 (15)	3170 (11)
F			3108 (5)	3111 (7)	3113 (5)		

^a Zuordnung zu Obertönen und/oder Kombinationsbanden. ^b Eine weitere schwache Bande befindet sich bei 3325 cm^{-1} .

bis zu ~ 25 für Bande C auf. In Abhängigkeit von der Clustergröße sowie des Liganden weisen die Banden in den IRPD-Spektren eine geringer werdende Breite auf. So sind die Breiten der Bande B mit $5-6 \text{ cm}^{-1}$ für H^+ PEA- Ne_{1-3} ein Drittel bis halb so breit wie jene für H^+ PEA- $\text{Ar}_{1,2}$ mit 17 bzw. 11 cm^{-1} . Da die interne Energie des Molekülkomplexes an die Bindungsenergie des schwächsten gebundenen Liganden gekoppelt ist, zeigen sich mit zunehmendem n und geringerer Größe des Edelgases entsprechend kältere Cluster, was in schmalen Banden im IRPD-Spektrum resultiert.

Die untersuchten Bindungsstellen für H^+ PEA-Ar beinhalten die, bei denen das Edelgasatom mit der Ammoniumgruppe interagiert (I–III), an den aromatischen Ring in dessen Ebene gebunden ist (VI–IX) und bei dem Ar nur mit den π -Elektronen des aromatischen Ringes wechselwirkt (IV) sowie jenes mit CaH , $\text{C}\beta\text{H}$ und C6H interagierende Ar (V). In Abbildung 4.18 sind vier Bindungsmotive für H^+ PEA-Ar mitsamt ihrer IR-Spektren im NH-Streckbereich dargestellt. Diese Bindungsmotive sind repräsentativ gewählt, das heißt Isomere deren Spektren die größten Unterschiede zeigen. Sie beinhalten die drei stabilsten Bindungsmotive (I–III) sowie das rein π -gebundene Isomer (IV). Die Spektren der übrigen Isomere sehen dem des Isomers IV sehr ähnlich ($\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} \leq 5$ und $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{a/s}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$, Abb. B.5). Da Konformer A nicht im Spektrum beobachtet wird, sind nur Isomere für G betrachtet. Die Bindungsstellen für Ne entsprechen denen des Ar und sind deswegen nicht explizit dargestellt. Abbildung 4.18 zeigt die Spektren der Isomere I–IV von H^+ PEA-Ne. Tabelle 4.11 listet die berechneten ν_{NH} der vier repräsentativen Isomere von H^+ -PEA-Ne/Ar. Allgemein ist die Bindungsenergie von Ne etwa dreimal geringer als die des Ar (Tab. 4.12), was im Wesentlichen mit deren Polarisierbarkeit einhergeht ($0,396$ und $1,642 \text{ \AA}^3$).^[242] Da Dispersion und die ladungsinduzierte Dipolwechselwirkung linear zur Polarisierbarkeit in Beziehung stehen und die Bindungslängen quasi unabhängig vom Edelgasatom sind (Tab. 4.12), ist dieser Trend plausibel.^[243]

Die Bindungsenergien der drei stabilsten Isomere (I–III) für H^+ PEA-Ar liegen im Be-

reich $D_0 = 9,9 - 11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($831 - 938 \text{ cm}^{-1}$). Bei dem stabilsten Isomer profitiert Ar von der dispersiven Interaktion mit den π -Elektronen ($R_{\text{Ar}\cdots\pi} = 3,60 \text{ \AA}$) sowie der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem NH-Proton ($R_{\text{NH}\cdots\text{Ar}} = 2,67 \text{ \AA}$). Das Ar bewirkt eine leichte Öffnung der Seitenkette im H^+PEA . So ist der Winkel δ_1 mit -56° um 2° größer als im Monomer. Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 sind dagegen innerhalb von $0,3^\circ$

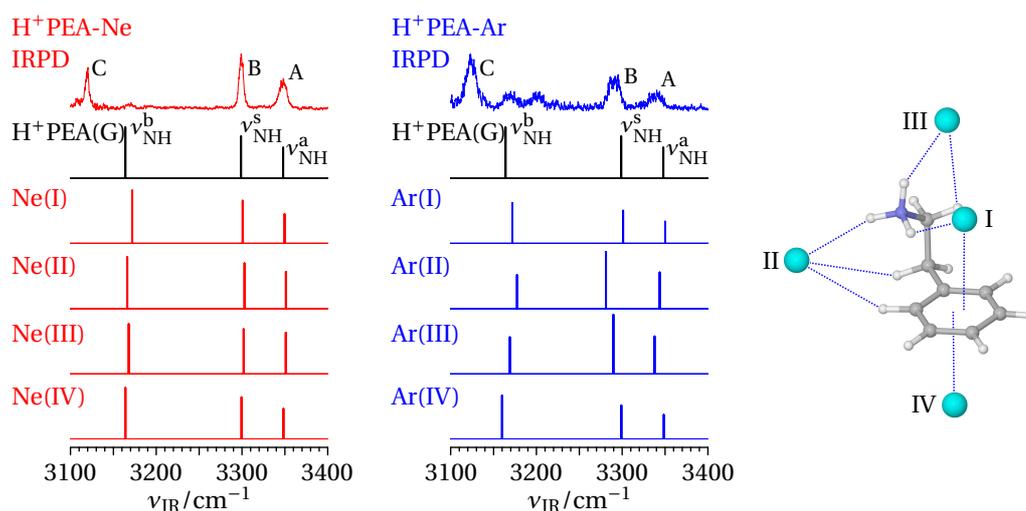


Abbildung 4.18: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete lineare IR-Absorptionsspektren (skaliert mit 0,9586) von $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ und seinen Edelgaskomplexen $\text{H}^+\text{PEA(G)-Rg}$ mit $\text{Rg} = \text{Ne}, \text{Ar}$, jeweils im Vergleich zum entsprechenden IRPD-Spektrum. Rechts dargestellt sind die entsprechenden Bindungsmotive der Cluster von $\text{H}^+\text{PEA(G)-Rg}$.

für H^+PEA ($111,1$ und $109,2^\circ$) und $\text{H}^+\text{PEA-Ar(I)}$ ($111,4$ und $109,5^\circ$) identisch. Entsprechend der Öffnung der Seitenkette ist die $\text{NH}^+\cdots\pi$ -Interaktion geschwächt und $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ verlängert sich von $2,93 \text{ \AA}$ im Monomer auf $2,99 \text{ \AA}$. Im Spektrum macht sich dies durch

Tabelle 4.11: Skalierte (0,9586) harmonische ν_{NH} (in cm^{-1} , IR-Intensitäten in km mol^{-1} in Klammern) von $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ und den jeweils für $\text{Rg} = \text{Ne}$ und Ar vier stabilsten Isomeren, berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Isomer	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
G	3164 (150)	3299 (123)	3348 (90)
G-Ne(I)	3172 (156)	3301 (126)	3350 (87)
G-Ne(II)	3166 (152)	3303 (134)	3351 (109)
G-Ne(III)	3168 (147)	3302 (132)	3351 (122)
G-Ne(IV)	3164 (152)	3299 (124)	3348 (90)
G-Ar(I)	3172 (149)	3301 (121)	3350 (81)
G-Ar(II)	3177 (124)	3281 (209)	3344 (134)
G-Ar(III)	3169 (135)	3290 (218)	3338 (139)
G-Ar(IV)	3160 (161)	3299 (125)	3349 (90)

eine leichte Blauverschiebung für $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ um 8 cm^{-1} gegenüber dem Monomer bemerkbar (Abb. 4.18, Tab. 4.11). Die beiden freien ν_{NH} sind mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} \leq 2\text{ cm}^{-1}$ nahezu unbeeinflusst. Für die beiden energetisch folgenden Isomere (II und III) ist die Auswirkung der Bindungsmotive auf die $\text{NH}\cdots\pi$ -Bindungslängen geringer als für G-Ar(I), sodass $R_{\text{NH}\cdots\pi} = 2,95$ bzw. $2,94\text{ \AA}$ nahe an dem Wert für das Monomer ($2,93\text{ \AA}$) liegen. Interessanterweise ist allerdings $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ von G-Ar(II) gegenüber G-Ar(I) nochmals um 5 cm^{-1} blauverschoben, dagegen für G-Ar(III), wie erwartet, um -3 cm^{-1} ins Rote verschoben. Entsprechend ihrer Bindung an die NH-Protonen ist die NH-Bindungslänge geschwächt, was sich in Rotverschiebungen von $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = -18$ bzw. -9 cm^{-1} sowie $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = -4$ und -10 cm^{-1} für G-Ar(II) und G-Ar(III) bemerkbar macht. Die alleinige Interaktion des Isomers G-Ar(IV) mit den π -Elektronen führt zu einer von den vorigen Isomeren geringeren Bindungsenergie von $5,1\text{ kJ mol}^{-1}$ (424 cm^{-1}). Der Vergleich dieser nur aus der $\text{Ar}\cdots\pi$ -Interaktion herrührenden Bindungsenergie ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$) und aus der im Wesentlichen $\text{NH}\cdots\text{Ar}$ -Interaktion des Isomers III ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) mit der Bindungsenergie von Isomer I ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$) ergibt eine Energie von etwa $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ aufgrund der räumlich Anordnung der Seitenkette. Allgemein liegt die Ar-Bindungsenergie deutlich unter der $\text{G} \rightarrow \text{A}$ Isomerisierungsbarriere von $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$, sodass die Komplexierung von H^+ PEA mit Ar keinen Einfluss auf die Konformation des H^+ PEA hat. Der beschriebene Trend der relativen Energien und der Bindungsenergien verhält sich für H^+ PEA-Ne ähnlich wie bei H^+ PEA-Ar, mit jedoch deutlich schwächerer Bindung. Entsprechend sind die Verschiebungen der ν_{NH} in den Spektren der Isomere G-Ne(I) bis G-Ne(IV) im Vergleich mit dem Monomer H^+ PEA gering (Abb. 4.18). So zeigt $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ für G-Ne(I) mit einer Blauverschiebung von 8 cm^{-1} die größte Abweichung vom Monomer H^+ PEA. Alle anderen Frequenzen zeigen maximale Abweichungen von 4 cm^{-1} . Das IRPD-Spektrum von H^+ PEA-Ne kann somit als Approximation für das Spektrum des Monomers H^+ PEA angenommen werden.

Die drei Banden A–C im IRPD-Spektrum von H^+ PEA-Ne bei 3348 , 3299 und 3120 cm^{-1} verschoben leicht ins Blaue ($1 - 5\text{ cm}^{-1}$) wenn ein bzw. zwei weitere Ne-Liganden an diesen Cluster binden (Abb. 4.17). Eine exakte Aussage bezüglich der Reihenfolge der Solvatisierung durch Ne lässt sich aus den geringen Verschiebungen im Spektrum nicht ermitteln. Insbesondere vor dem Hintergrund nahezu identischer Bindungsenergien der Isomere I–III ($\Delta D_0 = 0,4\text{ kJ mol}^{-1}$) liegen sehr wahrscheinlich im Experiment alle drei Isomere gleichzeitig vor. Bande F, welche mit -11 bis -12 cm^{-1} gegenüber Bande C in H^+ PEA-Ne $_{1-3}$ ins Rote verschoben ist, könnte ein Hinweis auf die verschiedenen Isomere sein. So sind mit $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 6$ und 8 cm^{-1} zwischen Isomer I und II bzw. IV Kandidaten für diese Bande gegeben, hier aber eine eindeutige Aussage zu treffen, ist zu wage. Für H^+ PEA-Ar $_n$ mit $n = 1, 2$ sind $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ in den IRPD-Spektren (Abb. 4.17) deutlich rotverschoben gegenüber den H^+ PEA-Ne $_n$ Spektren. Wie zuvor diskutiert, zeigen nur Rechnungen von G-Ar(II) und G-Ar(III) eine so deutliche Rotverschiebung gegenüber dem Monomer und scheinen damit dem stabileren G-Ar(I) im Experiment bevorzugt zu sein. Zumindest für Isomer II könnten dem entropische Faktoren zugrunde liegen, denn in der Tat zeigen die bei Raumtemperatur berechneten freien Energien G_{298} eine

Tabelle 4.12: Ausgewählte geometrische (dihedrale Winkel δ in $^\circ$ und Abstände R in \AA) sowie energetische Parameter ($E_{0/e}$ und D_0 in kJ mol^{-1}) der Minima und Übergangszustände von H^+ PEA und vier repräsentativen Isomeren von H^+ PEA-Rg des Konformers G für Rg = Ne und Ar (G-Ne, G-Ar), berechnet auf den Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

	δ_2	δ_1	$R_{\text{NH}\cdots\pi}^a$	R_{NH}^b	$R_{\text{NH}\cdots\text{Rg}}/R_{\text{Rg}\cdots\pi}^a$	$E_0 (E_e)$	D_0
G	101,1	-54,1	2,93	1,0301/1,0201/1,0212		0,0 (0,0)	
TS G-G ^c	87,7	0,0	3,05	1,0240/1,0204/1,0240		13,1 (12,6)	
A ^c	89,0	180,0		1,0221/1,0221/1,0217		18,7 (19,0)	
TS G-A	92,0	-123,5	4,68	1,0223/1,0221/1,0218		33,3 (33,7)	
G-Ne(I)	98,5	-55,1	2,95	1,0298/1,0200/1,0210	2,33/3,32	0,0 (0,0)	4,5
G-Ne(II)	99,9	-53,9	2,93	1,0300/1,0199/1,0212	2,25/-	0,1 (0,2)	4,3
G-Ne(III)	100,5	-54,1	2,94	1,0298/1,0201/1,0210	2,25/-	0,3 (0,8)	4,1
G-Ne(IV)	100,4	-54,0	2,93	1,0301/1,0201/1,0212	-/3,19	2,4 (3,2)	2,0
G-Ar(I)	97,6	-55,9	2,99	1,0294/1,0200/1,0209	2,67/3,60	0,0 (0,0)	11,2
G-Ar(II)	99,3	-54,0	2,95	1,0291/1,0198/1,0226	2,52/-	0,3 (0,3)	10,9
G-Ar(III)	100,0	-54,4	2,94	1,0296/1,0214/1,0207	2,53/-	1,3 (1,4)	9,9
G-Ar(IV)	99,7	-54,3	2,94	1,0303/1,0201/1,0212	-/3,51	6,1 (6,5)	5,1

^a $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ und $R_{\text{Rg}\cdots\pi}$ geben die Distanz zwischen dem Zentrum des aromatischen Ringes und dem nächsten NH-Proton bzw. dem Edelgasatom an. ^b Durch einen Schrägstrich getrennte Bindungslängen in Richtung des Phenylrings, nach oben und zur Seite. Für Konformer A beziehen sich die ersten beiden Werte auf die seitlichen NH-Gruppen. ^c C_s Symmetrie

gegenüber Isomer I um $4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (365 cm^{-1}) energetisch stabileres Isomer II. Für G-Ar(III) ist $G_{298} = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, sodass hier vorige Betrachtungen nicht anwendbar sind. Die berechneten Spektren von H^+ PEA-Ne lassen sich nutzen, um aus dem zugehörigen experimentellen Spektrum die Frequenzen des Monomers H^+ PEA zu extrapolieren. So ergeben sich $\nu_{\text{NH}_2}^a = 3346$, $\nu_{\text{NH}_2}^s = 3297$ und $\nu_{\text{NH}}^b = 3112 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte weichen vom IRMPD-Spektrum (Abb. 4.17, Tab. 4.10) um -5 , -10 und -29 cm^{-1} ab. Das IRMPD-Spektrum von H^+ PEA weist demnach eine Blauverschiebung auf. Gewöhnlich liegen aufgrund des IRMPD-Prozesses Rotverschiebungen im Bereich von $10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ vor.^[65,244,245] Der Einfluss auf die IR-Intensitäten aufgrund der Komplexbildung mit den Edelgasatomen ist gering. Beispielsweise liegen die Intensitätsänderungen für G-Ne(I-III) unter 35%. Das IRPD-Spektrum von H^+ PEA-Ne gibt somit nicht nur die Frequenzen des Monomers H^+ PEA sondern auch dessen relative IR-Aktivitäten adäquat wieder (Abb. 4.17). Im Gegensatz dazu ist im IRMPD-Spektrum von H^+ PEA ν_{NH}^b mit einem Faktor von etwa 25 deutlich unterdrückt. Die IR-Intensitäten von $\nu_{\text{NH}_2}^{a/s}$ sind dagegen zu einem Faktor 2 korrekt wiedergegeben.

Die bisher nicht diskutierten Banden E und D im Bereich $3150 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ in den IRPD-Spektren von H^+ PEA-Rg_n lassen sich auch im IRMPD-Spektrum erahnen. Die Analyse der berechneten harmonischen linearen IR-Absorptionsspektren liefert keinen Hinweis auf eine Identifizierung mit Fundamentalmoden. Es liegt daher nahe, dass es sich um Obertöne und/oder Kombinationsbanden handelt, was im Folgenden auf Basis anhar-

monischer Rechnungen analysiert wird. Das IRPD-Spektrum von H^+ PEA- Ne_2 ist in Abbildung 4.19 den Fundamentalfrequenzen, Obertönen und Kombinationsbanden aus der anharmonischen Frequenzrechnung für H^+ PEA(G) gegenübergestellt, vergleichend kommen die harmonischen Fundamentalschwingungen hinzu (Tab. 4.9). Im Gegensatz

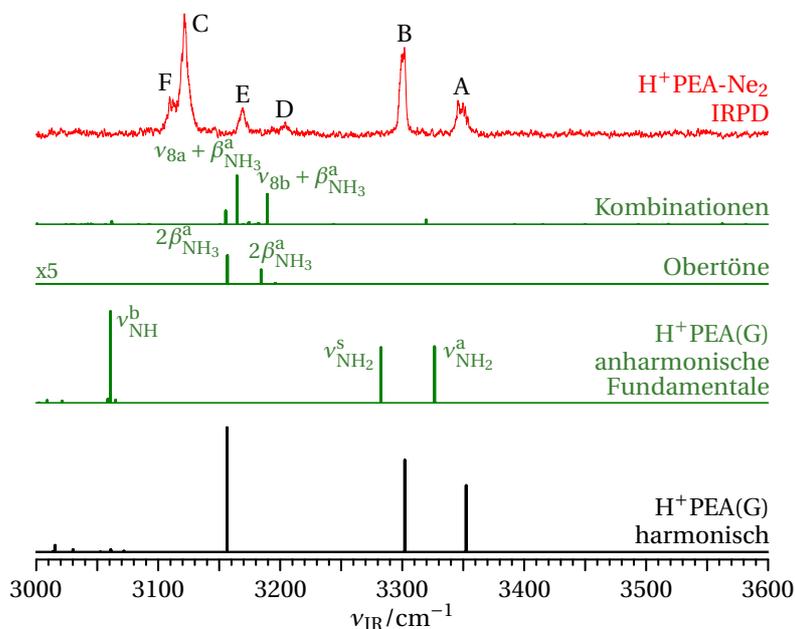


Abbildung 4.19: IRPD-Spektrum von H^+ PEA- Ne_2 im Vergleich zum harmonischen linearen IR-Absorptionsspektrum (skaliert mit 0,9586) sowie zum anharmonischen Spektrum mit den Fundamentalen, Obertönen und Kombinationsbanden. Alle Spektren sind auf dem Niveau B3LYP-D3/cc-pVTZ berechnet. Die Intensitäten der Obertöne sind mit dem Faktor 5 multipliziert.

zu den Beschreibungen der anharmonischen Rechnung für das IRMPD-Spektrum von H^+ PEA im Bereich 600 bis 1750 cm^{-1} wirken sich im hier betrachteten ν_{NH} -Bereich anharmonische Effekte quasi nicht auf die IR-Intensitäten aus. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die starke Unterdrückung von ν_{NH}^b im IRMPD-Spektrum von H^+ PEA verglichen mit dem IRPD-Spektrum von H^+ PEA- Ne_n (Abb. 4.17) als Resultat des Multiphotonenprozesses zu werten ist. Der Abstand der beiden freien $\nu_{NH_2}^{a/s}$ ist durch die Anharmonizität nahezu unbeeinflusst, dagegen schiebt ν_{NH}^b weiter ins Rote verglichen mit der harmonischen Rechnung. Experimentell liegt die entsprechende Bande C bei $\approx 3120\text{ cm}^{-1}$ zwischen dem anharmonischen und skalierten harmonischen Wert von 3061 und 3157 cm^{-1} . Somit lässt sich nicht nur die Intensität, sondern auch die Position dieser Bande im IRMPD-Spektrum (3143 cm^{-1}) mit einer Blauverschiebung von 20 cm^{-1} auf den Effekt des IRMPD-Prozesses zurückführen. Bevor dies im Detail analysiert wird, erfolgt ein Blick auf die beiden Banden D und E.

Die anharmonische Rechnung bietet die Möglichkeit einer Zuordnung von D und E zu den Obertönen der beiden asymmetrischen NH-Biegeschwingungen ($2\beta_{NH_3}^a$) mit Posi-

tionen bei 3184 und 3157 cm^{-1} sowie zugehörigen Intensitäten von 4 und 8 km mol^{-1} . Wahrscheinlicher in Bezug auf die Intensitäten ist eine Erklärung der Banden als Kombination der zwei aromatischen CC-Streckschwingungen mit der NH-Biegeschwingung ($\nu_{8a} + \beta_{\text{NH}_3}^a$ und $\nu_{8b} + \beta_{\text{NH}_3}^a$) mit Frequenzen bei 3190 und 3165 cm^{-1} sowie Intensitäten von 41 und 66 km mol^{-1} . Weiter kann die Kombinationsmode der Fundamentalschwingungen von ν_{NH}^b mit der C6H5-Torsionsmode der Aminogruppe (τ_{C6H5}) bei 3155 cm^{-1} mit 19 km mol^{-1} , zu Bande E beitragen. Eine Kombination von ν_{NH}^b mit der Torsionsmode der Ammoniumgruppe (τ_{NH_3}) bei 3320 cm^{-1} mit 6 km mol^{-1} ist zu schwach, um im IRPD-Spektrum beobachtet zu werden. Interessanterweise haben Kombinationen, welche die intensiven $\beta_{\text{NH}_3}^s$, ν_{19b} und β_{CH_2} bei 1460 cm^{-1} einschließen, keine wesentliche IR-Aktivität im CH- oder NH-Streckbereich. Entsprechend lassen sie sich im experimentellen Spektrum auch nicht beobachten. Weiter lassen sich keine Kombinationschwingungen oder Obertöne ausmachen, die eventuell für Bande F um 3110 cm^{-1} in Frage kämen, sodass die Banden, wie zuvor diskutiert, auf Isomere verschiedener Ne-Bindungsmotive zurückzuführen ist.

Wie bereits erwähnt, ist die Unterdrückung von ν_{NH}^b (Bande C) im IRMPD-Spektrum von H^+PEA auf den Multiphotonenprozess zurückzuführen. Dabei können verschiedene Gründe ursächlich sein. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, basiert IRMPD auf der inkohärenten sequentiellen Absorption von Photonen, die resonant mit der entsprechenden Schwingungsmode sind. Intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie erlaubt weiter eine Absorption aufgrund von Anharmonizitäten der Vibrationszustände im Molekülpotential. Die H^+PEA -Moleküle wurden in einer Ionenfalle bei Raumtemperatur durch einen gepulsten, relativ schmalbandigen IR-OPO (3 – 4 cm^{-1}) bis zu 6 s bestrahlt, um das IRMPD-Spektrum im Streckschwingungsbereich zu erhalten.^[42] Eine Erklärung kann in großen diagonalen und Kreuzanharmonizitäten der ν_{NH}^b liegen, sodass diese Schwingung nach Absorption eines oder weniger Photonen aus der Resonanz schiebt. Im Allgemeinen ist eine solche Streckschwingung als Serie von heißen Banden bei kleineren Frequenzen gegenüber der Fundamentalen um etwa 30 cm^{-1} ins Rote verschoben.^[65,244] Die anharmonischen Frequenzrechnungen bestätigen diese Entwicklung, auch wenn die Rotverschiebung etwas überbewertet ist (Abb. 4.19). Da ν_{NH}^b im IRMPD-Spektrum von H^+PEA allerdings blauverschoben ist, hält diese Erklärung hier nicht. So kann das Konzept der „IRMPD-Transparenz“ als Erklärungsmodell dienen.^[66,246–248] Dem zugrunde liegt die geringe oder gar völlig abwesende Absorption von H-gebundenen intra- und intermolekularen Streckschwingungen, bei denen Protonendonatoren beteiligt sind, $\text{A} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{B}$, trotz hoher IR-Aktivität in den berechneten linearen Absorptionsspektren. So wird durch Absorption eines oder mehrerer Photonen die interne Energie des Moleküls erhöht, welche zur Schwächung der H-Bindung oder gar ihrem Aufbrechen führt. Resultierend wird die Streckschwingung des Protonendonators, $\text{H}^+ \cdots \text{B}$, aus der Resonanz ins Blaue gegenüber der Fundamentalschwingung verschoben. Somit kann das Molekülion nur eine begrenzte Anzahl an Photonen absorbieren. Wie bereits erwähnt, sollte, approximiert aus den IRPD-Spektren der kalten $\text{H}^+\text{PEA-Ne}_n$, ν_{NH}^b für H^+PEA bei 3112 cm^{-1} zu finden sein. Das IRMPD-Spektrum

zeigt dort jedoch kein Signal, so dass Bande C nur auf gering populierte heißen Ionen zurückgeführt werden kann. Die Barriere zwischen den Konformeren G und A liegt bei unter 3000 cm^{-1} (Tab. 4.12). Die Anregung des kalten *gauche*-Konformers durch ein einzelnes Photon in $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ kann dem Grunde nach die intermolekulare H-Bindung auflösen und zur Isomerisierung in Konformer A führen. Der Prozess erscheint allerdings wenig wahrscheinlich für G mit geringen internen Energien. Die Anregung mit einem oder mehreren Photonen löst, nach IVR in die konformerdefinierenden Koordinaten, eine Bewegung entlang der $G \leftrightarrow A$ Transformationskoordinate aus. Dieser Prozess schwächt und bricht gar die H-Bindung, was die Streckfrequenz ν_{NH} erhöht aufgrund der Kreuzanharmonizitäten von ν_{NH} mit Moden geringer Frequenzen. Als Beispiel sei in Abbildung B.6 dieser Zusammenhang zwischen den NH-Streckkoordinaten und der $G \leftrightarrow A$ Isomerisierungscoordinate δ_1 aufgeführt. Dafür ist die Abhängigkeit der R_{NH} und ν_{NH} von δ_1 für die Drehung um gerade diesen dihedralen Winkel dargestellt. Es zeigt sich, dass bereits geringe Anregungen in die Isomerisierungsmode (weniger als 10° vom globalen Minimum G bei $\Delta\delta_1 = 54^\circ$) eine wesentliche Blauverschiebung von $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ bewirkt. Die Nullpunktabweichung ist dabei zu $\Delta\delta_1 = \pm 4^\circ$ anhand der dem dihedralen Winkel korrespondierenden Mode von 44 cm^{-1} im harmonischen Spektrum bestimmt. Die Blauverschiebung von $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ im IRMPD-Spektrum basiert also auf Kreuzanharmonizitäten und weniger auf den diagonalen Termen. Im Gegensatz zu $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ weisen die freien $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ deutlich geringere Blauverschiebungen aufgrund der hohen internen Energie der Ionen auf. Einhergehend stimmen die IRMPD-Intensitäten annähernd mit den berechneten IR-Aktivitäten der berechneten linearen Absorptionsspektren überein.

4.5.2 Solvatisierung von H^+ PEA mit $(\text{N}_2)_n$ mit $n = 1 - 7$

Mit nur geringen Unterschieden ähneln die in Abbildung 4.20 dargestellten IRPD-Spektren und in Tab. 4.13 gelisteten Bandenpositionen von H^+ PEA- $(\text{N}_2)_n$ denen von H^+ PEA- Rg_n (Abb. 4.17). So lassen sich im Bereich von 3100 bis 3400 cm^{-1} im Wesentlichen fünf Banden A–E erkennen. Im Falle von $n = 1, 2$ zeigen sich für einige dieser Banden (A–C) Substrukturen oder asymmetrische Profile. Während für H^+ PEA- Ne_n und trotz größerer Unterschiede in den berechneten Spektren für H^+ PEA- Ar_n die verschiedenen Isomere experimentell nicht zu unterscheiden sind, lassen sich die Spektren von H^+ PEA- $(\text{N}_2)_n$ auf unterschiedliche Bindungsmotive der N_2 -Liganden zurückführen. Für $n \geq 4$ sind für die Fundamentalbanden A–C nur noch geringe Unterschiede in den Positionen feststellbar. So schiebt die Bande A3 von $n = 3$ mit 3307 cm^{-1} zu 3313 cm^{-1} für $n = 4$ weiter leicht ins Blaue bis 3320 cm^{-1} für $n = 7$. Für die Banden B2 und C2 fällt die Verschiebung deutlich geringer aus und liegt für Ersterer bei $\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$. Letztere ist quasi konstant mit $\Delta\nu = 3\text{ cm}^{-1}$ im Maximum, welches bei $n = 4$ erreicht wird. Für größere Cluster nähert sich die Position dieser Bande wieder der für $n = 3$ an. Diese quasi unveränderten Positionen der fundamentalen Banden A bis C deuten darauf, dass ausgehend von den Ergebnissen für H^+ PEA- $(\text{Rg})_n$ mit $n = 3$ die Solvatisierung der Ammoniumgruppe komplettiert ist und weitere N_2 -Liganden entweder π - oder an den aromatischen Ring H-gebunden sind.

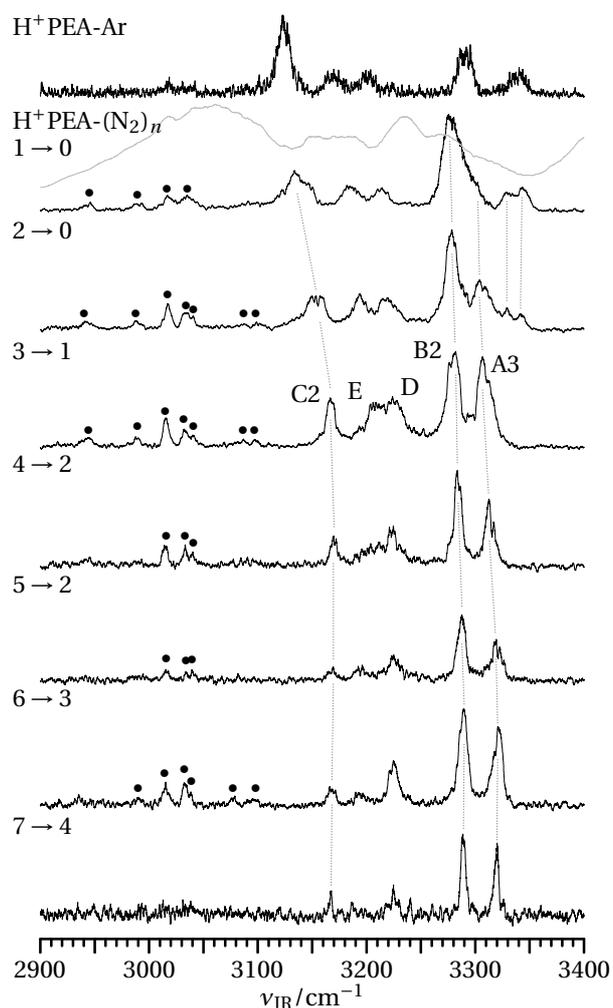


Abbildung 4.20: IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_n$ mit $n = 1 - 7$ aufgenommen in den mit $n \rightarrow m$ indizierten Fragmentationskanälen. Zusätzlich aufgeführt ist das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-Ar}$. Die grau gepunkteten Linien deuten die Verschiebungen der Fundamentalmoden im ν_{NH} -Bereich in Abhängigkeit von n an. Die Punkte markieren die ausgelesenen Positionen der Banden im ν_{CH} -Bereich. Tabelle 4.13 gibt die Positionen der beobachteten Banden wieder. Die im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-N}_2$ überlagerte graue Kurve gibt die für alle abgebildeten IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_n$ gültige Laserenergie wieder.

Die Banden D und E erscheinen für $\text{H}^+\text{PEA-N}_2$ bei 3213 und 3185 cm^{-1} und sind damit gegenüber $\text{H}^+\text{PEA-Ne}_2$ um 9 und 16 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Mit zunehmender Clustergröße schieben sie zunächst bis $n = 3$ ins Blaue. Während Bande D nahezu konstant an dieser Position bis $n = 7$ verweilt, schiebt Bande E wieder ins Rote. Anharmonische Rechnungen zu $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ identifizierten sie zu Kombinationsbanden und/oder Obertönen, was auch für die $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_n$ als Erklärung dient.

Tabelle 4.13: Positionen ν_{IR}^{exp} (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von H^+ PEA- $(N_2)_n$ mit $n = 1 - 7$ beobachteten Banden (Abb. 4.20) und auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Frequenzen ν_{IR}^{harm} (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9576, Intensitäten in $kmol^{-1}$ in Klammern) der für $n = 1 - 3$ zugeordneten Isomere. Die Bezeichnungen der aromatischen CH-Streckschwingungen richtet sich nach Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

	ν_{IR}^{exp}							ν_{IR}^{harm}							Mode	
	H^+ PEA- $(N_2)_n$							H^+ PEA- N_2			H^+ PEA- $(N_2)_2$			H^+ PEA- $(N_2)_3$		
	1	2	3	4	5	6	7	I	II	III	I	II	III	I		
A1	3343	3342						3347 (78)				3339 (104)				$\nu_{NH_2}^a$
A2	3328	3329							3341 (120)	3326 (92)		3328 (94)				ν_{NH}^f
A3		3304	3307	3313	3319	3321	3320						3270 (489)	3277 (427)		ν_{NH}^f
B1	3301							3299 (108)								$\nu_{NH}^{ab(N_2)}$
B2	3276	3278	3282	3284	3288	3289	3289		3235 (428)	3240 (600)	3242 (407)	3245 (516)				ν_{NH}^s
C1	3134							3172 (240)								$\nu_{NH}^{b(N_2)}$
C2	3147	3154	3167	3170	3169	3168	3167		3184 (83)	3179 (60)			3193 (37)			$\nu_{NH}^{sb(N_2)}$
D	3213	3218	3224	3223	3225	3225	3225				3189 (156)	3188 (167)		3200 (114)		$\nu_{NH}^{b(\pi, N_2)}$
E	3185	3193	3209	3204	3195	3193	3187									a
		3098	3098			3096		3069 (1)	3070 (1)	3070 (1)	3069 (1)	3069 (1)	3069 (2)	3069 (1)		ν_2
		3087	3087			3077		3059 (3)	3059 (4)	3059 (3)	3058 (4)	3058 (4)	3058 (4)	3058 (5)		ν_{20b}
		3041		3040	3039	3038		3026 (4)	3027 (4)	3028 (4)	3025 (4)	3026 (4)	3027 (4)	3026 (4)		ν_{13}
	3035	3034	3033	3033	3034	3033		3018 (7)	3017 (9)	3014 (8)	3021 (9)	3018 (8)	3016 (9)	3021 (9)		ν_{7b}
	3017	3017	3015	3016	3016	3015		3009 (4)	3011 (5)	3011 (3)	3008 (5)	3008 (4)	3008 (5)	3005 (6)		$\nu_{CH_2}^{a, C\alpha}$
	2990	2988	2989			2990		2960 (5)	2965 (4)	2964 (4)	2960 (6)	2960 (6)	2964 (5)	2960 (7)		$\nu_{CH_2}^{a, C\beta}$
	2946	2942	2944					2914 (9)	2921 (9)	2916 (9)	2918 (9)	2914 (10)	2919 (10)	2917 (10)		$\nu_{CH_2}^{s, C\beta}$

^a Kombinationsmoden und/oder Obertöne.

Interessant sind die in Abbildung 4.20 mit Kreisen markierten Banden im CH-Streckbereich, die verglichen mit den Banden im ν_{NH} -Bereich relativ intensiv auftreten, was sich in den berechneten IR-Aktivitäten (Tab. 4.13) nicht abzeichnet. Auf eine gesonderte Bandenbezeichnung wird hier verzichtet, da in Abhängigkeit von der Clustergröße die Position sich quasi nicht ändert. Weiter sind die gemessenen Banden nicht hilfreich bei der Identifizierung der verschiedenen Isomere. Die Berechnungen zeigen für einzelne Moden in den verschiedenen Isomeren einer Clustergröße zwar Unterschiede von bis zu $\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$, was sich aber im Experiment nicht unterscheiden lässt. Deutlich hilfreicher bei der Identifizierung von Isomeren ist der ν_{NH} -Bereich, wie er nun für die Clustergrößen $n = 1$ bis 3 diskutiert wird.

$\text{H}^+\text{PEA-N}_2$ Die vier berechneten Isomere I bis IV von $\text{H}^+\text{PEA-N}_2$ sind in Abbildung 4.21 zusammen mit ihren Spektren wiedergegeben, energetische und geometrische Parameter sind in Tabelle 4.14 gelistet. Die Bindung des N_2 an die Ammoniumgruppe

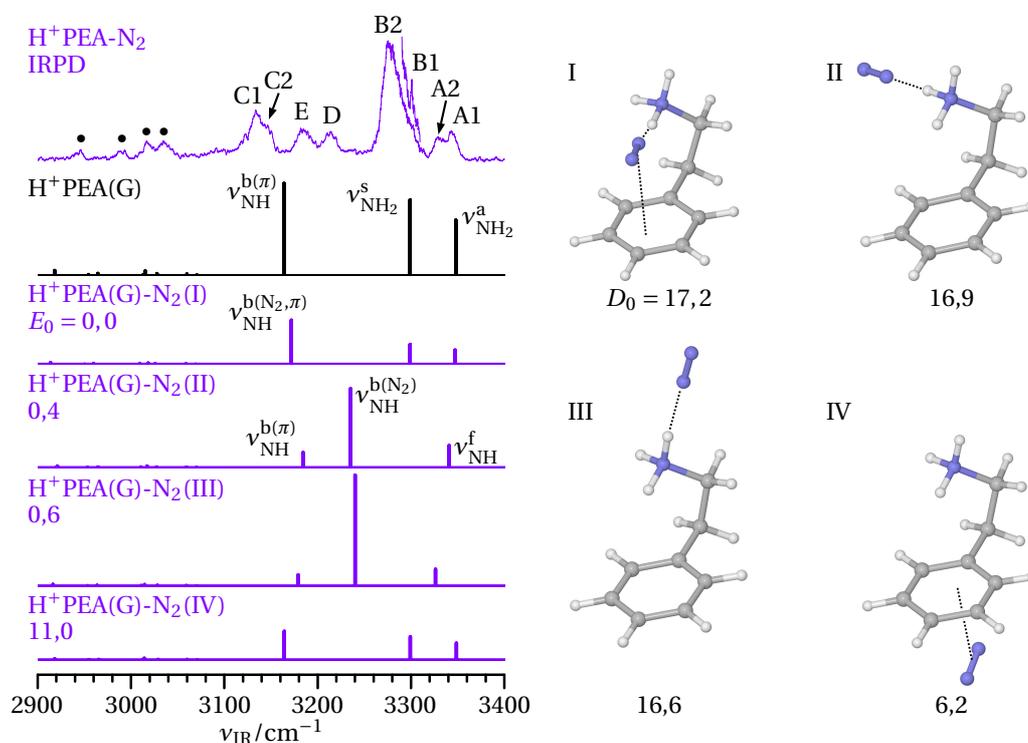


Abbildung 4.21: Lineare IR-Absorptionsspektren der drei stabilsten Isomeren $\text{H}^+\text{PEA(G)-N}_2$ (I-III) sowie Isomer IV in Gegenüberstellung zum IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-N}_2$ und dem berechneten Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA(G)}$. Die zusätzliche Spur zeigt einen Ausschnitt aufgenommen mit höherer Sensitivität, um Bande B1 besser zu verdeutlichen. Relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die Kreise markieren die Bandenpositionen der CH-Streckmoden.

und an die π -Elektronen des aromatischen Ringes (Motiv I) führt mit $R_{\text{NH}\cdots\pi} = 3,13\text{ \AA}$ zu einer deutlichen Schwächung der $\text{NH}^+\cdots\pi$ -Interaktion verglichen mit $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ -

Ar(I) ($R_{\text{NH}\cdots\pi} = 2,99 \text{ \AA}$). Die Schwächung geht allerdings nicht mit einer Öffnung der Seitenkette in Bezug auf $G \rightarrow A$ Isomerisierung einher. So ist der entsprechende dihedrale Winkel mit $\delta_1 = -55^\circ$ sogar mit 1° etwas geringer. Jedoch fällt die Neigung der Seitenkette relativ zur Ebene des aromatischen Ringes für den N_2 -Liganden geringer aus ($\delta_2 = 105^\circ$ und 98° für H^+ PEA(G)- N_2 (I) bzw. H^+ PEA(G)-Ar(I)), was den größeren Abstand $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ erklärt. Energetisch ist Isomer I, wie auch bei H^+ PEA-Rg, das stabils-

Tabelle 4.14: Ausgewählte geometrische (δ in $^\circ$, R in \AA) und energetische Parameter (E_0 , D_0 in kJ mol^{-1}) der Isomere von H^+ PEA(G)- $(\text{N}_2)_{1-3}$ berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

n		δ_2	δ_1	$R_{\text{NH}\cdots\pi}^{\text{a}}$	R_{NH}^{b}	$R_{\text{NH}\cdots\text{N}_2}/R_{\text{N}_2\cdots\pi}^{\text{a}}$	E_0	D_0
1	I	104,8	-55,0	3,13	1,0297/1,0203/1,0211	2,12/3,46	0,0	17,2
	II	101,2	-54,2	2,96	1,0282/1,0195/1,0257	2,11/-	0,4	16,9
	III	100,2	-54,9	2,97	1,0285/1,0251/1,0206	2,10/-	0,6	16,6
	IV	100,3	-54,2	2,95	1,0301/1,0201/1,0212	-/3,46	11,0	6,2
2	I	105,3	-54,9	3,13	1,0282/1,0197/1,0251	2,14/2,12/3,47	0,0	34,0
	II	103,9	-55,6	3,14	1,0281/1,0247/1,0204	2,14/2,11/3,46	0,3	33,7
	III	100,4	-54,6	2,98	1,0270/1,0239/1,0244	2,12/2,13/-	0,9	33,1
3	I	102,3	-55,2	3,16	1,0267/1,0236/1,0239	2,15/2,13/2,15/3,46	-	49,7

^a $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ und $R_{\text{N}_2\cdots\pi}$ geben die Distanz zwischen dem Zentrum des aromatischen Ringes und dem nächsten NH-Proton bzw. dem Mittelpunkt auf der Kernverbindungsachse von N_2 an. ^b Durch einen Schrägstrich getrennte Bindungslängen in Richtung des Phenylrings, nach oben und zur Seite.

te Isomer. Relativ dicht folgen aber auch hier die beiden anderen Isomere II und III ($E_0 = 0,4$ und $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), bei denen N_2 an die externen NH-Gruppen bindet. Die Bindungsenergie liegt mit $D_0 = 17,2$ bis $16,6 \text{ cm}^{-1}$ etwa 50 bis 70% über der des Ar für die Isomere I bis III. Die stärkere Interaktion zeigt sich für Isomer II und III direkt in den NH-Bindungslängen, die mit $\Delta R_{\text{NH}\cdots\text{N}_2} = 3$ bzw. 4 m\AA länger ausfallen. Dagegen zeigt sich in Isomer I ein nur unwesentlicher Einfluss auf die intermolekulare Bindung ($\Delta R_{\text{NH}\cdots\text{N}_2} = 0,3 \text{ m\AA}$). Andere Isomere, wie beispielsweise das unterhalb des aromatischen Rings π -gebundenen N_2 sind mit $E_0 = 11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich weniger stabil und werden deshalb nicht weiter betrachtet.

Die berechneten Spektren der drei stabilsten Isomere zeigen klar unterscheidbare Frequenzen (Abb. 4.21). Die beiden freien $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ von Isomer I stimmen mit denen für H^+ PEA(G) quasi überein ($\Delta\nu \leq 1 \text{ cm}^{-1}$). Die gebundene NH-Mode $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$ ist mit 8 cm^{-1} ins Blaue verschoben, identisch mit H^+ PEA(G)-Rg(I). Dagegen zeichnen sich für Isomer II und III deutlichere Unterschiede auf. So ist die jeweils freie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ um -6 bzw. -21 cm^{-1} weiter im Roten gegenüber $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ von Isomer I zu finden. Wie zu erwarten schieben mit -64 und -59 cm^{-1} die N_2 -gebundenen Moden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ signifikant und gewinnen deutlich an Intensität (≈ 400 bis 560%). Für die π -gebundene NH-Mode $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ lässt sich gegenüber Isomer I eine weitere Blauverschiebung erkennen ($\Delta\nu = 12$ bzw. 7 cm^{-1}).

Das IRPD-Spektrum weist zwei Peaks A1 und A2 bei 3343 und 3328 cm^{-1} auf. Die weniger intensive Bande A2 hat dabei eine leicht größere Breite als Bande A1 (FWHM = 15 bzw. 11 cm^{-1}). So lässt sich davon ausgehen, dass alle drei Isomere hier abgebildet sind, wobei Bande A1 die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ von Isomer I und Bande A2 die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ der Isomere II und III repräsentieren. Unterstützt wird diese Interpretation durch die Intensität und Asymmetrie von Bande B2. Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)} = 3235$ und 3240 cm^{-1} von Isomer II und III bilden das Maximum von Bande B bei 3276 cm^{-1} aus und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3299 \text{ cm}^{-1}$ von Isomer I zeigt sich in der blauen Schattierung dieser Bande bzw. als Peak B1 bei 3301 cm^{-1} erkennbar in der bei höherer Sensitivität reproduzierbar aufgenommenen Spur. Bande C1 bei 3134 cm^{-1} repräsentiert $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$ von Isomer I und Bande C2 bei 3147 cm^{-1} $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ von Isomer II und III. Aus den annähernd gleichen Intensitäten der Banden A2 und A1 lässt sich grob die Häufigkeit der Isomere unter den experimentellen Bedingungen abschätzen. Dazu wird angenommen, dass die beiden weniger stabilen Isomere gleich wahrscheinlich sind, was entsprechend zu einem Verhältnis von mindestens 2:1:1 mit Vorteil für Isomer I führt.

H⁺PEA-(N₂)_{2,3} Für H⁺PEA-(N₂)₂ ergeben sich ebenfalls dicht beieinanderliegende Isomere ($\Delta E_0 \leq 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). In den beiden stabilsten Isomeren ist sowohl die interne zum aromatischen Ring orientierte NH-Gruppe als auch eine der beiden externen NH-Gruppen besetzt (Abb. 4.22). Isomer III weist die Besetzung beider externer NH-Gruppen auf. Bei Betrachtung der in Tabelle 4.14 aufgeführten geometrischen Parameter fällt auf, dass R_{NH} der internen NH-Gruppen für die Isomere I und II eine ähnliche Länge aufweist wie für H⁺PEA-N₂ (II/III) und mit $\approx 1,5 \text{ mÅ}$ gegenüber H⁺PEA-N₂ (I) verkürzt ist. Die Bindungsenergien für die drei Isomere von H⁺PEA-(N₂)₂ liegen im Bereich von $D_0 = 34,0$ bis $33,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und setzen sich damit im Wesentlichen aus der Summe der Bindungsenergien der jeweiligen Isomere für $n = 1$ zusammen. Dieser Zusammenhang gilt weiter für H⁺PEA-(N₂)₃ (I), bei dem alle NH-Gruppen mit N₂-Liganden besetzt sind (Tab. 4.14, Abb. 4.23).

In Abbildung 4.22 sind die berechneten Spektren dem IRPD-Spektrum von $n = 2$ gegenübergestellt. Deutlich erkennbar sind die drei Banden A1 bis A3 bei 3342, 3329 und 3304 cm^{-1} , denen sich die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ der Isomere I und II sowie $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(\text{N}_2)}$ des Isomers III zuordnen lassen. Während die beiden ersten Frequenzen mit den experimentellen Banden sehr gut übereinstimmen ($\Delta \nu \leq 3 \text{ cm}^{-1}$), zeigt sich für Letztere eine überschätzte Rotverschiebung in der Rechnung ($\Delta \nu = 34 \text{ cm}^{-1}$). Die den drei Isomeren eindeutig zugeordneten Banden erlauben eine Bestimmung derer Häufigkeiten, welches sich zu etwa 5:6:1 für I:II:III ergibt. Dies ergibt scheinbar eine Bevorzugung von Isomer II gegenüber dem in den Rechnungen stabilsten Isomer I. Dies kann damit begründet werden, dass E_0 der Energie bei 0K entspricht, was nicht die experimentellen Gegebenheiten wiedergibt. Allerdings hängt das Verhältnis durchaus auch von den experimentellen Parametern bei Bildung der Cluster in der Elektronenstoßquelle ab. So ergibt sich aus einem anderen hier nicht wiedergegebenen IRPD-Spektrum von H⁺PEA-(N₂)₂ ein Verhältnis von 5:4:2, in dem Isomer I dominiert. Im Angesicht der sich ähnelnden Bindungsmotive und ge-

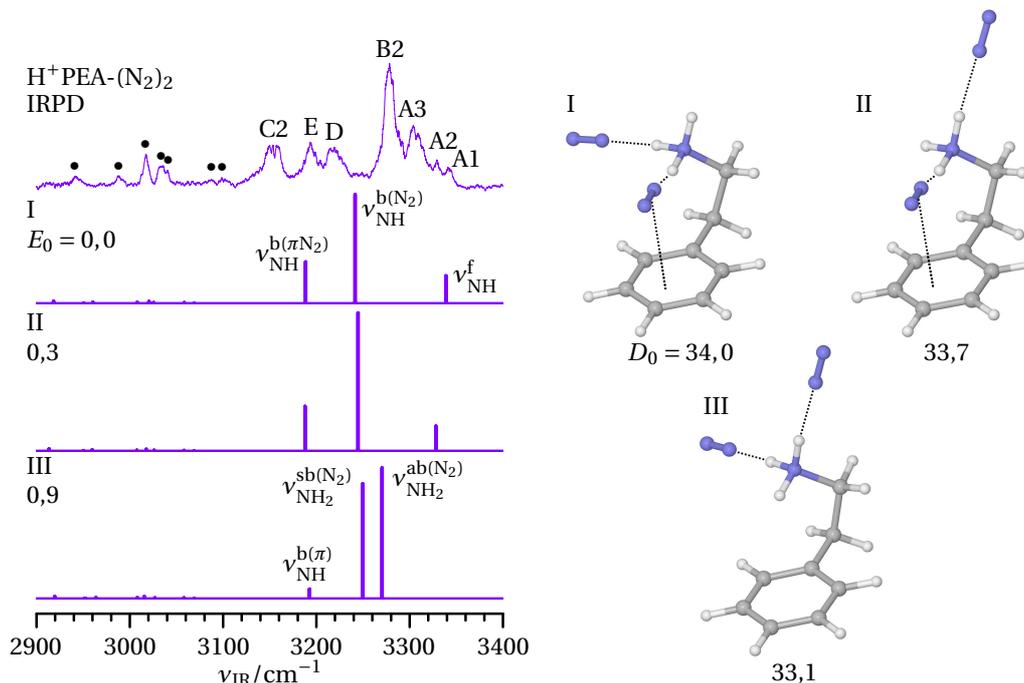


Abbildung 4.22: Lineare IR-Absorptionsspektren der drei auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Isomere H^+ PEA-(N_2)₂ (I-III) in Gegenüberstellung zum IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(N_2)₂. Relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die Kreise markieren die Bandenpositionen der CH-Streckmoden.

ringen Energieunterschiede ist dieser Verhältniswechsel aber nicht überraschend. Klar abgeschieden dagegen ist Isomer III. In Bande B2 bei 3278 cm^{-1} spiegeln sich $\nu_{NH}^{b(N_2)}$ der Isomere I und II und $\nu_{NH}^{s,b(N_2)}$ von Isomer III wider, deren mittlere Frequenz bei 3246 cm^{-1} liegt. Mit 3188 bis 3193 cm^{-1} sind auch die $\nu_{NH}^{b(\pi, N_2)}$ und $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ dicht beieinander, was sich in einer Bande C2 bei 3154 cm^{-1} ausdrückt.

Die Bindungsenergie $D_0 = 49,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ von H^+ PEA(G)-(N₂)₃ entspricht 4150 cm^{-1} . Sie liegt damit um circa ein Drittel über der Photonenenergie im Experiment, sodass der maximale Verlust von nur zwei Stickstoffliganden beobachtet werden sollte. Experimentell zeigen sich der Verlust von zwei als auch allen drei N₂ (Abb. 4.23). Die beiden abgebildeten IRPD-Spektren weisen aber einen entscheidenden Unterschied auf. Das Spektrum des Dissoziationskanals $3 \rightarrow 0$ weist unterhalb von 3150 cm^{-1} keine Peaks aufweist. So lässt sich aus dem Experiment die Bindungsenergie des dritten Stickstoffliganden bestimmen. Da die Bindungsmotive aller drei N₂ energetisch quasi gleichwertig ist, kann experimentell die Bindungsenergie eines einzelnen N₂ an H^+ PEA auf 1050 cm^{-1} als obere Grenze für den kalten Cluster eingeschränkt werden. Dies entspricht mit $12,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwa drei viertel der berechneten Bindungsenergie der Isomere H^+ PEA(G)-N₂(I/II). Der Unterschied zu der bei 0K berechneten Energie ergibt sich zum einen aus der höheren internen Temperatur der untersuchten Molekülkomplexe

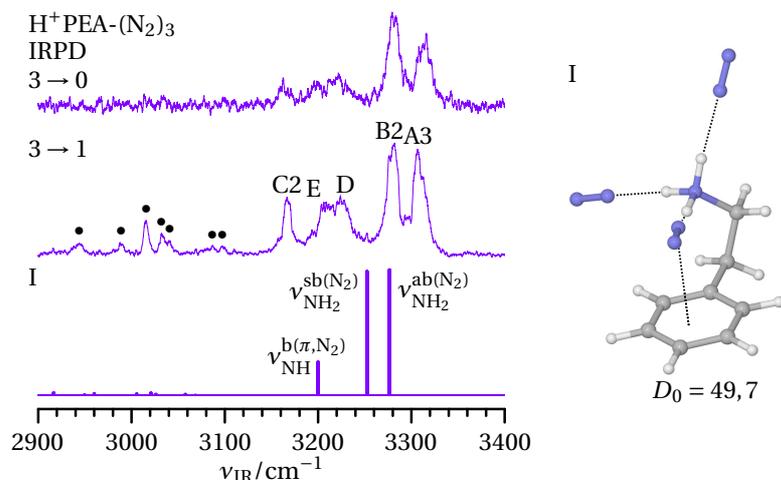


Abbildung 4.23: Lineares IR-Absorptionsspektrum des Isomers $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{N}_2)_3$ (I) in Gegenüberstellung zum IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_3$. Die Bindungsenergie D_0 ist in kJ mol^{-1} gegeben. Die Kreise markieren die Bandenpositionen der CH-Streckmoden.

und zum anderen aus einer möglichen unzureichenden Berechnung. So ist beispielsweise der BSSE hier nicht berücksichtigt.

Das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_3$ ist einfach zu deuten. Die beiden gebundenen externen $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab}(\text{N}_2)}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb}(\text{N}_2)}$ sind Bande A3 und B2 bei 3307 und 3282 cm^{-1} zuzuordnen. Die Rechnungen überschätzen die Wechselwirkung zwischen der NH-Gruppe und den N_2 mit $\Delta\nu = 30 \text{ cm}^{-1}$ etwas, aber konsistent mit der Beschreibung für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{N}_2)_2$ (III). Bande C2 bei 3167 cm^{-1} in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{N}_2)_3$ entspricht der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)} = 3200 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.3 Solvatisierung von H^+PEA mit Wasser

Die Protonierung an der Aminogruppe bietet drei Bindungsmotive des H_2O an H^+PEA , welche sich als die stabilsten erweisen, wie sie bereits zuvor für Ne, Ar und N_2 beobachtet wurden. Die drei H-Bindungen $\text{NH} \cdots \text{OH}_2$ sind nicht äquivalent, alleine schon aus dem Grunde, da eine NH-Gruppe in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ eine intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ H-Bindung mit dem π -Elektronensystem des aromatischen Ringes eingeht. Für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{Rg})/\text{N}_2$ weist sich die Bindung an ebendiese NH-Gruppe und den π -Elektronen als stabilstes Bindungsmotiv heraus, was mit einer leichten Öffnung der Seitenkette gegenüber $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ einhergeht. Interessant ist nun die Wechselwirkung des H^+PEA mit Wasser. So stellt sich die Frage, wie das Wassermolekül die Geometrie der Seitenkette in Konformer G beeinflusst oder wie viele H_2O gar eine Isomerisierung von G nach A treiben. Im Allgemeinen sind die Banden in den IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ für $m = 1 - 7$ in Abbildung 4.24 relativ breit ($\text{FWHM} = 30$ bis 70 cm^{-1}). Im Bereich der freien und H-gebundenen ν_{NH} unterhalb von 3400 cm^{-1} wird das Spektrum einfacher mit zunehmender Clustergröße. So sind Bande F und H für $n \geq 3$ nicht mehr in den Spektren iden-

tifizierbar, was darauf deutet, dass sich die H-gebundenen Bindungsmotive, bei der die Ammoniumgruppe involviert ist, sich für eine bestimmte Solvatisierungsgröße nicht mehr ändern. Gleichzeitig tritt für $m \geq 3$ eine neue Bande W bei etwa 3450 cm^{-1} auf, was auf die Ausbildung eines Wassernetzwerks deutet.

Im Detail verändert sich Bande B bei 3705 cm^{-1} für $m = 1$ kaum in Abhängigkeit von

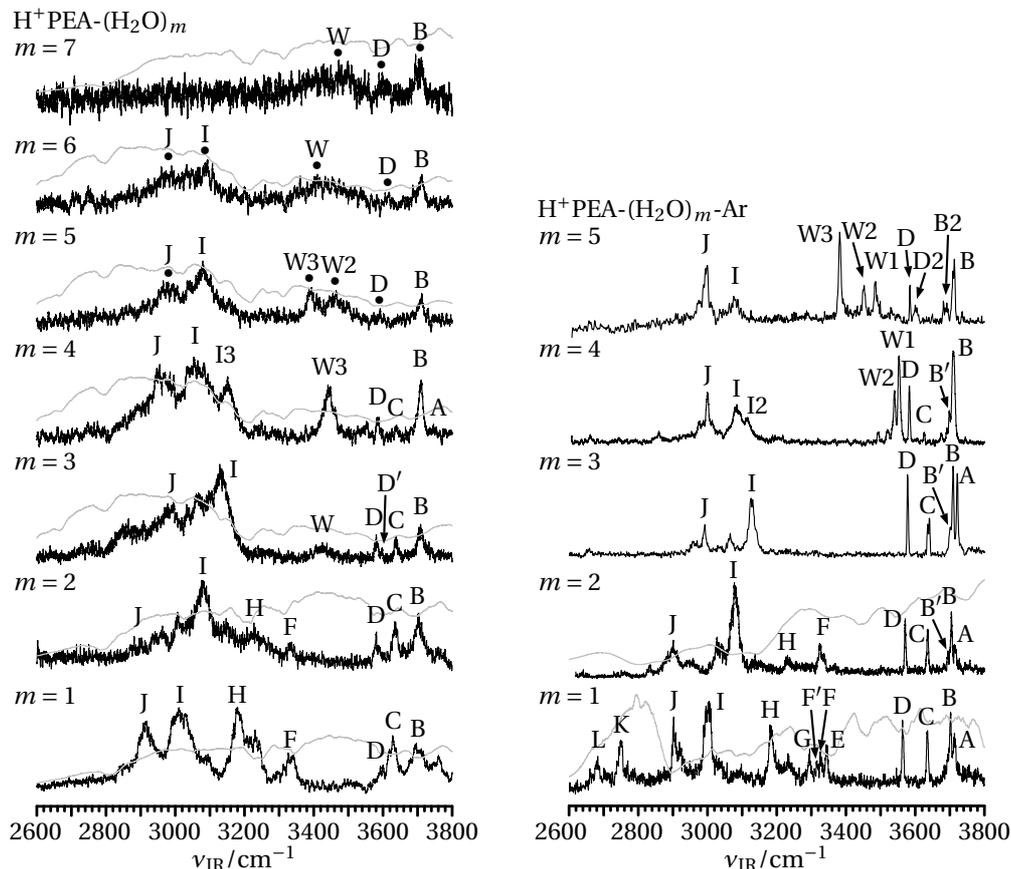


Abbildung 4.24: IRPD-Spektren von H^+ PEA- $(H_2O)_m$ mit $m = 1 - 7$ und H^+ PEA- $(H_2O)_m$ -Ar mit $m = 1 - 5$. Die Bandenpositionen sind mit ihrer Schwingungs- und Isomerenzuordnung (für $m \leq 4$) in den Tabellen 4.16 und 4.20 bis 4.23 aufgeführt. Die Bandenbezeichnungen beschränken sich aufgrund der Übersichtlichkeit für die Cluster $m \leq 4$ auf ausgewählte Banden. Für $m \geq 5$ sind die Bandenbezeichnungen vollständig. Eine detaillierte Bezeichnung der anderen Cluster findet sich in den jeweilig diese Spezies behandelnden Abschnitten. Die in den IRPD-Spektren überlagerten grauen Kurven geben die Laserintensität wieder. Die Kurve für H^+ PEA- $(H_2O)_2$ -Ar gilt auch für die größeren Cluster H^+ PEA- $(H_2O)_{3-5}$ -Ar.

der Clustergröße. Lediglich eine leichte Blauverschiebung von bis zu 6 cm^{-1} für $m = 6$ einsetzend mit $m \geq 3$ ist zu beobachten. Bande C bei 3628 cm^{-1} für $m = 1$ dagegen weist eine etwas stärkere Verschiebung von 7 cm^{-1} für $m = 2$ bis zu 14 cm^{-1} für $m = 4$ auf. Für $m \geq 5$ lässt sich Bande C in den IRPD-Spektren nicht mehr eindeutig ausmachen. Die im Roten bei 3600 cm^{-1} auftretende Bande D für $m = 1$ deutet auf schwache eine gebundene OH-Mode hin. Die Position der Bande F bei 3339 cm^{-1} für $m = 1$ entspricht

im Allgemeinen einer freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$. Die reduzierte Intensität dieser Bande in $m = 2$ sowie das Verschwinden für $m = 3$ lassen Schlüsse auf die Solvatisierungsstellen zu. So scheinen für $m = 3$ alle NH-Bindungen der Ammoniumgruppe besetzt zu sein. Dies bedeutet auch, dass die in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G}) \nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ mit einem Wasser besetzt ist (interne Solvatisierung), was mit der beobachteten Bande D konform ginge, welche dann einer $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ entspräche. Mit dem Verschwinden der Bande F tritt, wie bereits erwähnt, Bande W bei 3425 cm^{-1} für $m = 3$ auf, welche für $m = 4$ um gut 20 cm^{-1} ins Blaue verschiebt. Diese für $m = 4$ besonders intensive Bande deutet auf die Bildung eines Wassernetzwerks. Da alle drei NH-Gruppen mit Wassermolekülen besetzt sind, ist es für den nächsten Wasserliganden wahrscheinlich, an diese erste Solvatisierungsschale zu binden. Für $m = 5$ spaltet Bande W auf, was auf verschiedene Isomere hindeutet. Für $m = 6$ und $m = 7$ reflektieren die sehr breiten Banden W die Ausweitung des Wassernetzwerks. Die unterhalb von 3200 cm^{-1} liegenden Banden zeigen in Abhängigkeit von der Clustergröße eine große Vielfalt bezüglich Intensitäten und Positionen. Mit der zuvor erwähnten internen Solvatisierung durch einen Wasserliganden ginge eine deutliche Schwächung und damit Rotverschiebung der entsprechenden NH-Bindung einher. Diese sollte in diesem Bereich zu finden sein. Von einem rein experimentellen Standpunkt aus lässt sich aber eine Zuordnung nicht vornehmen. Auch der Vergleich mit den kälteren IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ -Ar hilft nicht unbedingt weiter, sodass hier nur eine detaillierte Analyse im Vergleich zu den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren Aufschluss bezüglich isomerspezifischer Strukturen und deren spektralen Eigenschaften liefern kann.

Grundsätzlich sind die Banden in den kalten Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ -Ar deutlich schmaler ($5 - 28 \text{ cm}^{-1}$) und ihre Positionen und Intensitäten bilden die Spektren der freien $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ ab. Ausnahmen stellen hier mit dem zusätzlichen Auftreten zweier Banden (K und L) der Bereich von $2600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ für $m = 1$ sowie dem Fehlen der Bande W für $m = 3$ dar. Für $m = 4$ treten statt der Bande W3 zwei Banden W1 und W2 bei 3553 bzw. 3540 cm^{-1} weiter im Blauen auf. Bei $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5$ -Ar sind Banden W1 und W2 mit 3485 und 3452 cm^{-1} sowie W3 mit 3382 cm^{-1} nahe zu W2 und W3 von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5$ mit 3464 und 3391 cm^{-1} . In Konsistenz mit den Betrachtungen für $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ verschwinden auch in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ar die Banden F und H, was wiederum auf die komplette Besetzung der Ammoniumgruppe hinweist. Der ν_{OH} -Bereich ist für $m = 1$ bis 3 bezüglich der Bandenpositionen und abgesehen von leichten Frequenzverschiebungen unverändert, was auf dasselbe grundsätzliche Bindungsmotiv, der Besetzung der Ammoniumgruppe, in diesen Clustern deutet. Die Banden A bis D für $m = 1$ und 2 weisen annähernd gleiche Intensitätsverhältnisse und nur geringe Verschiebungen ($\Delta\nu \leq 7 \text{ cm}^{-1}$) auf. Für $m = 3$ ändern sich die Intensitätsverhältnisse dahingehend, dass Bande A hinzugewinnt und Bande C etwas verliert. Letztere reduziert sich in der Stärke deutlich für $m \geq 4$ und verschiebt ins Rote. Bande A und B gehen für diesen Cluster in eine gemeinsame Bande B bei 3710 cm^{-1} über. Mit der Blauverschiebung von Bande D für zunehmende Clustergröße zeigt sich eine Schwächung dieser $\text{OH} \cdots \pi$ H-Bindung. Im Folgenden werden die Spektren der $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ -Ar in Abhängigkeit von ihrer Größe mit Hilfe von DFT-Rechnungen diskutiert, um eine Identifizierung der

beobachteten Banden zu gewährleisten und die schrittweise Solvatisierung mit Wasserliganden zu verstehen.

H^+ PEA- H_2O In Abbildung 4.25 sind die Strukturen der drei stabilsten H^+ PEA- H_2O wiedergegeben, relevante geometrische Parameter sind in Tabelle 4.15 gelistet. Im stabilsten Isomer H^+ PEA(G)- H_2O (I) mit $D_0 = 69,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ stört das Wassermolekül die $NH^+ \cdots \pi$ H-Bindung und setzt sich zwischen die Ammoniumgruppe und den Phenylring. Damit agiert H_2O sowohl als Protonendonator zum π -Elektronensystem ($R_{OH \cdots \pi} = 2,39 \text{ \AA}$) sowie als Akzeptor zur NH-Gruppe ($R_{NH \cdots O} = 1,67 \text{ \AA}$). In H^+ PEA(G)- H_2O (II) und (III) mit $D_0 = 63,9$ bzw. $64,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bindet Wasser an die externen NH-Gruppen ($R_{NH \cdots O} = 1,74$ bzw. $1,73 \text{ \AA}$). Die schwächere Bindung der beiden extern solvatisierten

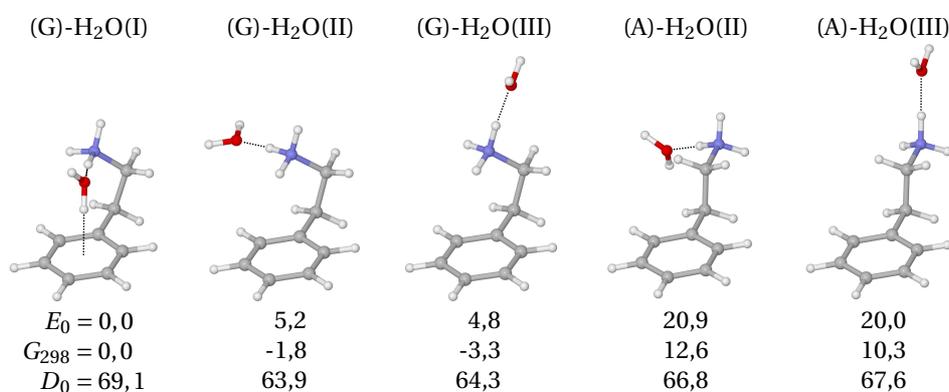


Abbildung 4.25: Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ drei stabilsten Strukturen von H^+ PEA(G)- H_2O und zwei stabilsten von H^+ PEA(A)- H_2O . Relative Energien E_0 , freie Energien G_{298} und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

Isomere II und III führt zu einer gegenüber der internen Solvatisierung in I stärkeren NH-Bindung ($\Delta R_{NH} = 12 \text{ m\AA}$) der in die $NH \cdots O$ H-Bindung involvierten Gruppe. Darüber hinaus wird die $NH^+ \cdots \pi$ H-Bindung mit $R_{NH \cdots \pi} = 3,00$ und $3,01 \text{ \AA}$ für die beiden externen Motive verglichen mit $R_{NH \cdots \pi} = 2,93 \text{ \AA}$ für H^+ PEA(G) geschwächt. Dieser nicht-kooperative Effekt ist typisch für die Solvatisierung um eine positive Ladung,^[57] wie sie hier hauptsächlich auf der Aminogruppe zu finden ist. In Tabelle 4.15 ist neben der bei 0K berechneten Energie auch die für Raumtemperatur berechnete freie Energie G_{298} angegeben. Wie bereits bei H^+ PEA-Rg, insbesondere bei Rg = Ar beobachtet, sind die Isomere II und III bei Raumtemperatur energetisch bevorzugt, da die kompakte Struktur von I gegenüber der flexibleren Struktur von II und III destabilisiert wird. So ändert sich mit $\Delta G_{298} = 1,8$ und $2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ für II und III die energetische Reihenfolge von $I < III < II$ bei 0K auf $III < II < I$ bei 298K. Neben den drei erwähnten Isomeren bei denen H^+ PEA in *gauche*-Konformation vorliegt, wurden weitere Isomere VI bis VIII gefunden, bei denen H_2O an zwei CH-Gruppen des aromatischen Ringes in dessen Ebene bindet (Abb. B.7). Wegen der deutlich geringeren Bindungsenergie ($D_0 \leq 19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) werden sie hier nicht weiter betrachtet. Berechnungen mit anderen CH-Bindungsmotiven oder

einer π -Bindung unterhalb des aromatischen Ringes isomerisierten in die vorhandenen Strukturen.

Die Interaktion des H_2O mit der Aminogruppe und den π -Elektronen führt zu einem für Isomer I charakteristischen Spektrum, welches sich von dem für Isomer II und III deutlich unterscheidet (Abb. 4.26, Tab. 4.16). Im Speziellen sind dies die gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3582 \text{ cm}^{-1}$ in I und die freie $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3710 \text{ cm}^{-1}$. Für die beiden Isomere II und III sind dagegen die freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3726 \pm 1$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3642 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ nahezu identisch. Diese Unterschiede in den ν_{OH} der beiden prinzipiell unterschiedlichen Bindungsmotive bilden direkt die OH-Bindungslängen der Wasserliganden ab (Tab. 4.15). Im externen Bindungsmotiv II und III führt die Kation-Dipol-Interaktion der $\text{NH} \cdots \text{OH}_2$ -Bindung zu einer leichten Verlängerung der OH-Bindungen von $\Delta R_{\text{OH}} = 2 \text{ mÅ}$ verglichen mit freiem H_2O , was zu einer geringen Rotverschiebung von $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = -30$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = -15 \text{ cm}^{-1}$ führt. Bei der internen Solvatisierung ist die π -gebundene OH-Bindung mit 6 mÅ länger als im freien H_2O , die freie OH-Bindung dagegen ist mit 1 mÅ nahezu unbeeinflusst. Entsprechend sind die beiden OH-Schwingungen entkoppelt, sodass $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ klar gegenüber $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ rotverschoben ist. Deutliche Unterschiede zwischen beiden grundsätzlichen Bindungsmotiven zeigen sich auch im ν_{NH} -Bereich. So entsprechen die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ in Isomer I mit $\Delta \nu \leq 7 \text{ cm}^{-1}$ annähernd denen des freien $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$. Die nun an das Wasser gebundene $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ in I ist dagegen im Vergleich zur rein π -gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ mit etwa -400 cm^{-1} deutlich ins Rote verschoben. Für II und III bilden sich freie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}} = 3348$ und 3333 cm^{-1} , π -gebundene $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} = 3225$ und 3226 cm^{-1} sowie an das Wasser H-gebundene Moden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ aus. Für Letztere ist $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ in Isomer II stark mit ν_{CH_2} gekoppelt, was in zwei ähnlich intensive Moden bei 2944 und 2955 cm^{-1} resultiert. Für Isomer III ist $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})} = 2945 \text{ cm}^{-1}$ an quasi identischer Position wie in Isomer II. Im Vergleich zu $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ sind $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ mit circa $\Delta \nu = 60 \text{ cm}^{-1}$ weniger stark ins Rote verschoben (Abb. 4.26, Tab. 4.16). Das H_2O schwächt also die intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Bindung in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$. Dies zeigt sich auch direkt in den NH- bzw. $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Bindungslängen. So ist $R_{\text{NH} \cdots \pi}$ in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ um 80 bzw. 70 mÅ gegenüber $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ verlängert, einhergehend mit einer um etwa 4 mÅ verkürzten π -gebundenen NH-Bindungslänge. In Isomer I ist der $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Bindungsabstand gegenüber dem Monomer aufgrund der Bindung des H_2O gar um 370 mÅ verlängert. Die NH-Bindungen, welche an der H-Bindung zum Wasser beteiligt sind, verlängern sich gegenüber dem Monomer in Isomer I.

Für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})\text{-H}_2\text{O}$ ergeben sich aus Symmetriegründen (C_s) zwei NH-gebundene Isomere, die mit etwa 20 kJ mol^{-1} über $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$ energetisch weniger favorisiert sind (Tab. 4.15). Isomer $\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})\text{-H}_2\text{O}(\text{II})$ mit $D_0 = 66,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist dabei $\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})\text{-H}_2\text{O}(\text{III})$ mit $D_0 = 67,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwas weniger bevorzugt. Beide Isomere weisen mit 3 bis 4 kJ mol^{-1} eine etwas stärkere Bindungsenergie als $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{II/III})$ auf. Dieser Energieunterschied liegt deutlich unter der Energiebarriere von $14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ der $\text{G} \rightarrow \text{A}$ Isomerisierung. Eine Entfaltung der *gauche*-Struktur aufgrund der externen Solvatisierung mit einem H_2O kann demnach ausgeschlossen werden. Da, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben, weder in den kalten IRPD-Spektren noch bei Raumtemperatur Cluster

Tabelle 4.15: Ausgewählte geometrische Parameter (δ in $^\circ$, R in \AA) und Energien (E_e , E_0 , G_{298} , Gesamtbindungsenergie D_0 und Bindungsenergie $D_0(L)$ der $L = \text{Ar}, \text{N}_2$ in kJ mol^{-1}) von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(-\text{Ar}/\text{N}_2)$. Vergleichend sind die Parameter für H_2O sowie $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ und $\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})$ angegeben.

	δ_1	δ_3	$R_{\text{NH}\cdots\pi}$	R_{NH}^a	$R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$	R_{OH}	E_e	E_0	G_{298}	D_0	$D_0(L)$
H_2O						0,9619/0,9619					
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$	-54,3	47,0	2,93	1,0303/1,0201/1,0212			0,0	0,0	0,0		
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})$	-180,0			1,0221/1,0217/1,0221			19,0	18,6	17,0		
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$	-56,5	72,0	3,30	1,0542/1,0194/1,0198	1,67	0,9679/0,9628	0,0	0,0	0,0	69,1	
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{II})$	-55,6	49,8	3,00	1,0259/1,0185/1,0424	1,74	0,9638/0,9639	6,6	5,2	-1,8	63,9	
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{III})$	-55,2	48,7	3,01	1,0260/1,0424/1,0196	1,73	0,9638/0,9637	6,7	4,8	-3,3	64,3	
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})\text{-H}_2\text{O}(\text{II})$	-179,7			1,0449/1,0199/1,0203	1,73	0,9639/0,9639	22,8	20,9	12,6	66,8	
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{A})\text{-H}_2\text{O}(\text{III})$	-180,0			1,0202/1,0454/1,0202	1,71	0,9637/0,9639	22,6	20,0	10,3	67,6	
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{Ib})$	-56,4	71,6	3,30	1,0526/1,0192/1,0207	1,68	0,9678/0,9627	0,0	0,0	0,0	78,8	9,6
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{Ic})$	-56,6	71,8	3,30	1,0525/1,0202/1,0195	1,68	0,9678/0,9627	1,3	1,0	-1,9	77,8	8,6
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{IIIa})$	-57,1	47,6	3,04	1,0260/1,0423/1,0192	1,73	0,9636/0,9635	5,4	3,8	-0,1	75,1	10,7
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{Id})$	-56,4	72,4	3,30	1,0564/1,0193/1,0197	1,66	0,9676/0,9639	4,4	4,2	0,8	74,6	5,4
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{IIa})$	-57,0	51,7	3,05	1,0255/1,0185/1,0415	1,75	0,9638/0,9638	6,0	4,5	-0,7	74,3	10,3
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{IIIb})$	-54,6	49,5	3,01	1,0254/1,0412/1,0204	1,74	0,9637/0,9636	6,9	4,9	-4,0	73,9	9,6
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}(\text{IIc})$	-55,7	49,5	3,00	1,0255/1,0192/1,0412	1,75	0,9638/0,9638	8,0	6,3	-4,6	72,5	8,6
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{Ib})$	-56,8	71,2	3,30	1,0506/1,0190/1,0226	1,69	0,9676/0,9626	0,0	0,0	0,0	83,7	14,6
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{Ic})$	-56,8	71,6	3,31	1,0506/1,0227/1,0194	1,69	0,9677/0,9626	0,4	0,4	-0,5	83,3	14,1
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{IIIa})$	-56,7	58,9	3,19	1,0256/1,0411/1,0195	1,74	0,9636/0,9636	5,5	3,7	-1,5	80,0	15,7
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{IIa})$	-56,7	58,7	3,16	1,0257/1,0187/1,0408	1,75	0,9638/0,9638	5,2	4,1	1,0	79,7	15,7
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{Id})$	-56,5	72,8	3,31	1,0591/1,0192/1,0196	1,64	0,9668/0,9662	4,1	4,7	4,2	79,1	9,9
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{IIIb})$	-55,1	50,1	3,02	1,0247/1,0399/1,0224	1,75	0,9636/0,9635	6,9	5,0	-5,0	78,7	14,4
$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2(\text{IIc})$	-55,8	50,1	3,02	1,0249/1,0218/1,0399	1,76	0,9637/0,9637	7,3	5,8	-2,6	78,0	14,0

^a Durch einen Schrägstrich getrennte Bindungslängen in Richtung des Phenylrings, nach oben und zur Seite. Für Konformer A beziehen sich der erste und letzte Wert auf die seitlichen NH-Gruppen und der mittlere auf die nach oben zeigende Gruppe.

von $\text{H}^+\text{PEA(A)}$ zu beobachtet sind, werden sie bei der Diskussion der experimentellen $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ -Cluster nicht berücksichtigt. Vom theoretischen Standpunkt her ist es jedoch interessant $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(III)}$ und $\text{H}^+\text{PEA(A)-H}_2\text{O(III)}$ zu vergleichen, da sich daraus die Effekte der externen Solvatisierung mit einem H_2O auf die Stärke der $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion ableiten lassen. So ist zunächst die Differenz in den relativen Energien mit $\Delta E_0 = 15,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ geringer als bei den Monomeren $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ und $\text{H}^+\text{PEA(A)}$ mit $\Delta E_0 = 18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die externe Solvatisierung schwächt die intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion um 3 kJ mol^{-1} , was sich in einer leichten Öffnung der Seitenkette in $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(III)}$ bemerkbar macht. Hier ist, wie bereits erwähnt, $R_{\text{NH} \cdots \pi}$ um 80 mÅ gegenüber $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ verlängert. Des Weiteren steht die gegenüber $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(III)}$ größere Bindungsenergie von $\text{H}^+\text{PEA(A)-H}_2\text{O(II)}$ im Zusammenhang mit einer um 10 mÅ kürzeren $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Bindungslänge. Auf Grundlage dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die beiden nichtkovalenten $\text{NH}^+ \cdots \pi$ - und $\text{NH}^+ \cdots \text{O}$ -Interaktionen in $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(III)}$ sowie auch $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(II)}$ miteinander konkurrieren und wegen der nicht-kooperativen Kräfte zwischen H_2O , der Aminogruppe und den π -Elektronen des aromatischen Ringes geschwächt sind. Diese um 3 kJ mol^{-1} geschwächte $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung geht mit der zuvor erwähnte Blauverschiebung $\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ von $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(II/III)}$ gegenüber $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ einher.

Da, wie im Abschnitt 4.5.1 erwähnt, die Bindungen von $\text{Rg} = \text{Ne, Ar}$ an H^+PEA schwach sind, dass Effekte im Spektrum kaum oder nicht beobachtbar sind. Das gemessene IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ne}$ lässt sich somit direkt mit den berechneten Isomeren von $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O}$ vergleichen. Die Berechnungen der $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Rg}$ werden auf die Betrachtung mit $\text{Rg} = \text{Ar}$ reduziert. Es werden verschiedene Isomere betrachtet und mit dem entsprechenden IRPD-Spektrum verglichen (Abb. B.8(a), Tab. 4.16). Die Notation der $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O-Ar}(ij)$ richtet sich dabei nach den Bindungsstellen i des H_2O und j des Ar mit $j = a, b, c$ für $\text{NH}_\pi, \text{NH}_{\text{oben}}, \text{NH}_{\text{seitlich}}$ sowie $j = d, e$ für die Bindung an das H_2O .

In den stabilsten Strukturen von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ar}$ bindet Ar an die Ammoniumgruppe durch eine $\text{NH} \cdots \text{Ar}$ H-Bindung. Die berechneten Bindungsenergien $D_0(\text{Ar}) = 8 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechen dabei der des NH^+-Ar mit einem experimentell bestimmten Wert von $D_0 \approx 825 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[249] sowie hoch genauen *ab initio*-Rechnungen ($D_0 = 774 \text{ cm}^{-1}$).^[250-252] Entsprechend dieser Bindungsmotive wirkt sich die Komplexierung mit Ar kaum auf die ν_{OH} des H_2O aus ($< 5 \text{ cm}^{-1}$). Allerdings werden teils die ν_{NH} -Moden relevant beeinflusst (Tab. 4.16, Abb. B.8(a)). Während $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ bis zu -8 cm^{-1} nur leicht ins Rote schieben, zeigen sich mit $\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}} = 22 \text{ cm}^{-1}$ deutlichere Auswirkungen auf diese an H_2O gebundenen Moden. Für die Isomere IIa und IIIa, bei denen Ar an die interne NH -Gruppe bindet, sind $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ verglichen mit den Dimere II/III um 1 bzw. 4 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Während $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ für $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(II/III)}$ innerhalb von 1 cm^{-1} unverändert ist, schieben sie mit 8 cm^{-1} und -4 cm^{-1} in entgegengesetzte Richtung für IIa und IIIa. Mit 20 und 0 cm^{-1} ergibt sich ein ähnliches Bild für die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$. Neben den erwähnten gehört zu den fünf stabilsten Isomeren auch Id, bei dem Ar mit einer $\text{OH} \cdots \text{Ar}$ H-Bindung an den Wasserliganden bindet. Es ist mit $E_0 = 4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

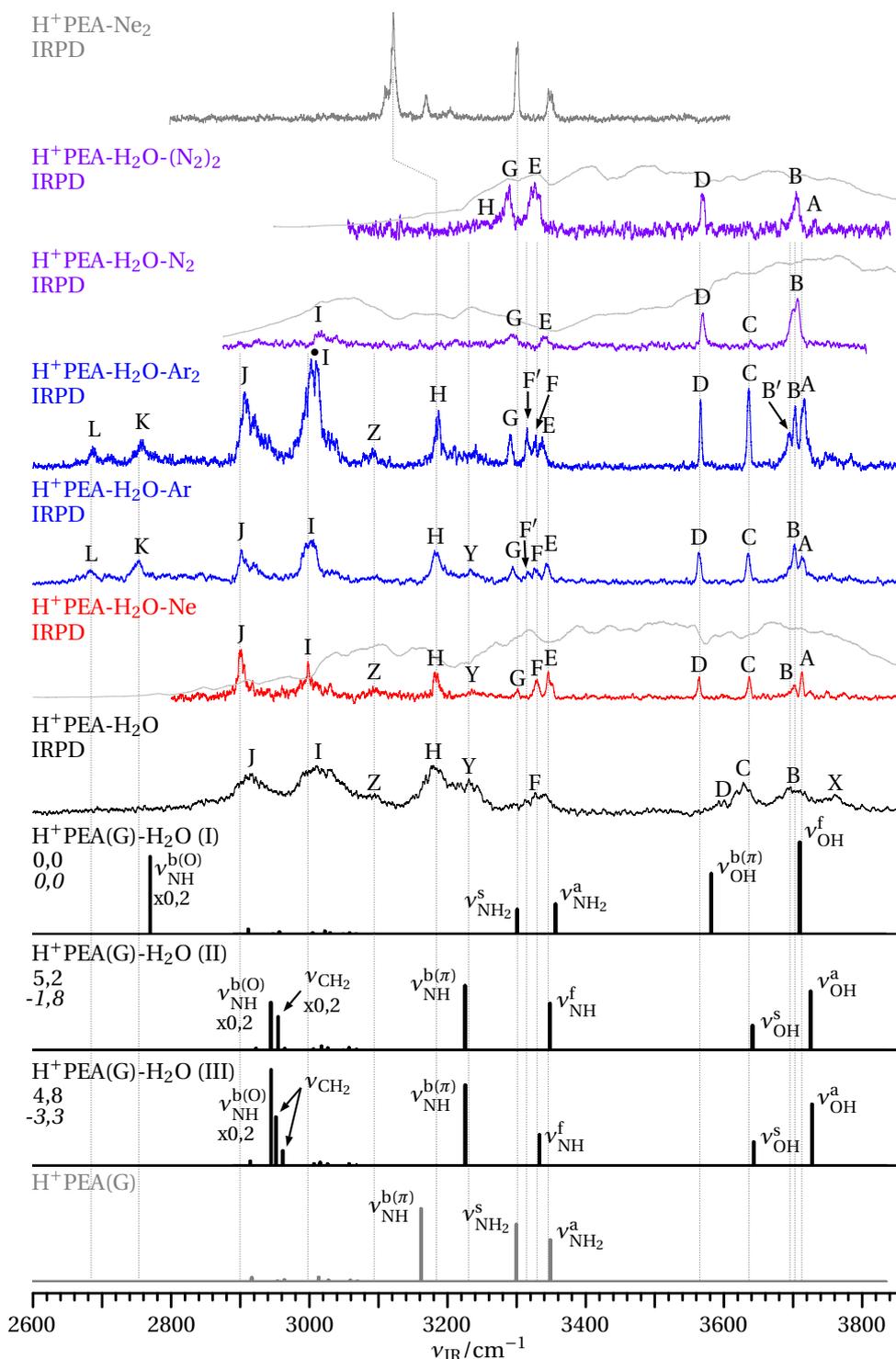


Abbildung 4.26: IRPD-Spektren des Dimers H^+ PEA- H_2O und seinen Edelgaskomplexen (Ar, Ne, N_2) im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren der drei stabilsten H^+ PEA- H_2O -Isomere. Die berechneten Spektren sind im Bereich $3500-3850\text{ cm}^{-1}$ mit 0,9633 und sonst mit 0,9586 skaliert. Das IRPD-Spektrum von H^+ PEA- Ne_2 und das berechnete Spektrum von H^+ PEA(G) sind zusätzlich abgebildet. Die grau gepunkteten Linien dienen der optischen Führung hauptsächlich in Referenz zum Spektrum von H^+ PEA- H_2O -Ne. Relative Energien E_0 und freie Energien G_{298} (kursiv) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die in den IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O -Ne/ $(N_2)_n$ überlagerten grauen Kurven geben die Laserenergie wieder. Entsprechende Kurven für H^+ PEA- H_2O (-Ar) $_n$ finden sich in Abbildung 4.24.

gar das viertstabilste Isomer, die Bindungsenergie des Ar ist mit $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ allerdings klar unter der anderer Isomere. Im Vergleich zum $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}(\text{I})$ weisen $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ Rotverschiebungen von -21 bzw. -36 cm^{-1} auf, wobei Erstere in $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(Ar)}}$ übergeht. Sie stellen damit relativ markante Unterschiede zu Ib/c dar. Im Folgenden werden nach Diskussion des IRPD-Spektrums von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ die IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ar}$ unter Berücksichtigung der besprochenen Signaturen diskutiert.

In Abbildung 4.26 ist das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ mit denen von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Rg}_n$ mit $\text{Rg} = \text{Ne}$ ($n = 1$) und Ar ($n = 1, 2$) sowie denen von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-(N}_2)_n$ mit $n = 1, 2$ verglichen. Das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-Ne}_2$ ist als Approximation des Monomerspektrums ebenso wiedergegeben. Die experimentellen Spektren sind den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ und den drei stabilsten Isomeren von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}$ gegenübergestellt. Die Positionen der in den experimentellen Spektren beobachteten Banden sind in Tabelle 4.16 zusammen mit ihrer Schwingungs- und Isomerenzuordnung aufgelistet.

Der ν_{OH} -Bereich über 3500 cm^{-1} zeigt drei Banden bei 3760 (X), 3705 (B) und 3628 cm^{-1} (C) sowie eine Schulter bei 3600 cm^{-1} (D). Im Bereich von 3100 bis 3500 cm^{-1} liegen drei Banden bei 3339 (F), 3231 (Y) und 3179 cm^{-1} (H). Basierend auf den Ergebnissen für H^+PEA (Abschnitt 4.5.1) sind in diesem Bereich $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ zu verorten. Der unterhalb von 3100 cm^{-1} die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ -Schwingungen abdeckende Bereich zeigt im Wesentlichen zwei Peaks bei 3011 (I) und 2916 cm^{-1} (J). Den Berechnungen zufolge ist das Wasser an $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$ mit Energien von $63,9 - 69,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ gebunden. Dies entspricht etwa $5300 - 5800 \text{ cm}^{-1}$ und liegt damit deutlich über der Photonenenergie des IR-Lasers. Analog zu den in Abschnitt 3.4 diskutierten $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$ Clustern können nur heiße Cluster mit einer inneren Energie von mindestens $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ beobachtet werden, was sich in Verschiebungen sowie Verbreiterungen der beobachteten Banden bemerkbar macht.

In den $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Rg}_n/(\text{N}_2)_n$ -Clustern ist die interne Energie durch die Bindungsenergie des Edelgases bzw. N_2 limitiert, entsprechend kälter sind diese Cluster und die Spektren haben schärfere Banden ($5 - 20$ und $7 - 25 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Rg} = \text{Ne}$ bzw. Ar sowie $8 - 25 \text{ cm}^{-1}$ für N_2). Die Bindungsenergien des Ar von $5,4 - 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\approx 450 - 860 \text{ cm}^{-1}$) und des N_2 ($\approx 830 - 1310 \text{ cm}^{-1}$) für die verschiedenen Isomere der gegenüber Ne stärker gebundenen $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ar/N}_2$ liegen klar unter $\nu_{\text{IR}} > 2600 \text{ cm}^{-1}$ im Experiment, sodass die IRPD-Spektren einen Einzelphotonenprozess kalter Cluster widerspiegeln. Aus der Diskussion der $\text{H}^+\text{PEA-Ne}$ Spektren wurde deutlich, dass der Einfluss durch an die Aminogruppe bindendes Ne auf das Spektrum gering ist. Entsprechend können auch die Frequenzen des kalten $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ durch das gemessenen IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ne}$ approximiert werden.

Tabelle 4.16: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von H⁺PEA-H₂O(-Rg_n) beobachteten Banden (Abb. 4.26) im Vergleich zu den berechneten $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1}) der zugeordneten Isomere. Vergleichend sind Daten für H₂O und H⁺PEA (experimentell approximiert durch H⁺PEA-Ne₂ und das berechnete H⁺PEA(G)) angegeben.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$				$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$										Mode			
	H ₂ O ^[253]	H ⁺ PEA-Ne ₂	H ⁺ PEA-H ₂ O-Rg _n			H ₂ O	H ⁺ PEA(G)	H ⁺ PEA(G)-H ₂ O			H ⁺ PEA(G)-H ₂ O-Ar							
			-	Ne	Ar			Ar ₂	I	II	III	Ib	Ic	Id		IIIa	IIa	IIIb
X			3760															a
A	3756		3713	3713	3716	3756		3725	3727			3730	3726	3728	3726			$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
B			3705	3702	3702	3703		3710			3711	3711						$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
B'					3695								3689					$\nu_{\text{OH}}^{\text{b(Ar)}}$
C	3657		3628	3636	3635	3636	3657		3641	3643			3644	3642	3644	3642		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
D			3600	3564	3564	3566		3582			3583	3584	3584					$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$
E		3350		3346	3343	3337	3349	3356			3352	3350	3357					$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
									3348					3349				$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
F			3339	3330	3326	3328			3333				3337					$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
F'					3316	3315									3321			$\nu_{\text{NH}}^{\text{b(Ar)}}$
G		3301		3302	3294	3290	3299	3301			3293	3295	3301					$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
Y			3231	3235	3233	3241												a
H		3122	3179	3181	3183	3187	3162		3225	3226			3222	3233	3234	3229		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$
Z			3094	3094		3094												a
I			3011	2998	3001	3005			2944 ^b	2945			2945	2964	2961	2967		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$
J			2916	2901	2901	2906												c
K				2753	2756			2770			2792	2792						$\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$
L				2683	2686								2734					$\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$

^a Die Banden sind möglicherweise Kombinationsbanden, Obertönen oder heißen Banden zuzuordnen. ^b Kopplung mit $\nu_{\text{CH}_2} = 2955 \text{ cm}^{-1}$.

^c Fermiresonanz, siehe Text.

H⁺PEA-H₂O-Rg_n Die Banden A bis D im ν_{OH} -Bereich von H⁺PEA-H₂O-Rg sind in ihrer Position innerhalb von 1 cm^{-1} unabhängig vom Edelgas, was die theoretischen Überlegungen stützt, bei denen das Edelgasatom nicht bevorzugt an das H₂O bindet. Das Spektrum von H⁺PEA-H₂O-Ne wird als spektroskopisch höher aufgelöste Approximation zum Dimer analysiert. Wie in Abbildung 4.26 deutlich zu sehen, entsprechen Bande B und D bei 3702 und 3564 cm^{-1} für Rg = Ne dem intern solvatisierten Isomer H⁺PEA(G)-H₂O(I) in guter Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3710$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3582\text{ cm}^{-1}$. Bande A und C bei 3713 und 3636 cm^{-1} sind dagegen charakteristisch für die beiden Isomere H⁺PEA(G)-H₂O(II) und H⁺PEA(G)-H₂O(III) mit im Mittel $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3726$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3642\text{ cm}^{-1}$. Eine Unterscheidung der beiden Isomere im ν_{OH} -Bereich des experimentellen Spektrums ist nicht möglich. Für die Interpretation von H⁺PEA-H₂O-Ar ergibt sich im Wesentlichen ein analoges Bild, was auch den weiter geringen Einfluss dieses etwas stärker gebundenen Edelgases verdeutlicht. In H⁺PEA-H₂O-Ar₂ weisen die ν_{OH} leichte Blauverschiebungen von $1 - 3\text{ cm}^{-1}$ in Relation zu H⁺PEA-H₂O-Ar auf, was darauf deutet, dass die NH-Bindung des zweiten Ar die Struktur des H⁺PEA-H₂O-Kerns in geringem Maße beeinflusst. Weiterhin lässt sich eine Bande B' bei 3695 cm^{-1} beobachten, was als Indiz für ein an H₂O gebundenes Ar steht. Sie ist gegenüber Bande B um -8 cm^{-1} in Rote verschoben. Im stabilsten infrage kommenden Isomer Id findet sich eine entsprechende Frequenz bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{Ar})} = 3689\text{ cm}^{-1}$, welche im Einklang mit dem Experiment eine Verschiebung von -12 cm^{-1} zur $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ der Isomere Ib und Ic aufweist.

Zwischen 3100 und 3400 cm^{-1} finden sich die ν_{NH} der NH-Gruppen, welche nicht mit dem Wasserliganden binden. Basierend auf den Spektren von H⁺PEA-Ne_n lässt sich eine Zuordnung der beobachteten Bande im IRPD-Spektrum von H⁺PEA-H₂O-Ne vornehmen. Für H⁺PEA-Ne₂ sind die Banden E und G bei 3350 bzw. 3301 cm^{-1} mit $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ identifiziert. Die dazu kaum verschobenen Banden in H⁺PEA-H₂O-Ne bei 3346 und 3302 cm^{-1} entsprechen ebendiesen $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ -Moden, welche für das Isomer H⁺PEA(G)-H₂O(I) mit den berechneten Frequenzen von 3356 und 3301 cm^{-1} kennzeichnend sind. Im IRPD-Spektrum von H⁺PEA-H₂O-Ar weisen die Banden eine Rotverschiebung von -3 und -7 cm^{-1} auf, übereinstimmend mit den berechneten $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{a}} = -4/6$ und $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = -8/6\text{ cm}^{-1}$ für die Isomere Ib/c. Des Weiteren trägt $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}} = 3348\text{ cm}^{-1}$ von H⁺PEA(G)-H₂O(II) zur beobachteten Bande E bei. Bande F bei 3333 cm^{-1} für Rg = Ne lässt sich $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ von Isomer H⁺PEA(G)-H₂O(III) zuordnen. Somit bietet sich mit $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ ein Unterscheidungsmerkmal für die beiden extern solvatisierten Cluster (II und III) von H⁺PEA-H₂O. Für H⁺PEA-H₂O-Ar ist Bande F um -4 cm^{-1} rotverschoben verglichen mit H⁺PEA-H₂O-Ne. Zusätzlich erscheint bei 3316 cm^{-1} Bande F', welche auf $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{Ar})} = 3321\text{ cm}^{-1}$ des Isomers H⁺PEA(G)-H₂O-Ar(IIIb) zurückzuführen ist. In H⁺PEA-Ne₂ wird $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ bei 3122 cm^{-1} beobachtet. Wie bereits erläutert führt die externe Solvatisierung in Isomer H⁺PEA(G)-H₂O(II/III) zu einer Schwächung der NH⁺... π -Bindung, was sich für $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$ in Blauverschiebungen von 63 und 64 cm^{-1} ausdrückt. Die experimentelle Bande H bei 3181 cm^{-1} für Rg = Ne zeigt verglichen mit H⁺PEA-Ne₂ tatsächlich eine dazu passende um 59 cm^{-1} ins Blaue verschobene Position. Entsprechend lässt sich Bande H mit $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$

der Isomere II/III identifizieren. Bande Y ist im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O relativ zu H mit einem Intensitätsverhältnis von etwa zwei Dritteln recht stark ausgeprägt. In H^+ PEA- H_2O -Ne dagegen ist sie unterdrückt und steigt wieder leicht für H^+ PEA- H_2O - Ar_n . Die harmonischen Spektren der H^+ PEA- H_2O zeigen keine Entsprechungen für diese Bande. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse sowie Positionen in den IRPD-Spektren der verschiedenen Cluster ist eine mögliche Erklärung, dass Bande Y zu der leicht blau-schattierten Bande H gehört und in heißen H^+ PEA- H_2O (-Rg)-Clustern aus Übergängen, bei denen $\nu_{NH}^{b(\pi)}$ involviert ist, herrührt. Solche Übergänge auf der blauen Seite der Fundamentalen sind durchaus typisch für Streck-schwingungen mit Protonendonatoren.^[57,174,254] Die Intensitäten dieser Schwingungen verringern sich stark mit kälteren Clustern, so wie es auch hier für H^+ PEA- H_2O (-Rg) beobachtet wird. Für Rg = Ar_2 entspricht der diskutierte ν_{NH} -Bereich dem von Ar. Die erhöhte Intensität von F' in Ar_2 unterstützt die Zuordnung zu $\nu_{NH}^{b(Ar)}$.

Im Bereich unterhalb von 3100 cm^{-1} sind die beiden intensiven Banden I und J im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O bei 3011 und 2916 cm^{-1} lokalisiert und weisen Rotverschiebungen von -10 bis -15 cm^{-1} für H^+ PEA- H_2O -Rg $_n$ auf. Die Banden K und L in den IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O - Ar_n bei 2753 und 2683 cm^{-1} für $n = 1$ sowie jeweils um 3 cm^{-1} blauverschoben für $n = 2$ sind im Spektrum von H^+ PEA- H_2O nicht zu beobachten, könnten aber durchaus im nicht verschwindenden Untergrund aufgrund zu geringer Laserintensität untergehen (Abb. 4.24). Eine Interpretation dieser Banden nicht ganz eindeutig, sodass zwei Ansätze diskutiert werden.

Im ersten Szenario sind die Banden I und J den $\nu_{NH}^{b(O)}$ der Isomere II/III bzw. I zugeordnet. Dafür sprechen deren hohe Intensität sowie die leichte Blauschattierung der Banden. Demzufolge überschätzen die Berechnungen die Interaktion in der $NH\cdots O$ -Bindung mit $2944/45$ und 2770 cm^{-1} um $-67/66$ und -146 cm^{-1} verschobenen Frequenzen gegenüber den vermessen Bandenpositionen in H^+ PEA- H_2O . Bei Betrachtung der beiden Banden I und J fällt auf, dass Erstere geringfügig breiter ist. Dies kann zum einen auf den Beitrag der leicht unterschiedlichen Positionen der $\nu_{NH}^{b(O)}$ für Isomer II und III als auch auf die Kopplung zur ν_{CH_2} zurückzuführen sein. Die beiden Banden K und L in den IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O - Ar_n wären in diesem Szenario als Obertöne und/oder Kombinationsbanden zu deuten.

Im zweiten Szenario sind die Banden K und L Isomer I sowie I und J den Isomeren II/III zuzuordnen. Die Interpretation stützt sich auf Resultate für NH_4^+ - H_2O , das eine ähnliche $NH^+\cdots O$ -Interaktion aufweist. Die berechnete $\nu_{NH}^{b(O)} = 2670\text{ cm}^{-1}$ steht dabei in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Werte von etwa 2620 cm^{-1} .^[255] Für Isomer I ist $\nu_{NH}^{b(O)}$ bei 2770 cm^{-1} berechnet und damit relativ nahe bei den Banden K und L mit 2753 bzw. 2683 cm^{-1} im Spektrum von H^+ PEA- H_2O -Ar. Auf gleiche Weise entsprechen die berechneten $\nu_{NH}^{b(O)} = 2950 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ von H^+ PEA(G)- H_2O (II/III) den Banden I und J bei 3011 bzw. 2916 cm^{-1} . Da die Banden K und L in den kalten Spektren von H^+ PEA- H_2O - Ar_n auftreten, aber nicht im warmen Spektrum von H^+ PEA- H_2O nachzuweisen sind, reicht die Photonenenergie offenbar nicht aus, um die ohnehin schon warmen Cluster zu dissoziieren. Die Population dieses Isomers hängt also von

der internen Energie der Cluster ab und erhöht sich mit abnehmender Temperatur, was sich in den Rechnungen bezüglich den Energien E_0 und G_{298} widerspiegelt (Tab. 4.15). Unterstützt wird diese Betrachtung dadurch, dass zusätzlich die Banden D und G im IRPD-Spektrum des Dimers $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}$ unterdrückt sind bzw. fehlen, aber klar in den kalten IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}-\text{Rg}_n$ sichtbar sind.

Der Einklang der jeweils berechneten $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ der $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}$ -Isomere mit den entsprechenden beiden Banden K/L und I/J ergibt sich aus der näheren Betrachtung der verschiedenen Bindungsmotive des Ar in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ (Abb. B.8(a), Tab. 4.16). Für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}(\text{Ib/Ic})$ ist $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ um 22 cm^{-1} gegenüber $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ ins Blaue verschoben. Für Isomer Id tritt dagegen eine Rotverschiebung von -36 cm^{-1} auf. Beide Verschiebungen ergeben damit eine Aufspaltung von 58 cm^{-1} bezüglich $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$, was gut mit der Differenz von 70 cm^{-1} zwischen den Banden K und L übereinstimmt. Entsprechend lassen sich die Isomere Ib/Ic mit Bande K und Id mit Bande L identifizieren, was auch durch das Intensitätsverhältnis der beiden Banden wiedergegeben wird. So erhöht sich das Verhältnis von $L/K = 0,55$ im $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ -Spektrum auf etwa $0,75$ für $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}_2$. Gleichmaßen nimmt die Intensität der Bande B' zu, welche dem Isomer Id zugeschrieben ist, bei dem Ar an H_2O bindet.

Im Gegensatz dazu kann die Differenz von 95 cm^{-1} zwischen den Banden I und J nicht auf verschiedene Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ zurückgeführt werden. Zum einen werden beide Banden bereits im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}$ beobachtet und zum anderen ist basierend auf den Rechnungen der Einfluss durch die Komplexbildung mit den Edelgasen zu gering ($\Delta\nu \leq 23\text{ cm}^{-1}$). Mit der Annahme, dass die beiden Isomere II/III durch die Rechnungen hinreichend akkurat wie I beschrieben werden, bleibt als Erklärung für die große Aufspaltung der beiden Banden eine intensive Fermiresonanz von $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ mit anderen Schwingungen, wie beispielsweise bei Formanilid⁺-(H_2O)_n mit der Kopplung zwischen der fundamentalen NH-Streck- und dem ersten Oberton der NH-Biegeschwingung beobachtet.^[182]

Beide diskutierten Szenarien weisen ihre Stärken und Schwächen auf und eine absolute Aussage lässt sich wohl nicht treffen. Im ersten Szenario sind die Unterschiede zwischen experimentellen Banden und den theoretischen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ recht groß. Das zweite Szenario dagegen geht von einer starken Fermiresonanz aus. Für das zweite Szenario, weswegen dies auch als wahrscheinlicher angesehen wird, spricht die gute Übereinstimmung bezüglich der berechneten $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ für das vergleichbare System $\text{NH}_4^+-\text{H}_2\text{O}$ mit einer $\text{NH}^+ \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindung. Die in Tabelle 4.15 vorgenommene Zuordnung bezieht sich daher auf das zweite Szenario.

Die bisher nicht diskutierte Bande Z erscheint sowohl bei $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}$ als auch $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}-\text{Rg}_n$ bei gleicher Position von 3094 cm^{-1} . In den berechneten harmonischen Spektren zeigen sich keine Entsprechungen zu dieser Bande. Sie könnte somit auf Obertöne und/oder Kombinationsbanden zurückzuführen sein oder wie Bande Y als Schwingungen heißer Banden in Verbindung mit Bande I zu interpretieren sein. Weiter ist die Deutung der Bande X bei 3760 cm^{-1} im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}$ unklar. Möglich wäre eine Kombination einer Fundamentalmode von ν_{OH} mit einer intermolekularen Mode.

H^+ PEA- H_2O -(N_2) $_n$ Die IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O -(N_2) $_{1,2}$ (Abb. 4.26) sind weniger detailreich als die von H^+ PEA- H_2O -Rg $_n$. Im Gegensatz zum schwächer gebundenen Ar liegt die Bindungsenergie für N_2 um etwa zwei Drittel höher und der Einfluss der unterschiedlichen Bindungsmotive, wie sie bei H^+ PEA- H_2O -Ar $_n$ zu beobachten sind, sollte im Spektrum durch entsprechende Banden sowie deren relative Position zu den Banden in H^+ PEA- H_2O -Ar $_n$ zeigen. Gleichzeitig allerdings erlaubt die höhere Bindungsenergie auch Cluster mit einer größeren inneren Energie, was sich wiederum in verbreiterten Banden zeigt. So sind in der Tat im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O -(N_2) $_n$ nur wenige Banden verglichen mit H^+ PEA- H_2O -Rg $_n$ zu beobachten und diese auch breiter bzw. unaufgelöst.

Im OH-Streckbereich lassen sich für H^+ PEA- H_2O - N_2 drei Banden B bis D erkennen. Die im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O -Ar noch intensive Bande C verschwindet dabei nahezu im Rauschen und eine Bande A lässt sich gar nicht mehr ausmachen. Das ändert sich für das Spektrum von H^+ PEA- H_2O -(N_2) $_2$, bei dem keine Bande C aber eine schwache Bande A bei 3732 cm^{-1} auf der blauen Seite von B wahrzunehmen sind. Unterhalb von 3400 cm^{-1} lassen sich zwei Banden E und G bei 3340 und 3293 cm^{-1} sowie eine Bande I bei 3018 cm^{-1} erkennen. Im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O -(N_2) $_2$ wird ersteres Bandenpaar bei 3327 und 3290 cm^{-1} beobachtet.

Vom energetischen Gesichtspunkt her verhalten sich die Isomere von H^+ PEA(G)- H_2O - N_2 mit nur wenigen Ausnahmen wie die von H^+ PEA(G)- H_2O -Ar (Tab. 4.15). Die stärkere Interaktion des N_2 -Liganden mit H^+ PEA(G)- H_2O zeigt sich insbesondere in den berechneten Spektren. So sind beispielsweise die freien ν_{NH}^f in den beiden Isomeren Ib und Ic mit -11 bzw. -17 cm^{-1} gegenüber der $\nu_{NH_2}^a$ von H^+ PEA(G)- H_2O (I) und $-7/11\text{ cm}^{-1}$ gegenüber H^+ PEA(G)- H_2O -Ar(Ib/Ic) rotverschoben. Die Aufhebung der Kopplung von $\nu_{NH_2}^{a/s}$ zu ν_{NH}^f bzw. ν_{NH}^b deutet bereits den stärkeren Einfluss des N_2 an. Entsprechend zeigt sich auch für Isomer H^+ PEA(G)- H_2O - N_2 (Id) die gebundene $\nu_{OH}^{b(N_2)}$ mit -58 cm^{-1} deutlicher ins Rote verschoben als für H^+ PEA(G)- H_2O -Ar(Id) mit -21 cm^{-1} . Das führt dazu, dass für H^+ PEA(G)- H_2O - N_2 diese Mode des Isomers Id sich mit den ν_{OH}^s der Isomere IIa und c sowie IIIa und b überlagern, was eine klare Zuordnung zu den experimentell beobachteten Banden erschwert. Daher werden zunächst, aufbauend auf den Ergebnissen für H^+ PEA(G)- H_2O -Ar, die Schwingungen unterhalb von 3400 cm^{-1} genutzt, um die Banden im IRPD-Spektrum mit den berechneten Konformeren bzw. Isomeren zu identifizieren.

In dem favorisierten Szenario für H^+ PEA(G)- H_2O -Ar, werden Bande I und J den Konformeren H^+ PEA(G)- H_2O (II/III) zugeordnet. Die für Bande I an entsprechender Stelle im IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O - N_2 auftretende Bande lässt sich somit auch auf die entsprechenden Bindungsmotive zurückführen. So zeigen die Berechnungen (Tab. 4.17, Abb. B.8), dass die $\nu_{OH}^{b(O)}$ für H^+ PEA(G)- H_2O - N_2 (IIa, IIIa) gegenüber H^+ PEA(G)- H_2O (II/III) mit 30 bzw. 22 cm^{-1} weniger stark blau verschoben ist als für die Bindungsmotive IIc und IIIb mit 42 bzw. 36 cm^{-1} . Die Differenz von 12 und 14 cm^{-1} zwischen den beiden Gruppen des N_2 spiegelt sich im IRPD-Spektrum wider, bei denen die beiden Bande I bildenden Peaks 22 cm^{-1} voneinander entfernt sind.

In $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}$ wurden die Banden E und G unter anderem mit den $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ der Isomere Ib–Id identifiziert. Diese klare Zuordnung ist für $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2$ nicht mehr gegeben. Insbesondere führt die stärkere Interaktion des N_2 zur Aufhebung der gekoppelten NH-Schwingungen, so dass nunmehr für die beiden Isomere Ib und Ic sowohl $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ als auch $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ vorliegen. Die Differenz in der Position beider experimenteller Banden beträgt 47 cm^{-1} und ist damit circa die Hälfte größer als in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}$. Dieses Verhältnis zeigt sich auch in den berechneten Spektren. Zusammen mit der Argumentation, dass $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2$ (Ib/Ic) die energetisch stabilsten Isomere (bei 0 K) sind, lässt sich deren Zuordnung zu den beiden experimentellen Banden schlussfolgern. Ein Beitrag von Isomer Id zu diesen beiden Banden ist unwahrscheinlich, da die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ gegenüber Ib und Ic mit -13 bis -41 cm^{-1} blauverschoben sind (Abb. B.8(b)). An entsprechender Stelle ist im IRPD-Spektrum kein Hinweis auf Id zu finden. In den Isomeren IIc und IIIb bindet N_2 an die jeweils freie externe NH-Gruppe, sodass es zu einer Rotverschiebung der entsprechenden H-gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ verglichen mit $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ der anderen Isomere von II und III kommt. Gleichzeitig gewinnt $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ an Intensität. Trotz dessen lässt sich zwischen den Banden G und E keine Entsprechung zu dieser Mode finden, was auf die geringe Population dieser mit Bande I identifizierten Isomere deutet. Beide Isomere sind mit $E_0 = 5,8$ und $5,0\text{ kJ mol}^{-1}$ (IIc bzw. IIIb) bei 0 K weniger stabil, allerdings bei Raumtemperatur deutlich bevorzugt ($G_{298} = -2,6$ und $-5,0\text{ kJ mol}^{-1}$). Im Gegensatz zu $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-Ar}$ ist das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2$ wärmer, sodass auch aus energetischer Sicht eine gewisse Population dieser beiden Isomere unter den experimentellen Bedingungen durchaus gegeben ist.

Bande B kann den $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ der Isomere Ib und Ic zugeordnet werden. In Bande D spiegeln sich damit die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ dieser beiden Isomere wieder. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ der Isomere IIa/c und IIIa/b sind zu schwach um sie im experimentellen Spektrum im Blauen zur Bande B nachzuweisen. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ dagegen lassen sich in der Position nicht von $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ der Isomere Ib und Ic (Bande D) unterscheiden. Mit Bande C zeigt sich eine Übereinstimmung zur $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ des Isomers Id. Mit Ausnahme der außerhalb des gemessenen Bereiches liegenden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ sind die übrigen Moden zu schwach für den experimentellen Nachweis. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$ der Isomere II d/e und III d/e entsprechen in der Position den Banden B und D. Bezüglich E_0 sind diese Isomere gegenüber Id nochmals instabiler. Mit dem bereits kaum nachweisbaren Isomer Id (Bande C) lassen sie sich somit sehr wahrscheinlich als experimentell nicht nachweisbar betrachten und werden daher bei der Zuordnung auch in Tabelle 4.17 nicht berücksichtigt. Eine definitive Aussage ist aber nur durch den Nachweis bzw. den Ausschluss der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O})}$ im Experiment möglich, was Messungen weiter im roten Bereich zeigen müssen (Abb. B.8(b)).

Im Ganzen gesehen zeigt die Analyse des IRPD-Spektrums von $\text{H}^+\text{PEA}\text{-H}_2\text{O}\text{-N}_2$, dass sowohl H_2O als auch N_2 bevorzugt an die Ammoniumgruppe binden, wobei H_2O die interne Solvatisierung präferiert und entsprechend N_2 an die externen NH-Gruppen bindet (Isomere Ib und Ic). Entsprechend lässt sich erwarten, dass für $\text{H}^+\text{PEA}\text{-H}_2\text{O}\text{-(N}_2)_2$ die Ammoniumgruppe komplett besetzt ist. Im experimentellen Spektrum bestätigt sich dies dahin gehend, dass die Banden B, D und G nur geringe Rotverschie-

Tabelle 4.17: Positionen der in den IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O - $(N_2)_n$ mit $n = 1, 2$ beobachteten Banden (ν_{IR}^{exp} in cm^{-1}) in Gegenüberstellung zu den berechneten Frequenzen (ν_{IR}^{harm} in cm^{-1}) der identifizierten Isomere.

	ν_{IR}^{exp}		ν_{IR}^{harm}										Mode		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 1$							$n = 2$					
			Ib	Ic	Id	IIIa	IIa	IIIb	IIC	Ibc	IIac	IIIab			
A		3732											3728	3731	ν_{OH}^a
B	3706	3704	3712	3717									3714		ν_{OH}^f
C	3639				3652										$\nu_{OH}^{b(N_2)}$
					3644 ^a	3642 ^a	3644 ^a	3643 ^a							ν_{OH}^s
D	3570	3569	3587	3585	3580 ^a								3588		$\nu_{OH}^{b(\pi)}$
			3345	3339		3334 ^a	3345 ^a								ν_{NH}^f
E	3340	3327											3305		$\nu_{NH_2}^{ab(N_2)}$
													3294	3291	$\nu_{NH}^{b(N_2)}$
			3263	3261				3238 ^a	3233 ^a						$\nu_{NH}^{b(N_2)}$
G	3293	3290			3230 ^a	3228 ^a							3260		$\nu_{NH}^{b(\pi)}$
															$\nu_{NH_2}^{sb(N_2)}$
H		3255											3239	3239	$\nu_{NH}^{b(\pi, N_2)}$
I	3018				2967	2974									$\nu_{NH}^{b(O)}$
	3040						2981	2986							$\nu_{NH}^{b(O)}$

^a Ein im IRPD-Spektrum beobachtbarer Beitrag ist wegen geringer IR-Aktivitäten (Abb. B.8(b)) unwahrscheinlich.

bungen von $\Delta\nu \leq -3 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu H^+ PEA- H_2O - N_2 aufweisen. Lediglich Bande E ist mit -13 cm^{-1} stärker verschoben. Abbildung 4.27 stellt die berechneten Spektren von H^+ PEA- H_2O - $(N_2)_2$, bei dem alle NH-Gruppen entweder durch H_2O oder N_2 besetzt sind, dem entsprechenden IRPD-Spektrum gegenüber. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Isomer Ibc, bei dem das Wasser intern an die NH-Gruppe sowie den aromatischen Ring bindet und die N_2 die beiden übrigen NH-Gruppen besetzen. Wie bei H^+ PEA- H_2O - N_2 lassen sich Bande B bei 3704 cm^{-1} und Bande D bei 3569 cm^{-1} durch $\nu_{OH}^f = 3714 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{OH}^{b(\pi)} = 3588 \text{ cm}^{-1}$ dieses Isomers wiedergegeben. Energetisch ist dieses Isomer bezüglich E_0 auch das stabilste. Mit $E_0 = 3,9$ und $3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind die beiden anderen Isomere IIac und IIIab weniger stabil. Allerdings ist die Differenz zum stabilsten Isomer unter Berücksichtigung entropischer Effekte geringer bzw. ändert sich gar die energetische Reihenfolge (Abb. 4.27). Im Spektrum berechnen sich

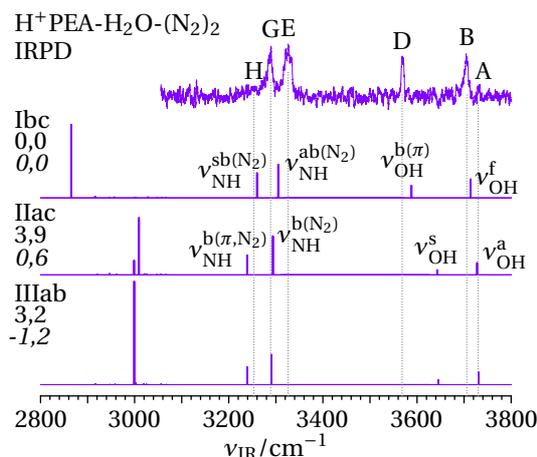


Abbildung 4.27: IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-(N}_2)_2$ in Gegenüberstellung zu den drei berechneten Isomeren, bei denen alle NH-Gruppen entweder durch H_2O oder N_2 besetzt sind. Die Nomenklatur der Isomere orientiert sich an der für $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-N}_2$, die römische Zahl gibt die Bindungsposition des Wassers an und die zwei folgenden kleinen Buchstaben die Positionen der N_2 -Moleküle. Die grau gepunktete Linie dient der optischen Führung. Relative Energie E_0 und freie Energie G_{298} (kursiv) sind in kJ mol^{-1} gegeben.

die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ zu 3728 und 3731 cm^{-1} für Isomer IIac und IIIab. Unter Umständen lässt sich im IRPD-Spektrum auf der blauen Seite von Bande B ein sehr schwacher Peak A ausmachen, in dem die $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ ihre Entsprechung finden. Für die weniger intensive $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ bei 3643 und 3646 cm^{-1} ist im experimentellen Spektrum kein Anzeichen wahrzunehmen.

Die Besetzung der NH-Gruppen durch das N_2 führt zwar zu gebundenen NH-Moden, die in Isomer Ibc allerdings ihre Kopplung zur asymmetrischen und symmetrischen $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ab(N}_2)}$ bzw. $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{sb(N}_2)}$ nicht verlieren. Für die NH-Moden der anderen beiden betrachteten Isomere bleibt deren entkoppelter Charakter resultierend in $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi, \text{N}_2)}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ erhalten. Diese Wirkungen zeigen sich auch in den berechneten Spektren der Isomere. So sind für Isomer IIac bzw. IIIab die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ um -11 bzw. -14 cm^{-1} gegenüber $\nu_{\text{NH}}^{\text{ab(N}_2)} = 3305 \text{ cm}^{-1}$ für Isomer Ibc verschoben. Im Gegensatz dazu weisen die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(}\pi, \text{N}_2)}$ eine Verschiebung um jeweils -21 cm^{-1} gegenüber $\nu_{\text{NH}}^{\text{sb(N}_2)} = 3260 \text{ cm}^{-1}$ von Ibc auf. Diese unterschiedlich starken Rotverschiebungen zeigen sich auch im IRPD-Spektrum. So bilden sich in der gegenüber Bande G etwas breiteren Bande E die $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(N}_2)}$ aller betrachteten Isomere ab. Bande G resultiert nur aus der $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ von Ibc. Weiter lässt sich auf der roten Seite und abgesetzt von Bande G eine schwache Bande H ausmachen, die von den Isomeren IIac und IIIab herrühren könnte. Auch wenn die Banden der höherenergetischen Isomere im IRPD-Spektrum nur sehr schwach ausgeprägt sind, gibt Tabelle 4.17 die Frequenzen aller in Abbildung 4.27 bezeichneten Banden mitsamt ihrer Isomer und Schwingungszuordnung wieder.

Weitere Diskussion Die Berechnungen zeigen, dass sich die relativen Stabilitäten des intern solvatisierten Isomers H^+ PEA- H_2O (I) und der extern solvatisierten H^+ PEA- H_2O (II/III) mit der Temperatur ändern. Bei 0 K ist I um $\Delta E_0 = 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler als III, dagegen ist bei Raumtemperatur Isomer III mit $\Delta G_{298} = 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler. Diese Änderung kann mit der flexibleren offenen Struktur der Isomere II und III im Gegensatz zu der relativ starren und kompakten Struktur von I begründet werden, was III und auch II gegenüber Isomer I entropisch bevorzugt. Darüber hinaus sind die extern solvatisierten Isomere mit dem Verhältnis 2:1 gegenüber dem einzelnen intern solvatisierten Isomer statistisch bevorzugt. Mit Hilfe der berechneten IR-Aktivitäten lassen sich aus den experimentell beobachteten Bandenintensitäten die relativen Populationen der intern und extern solvatisierten Cluster bestimmen. Angewendet auf den ν_{OH} -Bereich ergibt dies mit 45% für Isomer I und 55% für Isomer II und III eine nahezu gleiche Population dieser beiden Isomerklassen in den kalten IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O - Rg_n . Dagegen sind im warmen Spektrum von H^+ PEA- H_2O die Banden für Isomer I nur schwach ausgeprägt oder unterdrückt, unabhängig von den beiden diskutierten Szenarien. Dies gilt vor allem für den ν_{OH} -Bereich, bei dem sich die beobachteten Banden recht eindeutig identifizieren lassen. Es zeigt sich demnach, dass die interne Temperatur der Cluster relativ kalt sein muss, damit Isomer I stabilisiert wird und der Wasserligand in der H^+ PEA(G)-Struktur eingeschlossen wird.

In Abbildung 4.28 sind die Plots aus der NCI-Analyse für die drei stabilsten Isomere von H^+ PEA(G)- H_2O zusammengefasst. Tabelle 4.18 listet die an den jeweiligen Minima ausgelesenen Werte der Elektronendichte auf. Alle drei Isomere weisen Wechselwir-

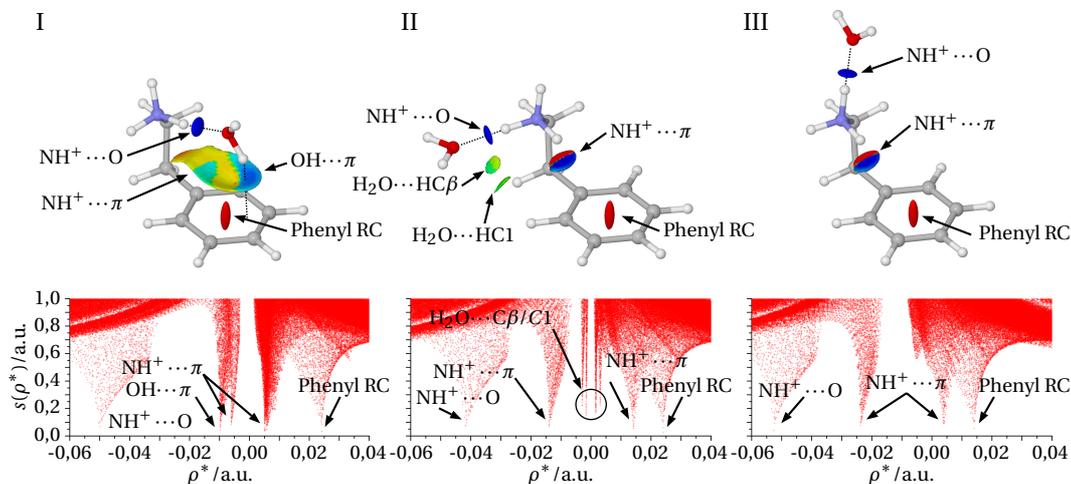


Abbildung 4.28: Plots des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \text{sign}(\lambda_2)\rho$ sowie Darstellung der NCI-Isolierungen für die drei stabilsten Isomere I, II und III von H^+ PEA- H_2O . RC (engl. ring closure) bezeichnet die Ringformierung.

kungen auf, die bei den jeweils anderen Isomeren nicht vorhanden sind. Daraus lassen sich direkt Rückschlüsse auf die relative Stabilität der Isomere ziehen. Neben der repulsiven Wechselwirkung aufgrund des Phenylrings ist allen die attraktive $NH^+ \cdots O$ -

Tabelle 4.18: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \text{sign}(\lambda_2)\rho$) in willkürlichen Einheiten der drei stabilsten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA(G)}\text{-H}_2\text{O}$ für die in Abbildung 4.28 markierten Minima $s(\rho^*)$ inklusive ihrer Zuordnung zu den molekularen Interaktionen.^a

Interaktion	$\text{H}^+\text{PEA(G)}\text{-H}_2\text{O}$		
	I	II	III
$\text{NH}^+ \cdots \text{O}$	-0,050	-0,042	-0,043
Phenyl RC ^b	+0,024	+0,024	+0,024
$\text{OH} \cdots \pi$	-0,010		
$\text{NH}^+ \cdots \pi$ ^c	$\pm 0,006$	$\pm 0,014$	$\pm 0,014$
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HC}\beta$		$\pm 0,002$	
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HC1}$		$\pm 0,003$	

^a Attraktive und repulsive Wechselwirkungen sind mit einem negativen bzw. positiven Vorzeichen gekennzeichnet. ^b RC (engl. *ring closure*) bezeichnet den Ringschluss ^c Die attraktive Wechselwirkung geht mit repulsiven Interaktionen der Seitenkette mit dem aromatischen Ring einher.

Interaktion gemeinsam, jedoch in unterschiedlich starker Ausprägung. So ist für die intermolekulare Wechselwirkung $\rho^* = -0,050$ a.u. in Isomer I ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,67 \text{ \AA}$) deutlich stärker als in II und III mit $\rho^* = -0,042$ und $-0,043$ a.u. ($R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 1,74$ und $1,73 \text{ \AA}$). Auch die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung findet sich in allen drei Isomeren, wenn auch wiederum unterschiedlich stark ausgeprägt mit $\rho^* = -0,014$ a.u. für die beiden extern solvatisierten Isomere II und III sowie $\rho^* = -0,006$ a.u. für das intern solvatisierte Isomer I. Wie erwartet ist diese Interaktion in II und III aufgrund der an die NH-Gruppen extern gebundenen H_2O schwächer als in $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ ($\rho^* = -0,015$ a.u.), was die bereits diskutierten nicht-kooperativen Effekte bestätigt. Zusammen mit dieser attraktiven $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung tritt bei allen drei Isomeren in gleicher Stärke eine repulsive Kraft aufgrund des nichtkovalenten Ringschlusses zwischen der Seitenkette und überbrückenden $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion auf. Während die abgebildeten Interaktionen in Isomer III damit vollständig beschrieben sind, weist Isomer II zusätzliche schwache Wechselwirkungen des H_2O mit den Wasserstoffatomen der $\text{C}\beta\text{H}$ - ($\rho^* = \pm 0,003$ a.u.) und einer CH-Gruppe des aromatischen Ringes ($\rho^* = \pm 0,002$ a.u.) auf. Für Isomer I ist die $\text{OH} \cdots \pi$ -Interaktion charakteristisch, welche mit $\rho^* = -0,010$ a.u. deutlich schwächer als die $\text{NH}^+ \cdots \text{O}$ - aber etwas stärker als die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung ist. Die deutlich schwächer ausgeprägte $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion in Isomer I zeichnet sich auch durch eine relativ ausgedehnte vielfarbige Isofläche aus, was die komplexen Wechselwirkungen an dieser Stelle aufgrund des internen Bindungsmotivs widerspiegelt. So tritt konkret die repulsive Wechselwirkung aufgrund des nichtkovalenten Ringschlusses neben der Interaktion durch das Wasser auf.

Zusammenfassung Die Analyse der IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O (-Ar) zeigt, dass die Wassermoleküle bevorzugt an die positive Ladung der Ammoniumgruppe binden. Dabei sind die drei möglichen Bindungsstellen nicht gleichwertig und die Population der Isomerklassen hängt stark von der internen Temperatur der Cluster ab. Das stabilste Isomer H^+ PEA(G)- H_2O (I), bei dem das H_2O sowohl an die Ammoniumgruppe als auch den aromatischen Ring bindet, ist in den kalten Clustern deutlich stärker populiert, als die anderen beiden Isomere H^+ PEA(G)- H_2O (II/III) mit ihrer ausschließlich externen Bindung an die Ammoniumgruppe. Isomer I wurde eindeutig durch die es auszeichnenden ν_{NH} -Moden des Wassers identifiziert. Die Interaktion der NH-Gruppe mit H_2O führt zu einer deutlichen Rotverschiebung der $\nu_{NH}^{b(O)}$, die für Isomer I wesentlich stärker ausgeprägt ist als für II und III. Die beiden Letzteren, klar in den H^+ -PEA- H_2O -Rg-Spektren identifizierten Isomere, liegen energetisch auf dem gleichen Niveau und sind mit circa 5 kJ mol^{-1} bei 0 K weniger stabil als Isomer I. Die energetische Ordnung änderte sich drastisch bei höheren internen Temperaturen, sodass H^+ PEA(G)- H_2O (I) aufgrund entropischer Effekte gegenüber H^+ PEA(G)- H_2O (II/III) destabilisiert wird und entsprechend im warmen IRPD-Spektrum von H^+ PEA- H_2O nur schwer identifizierbar ist. Im Gegensatz zu den IRPD-Spektren von H^+ PEA- H_2O -Rg sind die von H^+ PEA- H_2O -(N_2)_{1,2} weniger detailreich und weisen breitere Banden auf. Dennoch lassen sich auch hier die beiden Isomerklassen I bzw. II/III eindeutig wiederfinden. Die Bindungsmotive des N_2 entsprechen denen des Ar und alle mit Ar auftretenden Motive werden auch bei N_2 beobachtet.

Alles in allem führt die Solvatisierung mit einem H_2O zu keiner bedeutenden Änderung der Konformation der Seitenkette. Die weitere Solvatisierung mit Wasser schwächt unter Umständen die, das *gauche*-Konformer kennzeichnende, $NH^+ \cdots \pi$ -Interaktion, so dass eventuell eine G \rightarrow A Isomerisierung stattfindet. Im Folgenden wird die Wirkung durch weitere gebundene Wasserliganden beginnend mit H^+ PEA-(H_2O)₂ untersucht.

H^+ PEA-(H_2O)₂ Die zwei stabilsten Isomere H^+ PEA-(H_2O)₂(I) und H^+ PEA-(H_2O)₂(II) basieren auf dem intern solvatisierten H^+ PEA- H_2O (I), bei denen der zweite Wasserligand an eine der beiden freien NH-Gruppen bindet (Abb. 4.29). Diese zwei Isomere haben eine ähnliche Struktur und weisen mit $\Delta E_0 = 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch einen nur geringen Unterschied auf. Die Bindungsenergien sind zu 124,2 und 124,7 kJ mol^{-1} für I und II berechnet. Diese Werte sind geringer als die Summe der Bindungsenergien der entsprechenden Isomere (I und II/III) des einfach solvatisierten Clusters H^+ PEA- H_2O (133,0 und 133,4 kJ mol^{-1}), was die nicht-kooperative Bindung des zweiten H_2O unterstreicht. Dies zeigt sich auch in den intermolekularen Bindungslängen, welche in den zweifach hydratisierten Clustern länger sind als in den einfach solvatisierten Komplexen (Tab. 4.15 und 4.19). So ist die $NH \cdots O$ -Bindung zwischen der Ammoniumgruppe und des intern solvatisierten H_2O für beide Isomere H^+ PEA-(H_2O)₂(I) und H^+ PEA-(H_2O)₂(II) um 60 mÅ länger gegenüber H^+ PEA- H_2O (I). Analog sind für die extern solvatisierten NH-Gruppen die intermolekularen H-Bindungen um 50 bzw. 40 mÅ verlängert, verglichen mit H^+ PEA(G)- H_2O (II) und H^+ PEA(G)- H_2O (III).

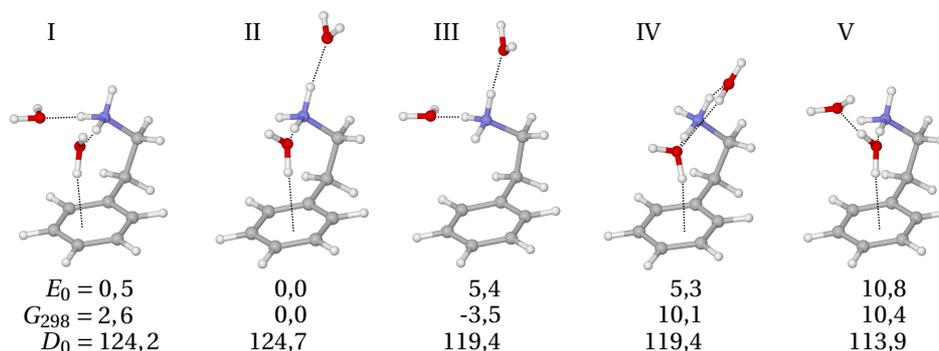


Abbildung 4.29: Die fünf stabilsten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_2$ berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ. Relative Energien E_0 , freie Energien G_{298} und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Im drittstabilsten Isomer $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_2$ (III) sind nur die externen NH-Gruppen besetzt, sodass die intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Bindung intakt bleibt. Mit $E_0 = 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist es deutlich weniger stabil und die Wasserliganden mit $D_0 = 119,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger stark gebunden. Wie bei den einfach solvatisierten Clustern ist dieses Isomer stabiler, wenn Entropieeffekte berücksichtigt werden. So ist die freie Energie mit $G_{298} = -3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ geringer berechnet als für Isomer II. Damit sollte für höhere Temperaturen der $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster dieses Isomer bevorzugt werden. Einmal mehr zeigt sich der nicht-kooperative Effekt aufgrund der zweifachen Solvatisierung. Die Bindungsenergie ist wiederum mit etwa 10 kJ mol^{-1} geringer als die Summe der Bindungsenergien der beiden einfach solvatisierten Cluster $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}$ (II/III). Die beiden intermolekularen Bindungen sind mit $1,78$ und $1,79 \text{ \AA}$ etwa 50 m\AA länger als in den entsprechenden einfach solvatisierten Clustern. Auch $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ folgt diesem Trend und ist mit $3,06 \text{ \AA}$ um 60 bzw. 50 m\AA länger als in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}$ (II/III).

Isomer IV und V sind sowohl bezüglich der relativen Energien als auch der freien Energie deutlich weniger stabil als Isomer II. Dabei bewegt sich IV mit $E_0 = 5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf dem Niveau von Isomer III, wohingegen für Isomer V mit $E_0 = 10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwa den doppelten Wert annimmt. Die freien Energien mit $G_{298} = 10,1$ und $10,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterscheiden sich für Isomer IV und V nur wenig. Beiden gemeinsam ist die interne Solvatisierung des ersten Wasserliganden. Der Unterschied liegt in der Bindung des zweiten H_2O . In IV agiert es sowohl als Protonendonator über eine $\text{OH}\cdots\text{O}$ H-Bindung mit dem ersten Wasserliganden, was zu einer leichten Drehung dessen führt, als auch als Protonenakzeptor über eine $\text{NH}^+ \cdots \text{O}$ H-Bindung mit der nach oben gerichteten NH-Gruppe. Isomer V dagegen weist für das zweite Wasser nur eine $\text{OH}\cdots\text{O}$ H-Bindung an den ersten Wasserliganden auf. Die Geometrie von Isomer IV entspricht im Grunde dem des stabilsten Isomers II. Das extern gebundene H_2O ist jedoch soweit geneigt, dass es zur Ausbildung einer $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Bindung mit $R_{\text{OH}\cdots\text{O}} = 2,36 \text{ \AA}$ zum intern gebundenen Wasser kommt. Der die Faltung der Seitenkette beschreibende dihedrale Winkel δ_1 ist bei beiden Isomeren annähernd identisch ($-57,5^\circ$ für II und $-57,9^\circ$ für IV). Da-

Tabelle 4.19: Ausgewählte geometrische Parameter (δ in $^\circ$, R in \AA) und Energien (E_0 , G_{298} sowie D_0 in kJ mol^{-1}) der in Abbildung 4.29 aufgeführten Isomere von H^+ PEA(G)- $(H_2O)_2$.

Parameter	H^+ PEA(G)- $(H_2O)_2$				
	I	II	III	IV	V
δ_1	-58,1	-57,5	-56,1	-57,9	-56,8
δ_3	69,2	70,7	51,6	55,0	73,3
$R_{NH\cdots\pi}$	3,32	3,33	3,06	3,17	3,31
R_{NH}^a	1,0446	1,0446	1,0232	1,0371	1,0724
	1,0182	1,0369	1,0356	1,0361	1,0188
	1,0369	1,0186	1,0355	1,0177	1,0191
$R_{NH\cdots O}^b$	1,73/1,79	1,73/1,77	1,79/1,78	1,87/1,79	1,58
$R_{OH\cdots O}$				2,36	1,75
R_{OH}	0,9624/0,9673	0,9625/0,9675	0,9635/0,9634	0,9635/0,9690	0,9809/0,9649
	0,9637/0,9636	0,9634/0,9633	0,9634/0,9633	0,9654/0,9622	0,9631/0,9628
E_0	0,5	0,0	5,4	5,3	10,8
G_{298}	2,6	0,0	-3,5	10,1	10,4
D_0	124,2	124,7	119,4	119,4	113,9

^a Angegebene Bindungslängen von oben nach unten für die NH-Gruppen in π -Richtung, nach oben und zur Seite. ^b Angegebene Bindungslängen beginnend mit dem H_2O in Position I, II, III nach der Nomenklatur für H^+ PEA(G)- H_2O .

gegen unterscheidet sich die Rotation der Ammoniumgruppe (δ_3) um 16° . Als Resultat ist die intramolekulare $R_{NH\cdots\pi}$ in IV kürzer als in II ($\Delta R_{NH\cdots\pi} = 160 \text{ m\AA}$). Gleichzeitig verlängert sich die intermolekulare Bindung. Für das intern gebundene Wasser in IV sind $\Delta R_{NH\cdots O} = 140 \text{ m\AA}$ und $\Delta R_{OH\cdots\pi} = 70 \text{ m\AA}$ länger als in Isomer II und die externe $NH\cdots O$ H-Bindung weicht mit einem Winkel von 28° und $\Delta R_{NH\cdots O} = 20 \text{ m\AA}$ von der nahezu linearen Bindung ($174,6^\circ$) in II ab. Die in Isomer IV anfängliche Ausbildung eines Wassernetzwerkes ist in Isomer V klar ausgeprägt. Der intermolekulare Abstand im gebundenen Wasserdimer ist mit $R_{OH\cdots O} = 1,75 \text{ \AA}$ um 200 m\AA kürzer als im freien $(H_2O)_2$. Gleichzeitig führt diese Konstellation zu einer Verlängerung der $OH\cdots\pi$ H-Bindung um 50 m\AA auf $R_{OH\cdots\pi} = 1,45 \text{ \AA}$ im Vergleich zum stabilsten Isomer, ist damit auch etwas kürzer als in Isomer IV ($R_{OH\cdots\pi} = 1,47 \text{ \AA}$). Dagegen führt die Interaktion des Wasserdimers mit der Ammoniumgruppe in Isomer V zu eine kürzeren $R_{NH\cdots O} = 1,58 \text{ \AA}$ als in I ($1,73 \text{ \AA}$).

Die möglichen Kombinationen aus den zwei Wasserliganden führen zu einer großen Zahl weitere Isomere. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen, dass die Isomere in denen der erste Wasserligand intern gebunden ist sowie der bevorzugten externen Bindung des zweiten H_2O an die Ammoniumgruppe, lassen sich weitere niedrigerenergetische Isomere ausschließen. Insbesondere zeigten die Berechnungen für H^+ PEA- H_2O , dass beispielsweise Bindungen an den aromatischen Ring deutlich instabiler sind. Somit wird in der folgenden Diskussion der berechneten linearen IR-Absorptionsspektren nur auf die Abbildung 4.29 dargestellten Isomere eingegangen.

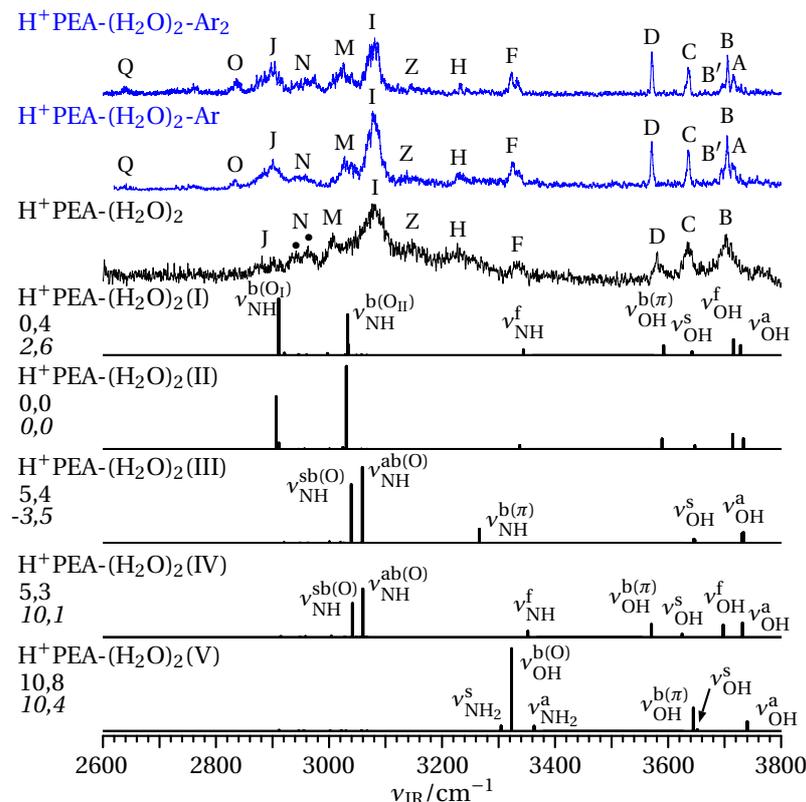


Abbildung 4.30: IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$ und berechnete lineare IR-Absorptionsspektren der fünf in Abbildung 4.29 dargestellten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_2$. Relative Energien E_0 und freie Energien G_{298} (kursiv) sind in kJ mol^{-1} gegeben.

Abbildung 4.30 stellt die berechneten Spektren der Isomere I bis V den experimentellen Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2(-\text{Ar}_{1,2})$ gegenüber. In Tabelle 4.20 sind die experimentellen Bandenpositionen sowie die berechneten Frequenzen der identifizierten und zugeordneten Isomere aufgelistet. Obwohl das Wasser in Isomer I schwächer gebunden ist als in II, ist die Wirkung auf die Positionen im Spektrum minimal. So zeigen sich für die ν_{OH} und ν_{NH} maximale Abweichungen von $\Delta\nu = 7 \text{ cm}^{-1}$. Die berechneten Spektren dieser beiden Isomere können als Komposition der einfach solvatisierten Dimere $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ und $\text{H}^+\text{PEA}-\text{H}_2\text{O}(\text{II}/\text{III})$ angesehen werden, mit leichten Frequenzverschiebungen aufgrund der nicht-kooperativen Bindung des zweiten Wasserliganden. Im ν_{OH} -Bereich sind die Schwingungsmoden des intern gebundenen H_2O bei $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3698$ bzw. 3696 cm^{-1} und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3575$ bzw. 3572 cm^{-1} für die Isomere I und II zu finden. Die freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}}$ des Isomers III liegen bei $3715/3713$ sowie $3630/3627 \text{ cm}^{-1}$. Die freie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ erscheint für Isomer I bei 3344 cm^{-1} und für II bei 3337 cm^{-1} . Schließlich sind die intensiven gebundenen NH-Moden von I und II bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_\text{I})} = 2911$ und 2906 cm^{-1} sowie $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_\text{II})} = 3033$ und 3031 cm^{-1} aufzufinden.

Tabelle 4.20: Positionen der in den IRPD-Spektren von H^+ PEA-(H_2O) $_2$ -Ar $_n$ mit $n = 0 - 2$ beobachteten Banden (ν_{IR}^{exp} in cm^{-1}) in Gegenüberstellung zu den berechneten Frequenzen (ν_{IR}^{harm} in cm^{-1}) der identifizierten Isomere von H^+ PEA(G)-(H_2O) $_2$ (I/II/III). Die Zuordnung basiert auf den Spektren von H^+ PEA-(H_2O) $_2$ -Ar $_n$, insbesondere finden sich die ν_{OH}^a und ν_{OH}^f in Bande B von H^+ PEA-(H_2O) $_2$ wieder.

	ν_{IR}^{exp}			ν_{IR}^{harm}			Mode
	H^+ PEA-(H_2O) $_2$ -Rg $_n$			H^+ PEA(G)-(H_2O) $_2$			
	-	Ar	Ar $_2$	I	II	III	
A		3715	3716	3710	3715	3715/3713	ν_{OH}^a
B	3705	3704	3705	3698	3696		ν_{OH}^f
B'		3694	3696				$\nu_{OH}^{b(Ar)}$
C	3635	3636	3636	3625	3630	3630/3627	ν_{OH}^s
D	3581	3571	3571	3575	3572		$\nu_{OH}^{b(\pi)}$
F	3333	3325	3323		3337		ν_{NH}^f
		3336	3333	3344			ν_{NH}^f
H	3228	3231	3232			3266	$\nu_{NH}^{b(\pi)}$
I	3082	3079	3081	3033	3031		$\nu_{NH}^{b(O_{II})}$
						3059/3039	$\nu_{NH}^{ab(O)} / \nu_{NH}^{sb(O)}$
J	2902	2901	2901	2911	2906		$\nu_{NH}^{b(O_I)}$
M	3006	3028	3026				a
N	2940/2963	2949	2958				a
O		2834	2837				a
Q		2640	2640				a
Z	3147	3137	3144				a

^a Die Banden sind möglicherweise Kombinationsbanden, Obertönen, Fermiresonanzen und/oder heißen Banden zuzuordnen, siehe Text.

Das berechnete Spektrum des wesentlich weniger stabilen Isomers III ($E_0 = 5,4 kJ mol^{-1}$) unterscheidet sich in Teilen klar von dem der beiden vorigen Isomere. Da beide Wasserliganden an die externen NH-Gruppen binden, erscheinen die OH-Moden frei und quasi identisch bei gemittelt $\nu_{OH}^a = 3714 cm^{-1}$ und $\nu_{OH}^s = 3629 cm^{-1}$, was innerhalb von $1 cm^{-1}$ dieselben Frequenzen wie für Isomer H^+ PEA(G)-(H_2O) $_2$ (II) sind. Mit $\nu_{NH}^{b(\pi)} = 3266 cm^{-1}$ ergibt sich ein klares Indiz für Isomer III. Die an das Wasser gebundenen NH-Moden sind gekoppelt, sodass sich $\nu_{NH}^{ab(O)}$ und $\nu_{NH}^{sb(O)}$ bei 3059 und $3039 cm^{-1}$ ergeben. Sie finden sich mit ~ 10 bzw. $\sim 30 cm^{-1}$ nur wenig weiter auf der blauen Seite im

Vergleich zu $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(OH)}}$ der Isomere I/II. Eine Unterscheidung dieser Moden in den experimentellen Spektren, insbesondere dem vom $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ mit den breiten Banden, ist dahin gehend nicht einfach (Abb. 4.30).

In Isomer IV ($E_0 = 5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) erscheinen die OH-Moden des intern solvatisierten H_2O bei $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3680 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3553 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind damit gegenüber den äquivalenten Moden des stabilsten Isomers II mit nahezu äquivalentem Bindungsmotiv um -16 und -19 cm^{-1} ins Rote verschoben. Die OH-Moden des externen H_2O sind in IV mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3714 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3607 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber Isomer II um 1 in Blaue bzw. -23 cm^{-1} ins Rote verschoben. Die freie $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$ ist mit 5 cm^{-1} gegenüber Isomer II leicht ins Blaue verschoben. Die gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{ab(O)}}$ = 3060 cm^{-1} und $\nu_{\text{NH}}^{\text{sb(O)}}$ = 3041 cm^{-1} unterscheiden sich innerhalb von 2 cm^{-1} nicht von denen des Isomers III.

Die Ausbildung eines Wasserdimers in Isomer V zeigt sich nicht nur energetisch ($E_0 = 10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) sondern auch deutlich im Spektrum. So sind im Bereich von 3600 bis 3800 cm^{-1} nur drei statt der vier Moden zu finden. Die beiden freien OH-Moden des terminalen H_2O erscheinen bei $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3722 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3634 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind damit gegenüber den entsprechenden Schwingungen der Isomere I–III mit $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{a}} = 7 - 12 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{s}} = 4 - 9 \text{ cm}^{-1}$ am weitesten im Blauen zu finden. Die freien bei $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3363 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3304 \text{ cm}^{-1}$ sind nahe denen des einfach solvatisierten Clusters $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ ($\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}} = 7/3 \text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz dazu ist die gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3627 \text{ cm}^{-1}$ um 45 bzw. 74

centim^{-1} gegenüber $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ und $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{IV})$ weiter im Blauen zu finden. Aufgrund der Bindung des Wasserdimers an die interne NH-Gruppe schiebt die $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ = 2486 cm^{-1} deutlich über den experimentell gemessenen Bereich hinaus.

$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}_{1,2}$ Die in der Abbildung 4.30 dargestellten IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}_{1,2}$ weisen im Wesentlichen die gleichen Banden auf wie $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Verschiebungen aufgrund der Komplexierung mit Ar sind gering. Darüber hinaus ist die in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ breite Bande B mit drei Banden im kalten IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}$ vertreten. Da das IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}_2$ und $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}$ in Zahl und Positionen der beobachteten Banden quasi identisch ist, bietet sich daher Letzteres zur Identifizierung der im Experiment vorliegenden Isomere an. Im ν_{OH} -Bereich zeigen die beiden stabilsten Isomere generell eine gute Übereinstimmung mit den Banden A–D. So lassen sich B und D mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ des intern solvatisierten H_2O identifizieren. Bande B' im experimentellen Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}$ tritt mit -10 cm^{-1} bei 3694 cm^{-1} weiter im Roten von B auf. Der Unterschied der $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ für Isomer I und II beträgt nur 2 cm^{-1} , sodass nur unter Berücksichtigung dieser beiden Strukturen, Bande B' auf ein Bindungsmotiv von Ar zurückgeführt werden kann. So bietet sich ein an das intern solvatisierte H_2O H-gebundenes Ar an und in der Tat bestätigen Rechnungen, wie für Isomer $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}(\text{Id})$ durchgeführt (Abb. B.8(a), Tab. 4.16), den Trend der experimentell beobachteten Verschiebung.

Bande A und C sind im mit Ar komplexierten Spektrum bei 3715 und 3636 cm^{-1} gut aufgelöst. Wegen der höheren internen Temperatur sind die Banden in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$

breiter und die Banden A und B von H^+ PEA-(H_2O)₂-Ar verschmelzen zu einer leicht asymmetrischen Bande B mit einem Maximum bei 3705 cm^{-1} für H^+ PEA-(H_2O)₂. Bande A lässt sich mit ν_{OH}^a und Bande C mit ν_{OH}^s der beiden Isomere I/II identifizieren. Weiter kann ein Beitrag von Isomer III zu den beiden Banden A und C nicht ausgeschlossen werden, da die Positionen der $\nu_{OH}^{a/s}$ mit dem stabilsten Isomer II auf $\leq 3\text{ cm}^{-1}$ identisch sind.

Das mit Isomer III energetisch bezüglich E_0 gleichwertige Isomer IV passt zwar mit ν_{OH}^a ebenfalls zu Bande A, allerdings ist $\nu_{OH}^s = 3607\text{ cm}^{-1}$ um -23 cm^{-1} gegenüber derselben Mode für das stabilste Isomer II ins Rote verschoben. Im IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₂-Ar ist kein Hinweis auf diese Mode zu sehen. Im wärmeren Spektrum H^+ PEA-(H_2O)₂ lässt sich diesbezüglich keine eindeutige Aussage treffen. Allerdings weisen auch die OH-Moden des intern solvatisierten Wassers, insbesondere $\nu_{OH}^{b(\pi)}$, Rotverschiebungen im gleichen Maße auf. Aber im IRPD-Spektrum von weder H^+ PEA-(H_2O)₂-Ar noch H^+ PEA-(H_2O)₂ ist nahe zur roten Seite von Bande D ein Hinweis auf dieses Isomer auszumachen. Das mag zur relativen Energie $\Delta E_0 = 0,1\text{ kJ mol}^{-1}$ und der energetisch betrachteten Bevorzugung von Isomer IV gegenüber III zunächst widersprüchlich erscheinen, allerdings zeigen die Berechnungen der freien Energie eine drastische Bevorzugung von Isomer III gegenüber IV ($\Delta G_{298} = 13,6\text{ kJ mol}^{-1}$). Davon ausgehend liegt der Nachweis des Isomers IV unter dem experimentellen Detektionslimit und wird bei der weiteren Diskussion ausgeschlossen. Mit dem energetischen Argument wird auch nicht näher auf das nochmals instabilere Isomer V eingegangen.

Bande F bei 3333 cm^{-1} für H^+ PEA-(H_2O)₂ weist zwei Peaks für H^+ PEA-(H_2O)₂-Ar_{1,2} bei 3325 und 3332 cm^{-1} auf. Sie lässt sich ν_{NH}^f der Isomere I und II zuordnen, welche zu 3344 und 3337 cm^{-1} berechnet sind und damit der Differenz entsprechen, wie die beiden Bande F bildenden Peaks. Bande H bei 3228 und 3231 cm^{-1} im reinen und komplexierten IRPD-Spektrum kann durch Isomer III mit $\nu_{NH}^{b(\pi)} = 3266\text{ cm}^{-1}$ erklärt werden. Die berechnete Frequenz passt zwar nicht sonderlich gut zur Position der experimentellen Banden ($\Delta\nu \sim 40\text{ cm}^{-1}$), allerdings differieren die Moden bereits für die einfach solvatisierten H^+ PEA- H_2O in ähnlicher Weise. Somit trägt also Isomer III eindeutig zu dem warmen und kalten IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₂(-Ar_{1,2}) bei. Bei Betrachtung der Intensitäten der Banden A und H und insbesondere C und H relativ zu D und F zeigt sich, dass Isomer III eine scheinbar wichtigere Rolle im H^+ PEA-(H_2O)₂-Spektrum als im mit Ar komplexierten Spektrum spielt. Dies ist konsistent mit der höheren inneren Energie für die H^+ PEA-(H_2O)₂-Cluster und der Stabilisierung dieses Isomers unter Berücksichtigung von Entropieeffekten.

Unterhalb von 3100 cm^{-1} finden sich die gebundenen NH-Moden. Die Isomere I und II bilden sich in Bande I bei 3079 cm^{-1} und Bande J bei 2901 cm^{-1} des kalten IRPD-Spektrums ab. Ihre berechneten $\nu_{NH}^{b(O_{in})} = 3033$ und 3031 cm^{-1} sowie $\nu_{NH}^{b(O_i)} = 2911$ und 2906 cm^{-1} weichen damit um ≤ 46 bzw. $\leq 10\text{ cm}^{-1}$ von den Positionen der experimentellen Banden ab. Dies ist an sich eine relativ gute Übereinstimmung, insbesondere da solche stark gebundenen Systeme durch DFT-Rechnungen nur schlecht beschrieben werden. Aufgrund der selbst in den kalten Spektren breiten Bande I, verglichen mit den ν_{OH} , spiegeln sich auch $\nu_{NH}^{ab(O)}$ und $\nu_{NH}^{sb(O)}$ von Isomer III bei 3059 und 3039 cm^{-1} in die-

ser Bande wider. Vor dem Hintergrund der berechneten Intensitäten ist eine Zuordnung von $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(OII)}}$ der Isomere I und II sowie $\nu_{\text{NH}}^{\text{ab(O)}}$ zu Bande M weniger plausibel. Wie zuvor diskutiert, tragen die Isomere I und II in größerem Maße zum kalten IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$ bei als Isomer III, sodass dann Bande M im Vergleich zu Bande I deutlich intensiver auftreten müsste. Da dem nicht so ist, bleiben Obertöne und/oder Kombinationsbanden und/oder Fermiresonanzen als Erklärung für Bande M. Bande Z bei 3137 cm^{-1} im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$ bzw. 3147 cm^{-1} von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ wurde bereits im einfach solvatisierten $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O(-Ar)}$ beobachtet, dort allerdings um etwa -40 bis -50 cm^{-1} weiter im Roten. Wie auch dort hält sich die Interpretation, dass sie auf Obertöne und/oder Kombinationsbanden, aber auch auf Schwingungen heißer Banden in Verbindung mit Bande I zurückgeführt werden kann. Für letztere Interpretation spräche, die geringere Intensität im kalten IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$ sowie deren dort um -10 cm^{-1} rotverschobene Position. Bande N lässt sich in beiden IRPD-Spektren bei etwa 2950 cm^{-1} ausmachen. Während im warmen Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ eine Doppelpeakstruktur mit den Maxima 2940 und 2963 cm^{-1} zu erkennen ist, lässt sich diese im kalten Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$ nur noch erahnen. Der Bereich ist vor allem durch die aliphatischen ν_{CH_2} geprägt, sodass Bande N auf diese eventuell unter Mitwirkung von Fermiresonanzen zurückgeführt werden kann, allerdings sind auch Obertöne und/oder Kombinationsbanden nicht ausgeschlossen. Bleiben noch die nur in den kalten Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$ auftretenden Banden O und Q bei 2834 bzw. 2837 cm^{-1} und 2640 cm^{-1} zu interpretieren. Die berechneten harmonischen Spektren liefern keine Erklärung für diese Banden, sodass ihr Auftreten auf Obertöne und/oder Kombinationsbanden zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zuordnungen im IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ auf denselben Isomeren I bis III basiert wie für $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$. Isomer III weist im wärmeren nicht mit Ar komplexierten Spektrum einen etwas erhöhten Beitrag vergleichend mit dem experimentellen Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}_{1,2}$ auf, im Einklang mit der Stabilisierung dieses Isomers bei höherer innerer Energie.

$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ Abbildung 4.31 stellt die berechneten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ dar. Das stabilste Isomer I zeigt die komplette Solvatisierung der NH_3^+ -Gruppe. Vergleichend mit den zweifach hydratisierten Isomeren sind die intermolekularen Bindungen um 30 bis 70 mÅ länger und die korrespondierenden NH-Bindungslängen verkürzen sich um 3 bis 7 mÅ . Dies zeigt, dass die H-Brücken durch die weitere Solvatisierung mit dem dritten H_2O schwächer werden. Dies ist konsistent mit der nicht-additiven Bindungsenergie eines weiteren H_2O , was einmal mehr die nicht-kooperative Bindung zusätzlicher Wasserliganden unterstreicht. So weist Isomer I eine Bindungsenergie von $172,5\text{ kJ mol}^{-1}$ auf, was in der Tat $16,0\text{ kJ mol}^{-1}$ weniger als die Summe der Bindungsenergien von $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O(I)}$ und $\text{H}^+\text{PEA(G)-H}_2\text{O}_2(\text{III})$ ist. Das dritte H_2O schwächt also die H-Bindungen des zweifach solvatisierten Clusters stärker als das zweite Wasser beim stabilsten einfach solvatisierten Cluster, bei dem sich eine Differenz von nur

$8,7\text{kJmol}^{-1}$ ergibt. Die $\text{OH}\cdots\pi$ H-Bindung bleibt mit $R_{\text{OH}\cdots\pi} = 3,40\text{\AA}$ durch die weitere Solvatisierung unbeeinflusst, dagegen nimmt die $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ mit jedem Solvatisierungsschritt um etwa 20m\AA zu, was wiederum eine Öffnung der Seitenkette in H^+ PEA(G) andeutet. Vom einfach bis zum dreifach solvatisierten Cluster öffnet sich δ_1 um 2° , 3° bzw. 5° gegenüber H^+ PEA(G). Diese Progression demonstriert, dass sowohl das intern

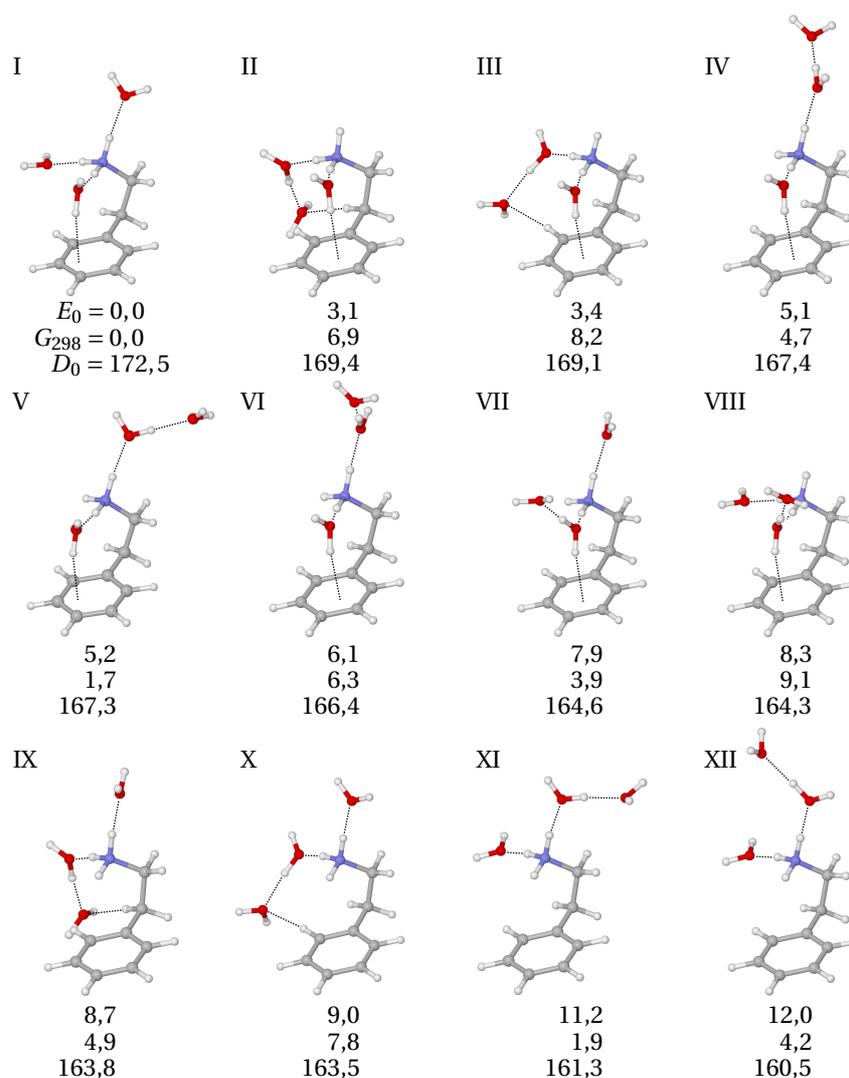


Abbildung 4.31: Strukturen aller berechneten Isomere von H^+ PEA- $(H_2O)_3$. Relative Energien E_0 , freie Energien G_{298} und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

als auch die extern an die Ammoniumgruppe gebundenen Wasserliganden eine Rolle bei der Öffnung der Seitenkette durch Schwächung der intramolekularen $\text{NH}^+\cdots\pi$ -Bindung spielen.

Die Ausbildung eines Wassernetzwerks beginnend mit einem Wasserdimer führt zu

einer ganzen Reihe von möglichen Isomeren. So sind von einer anfänglichen Betrachtung zehn Isomere möglich. Das sind vier Isomere mit H_2O an der π -gebundenen NH-Gruppe sowie den möglichen Wasserdimeren an den externen NH-Gruppen. Mit einer einfachen Solvatisierung eines H_2O an einer der externen Positionen ergeben sich jeweils drei Möglichkeiten eines Wasserdimers an den anderen NH-Gruppen. Die Einschränkung von vier auf drei ist durch die π -gebundene OH-Bindung des intern solvatisierten Wassers gegeben. Tatsächlich zeigen Rechnungen, dass mindestens elf Isomere zu finden sind und nicht alle zuvor denkbaren Kombinationen auftreten (Abb. 4.31). Eine erschöpfende Diskussion bezüglich der geometrischen Parameter all dieser Isomere ist wenig dienlich. Deswegen wird im Folgenden nur auf einige Gemeinsamkeiten beziehungsweise unterscheidende Merkmale eingegangen.

Die beiden Isomere I energetisch mit $E_0 = 3,1$ und $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgenden Isomere II und III zeigen prinzipiell die gleichen Bindungsmotive, das heißt ein H_2O bindet intern an die NH-Gruppe und den aromatischen Ring, das zweite Wasser an die seitliche NH-Gruppe und schließlich der dritte Wasserligand an ebenjenes Zweites. In dem etwas weniger stabilen Isomer III geht jedoch das dritte Wasser eine $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Bindung mit dem aromatischen Ring ein ($R_{\text{O}\cdots\text{HCl}} = 2,55 \text{ \AA}$, $R_{\text{O}\cdots\text{HC}\beta} = 3,75 \text{ \AA}$). In Isomer II dagegen interagiert das dritte H_2O über eine $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Bindung mit der $\text{C}\beta\text{H}$ -Gruppe der Seitenkette ($R_{\text{O}\cdots\text{HCl}} = 3,23 \text{ \AA}$ und $R_{\text{O}\cdots\text{HC}\beta} = 2,61 \text{ \AA}$). Die gleiche Konstellation findet sich bei den Isomeren IX und X, bei denen das einzelne H_2O extern an die Ammoniumgruppe bindet. Die Isomere IV–VI kennzeichnen sich dadurch, dass die π -gebundene NH-Gruppe mit einem Wasser solvatisiert ist und ein Wasserdimer die freie NH-Gruppe auf der gegenüberliegenden Seite des aromatischen Rings besetzt. Dabei bilden IV und VI ein Paar, bei denen das Wasserdimer zum Ring gerichtet ist bzw. davon weg zeigt. Für Isomer V zeigt sich nur die abgebildete Struktur. Geometrien, bei denen das Wasserdimer in die entgegengesetzte Richtung weist, isomerisierten stets in eine der beiden Strukturen IV und VI. Während IV–VI bezüglich E_0 nur wenig variieren ($5,1$ – $6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), liegt für die freie Energie eine deutliche Bevorzugung von Isomer V mit $G_{298} = 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ vor, was es bei der Analyse der Spektren interessant werden lässt. Mit $G_{298} = 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ erfährt Isomer XI eine sogar noch stärkere Energieabsenkung, wenn Temperatureffekte berücksichtigt werden ($E_0 = 11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). So steht auch dieses Isomer in bevorzugtem Interesse bei der Analyse des warmen IRPD-Spektrums von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$.

Im Allgemeinen betrachtet sind neben Isomer I die Strukturen bezüglich E_0 bevorzugt, bei denen die π -gebundene NH-Gruppe nur mit einem H_2O -Monomer besetzt ist und die Wasserdimere extern an die Ammoniumgruppe binden (II bis VI). Es folgen die beiden Isomere VII und VIII, in welchen an das intern solvatisierte Wasser ein zweites H_2O bindet und ein Wassermonomer an die beiden möglichen Positionen extern an die Ammoniumgruppe bindet. Die Isomere IX bis XII weisen keine interne Solvatisierung auf und alle Wassermoleküle binden als Monomer bzw. Dimer an die beiden externen NH-Gruppen.

Wie bereits angedeutet, lassen sich die Isomere klassifizieren (I, II/III, IV–VI, VII/VIII, IX/X sowie XI/XII). Dies zeigt sich nicht nur in deren relativ nahe beieinanderliegenden Energien, sondern auch in den in Abbildung 4.32 dargestellten linearen IR-Absorptions-

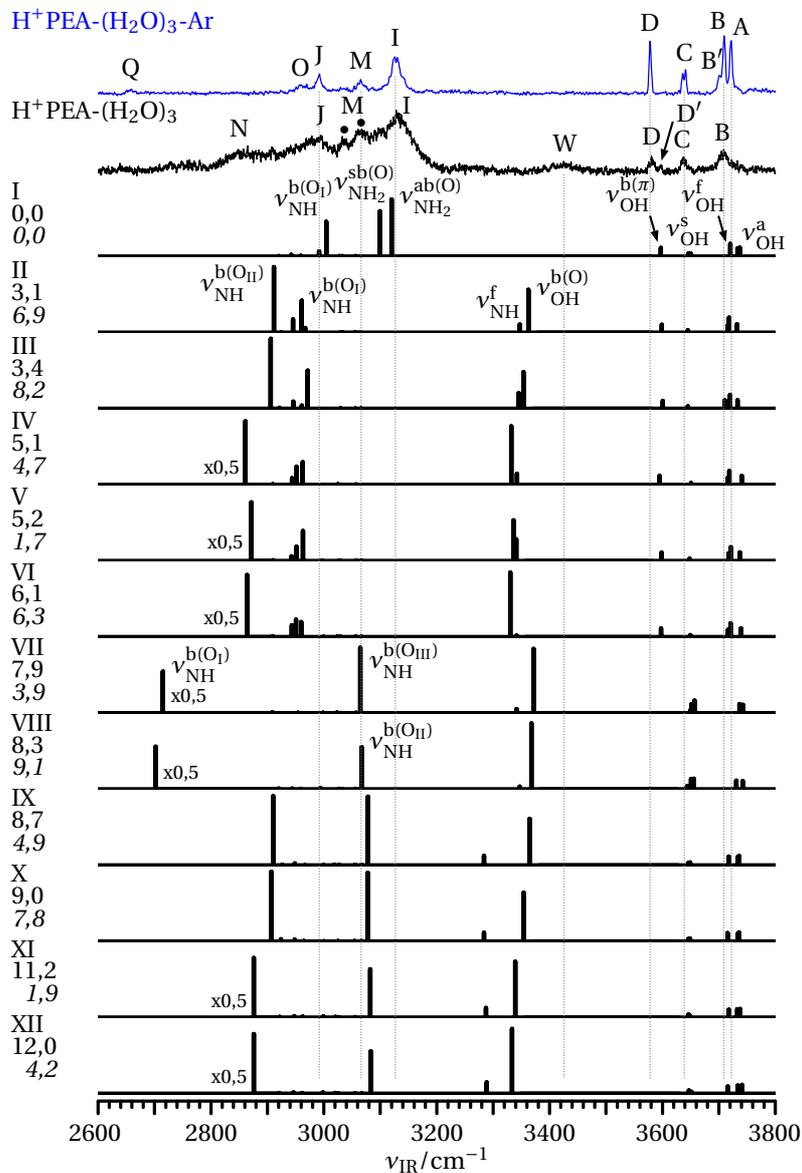


Abbildung 4.32: IRPD-Spektren von H^+ PEA-(H_2O)₃ und H^+ PEA-(H_2O)₃-Ar in Gegenüberstellung zu den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren aller in Abbildung 4.31 dargestellten Isomere von H^+ PEA(G)-(H_2O)₃. Die grau gepunkteten Linien dienen der optischen Führung. Relative Energien E_0 und freie Energien G_{298} (kursiv) sind in $kJ\ mol^{-1}$ gegeben.

spektren. Grundsätzlich gibt es ein deutliches Unterscheidungsmerkmal zwischen der vollständig mit Wasser solvatisierten Ammoniumgruppe (Isomer I) sowie den Isomeren, bei denen sich ein Wassernetzwerk bildet. Kennzeichnend sind hier vor allem die OH \cdots O-gebundene $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ sowie die $\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$. Das IRPD-Spektrum von H⁺PEA-(H₂O)₃ ist gegenüber H⁺PEA-(H₂O)₃-Ar durch breitere Banden und insbesondere das Auftreten von Bande W gekennzeichnet. Dies ist ein unmittelbares Indiz für die höhere interne Temperatur im freien Cluster, bei dem auch höherenergetische Isomere auftreten können. Durch Fehlen der Bande W im kalten IRPD-Spektrum von H⁺PEA-(H₂O)₃-Ar kann einzig Isomer I für die beobachtete Banden verantwortlich sein, was mit den Ergebnissen zu H⁺PEA-(H₂O)_n(-Rg) ($n = 1, 2$) eine eindeutige Zuordnung ermöglicht (Tab. 4.21).

So weist das berechnete Spektrum im ν_{OH} -Bereich sechs Schwingungen auf. Die im kalten IRPD-Spektrum auftretenden Banden B bei 3709 cm⁻¹ und D bei 3578 cm⁻¹ lassen sich mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3720$ cm⁻¹ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)} = 3597$ cm⁻¹ des intern solvatisierten H₂O identifizieren. Wie bei H⁺PEA-H₂O-Ar₂ und H⁺PEA-(H₂O)₂-Ar ist die mit -8 cm⁻¹ zu Bande B ins Rote verschobenen Bande B' auf die H-Bindung des Ar an die freie OH-Gruppe des internen H₂O zurückzuführen. Die freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ der beiden extern solvatisierten H₂O sind bei 3737 und 3733 sowie 3650 und 3646 cm⁻¹ lokalisiert. Bande A bei 3722 cm⁻¹ kann daher mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ identifiziert werden. Der leichte Unterschied von 4 cm⁻¹ in den berechneten Spektren bildet sich hier experimentell nicht heraus. Bande C dagegen mit ihren beiden Maxima 3641 und 3636 cm⁻¹ gibt die beiden Positionen der berechneten $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ sehr gut wieder. Die Zuordnung der niederfrequenteren Mode als Effekt der Rotverschiebung aufgrund des an die entsprechenden H₂O bindenden Ar kann ausgeschlossen werden. Zum einen sollte, wie bei Bande B' beobachtet, die Frequenzverschiebung mit -8 cm⁻¹ (für H⁺PEA-H₂O-Ar₂ und H⁺PEA-(H₂O)₃-Ar) bis -10 cm⁻¹ (für H⁺PEA-(H₂O)₂-Ar) deutlicher ausfallen. Zum anderen zeigten die Rechnungen zu H⁺PEA-H₂O-Ar, dass die Bindung des Ar an das interne H₂O energetisch günstiger als an die externen H₂O ist (Abb. B.8(a)).

Die für Isomer I gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{ab(O)}}$ und $\nu_{\text{NH}}^{\text{sb(O)}}$ sind bei 3120 bzw. 3099 cm⁻¹ berechnet. Die an die NH-Gruppen gebundenen H₂O führen verglichen mit H⁺PEA(G)-Monomer (Tab. 4.16) zu einer Rotverschiebung, welche mit etwa -230 cm⁻¹ bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{ab(O)}}$ stärker ausgeprägt ist als bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{sb(O)}}$ mit -200 cm⁻¹. Damit verringert sich die Differenz dieser beiden Moden von $\Delta\nu = 50$ cm⁻¹ auf nur noch 21 cm⁻¹, womit die in den IRPD-Spektren von H⁺PEA-H₂O-Rg_n mit den Banden E und G noch getrennt beobachteten freien NH-Moden in H⁺PEA-(H₂O)₃-Ar zu einer breiten Bande I bei 3126 cm⁻¹ verschmelzen. Bande J bei 2992 cm⁻¹ lässt sich mit der gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(Oi)}} = 3004$ cm⁻¹ identifizieren.

Die beiden bei 3034 und 3066 cm⁻¹ auftretenden Peaks (Bande M) zeigen sich wie bei H⁺PEA-(H₂O)₂ im Bereich der aromatischen ν_{CH} . In Konsistenz zur Diskussion bei H⁺PEA-(H₂O)₂(-Ar) kann auch hier davon ausgegangen werden, dass Obertöne und/oder Kombinationsbanden und/oder Fermiresonanzen für die im IRPD-Spektrum beobachtete Doppelbande verantwortlich sind. Die gleiche Argumentation lässt sich auf Bande O bei 2958 cm⁻¹ übertragen. Für die bei 2658 cm⁻¹ auftretende Bande Q findet sich keine Entsprechung im berechneten harmonischen Spektrum, sodass auch ihr

Auftreten als Oberton und/oder Kombinationsbande interpretiert wird.

Tabelle 4.21: Positionen der in den IRPD-Spektren von H^+ PEA-(H_2O)₃(-Ar) beobachteten Banden (ν_{IR}^{exp} in cm^{-1}) in Gegenüberstellung zu den berechneten Frequenzen (ν_{IR}^{harm} in cm^{-1}) des eindeutig identifizierten Isomers H^+ PEA(G)-(H₂O)₃(I) sowie zweier ausgewählter höherenergetischer Isomere V und XI.

	ν_{IR}^{exp}		ν_{IR}^{harm}			Mode
	H^+ PEA-(H ₂ O) ₃ -Rg		H^+ PEA(G)-(H ₂ O) ₃			
	-	Ar	I	V ^a	XI ^a	
A		3722	3737/3733			ν_{OH}^a
B	3709	3709	3720	3721/3717	3718	ν_{OH}^f
				3737	3738/3733	ν_{OH}^a
B'		3701				$\nu_{OH}^{b(Ar)}$
C	3638	3641/3636	3650/3646	3648	3649/3646	ν_{OH}^s
D'	3598			3599		$\nu_{OH}^{b(\pi)}$
D	3581	3578	3597			$\nu_{OH}^{b(\pi)}$
W	3425			3336/3341 ^b	3339	$\nu_{OH}^{b(O)}$
I	3131	3126	3120/3099			$\nu_{NH_2}^{ab(O)}/\nu_{NH_2}^{sb(O)}$
					3082	$\nu_{NH}^{b(O_{II})}$
J	2995	2992	3004	2963		$\nu_{NH}^{b(O_I)}$
M	3065/3036	3066/3034				
N	2866			2871	2881	$\nu_{NH}^{b(O_{II/III})c}$
O		2958				
Q		2658				

^a Das Isomer ist im kalten Spektrum von H^+ PEA-(H₂O)₃-Ar nicht nachweisbar. ^b Die $\nu_{OH}^{b(O)}$ und ν_{NH}^f sind stark miteinander gekoppelt. ^c $\nu_{NH}^{b(O_{II})}$ für Isomer V und $\nu_{NH}^{b(O_{III})}$ für Isomer XI

Die Isomer I kennzeichnenden Merkmale im kalten IRPD-Spektrum H^+ PEA-(H₂O)₃-Ar zeichnen sich ebenso im warmen Spektrum von H^+ PEA-(H₂O)₃ ab, auch wenn die Banden breiter und teils nicht mehr aufgelöst sind. Das deutlichste Anzeichen für das Auftreten höherenergetischer Isomere, bei denen sich ein Wassernetzwerk ausbildet und nicht alle NH-Gruppen vollständig besetzt sind, zeigt sich in dem Auftauchen der schwachen breiten Bande W bei 3425 cm^{-1} . Da sich bei dieser Bande keinerlei Struktur abzeichnet, ist eine Aussage, welche Isomere hier nun tatsächlich im Experiment zu beobachten sind, unmöglich. In der Tat kommt eine ganze Reihe an Isomeren infrage, insbesondere unter Berücksichtigung entropischer Effekte. Insbesondere sind, wie

bereits erwähnt, die Isomere XI und V hervorzuheben. Ein genauer Blick auf Bande D lässt zur blauen Seite einen schwachen Peak D' bei 3598 cm^{-1} erkennen. Die Isomere II bis VI weisen, wie auch Isomer I, ein an die NH-Gruppe und den aromatischen Ring bindendes Wasser auf. Mit Ausnahme von Isomer IV, ist die charakteristische $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ gegenüber Isomer I mit 1 bis 4 cm^{-1} leicht im Blauen zu finden. So scheint wahrscheinlich, dass Bande D' auf die erwähnten Isomere, zumindest zum Teil, zurückzuführen ist. Die übrigen Banden im ν_{OH} -Bereich lassen keine weitere Deutung zu. Unterhalb von 3500 cm^{-1} tritt mit Bande N neben W eine weitere Bande charakteristisch für höherenergetische Isomere auf. Sie entspricht mit ihrer Position von 2866 cm^{-1} der gebundenen NH-Streckmode der NH-Gruppe, an welche das Wasserdimer für die verschiedenen Isomere bindet. Allerdings lässt sich auch hier keines dieser Isomere eindeutig identifizieren.

So gibt letztendlich das warme Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ zwar die Information, dass neben dem stabilsten Isomer I auch jene existieren, bei denen sich ein Wassernetzwerk in Form eines an die Ammoniumgruppe bindenden Wasserdimers ausbildet, liefert allerdings keine Information, welche dieser Isomere nun tatsächlich im experimentellen Spektrum zu beobachten sind. Die Tabelle 4.21 gibt daher zwar für die IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3(-\text{Ar})$ die Bandenpositionen sowie deren Zuordnung zum eindeutig identifizierten Isomer I wieder, beschränkt sich aber für das warme IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_3$ neben Isomer I auf eine Zuordnung der Bandenpositionen zweier ausgewählter höherenergetischer Isomere V und XI.

$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ und größere Cluster Abbildung 4.33 führt nur die sechs für die Diskussion der IRPD-Spektren relevanten Isomere auf. In Abbildung B.9 dagegen sind alle berechneten Isomere dargestellt. Die aufgeführten Isomere haben allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass mit Isomer I das globale Minimum gefunden wurde, wie im Folgenden begründet wird. Es lassen sich zunächst zwei grundsätzliche Strukturen unterscheiden. Zum einen die, bei der alle NH-Gruppen besetzt sind und zum anderen die mit einer freien NH-Gruppe. Zur letzteren Gruppe gehören Isomere XII, XIII und XVII. Sie sind sowohl mit $E_0 \geq 9,4\text{ kJ mol}^{-1}$ als auch $G_{298} \geq 19,7\text{ kJ mol}^{-1}$ den weniger stabilen Isomeren zugehörig. Die erste Gruppe der Strukturen lässt sich weiter in Isomere mit unterschiedlich groß ausgebildeten Wassernetzwerken differenzieren. So sind Wasserdimere, -trimere und -tetramere vertreten. Bei den Isomeren mit einem Wassertrimer kann das an die anderen Wassermoleküle gebundene H_2O sowohl als Protonenakzeptor und -donator wie auch als zweifacher Protonenakzeptor agieren. Dies ergibt rein rechnerisch neun Konstellationen, von denen alle in Abbildung B.9 aufgeführt sind. Auch wenn die fünf stabilsten Isomere I bis V zu dieser Gruppe zählen, lässt sich das Kriterium der Ausbildung eines Wassertrimers als grundsätzlich stabilisierendes Element nicht aufführen. So sind auch die weniger stabilen Isomere IX, X, XV, XVII und XVIII in dieser Gruppe vertreten, wovon Letzteres gar die instabilste Struktur der achtzehn aufgeführten darstellt. Auch die Funktion des mittels $\text{OH}\cdots\text{O}$ H-gebundenen Wassers als Protonenakzeptor und -donator bzw.

doppelten Akzeptors stellt kein zwingendes Stabilitätskriterium dar. So ist im stabilsten Isomer I jenes H_2O ein Protonenakzeptor zu beiden an die externen NH-Gruppen gebundenen Wasser. Mit nur $E_0 = 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgt allerdings bereits ein als Akzeptor und Donator dienendes H_2O .

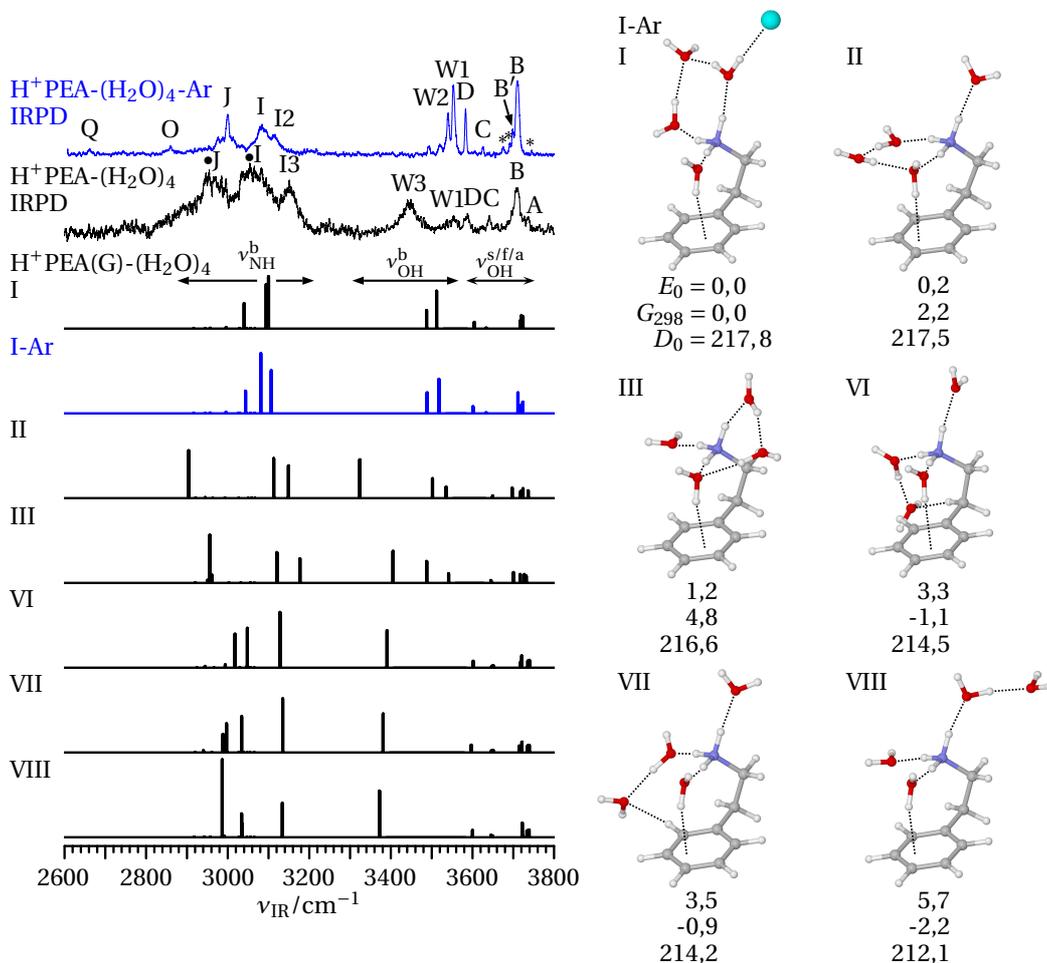


Abbildung 4.33: IRPD-Spektren von H^+ PEA- $(H_2O)_4$ (-Ar) in Gegenüberstellung zu den berechneten Spektren sechs relevanter Isomere. Die Positionen markierter Banden sind in Tabelle 4.22 wiedergegeben. Die mit Sternen markierten Banden sind im Text näher erläutert. E_0 bzw. G_{298} sind in kJ mol^{-1} gegeben. Eine vollständige Übersicht aller berechneten Strukturen und deren Spektren finden sich in den Abbildungen B.9 und B.10. Die Bindungsposition des Ar des Spektrums von Isomer I-Ar ist in der Struktur von Isomer I wiedergegeben.

Bisher zeigte sich in Abhängigkeit von der Zahl der solvatisierten H_2O für das jeweils stabilste und experimentell nachgewiesene Isomer eine leichte Öffnung der Seitenkette in Bezug zum aromatischen Ring, ausgedrückt durch den dihedralen Winkel δ_1 . Überraschenderweise setzt sich dieser Trend in H^+ PEA- $(H_2O)_4$ nicht fort. Die beiden stabilsten Isomere I und II sind mit $\delta_1 \approx -58^\circ$ gar um etwa 1° mehr geschlossen. Die für das war-

me IRPD-Spektrum relevanten Isomere, bei denen G_{298} eine wesentlichere Rolle spielt, zeigen ebenso keine grundlegende Öffnung der Seitenkette. So ist beispielsweise für Isomer VII und VIII mit $\delta_1 \approx -60$ und $\approx -59^\circ$ kein bedeutender Unterschied gegenüber stabileren Isomeren gegeben. Erst Isomere, die wegen E_0 und G_{298} als experimentell deutlich weniger wahrscheinlich nachzuweisen sind, zeigen einen maßgeblichen Einfluss auf die Öffnung der Seitenkette. Mit $\delta_1 \approx -62$ bis -74° sind dies die Isomere XI–XIV sowie XVI und XVII, bei denen sich die Wassermoleküle in Form von Dimeren zwischen die Ammoniumgruppe und den aromatischen Ring drängen.

Tabelle 4.22: Positionen der experimentellen Banden von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4(-\text{Ar})$ ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ in cm^{-1}) im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1}) von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{I})(-\text{Ar})$ inklusive der Modenzuordnung.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$		$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$			Mode
	$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4-\text{Rg}$		$\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_4(-\text{Ar})$			
	-	Ar	I	I-Ar	II	
A	3737				3719	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
B	3710	3710	3721 ± 4	3720 ± 3	3703 ± 3	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f/a}}$
					3680	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
B'		3699		3711		$\nu_{\text{OH}}^{\text{b(Ar)}}$
C	3642	3626	3615	3616	3632	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
D	3588	3583	3605	3602		$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$
			3512	3518		$\nu_{\text{OH}}^{\text{sb}(\text{O}_{\text{II,III}})}$
			3587			$\nu_{\text{OH}}^{\text{ab}(\text{O}_{\text{II,III}})}$
W1	3553	3553			3535	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$
					3502	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{O})}$
W2		3540		3489		$\nu_{\text{OH}}^{\text{ab}(\text{O}_{\text{II,III}})}$
W3	3446				3324	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{II}})}$
I3	3151				3149	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{I}})}$
I2		3114	3100	3107		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{II}})}$
I	3054	3084	3094	3081	3113	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{III}})}$
J	2955	3000	3040	3044		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{I}})}$
					2904	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{II}})}$
O		2860				ν_{NH}
Q		2661				

Die Bindungsenergien der beiden stabilsten Isomere I und II liegen bei $D_0 = 217,8$

und $217,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das sind $45,3$ bzw. $45,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ mehr als die Bindungsenergie für H^+ PEA(G)-(H₂O)₃(I), was vergleichbar zu der Differenz der Bindungsenergien von H^+ PEA(G)-(H₂O)₂(II) und H^+ PEA(G)-(H₂O)₃(I) ($\Delta D_0 = 47,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist. Isomer VI bis VIII zeigen eine deutliche Stabilisierung unter Berücksichtigung der Entropie. Im Gegensatz zu allen anderen Isomeren, mit Ausnahme von Isomer XVI, bildet sich in diesen nur ein Wasserdimer aus, welches flexibler als die starren Strukturen des Wassertrimers oder -tetramers agiert. Dies führt dazu, dass deren freie Energie gar geringer als die des Isomers I ist und sie kommen damit in nähere Betrachtung bei der Diskussion des warmen IRPD-Spektrums von H^+ PEA-(H₂O)₄. Die Flexibilität des (H₂O)₂ in Isomer XVI scheint durch die Interaktion jeweils beider Wassermoleküle mit den π -Elektronen des aromatischen Ringes eingeschränkt zu sein. Zwar ist auch hier eine Energieabsenkung von G_{298} gegenüber E_0 erkennbar, allerdings ist diese Struktur bezüglich $G_{298} = 6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_0 = 11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ wesentlich instabiler als die Isomere VI–VIII. Die energetisch nahe beieinanderliegenden Isomere I und II ($\Delta E_0 = 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) zeigen in ihren berechneten Spektren klare Unterscheidungsmerkmale, was deren Identifizierung bzw. Widerlegung im kalten IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H₂O)₄-Ar eindeutig ermöglichen sollte (Abb. 4.33). Im ν_{OH} -Bereich sind für Isomer I vier dicht liegende Frequenzen um 3721 cm^{-1} auszumachen. Sie entsprechen den ν_{OH}^f der jeweils an die NH-Gruppen bindenden H₂O sowie der ν_{OH}^a des OH \cdots O-gebundenen Wassers. Die zugehörigen symmetrischen und gebundenen OH-Frequenzen finden sich bei $\nu_{\text{OH}}^s = 3634 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}^{b(\pi)} = 3605 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu_{\text{OH}}^{sb(\text{O}_{\text{II,III}})} = 3512 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{OH}}^{ab(\text{O}_{\text{II,III}})} = 3468 \text{ cm}^{-1}$. Dagegen sind in Isomer II die Streckmoden des Wassers stärker voneinander separiert und erstrecken sich über einen größeren Bereich bis hinunter zu etwa 3300 cm^{-1} . Tabelle 4.22 listet die Frequenzen der beiden Isomere auf.

Das annähernd symmetrische Bindungsmotiv des Wassertrimers an die beiden externen NH-Gruppen in Isomer I führt zu zwei nahezu gleichen $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_{\text{II,III}})}$ bei 3100 und 3094 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_I)}$ findet sich bei 3040 cm^{-1} und ist damit um 36 cm^{-1} im Vergleich zu H^+ PEA(G)-(H₂O)₃(I) ins Blaue verschoben, was eine schwächere Bindung des intern solvatisierten H₂O aufzeigt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.33 auch ein berechnetes Spektrum von H^+ PEA(G)-(H₂O)₄(I)-Ar dargestellt, bei dem das Edelgasatom an eines der extern an die Ammoniumgruppe bindenden Wasser H-gebunden ist. Wie zu erwarten ist, zeigt sich entsprechend des Bindungsmotives der Einfluss auf die sonst freie ν_{OH}^f in einer leichten Rotverschiebung von -9 cm^{-1} . Interessanter ist aber der Effekt auf die gebundenen NH-Moden. So wird die nur geringe Aufspaltung der beiden $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_{\text{II,III}})}$ von 6 auf 26 cm^{-1} deutlich vergrößert. In Isomer II tritt $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_I)}$ mit gut 100 cm^{-1} gegenüber Isomer I ins Blaue verschoben bei 3149 cm^{-1} auf. Die Streckschwingung der nach oben zeigenden NH-Gruppe ist mit $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_{\text{III}})} = 3113 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls weiter im Blauen zu finden. Eine deutliche Rotverschiebung erfährt die Frequenz der seitlichen NH-Gruppe, welche bei $\nu_{\text{NH}}^{b(\text{O}_{\text{II}})} = 2904 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert ist.

H^+ PEA-(H₂O)₄-Ar Grundsätzlich zeichnen sich die berechneten Frequenzen von Isomer I sehr gut im IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H₂O)₄-Ar ab. Allerdings zeigen sich

im experimentellen Spektrum mehr Banden als für Isomer I notwendig wären. Wie bereits in den vorherigen Diskussionen gesehen, kommen sowohl Effekte der Komplexierung mit Ar als auch der Beitrag anderer Isomere infrage. Das bereits oben erwähnte, mit nur $E_0 = 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgende Isomer II scheint ein aussichtsreicher Kandidat zu sein. Im Folgenden sind Argumente für und gegen das Auftreten dieses Isomers aufgezeigt. Zunächst jedoch wird eine Zuordnung der zu Isomer I gehörenden Banden vorgenommen. Im ν_{OH} -Bereich sind die vier kollektiv auftretenden Frequenzen bei 3721 cm^{-1} in Bande B bei 3710 cm^{-1} abgebildet. Bande B' mit -11 cm^{-1} weiter im Roten zu finden, ist auf die Komplexierung mit Ar zurückzuführen. Dies ist in Übereinstimmung mit den beobachteten Verschiebungen von -8 bis -11 cm^{-1} bei den vorigen kalten Spektren der mit Ar komplexierten $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$. Bande C und D bei 3626 und 3583 cm^{-1} können mit $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ identifiziert werden. Die beiden gekoppelten $\nu_{\text{OH}}^{\text{s/ab}(\text{O}_{\text{II,III}})}$ spiegeln sich in Bande W1 und W2 bei 3553 und 3540 cm^{-1} wider. Die im berechneten Spektrum nahe beieinander auftretenden $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{II,III}})}$ gehen in I2 und I bei 3114 und 3084 cm^{-1} auf. Die weiter im Roten befindliche $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{O}_1)}$ findet sich im Bande J bei 3000 cm^{-1} wieder.

Neben den erwähnten Banden weist insbesondere der Bereich der ν_{OH} weitere relativ schwache mit einem Sternchen markierte Peaks auf, deren Zuordnung zu Isomer II naheliegend scheint. So wäre beispielsweise der Peak im Blauen von Bande B mit der $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ identifizierbar. Aber auch die beiden markierten Banden auf der roten Seite von B' scheinen mit der freien $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ des intern bindenden H_2O sowie der symmetrischen $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ erklärbar zu sein. Eine Zuordnung der gebundenen OH-Moden von Isomer II würde nur mit einer Umdeutung der zu Isomer I zugeordneten Banden einhergehen. Ein gewichtiges Argument gegen das Auftreten von Isomer II im experimentellen Spektrum ist die intensive und verglichen mit den anderen OH-Moden weit im Roten liegenden $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\text{O}_{\text{II}})} = 3324 \text{ cm}^{-1}$. Das kalte IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ -Ar zeigt hier in einem weiten Bereich um diese berechnete Frequenz keine erkennbare Struktur. Dies wird als ausschlaggebendes Argument benutzt, um dieses Isomer im kalten IRPD-Spektrum auszuschließen. Für $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ hatte sich gezeigt, das dortiges Isomer II, mit vergleichbaren energetischen Werten, im Spektrum nachweisbar ist. Die Abwesenheit von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{II})$ ließe sich demnach entweder auf Unzulänglichkeiten in der theoretischen Beschreibung oder auf andere Expansionsbedingungen im Experiment, die dieses Isomer unterdrücken, zurückführen. So sind letztendlich die Banden vermutlich auf verschiedene Bindungsmotive des Ar zurückzuführen, aber auch Kombinationsbanden, insbesondere für den im Blauen von Bande B liegenden Peak, sind denkbar.

$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ Im wärmeren IRPD-Spektrum $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ dominiert im ν_{OH} -Bereich neben Bande B bei 3710 cm^{-1} auch die nicht im kalten Spektrum auftretende Bande W3 bei 3446 cm^{-1} . Zusammen mit Bande A (3737 cm^{-1}) und Bande C (3642 cm^{-1}) sind diese Banden markant für die bei höheren Temperaturen relevant werdenden Isomere VI bis VIII, aber auch die Isomere II und III lassen sich nicht ausschließen. Die bisherigen Betrachtungen ergeben eine sehr gute Übereinstimmung in der Position

zwischen berechneten Frequenzen und den Banden der in den IRPD-Spektren von H^+ PEA-(H_2O)_m(-Ar)_n identifizierten Isomere. Darauf aufbauend kann das Auftreten von Isomer IV im experimentellen Spektrum nicht nachgewiesen werden. Maßgeblich ist hier die bei 3665 cm^{-1} berechnete $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ des intern solvatisierten H_2O , für welche im Spektrum zwischen Bande B und C kein Anzeichen zu sehen ist (Abb. B.10). Somit können auch die energetisch ungünstigeren Isomere V wie auch IX und Folgende im Experiment ausgeschlossen werden.

Der Beitrag der konkreten Moden zu den einzelnen Banden wird hier nur grob zusammenfassend angegeben. Eine genaue Auflistung mit Zuordnung zum experimentellen Spektrum findet sich in Tabelle 4.22. Bande A bildet sich überwiegend aus den $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$ der zuvor eingeschränkten höherenergetischen Isomere (II, III, VI–VIII). Die entsprechenden symmetrischen Moden gehen in Bande C auf. Diese Bande ist im warmen Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₄ bei 3642 cm^{-1} zu finden, was 16 cm^{-1} weiter im Blauen ist als die im kalten Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₄-Ar auftretende Bande C. Die für C im kalten Spektrum verantwortliche $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$ des Isomers I weist eine nur sehr schwache Intensität von 17 kmol^{-1} auf, so dass sie im warmen Spektrum nicht mehr wahrnehmbar ist und im Rauschen verschwindet. Zu Bande B tragen sämtliche Isomere I–III und VI–VIII bei, während Bande D bei 3588 cm^{-1} nur durch das stabilste Isomer I sowie Isomere VI–VIII gebildet wird. Die beiden im kalten Spektrum noch aufgelösten Banden W1 und W2 verschmelzen zu einer nur noch als breite Bande W1 bei 3554 cm^{-1} im warmen IRPD-Spektrum. Neben den beiden $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ des Isomers I tragen auch Isomer II und III mit ihren $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}(\pi)}$ und $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ bei. Die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(O)}}$ der Isomere VI bis VIII sowie $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(OIII)}}$ von Isomer III lassen sich in Bande W3 nachweisen. Die verbleibende $\nu_{\text{OH}}^{\text{b(OII)}}$ von Isomer II ist nicht eindeutig identifizierbar, könnte aber ebenfalls in der breiten Bande W3 aufgehen. Der ν_{NH} -Bereich von H^+ PEA-(H_2O)₄ ist im Wesentlichen durch die drei Banden I3, I und J bei 3151 , 3054 und 2955 cm^{-1} gekennzeichnet. Letztere Bande weist dazu eine weite Rotschattierung auf. Das vielfältige Spektrum der berechneten Isomere in diesem Bereich lässt eine genaue Identifizierung nicht trivial erscheinen bzw. macht sie gar unmöglich. So ist die in Tabelle 4.22 vorgenommene Zuordnung auf Isomer I und II, stellvertretend für die höherenergetische Isomere, beschränkt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Isomer I als das stabilste Isomer klar im kalten IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₄-Ar identifizierbar ist. Wie bei H^+ PEA-(H_2O)₃ zeigen sich im warmen IRPD-Spektrum von H^+ PEA-(H_2O)₄ Strukturen, die von weiteren Isomeren herrühren. Aufgrund der breiten experimentellen Banden lassen sich allerdings hier die Beiträge der einzelnen Isomere teils nicht mehr eindeutig ausmachen, sodass deren Auftreten mitunter aus energetischen Gründen in Betracht gezogen wird. Nahezu alle berechneten Isomere weisen eine vollständige Solvatisierung der Ammoniumgruppe auf und lassen sich entsprechend der Größe des ausgebildeten Wassernetzwerkes in verschiedenen Isomerklassen eingruppiieren. Das stabilste Isomer I gehört zu der Klasse in der sich ein Wassertrimer bildet, allerdings lässt sich aufgrund der strukturellen Anordnung kein besonderer Aspekt erkennen, weswegen dieses Isomer anderen Isomeren dieser Klasse energetisch bevorzugt ist.

Tabelle 4.23: Positionen der experimentell beobachteten Banden in cm^{-1} von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 5-7$ und $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5\text{-Ar}$.

	$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m\text{-Ar}$			
	$m = 5$		$m = 6$	$m = 7$
	-	Ar		
B	3712	3711	3712	3708
B2		3687		
D	3593	3585	3616	3599
D2		3602		
W1		3485		
W2	3464	3452		
W3	3391	3382		
W			3410	3473
I	3079	3076	3086	
J	2982	2996	2981	

$\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_{5-7}$ Die zunehmende Vielfalt an möglichen Isomeren mit steigendem Solvatisierungsgrad $m \geq 5$ macht eine Zuordnung der Isomere zu den experimentellen Banden spekulativ. So wird bei der folgenden Diskussion der IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 5-7$ und $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5\text{-Ar}$ auf Berechnungen auch wegen des erheblichen Umfangs verzichtet und es wird nur auf einige Merkmale der experimentellen Spektren eingegangen. Die Positionen der experimentell beobachteten Banden sind in Tabelle 4.23 wiedergegeben.

Das IRPD-Spektrum des mit Ar komplexierten $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5$ zeigt im Bereich von $3300 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ mehrere scharfe aber auch leicht breitere Banden (Abb. 4.24). Innerhalb von 2 cm^{-1} eigen sich Bande B und D an gleicher Position wie in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$, hinzu kommen zwei Banden B2 und D2 bei 3687 und 3602 cm^{-1} . Die Breite dieser beiden letztgenannten Banden deutet auf mehrere Isomere bereits im kalten IRPD-Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5\text{-Ar}$. Die drei intensiven Bande W1 bis W3 weisen verglichen mit den Banden W1 und W2 in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$ Rotverschiebungen von etwa -50 bis -170 cm^{-1} auf. Dies könnte als Erweiterung des Wassernetzwerkes aufgefasst werden, allerdings ist eine Einschränkung auf ein spezielles Oligomer nicht möglich. Wie die Rechnungen bei $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ in Abbildung B.10 zeigen, liegen gebundene OH-Schwingungen der Isomere bei denen sich Trimere (z.B. Isomer III), Dimere (VI-VIII) oder Tetramere (z. B. XII und XIII) ausbilden im fraglichen Bereich. Die noch als Doppelstruktur in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$ auftauchenden Banden I und I2 verjüngen sich in $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_5\text{-Ar}$ zu einer Bande I mit ihrem Maximum bei 3076 cm^{-1} . Sie ist damit um -8 cm^{-1} gegenüber Bande I für $m = 4$ ins Rote verschoben. Noch geringer fällt die Rotverschiebung für Bande J bei 2996 cm^{-1} mit -4 cm^{-1} aus. Der Einfluss auf die NH-Bindungen scheint durch das weitere H_2O also nur gering. Eine Aussage bezüglich der Öffnung der Seitenkette von *gauche* zu *anti* kann jedoch nicht getroffen werden. Die für $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ besprochenen

Isomere XI und XIII weisen gegenüber dem stabilsten Isomer I einen für die Öffnung charakteristischen größeren dihedralen Winkel δ_1 (66° vs. 58°) auf. Die Spektren der beiden stärker geöffneten Isomere zeigen allerdings im Bereich der gebundenen ν_{NH} deutliche Unterschiede. Jedoch sind die drei ν_{NH} -Moden in Isomer XI bei ähnlicher Position ($3065 - 3142 \text{ cm}^{-1}$) lokalisiert wie beim stabilsten Isomer I ($3040 - 3100 \text{ cm}^{-1}$). So lässt sich schließen, dass, selbst wenn die für $m = 4$ wesentlich instabileren Isomere mit sich öffnender Seitenkette für $m = 5$ energetisch wahrscheinlicher werden, aus dem experimentell vorliegenden Spektrum die Information nicht ohne Weiteres zu erhalten ist.

Das warme Spektrum von H^+ PEA- $(\text{H}_2\text{O})_5$ sieht im Rahmen der breiteren Banden dem kalten IRPD-Spektrum sehr ähnlich. So spiegeln sich in Bande B und D bei 3712 und 3593 cm^{-1} die freien OH-Moden wie im kalten Spektrum H^+ PEA- $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Ar wider. Auch die gebundenen OH-Moden lassen sich erkennen. Die beiden Banden W1 und W2 im kalten Spektrum gehen in die breite Bande W2 bei 3464 cm^{-1} im warmen Spektrum auf. Bande W3 tritt bei 3391 cm^{-1} auf, was 9 cm^{-1} weiter im Blauen ist als die korrespondierende Bande im kalten IRPD-Spektrum. Im Bereich der gebundenen ν_{NH} zeigt sich eine dem IRPD-Spektrum von H^+ PEA- $(\text{H}_2\text{O})_4$ ähnliche Struktur bezüglich der Positionen der auftretenden Banden mit allerdings unterschiedlichem Intensitätsprofil. Dieses Muster lässt sich durchaus auch für $m = 6$ noch erkennen, auch wenn es hier deutlich ausgewaschener ist. Für $m = 7$ sind in diesem Bereich keine Strukturen mehr erkennbar. Die beiden Banden W2 und W3 für $m = 5$ gehen in $m = 6$ in eine breite leicht asymmetrische Bande mit Maximum bei 3410 cm^{-1} auf. Für $m = 7$ bildet sich ebenfalls nur ein breiter Peak aus, dessen Maximum mit 3473 cm^{-1} weiter im Blauen liegt. Oberhalb von 3550 cm^{-1} sind für $m = 6$ und 7 wie auch bei $m = 5$ jeweils nur noch zwei Banden B und D wahrnehmbar. Die bereits für $m = 4$ nur noch wenig intensive Bande C verschwindet für größere Cluster im Rauschen. Während Bande B für diese größeren Cluster verglichen mit H^+ PEA- $(\text{H}_2\text{O})_4$ an relativ gleicher Position verbleibt ($3710 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) schiebt Bande D zunächst für $m = 5$ und 6 ins Blaue mit 5 cm^{-1} und weiteren 23 cm^{-1} , um dann mit -17 cm^{-1} wieder weiter im Roten ein Maximum aufzuweisen. Das Verschwinden der Banden I und J für $m = 7$ scheint auf eine grundlegende strukturelle Änderung in dem größeren Komplex zu deuten. Die Protonenaffinität von PEA liegt mit 925 kJ mol^{-1} ^[256] zwischen denen des Wassertrimers ($862 - 893 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[257-259] und -tetramers ($900 - 936 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[257-259] und ein Protonentransfer von H^+ PEA zum Wassercluster wäre somit unter Ausbildung eines entsprechenden Isomers denkbar.

Auch wenn die Resultate für die kleineren Cluster keinen Hinweis auf ein hydratisiertes H^+ PEA(A) bzw. eine Öffnung der Seitenkette in Abhängigkeit von der Zahl der H_2O liefern, könnte auch das *anti*-Konformer in Betracht gezogen werden. Um jedoch diesbezüglich eine klare Aussage treffen zu können, wären weitere Experimente, insbesondere in Bezug auf ein besseres Ionensignal als auch auf eine bessere Auflösung der Banden durch die zusätzliche Bindung von Ar, nötig. Auch der weiter im Roten von 2600 cm^{-1} liegende Bereich, in den die ν_{NH}^b schieben, ist von Interesse bezüglich der Isomeridentifizierung. Die große Zahl möglicher Isomere führt allerdings auch zu sehr umfangreichen Rechnungen.

Zusammenfassung Die Analyse der IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m(-\text{Ar}/\text{N}_2)_{1,2}$ mit $m = 1 - 7$ erlaubte, teils im Vergleich zu quantenchemischen Rechnungen, neue Einblicke in die Solvatisierungsstruktur des protonierten Phenylethylamins. Die bevorzugten Bindungsmotive gehen mit der Besetzung der drei NH-Gruppen einher und mit weiter zunehmendem Solvatisierungsgrad bildet sich ein Wassernetzwerk aus. In den kalten Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m-\text{Ar}_{1,2}$ dominierte das jeweils bezüglich E_0 stabilste Isomer. Zu den warmen Spektren $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ tragen dagegen mehrere Isomere bei, insbesondere wurde der Einfluss entropischer Effekte hier deutlich. So ändert sich in Bezug zu E_0 die energetische Reihenfolge der Isomere bei Betrachtung der freien Energie, und die nun stabileren Strukturen sind in den warmen IRPD-Spektren eindeutig nachweisbar. Die detaillierte Analyse bis zur Größe $m = 4$ zeigt keinen Hinweis auf eine *gauche*→*anti*-Isomerisierung und einen Protonentransfer. Zwar gaben die Rechnungen Strukturen preis, die auf eine schrittweise Öffnung der Seitenkette schließen lassen, jedoch sind diese bezüglich E_0 und G_{298} deutlich instabiler und können im Experiment ausgeschlossen werden. Die Rechnungen zeigten eher für infrage kommende Isomere der Clustergröße $m = 4$ eine Abnahme der für $m = 1$ bis 3 beobachteten Öffnung. Während die IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_{5,6}$ dem von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ sehr ähneln, treten deutliche Unterschiede für $m = 7$ auf, was auf eine wesentliche Änderung in der Struktur des mit Wasser solvatisierten H^+PEA deutet. Weitere Untersuchungen experimenteller und theoretischer Natur sind hier notwendig um Aufschluss über einen möglichen Protonentransfer von H^+PEA zum Wassercluster oder auch einer eventuellen Isomerisierung vom *gauche*- zum *anti*-Konformer in Abhängigkeit vom Solvatisierungsgrad zu geben.

4.6 Fluoriertes Phenylethylamin

In diesem Abschnitt werden die Spektren der am aromatischen Ring fluorierten PEA und H^+PEA analysiert. Dabei beschränkt sich die Betrachtung des neutralen Clusters auf das an *ortho*-Position fluorierte PEA (*oF*-PEA) und diskutiert insbesondere die Ergebnisse der in Tokio gemessenen UV-UV HB-Spektren.^[46] Darüber hinaus wird kurz auf die Ergebnisse der in Kollaboration mit Israel vermessenen Ramanspektren^[46] eingegangen. Für den protonierten Cluster werden alle drei möglichen Isomere mit den H → F-Substitutionen an *ortho*, *meta* und *para*-Position ($x\text{F}-\text{H}^+\text{PEA}$ mit $x = o, m, p$) diskutiert. Die Ergebnisse aus den bei CLIO gemessenen IRMPD-Spektren dieser Cluster werden in Relation zu H^+PEA gesetzt. Schließlich wird anhand der IRPD-Spektren von *oF*- $\text{H}^+\text{PEA}-\text{Rg}$ mit $\text{Rg} = \text{Ne}$ und Ar der Bereich der ν_{NH} diskutiert.

4.6.1 Neutrales *oF*-PEA

In Abbildung 4.34 ist das massenselektierte R2PI-Spektrum von *oF*-PEA in der Region der Bandenursprünge $S_1 \leftarrow S_0$ von 37400 bis 37750 cm^{-1} dargestellt. In Analogie zu den vier in der Gasphasenspektroskopie nachgewiesenen Konformeren von PEA lässt sich davon ausgehen, dass auch für *oF*-PEA verschiedene Konformere im Molekularstrahl

vorliegen. Um zu klären, welche Übergänge den Bandenursprüngen bzw. den Schwingungsprogressionen der verschiedenen Konformere entsprechen, wurden UV-UV HB-Spektren aufgenommen. So zeigen sich fünf Konformere unter den experimentellen Bedingungen und der Vergleich mit dem R2PI-Spektrum liefert direkt die konformer-spezifischen Bandenursprünge. Die Positionen aller Banden sind in Tabelle 4.24 zusam-

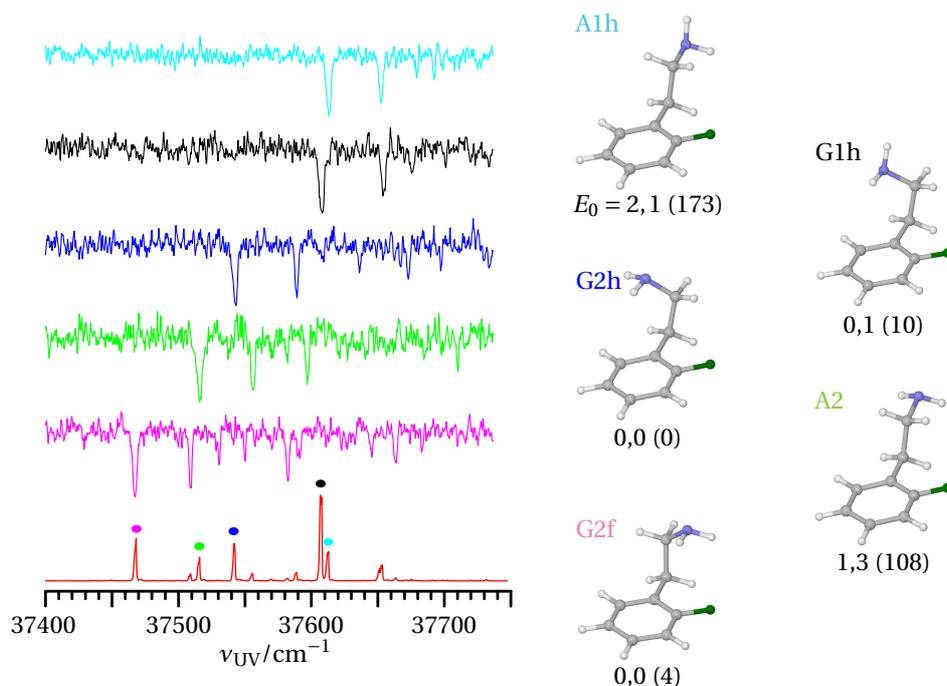


Abbildung 4.34: R2PI-Spektrum (rot) von oF-PEA und UV-UV HB-Spektren der im R2PI-Spektrum markierten $S_1 \leftarrow S_0$ -Ursprünge. Die zugehörigen in den ILSR-Spektren identifizierten Strukturen (Abb. 4.36) sind rechts dargestellt. Die Positionen der beobachteten Banden des R2PI-Spektrums und der UV-UV HB-Spektren sind in Tabelle 4.24 mit ihren Konformerzuordnungen aufgeführt. Relative Energien E_0 sind in kJ mol^{-1} und in Klammern in cm^{-1} gegeben. Energetische Parameter sind zusammen mit weiteren experimentell nicht nachgewiesenen Konformeren (Abb. B.11) in Tabelle B.7 gegenübergestellt.

men mit ihrer Konformerzuordnung, so weit möglich, wiedergegeben. Die Datenbasis bezieht sich auf die sowohl in Japan als auch Israel gemessenen R2PI-Spektren.^[46] Letzteres, hier nicht dargestellte Spektrum, zeigt für den Bereich oberhalb 37700 cm^{-1} intensivere Banden aufgrund der Laserenergie im Experiment. Die Positionen der in beiden Spektren beobachteten Banden sind identisch. Die Identifizierung der in Abbildung 4.34 dargestellten Strukturen basiert auf den gemessenen ILSR-Spektren (*vide infra*). Die UV-UV HB-Spektren sind von unten nach oben entsprechend ihres Auftretens des Bandenursprungs angeordnet. Dem jeweiligen Ursprung folgend tritt in allen Spektren eine Schwingungsprogression bei $40 - 46 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche der Torsionsschwingung der Seitenkette relativ zum aromatischen Ring um δ_2 entspricht. Im weiteren Verlauf unterscheiden sich die Spektren teils deutlich und eine eindeutige Identifizierung der einzelnen beobachteten Banden ist weder gegeben noch zielführend. Die konformerspezifischen

sche Zuordnung basiert daher ausschließlich auf den in Israel gemessenen R2PI/ILSR-Spektren^[46] und bestätigen die mittels Rotationsspektroskopie^[233] gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle 4.24: Positionen der im R2PI-Spektrum und den UV-UV HB-Spektren beobachteten Banden (in cm^{-1}) mit ihren konformerspezifischen Zuordnungen. Die Daten des R2PI-Spektrums beziehen sich auf die in Japan und Israel^[46] gemessenen Spektren. Letzteres zeigt ab 37700cm^{-1} aufgrund erhöhter Laserintensität intensivere Banden.

R2PI	Konformer	UV-UV HB				
		G2f	A2	G2h	G1h	A1h
37468	G2f, S ₁ ← S ₀	37468				
37509	G2f	37509				
37516	A2 S ₁ ← S ₀		37516			
37531	G2f	37531				
37543	G2h S ₁ ← S ₀			37543		
37550	G2f	37550				
37556	A2		37556			
37569						
37582	G2f, A2	37582	37582			
37589	G2h			37589		
		37591				
37597	A2		37597			
37608	G1h S ₁ ← S ₀ , G2h			37609	37608	
37613	A1h S ₁ ← S ₀					37613
				37636		
		37645				
37654	G1h, A1h				37654	37653
37663	G2f	37664				
37671	G2h			37673		
37675	G1h				37676	
37679	A1h					37679
37691	A1h					37692
				37697		
37700	G1h				37701	
			37710			
37720						
37731	G1h					
37742						
37763	G1h					
37800	G1h					

Die Berechnungen ergeben elf stabile Strukturen, von denen sechs den *gauche*- und drei den *anti*-Konformeren zugeordnet werden. Die Suche nach den verschiedenen Minima wurde dabei systematisch durch Drehung um die $C\alpha C\beta$ - sowie $C\alpha N$ -Achse initiiert. Tabelle B.7 gibt einen Überblick energetischer Parameter der für diese Arbeit auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ nachberechneten und neuen Strukturen. Die benutzte Nomenklatur der Konformere orientiert sich an der von Melandri *et al.* [233]

verwendeten Notation. Zusätzlich zu den bisher bekannten Konformeren ergeben sich zwei weitere Strukturen P1h und P1f, bei denen die Seitenkette in der Ebene des aromatischen Rings liegt (Abb. B.11). In P1h mit der Symmetrie C_s ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vom Fluoratom weg gerichtet, hingegen bei P1f zu F hin mit leichter Drehung der Aminogruppe in die Molekülebene. Das globale Minimum bildet die Struktur G2h, bei dem die Seitenkette in *gauche*-Konformation zur Fluor abgewandten Seite zeigt und das freie Elektronenpaar relativ zum aromatischen Ring nach oben gerichtet ist. Energetisch sehr dicht folgen die Konformere G2f ($E_0 = 4 \text{ cm}^{-1}$) und G1h ($E_0 = 10 \text{ cm}^{-1}$). Für die fünf stabilsten Strukturen ergibt sich eine energetische Reihenfolge (G2h, G2f, G1h, A2, A1h) die etwas von auf anderen theoretischen Niveaus berechneten (G1h, G2h, G2f, A1h, A2) abweicht,^[46,233] was aber aufgrund der sehr dicht liegenden Energien nicht überrascht. Mit etwas größerem Abstand folgen die experimentell beobachteten *anti*-Konformere A2 und A1h mit $E_0 = 108$ bzw. 173 cm^{-1} . Die quantitative Analyse der nichtkovalenten intramolekularen Bindungen gibt Aufschluss über die energetische Bevorzugung der drei Konformere G2h, G2f und G1h. Tabelle 4.25 listet die Werte der in Abbildung 4.35 dargestellten Interaktionen für die experimentell beobachteten *gauche*-Konformere sowie des Konformers G1f auf. Allen

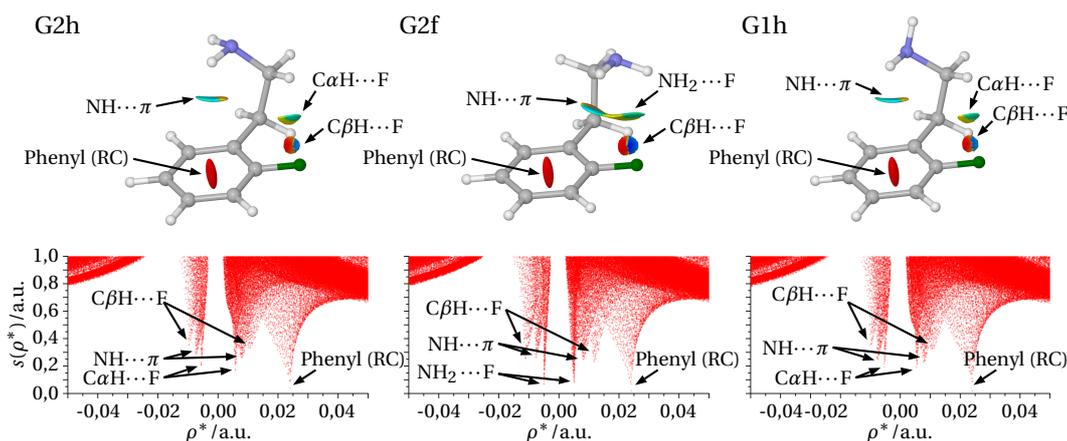


Abbildung 4.35: Plots des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \text{sign}(\lambda_2)\rho$ sowie Darstellung der NCI-Isolflächen für die drei stabilsten Isomere G2h, G2f und G1h von oF-PEA. RC (engl. *ring closure*) bezeichnet den Ringschluss.

vier Konformeren gemein sind neben der trivialen repulsiven Wechselwirkung im Phenylring ($\rho^* = +0,024 \text{ a.u.}$) die Interaktion der Seitenkette mit F, im Speziellen der $C\beta H$ -Gruppe ($\rho^* = \pm 0,010$ bis $\pm 0,012 \text{ a.u.}$). Ebenso weisen diese Konformere eine $NH \cdots \pi$ -Interaktion mit $\rho \approx \pm 0,008$ von gleicher Stärke auf. In G2h und G1h ist die Wechselwirkung $CaH \cdots F$ mit $\rho^* = \pm 0,006$ und $\pm 0,005 \text{ a.u.}$ vergleichbar wie die $NH_2 \cdots F$ -Interaktion in G2f mit $\rho^* = \pm 0,005 \text{ a.u.}$. Damit sind für die drei stabilsten *gauche*-Konformere die Unterschiede in den Werten nur marginal, was im Einklang mit den berechneten geringen energetischen Unterschieden steht. Konformer G1f dagegen besitzt, statt der $CaH \cdots F$ - und $NH_2 \cdots F$ -Interaktionen, Wechselwirkungen zwischen der

$C\alpha H$ - und der benachbarten CH-Gruppe dem Phenylring ($C\alpha H \cdots HC1$) sowie dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Fluoratom ($N_{lp} \cdots F$). Mit $\rho^* = \pm 0,006$ und $\pm 0,003$ a.u. sind diese Interaktionen zwar nur schwach, wirken aber destabilisierend, was zu einem energetisch weniger favorisiertem Konformer führt ($E_0 = 406 \text{ cm}^{-1}$). In

Tabelle 4.25: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \text{sign}(\lambda_2)\rho$) in willkürlichen Einheiten der Konformere G2f, G2h und G1h von *o*F-PEA für die in Abbildung 4.35 markierten Minima $s(\rho^*)$ inklusive ihrer Zuordnung zu den intramolekularen Interaktionen. Zusätzlich sind die Werte für Konformer G1f aufgeführt.

Interaktion	<i>o</i> F-PEA			
	G2f	G2h	G1h	G1f
Phenyl (RC)	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024
$C\beta H \cdots F^a$	-0,011/+0,012	$\pm 0,010$	-0,010/+0,011	$\pm 0,012$
$NH \cdots \pi^a$	$\pm 0,008$	-0,007/+0,008	$\pm 0,008$	$\pm 0,008$
$C\alpha H \cdots F$		$\pm 0,006$	$\pm 0,005$	
$NH_2 \cdots F$	$\pm 0,005$			
$N_{lp} \cdots F$				$\pm 0,003$
$C\alpha H \cdots HC1$				-0,005/ + 0,006

^a Die attraktiven Wechselwirkungen gehen mit repulsiven Interaktionen einher.

analoger Weise werden G3h und G3f durch die $N_{lp} \cdots \pi$ -Wechselwirkung destabilisiert. Die fehlende $NH \cdots \pi$ -Wechselwirkung in den *anti*-Konformeren führt zu deren grundsätzlich geringeren Stabilität. Experimentell sind nur A1h und A2 nachgewiesen. In allen *anti*-Konformeren zeigt die NCI-Analyse drei Wechselwirkungen, welche neben der repulsiven Wechselwirkung im Phenylring die $C\beta H \cdots F$ - und $C\alpha H \cdots F$ -Interaktionen sind (Tab. B.8).

Die in Abbildung 4.36 dargestellten ILSR-Spektren lassen sich durch die besprochenen fünf stabilsten Konformere eindeutig identifizieren, was in voller Übereinstimmung zu den mittels Rotationsspektroskopie gewonnenen Ergebnissen steht.^[233] Die Identifizierung ist durch Mayorkas *et al.* [46] ausführlich diskutiert und soll hier zusammenfassend wiedergegeben werden. Im Fingerabdruckbereich geben die berechneten Spektren recht gut die entsprechend zugeordneten Banden der experimentellen Spektren wieder. Im Bereich ab 2800 cm^{-1} treten die ν_{NH} und ν_{CH} auf. Während die vier aromatischen ν_{CH} im Bereich $3040 - 3080 \text{ cm}^{-1}$ von allen fünf Konformeren wenig sensitiv für die Orientierung der Seitenkette sind, zeigen die ν_{NH_2} ($3340 - 3460 \text{ cm}^{-1}$) und aliphatischen ν_{CH_2} ($2870 - 2980 \text{ cm}^{-1}$) teils klare Unterschiede bezüglich Frequenzen und Intensitäten. Für die drei *gauche*-Konformere sind in den ILSR-Spektren die symmetrischen $\nu_{NH_2}^s$ leicht ins Rote verschoben ($3345, 3346$ und 3347 cm^{-1} für G2h, G1h und G2f) verglichen mit den beiden *anti*-Konformeren (3350 und 3349 cm^{-1} für A1h und A2). Diese geringen Verschiebungen deuten darauf, dass sich in den *gauche*-Konformere eine, wenn auch nur schwache, $NH \cdots \pi$ H-Bindung ausbildet. Für die beiden CH_2 -Gruppen ergeben sich vier Frequenzen, welche sich in den ILSR-Spektren entsprechend dem berechneten Muster konformerspezifisch abzeichnen. So sind für G1h und A1h die vier

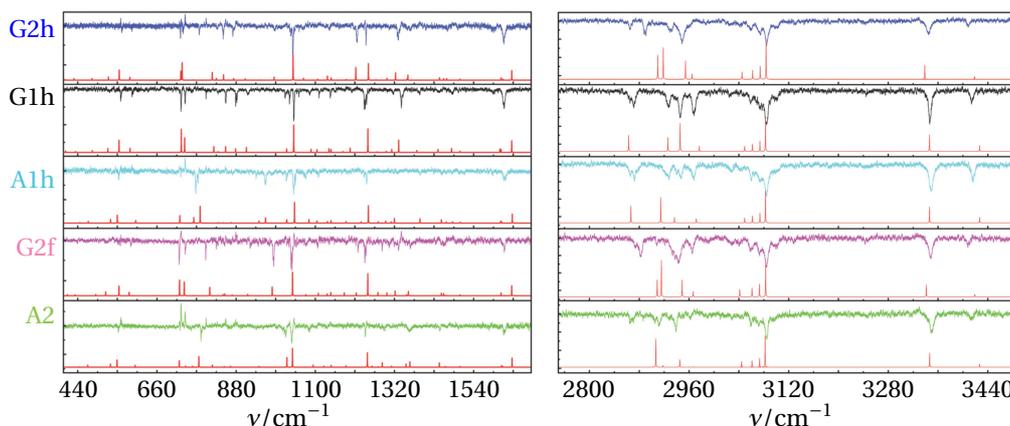


Abbildung 4.36: ILSR-Spektren^[46] (adaptiert) der fünf Konformere von oF-PEA im Fingerabdruckbereich von $400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ und Streckschwingungsbereich $2750\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Unter jedem experimentellen Spektrum ist das zur Identifizierung genutzte auf dem Niveau M06-2X/6-311++G(d,p) berechnete Ramanspektrum abgebildet.

Moden in eine ins Rote verschobene und drei gruppierte Banden getrennt, während für die anderen Konformere eher jeweils zwei gepaarte Moden aufweisen. Der Fingerabdruckbereich weist unter anderem im Bereich um 1000 cm^{-1} markante Unterschiede in den Spektren der verschiedenen Konformere auf. Die in diesem Bereich intensivste Mode entspricht der „Atmungsmode“ (engl. *breathing mode*) des aromatischen Rings und ist weitestgehend unabhängig von der genauen Struktur bei $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Im Gegensatz zu dieser markanten Frequenz zeigen sich individuelle Muster, welche sich eindeutig einem Konformer zuordnen lassen.

Alles in allem ergibt sich eine eindeutige Übereinstimmung der experimentellen Banden mit den berechneten Frequenzen, die zur Identifizierung der vorliegenden Konformere dient. Dabei zeigt sich, dass im Molekularstrahl unterschiedlicher experimenteller Methoden (Rotations-, ILSR- und UV-UV HB-Spektroskopie) die gleichen fünf Spezies vorliegen.

4.6.2 Fluorsubstitution des protonierten PEA ($x\text{F-H}^+\text{PEA}$)

Abbildung 4.37(a) zeigt als Beispiel für fluoriertes H^+PEA das Massenspektrum von oF- H^+PEA . Das Muttersignal bei m/z 140 ist von einem Signal bei m/z 141 begleitet. Wie bei dem an CLIO mittels IRMPD-Spektroskopie vermessenen H^+PEA ist dieser zweite Peak auf das ^{13}C -Isotop zurückzuführen, welches mit etwa 10% natürlicherweise vorkommt. Im Massenspektrum zeigt sich auch, dass ein spontaner Zerfall vorliegt, der dem Verlust der NH_3 -Gruppe zuzuschreiben ist. Im CID-Spektrum (Abb. 4.37(b)) ist dieser Fragmentationskanal deutlich verstärkt, hinzu kommt ein Signal bei m/z 103, was dem zusätzlichen Verlust von HF entspricht. Abbildung 4.37(c) stellt die gemessenen Ionenströme in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge für das Muttersignal und die beiden Fragmente gegenüber. Es lässt sich beobachten, dass für die beiden Fragmenta-

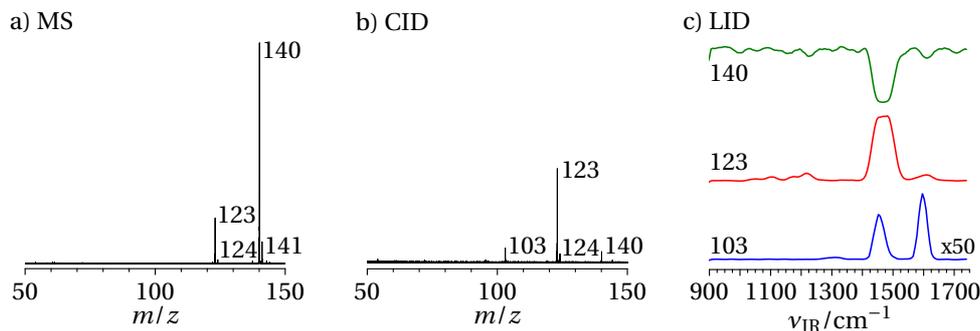


Abbildung 4.37: Massenspektren von $oF\text{-H}^+$ PEA (a) von der Quelle und (b) bei stoßinduzierter Dissoziation (CID bei 10V). (c) Ionenströme des $oF\text{-H}^+$ PEA-Mutterions (m/z 140) und seinen zwei Fragmentationen mit m/z 123 und 103 (letzterer multipliziert mit dem Faktor 50), entsprechend dem Verlust von NH_3 und dem zusätzlichen Verlust von HF , als Funktion der Laserfrequenz.

tionskanäle diese LID-Spektren sich hinsichtlich der Zahl und den relativen Intensitäten der beobachteten Banden unterscheiden, was einen sequentiellen statt parallelen Fragmentationsprozess nahelegt. Das Muttersignal dissoziiert also unter dem Verlust von NH_3 in das Fragment m/z 123 und anschließend nach weiterer IR-Absorption unter Verlust von HF in das Fragment m/z 103. Bei einem parallelen Prozess, also dem gleichzeitigen Verlust von NH_3 und HF sollten sich die Spektren für die beiden Kanäle ähneln. Die im Folgenden dargestellten und diskutierten Spektren beinhalten alle Fragmentationskanäle.

Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen Die berechneten Strukturen der $xF\text{-H}^+$ PEA sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Wesentliche strukturelle und energetische Parameter der verschiedenen Konformere sowie den Übergangszuständen zwischen ihnen sind in Tabelle 4.26 zusammengefasst. Allen $xF\text{-H}^+$ PEA gemeinsam sind die Konformere *gauche* (G) und *anti* (A). Aufgrund der Reduktion der Symmetrie durch das F-Atom ergeben sich für $oF\text{-H}^+$ PEA und $mF\text{-H}^+$ PEA mehrere Minima mit *gauche*-Konformation. Die bei 0K und 298K berechneten relativen Energien E_0 bzw. G_{298} weichen nur wenig voneinander ab ($< 3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Insbesondere ändert sich die energetische Reihenfolge der Konformere für die jeweilige $xF\text{-H}^+$ PEA nicht, sodass die Entropie hier keine nennenswerte Rolle spielt. Deswegen wird im Weiteren nur E_0 diskutiert.

Für $pF\text{-H}^+$ PEA ergeben sich wie bei H^+ PEA zwei Konformere A und G. Die Fluorsubstitution an *para*-Position des Phenylrings hat einen nur geringen Einfluss auf die Geometrie der Seitenkette und die energetischen Eigenschaften. Wie bei H^+ PEA hat Konformer A eine nahezu senkrecht zu Ebene des Phenylrings ($\delta_2 = 89^\circ$) komplett ausgestreckte Seitenkette ($\delta_1 = 180^\circ$). In Konformer G dagegen ist die Seitenkette leicht gekippt ($\delta_2 \approx 101^\circ$) und gefaltet ($\delta_1 \approx -55^\circ$). Die Wechselwirkung der NH_3^+ -Gruppe mit den π -Elektronen stabilisiert $pF\text{-H}^+$ PEA(G) um $16,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber $pF\text{-H}^+$ PEA(A) und beide Minima trennt ein bei $E_0 = 31,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegender Übergangszustand. Die Fluorierung führt zu einer etwas geschwächten $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Bindung verglichen mit H^+ PEA

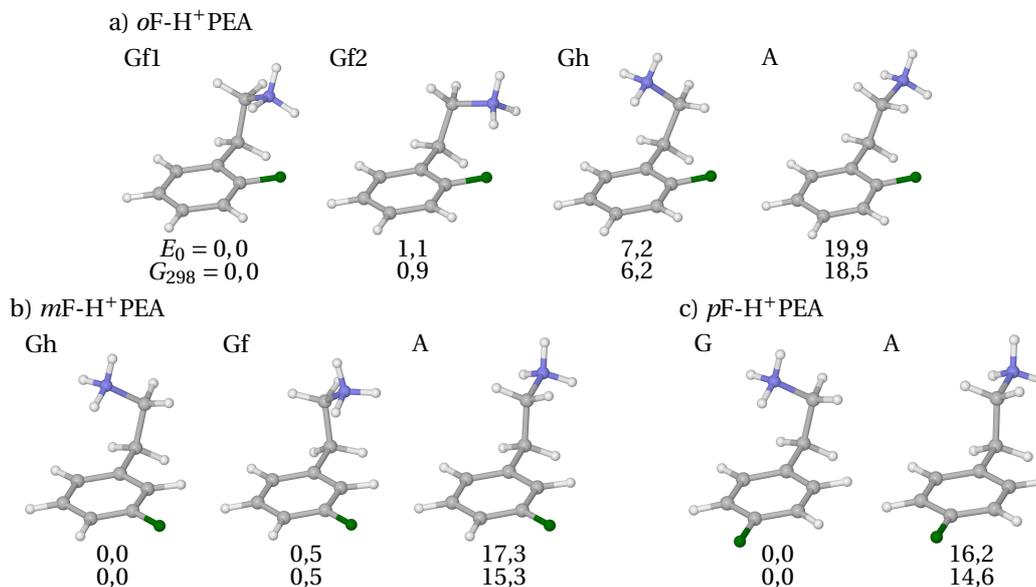


Abbildung 4.38: Berechnete Strukturen der stabilsten Konformere von (a) *o*F-H⁺PEA, (b) *m*F-H⁺PEA und (c) *p*F-H⁺PEA. Relative Energien E_0 und freie Energien G_{298} sind in kJ mol^{-1} gegeben.

($\Delta E_0 = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$), was sich in einer Verlängerung der $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ um $40 \text{ m}\text{\AA}$ auswirkt. Der leichte Energieunterschied in den *anti*-Konformeren für (*p*F-)H⁺PEA setzt sich in reduzierter Form auch beim Übergangszustand G-A fort ($\Delta E_0 = 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) und verschwindet nahezu mit $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den G-G-Übergangszustand.

Die Fluorierung an *meta*-Position führt zur Symmetriereduktion, sodass keine zwei äquivalenten *gauche*-Konformere vorliegen. Jedoch weichen die beiden Gf und Gh bezeichneten Konformere, welche sich in der Orientierung der Ammoniumgruppe an der Seitenkette in Bezug zum Fluoratom unterscheiden (δ_1), mit $\Delta E_0 = 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch kaum voneinander ab. Konformer A liegt mit $E_0 = 17,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf ähnlichem Niveau wie bei (*p*F-)H⁺PEA. Die Nähe des Fluors zur Ammoniumgruppe in Gf führt zu einer Neigung der Seitenkette mit $\delta_2 = 79^\circ$ gegenüber $\delta_2 = 101^\circ$ für H⁺PEA. Konformer Gh zeigt sich unabhängig vom Fluor mit $\delta_2 = 99^\circ$. Die relativen Energien der Minima und Übergangszustände entsprechen weitestgehend denen von (*p*F-) H⁺PEA ($\Delta E_0 \leq 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), was auf einen geringen Einfluss des Fluor auf die Seitenkette deutet. Entsprechend ist auch die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion in Gf und Gh ($R_{\text{NH}\cdots\pi} = 2,97\text{--}2,98 \text{ \AA}$) annähernd dieselbe wie in *p*F-H⁺PEA(G).

Die H \rightarrow F-Substitution an *ortho*-Position erlaubt starke nichtkovalente $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Interaktionen. Dies hat einen Einfluss auf die Konformerbildung in *o*F-H⁺PEA. So ergeben die Berechnungen neben A und Gh zwei *gauche*-Konformere, bei denen die Ammoniumgruppe in Richtung des Fluors weist (*o*F-H⁺PEA(Gf1) und *o*F-H⁺PEA(Gf2)). Die beiden Konformere Gf1 und Gf2 unterscheiden sich in der Drehung der Ammoniumgruppe und damit in den $\text{NH}^+ \cdots \pi$ - und $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Interaktionen. Sie sind beide annä-

hernd gleich stabil ($\Delta E_0 = 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und durch eine Barriere von $4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ getrennt. In *o*F-H⁺PEA(Gf1) mit $\delta_2 = 96^\circ$ und $\delta_1 = 55^\circ$ interagiert die Ammoniumgruppe sowohl mit F ($R_{\text{NH}\cdots\text{F}} = 2,28 \text{ \AA}$) als auch schwach mit den π -Elektronen ($R_{\text{NH}\cdots\pi} = 3,26 \text{ \AA}$). Im etwas weniger stabilen Konformer Gf2 mit $\delta_2 = 107^\circ$ und $\delta_1 = 78^\circ$ ist eine NH-

Tabelle 4.26: Ausgewählte Bindungslängen (R in \AA) und dihedrale Winkel (δ in $^\circ$) sowie energetische Parameter (E_0 und G_{298} in kJ mol^{-1}) der Minima und Übergangszustände (TS) von $x\text{F-H}^+\text{PEA}$, berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

	Struktur	$R_{\text{NH}\cdots\pi}^b$	$R_{\text{NH}\cdots\text{F}}^c$	R_{CF}	δ_2	δ_1	E_0	G_{298}
H ⁺ PEA	A ^a				89,0	180,0	18,7	17,2
	TS A-G				92,0	-123,5	33,3	35,0
	G	2,93			101,1	-54,1	0,0	0,0
<i>o</i> F-H ⁺ PEA	TS G-G				87,7	0,0	13,1	15,9
	A			1,3616	108,8	174,3	19,9	18,5
	TS A-Gh				123,1	-123,2	34,1	35,6
	Gh	3,02	3,555	1,3552	111,4	-53,7	7,2	6,2
	TS Gh-Gf1				121,7	-5,8	14,0	16,5
	Gf1	3,26	2,275	1,3742	95,6	55,2	0,0	0,0
<i>m</i> F-H ⁺ PEA	TS Gf1-Gf2				98,8	63,6	4,1	6,8
	Gf2		1,816	1,3868	106,5	78,1	1,1	0,9
	TS Gf2-A				113,7	141,4	22,3	24,8
	A			1,3413	91,1	179,6	17,3	15,3
	TS A-Gh				94,3	-123,5	32,0	33,5
	Gh	2,97	4,965	1,3380	99,1	-55,5	0,0	0,0
<i>p</i> F-H ⁺ PEA	TS Gh-Gf				87,9	-0,3	13,3	15,5
	Gf	2,98	4,113	1,3398	79,0	55,6	0,5	0,5
	TS Gf-A				86,7	123,7	31,4	31,6
	A ^a			1,3393	89,1	180,0	16,2	14,6
	TS A-G				92,7	-122,7	31,3	32,9
	G	2,97	5,070	1,3372	101,8	-54,6	0,0	0,0
	TS G-G				88,1	0,0	13,3	15,3

^a C_s Symmetrie. ^b Distanz zum Zentrum des Phenylrings. ^c Kürzeste NH⁺...F Verbindung.

Gruppe direkter zum Fluoratom gerichtet, was in einer starken NH⁺...F H-Brücke mit $R_{\text{NH}\cdots\text{F}} = 1,82 \text{ \AA}$ und einem Ausbleiben der NH⁺... π -Interaktion resultiert. Im Gegensatz zu *m*F-H⁺PEA(Gh) ist *o*F-H⁺PEA(Gh) mit $\delta_2 = 111^\circ$ und $\delta_1 = -54^\circ$ nicht das stabilste Konformer, sondern liegt mit $\Delta E_0 = 7,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ klar über *o*F-H⁺PEA(Gf1). Daraus lässt sich schließen, dass starke NH⁺...F H-Bindungen nur in *o*F-H⁺PEA auftreten, wo sie deutlichen Einfluss auf die Konformerbildung haben. Weiter ergeben sich aus den Rechnungen, dass mit $R_{\text{NH}\cdots\pi} = 3,02 \text{ \AA}$ für Gh die NH⁺... π -Bindung verglichen mit den *gauche*-Konformeren der anderen Spezies und abgesehen von Gf1 etwas schwächer ist. Die Substitution an *ortho*-Position beeinflusst auch die Geometrie des Konformers A. So ist die Seitenkette in *o*F-H⁺PEA(A) mit $\delta_1 = 174^\circ$ weder planar noch mit $\delta_2 = 109^\circ$ senkrecht zur Ebene des aromatischen Ringes. Die relativen Energien von A sowie dem

Übergangszustand $A \rightarrow Gh$ entsprechen weitestgehend denen der anderen $xF-H^+PEA$ ($\Delta E_0 \leq 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), da der Einfluss des Fluor nur gering bzw. die Distanz der Ammoniumgruppe groß ist. Im Vergleich zu $mF-H^+PEA$ ist die Barriere $A \rightarrow Gf2$, welche der Drehung der Seitenkette um die $CaC\beta$ -Achse entspricht, von $14,1$ auf $2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ verringert. Die Isomerisierungsbarriere $Gf1 \rightarrow Gh$ entspricht innerhalb von $0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ den äquivalenten Barrieren von $(m,pF-)H^+PEA$.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion Die IRMPD-Spektren der $xF-H^+PEA$ sind in Abbildung 4.39(a) dem in Abschnitt 4.5 bereits diskutierten IRMPD-Spektrum von H^+PEA gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt fundamentale Unterschiede aufgrund

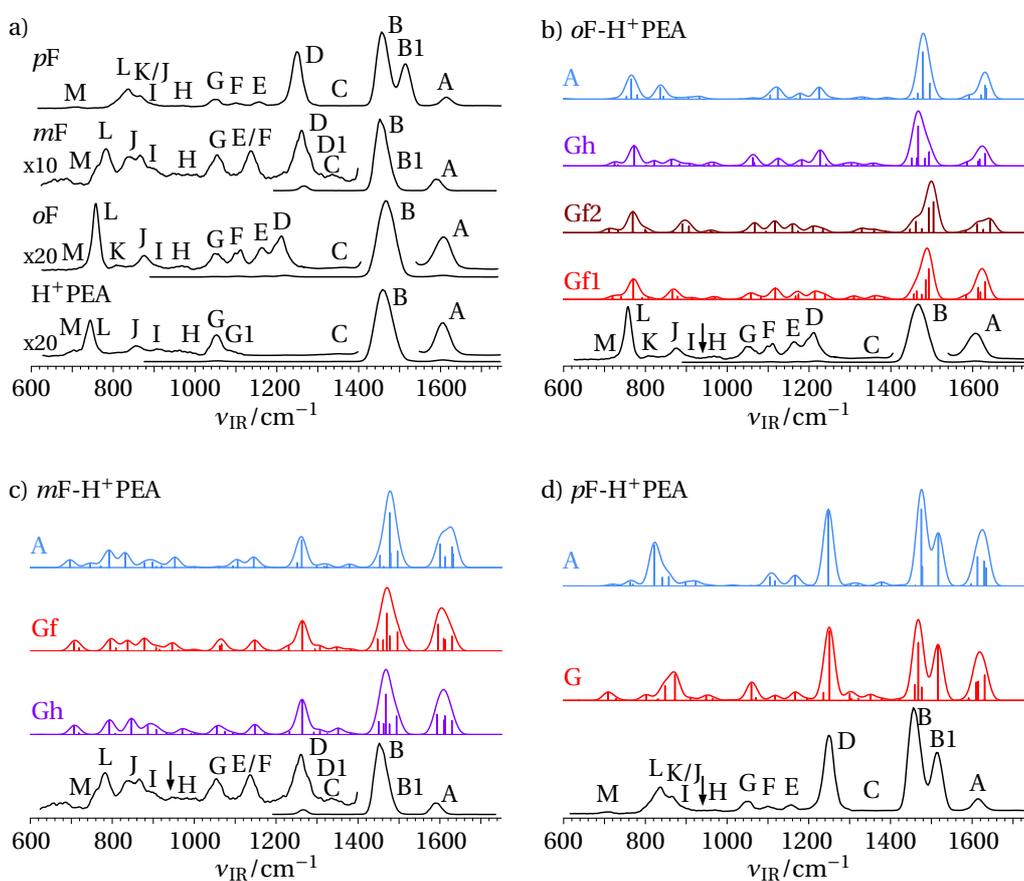


Abbildung 4.39: (a) IRMPD-Spektren von H^+PEA , $oF-H^+PEA$ (oF), $mF-H^+PEA$ (mF) und $pF-H^+PEA$ (pF) sowie Gegenüberstellung der IRMPD-Spektren zu den berechneten Spektren von (b) $oF-H^+PEA$, (c) $mF-H^+PEA$ und (d) $pF-H^+PEA$. Positionen und Zuordnung der Banden A, B, D und L sind in Tabelle 4.27 wiedergegeben, eine Übersicht aller Banden findet sich in den Tabellen 4.8 und B.9. Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten und mit steigender Energie der Konformere geordneten Spektren sind mit $0,98$ skaliert und einer Gaußfunktion mit $FWHM = 30 \text{ cm}^{-1}$ gefaltet. Die Pfeile in den IRMPD-Spektren markieren die $\nu_{IR} = 943 \text{ cm}^{-1}$ des CO_2 -Lasers.

der H → F-Substitution. Die detaillierte Analyse der IRMPD-Spektren auch auf Basis der berechneten linearen IR-Absorptionsspektren für alle Konformere in Abbildung 4.39(b)-(d) erlaubt eine Konformerzuordnung sowie eine Bestimmung der Schwingungen. Letztere sind in Tabelle 4.27 für die intensivsten Banden A, B, D und L vorgenommen.

Tabelle 4.27: Ausgewählte Vibrationsbanden ($\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ in cm^{-1}) der in Abbildung 4.39 wiedergegeben IRMPD-Spektren von (*x*F-)H⁺PEA im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen ($\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ in cm^{-1} , skaliert mit 0,98, Intensitäten in kmol^{-1} in Klammern) des jeweils stabilsten Isomers sowie deren Schwingungszuordnung. Nur Moden mit Intensitäten $\geq 5 \text{ kmol}^{-1}$ sind aufgeführt. Die Bezeichnungen der aromatischen Schwingungsmoden richtet sich nach Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238] Die Abkürzungen sci und tor bei den Moden der aliphatischen Gruppen stehen für die Scheren- und die Torsionsschwingungen, das folgende *Cα* oder *Cβ* spezifiziert die an der Schwingung beteiligte Gruppe.

	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Mode		$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Mode		
H ⁺ PEA	1602 (A)	1629 (43)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	<i>m</i> F-H ⁺ PEA	1591 (A)	1629 (36)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$		
		1610 (21)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$			1612 (48)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$		
	1458 (B)	1501 (9)	$\nu_{19\text{a}}$		1461 (B1)	1494 (47)	$\nu_{19\text{a}}$		
		1475 (23)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$			1477 (27)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$		
		1465 (88)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$			1468 (102)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$		
	740 (L)	1462 (33)	$\nu_{19\text{b}}$		1451 (B)	1462 (28)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$		
		1458 (22)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$			1451 (32)	$\nu_{19\text{b}}$		
		775 (35)	ν_{11}			1462 (28)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$		
	<i>o</i> F-H ⁺ PEA	1607 (A)	1630 (56)		$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	<i>p</i> F-H ⁺ PEA	1612 (A)	1631 (47)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
			1614 (38)		$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$			1615 (35)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
1469 (B)		1493 (98)	$\nu_{19\text{a}}$	1261 (D)	1263 (89)		$\sigma_{\text{CF}}, \sigma_{\text{C6C}\beta}$		
		1485 (62)	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$		783 (L)		793 (36)	ν_{11}	
		1475 (16)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$		1610 (34)		$\nu_{8\text{a}}$		
1210 (D)		1463 (26)	$\nu_{19\text{b}}$	1514 (B1)	1516 (104)		$\nu_{19\text{a}}$		
		1456 (17)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$		1457 (B)		1476 (24)	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$	
		1214 (24)	$\sigma_{\text{CF}}, \sigma_{\text{C6C}\beta}$		1468 (108)		$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$		
758 (L)	786 (64)	ν_{11}	1249 (D)	1251 (129)	σ_{CF}				
				835 (L)	865 (27)	ν_{11}			

In Tabelle 4.8 für H^+ PEA sowie in Tabelle B.9 für $xF-H^+$ PEA sind die Beiträge für alle beobachteten Banden aufgelistet. Im Allgemeinen lässt sich sowohl in Position als auch Intensität eine gute Übereinstimmung der IRMPD-Spektren mit den berechneten Spektren des jeweils stabilsten Konformers erkennen. Allerdings kann auch ein Beitrag von weniger stabilen Konformern nicht ausgeschlossen werden.

Wie bei H^+ PEA diskutiert, sind die IRMPD-Spektren von $xF-H^+$ PEA durch Bande B bei 1460 cm^{-1} dominiert, welche im Wesentlichen durch $\beta_{\text{NH}_3}^s$, ν_{19a} und ν_{19b} sowie in geringerem Maße $\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci}}$ hervorgerufen wird. Während diese Bande für H^+ PEA und $oF-H^+$ PEA symmetrisch ausgebildet ist, wird sie für $mF-H^+$ PEA leicht asymmetrisch und teilt sich in zwei Banden B ($\beta_{\text{NH}_3}^s$) und B1 (ν_{19a}) für $pF-H^+$ PEA. Die Frequenz von etwa 1600 cm^{-1} für Bande A, welche hauptsächlich $\beta_{\text{NH}_3}^a$ zugeordnet werden kann, ist relativ unabhängig von der Fluorierung sowie der Substitutionsstelle. Bande D zwischen 1210 und 1260 cm^{-1} entstammt der CF-Streckmode σ_{CF} und ist damit auch nur in den Spektren von $xF-H^+$ PEA zu beobachten. Deren IR-Intensität hängt stark von der Fluorierungsstelle ab und erhöht sich ausgehend von Position *ortho* über *meta* bis *para*. Ebenso abhängig ist deren Position, welche im IRMPD-Spektrum von *ortho* zu *meta* um 51 cm^{-1} ins Blaue und anschließend für *para* mit 12 cm^{-1} ins Rote schiebt. Eine weitere intensive Bande, welche sowohl in Position als auch Intensität von der Fluorierung abhängt, ist L. Sie stammt im Wesentlichen von der aromatischen Biegeschwingung ν_{11} und zeigt relativ zu H^+ PEA mit 740 cm^{-1} eine Blauverschiebung von 18, 43 und 95 cm^{-1} für *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluorsubstitution. Dies entspricht den Verschiebungen in den für das stabilste Konformer berechneten Spektren mit 11, 18 und 90 cm^{-1} . Wie bereits bei der Diskussion des IRMPD-Spektrums von H^+ PEA erwähnt, zeigt auch der Vergleich der gemessenen Spektren von $xF-H^+$ PEA mit den berechneten Spektren, dass Bande G bei 1050 cm^{-1} als gekoppelte Mode von γ_{NH_3} und τ_{CH_2} einen aussagekräftigen Hinweis für die *gauche*-Konformere bietet. Aufbauend auf den Ergebnissen der IR(M)PD-Spektren für H^+ PEA kann auch, wie im Folgenden erläutert, für die $xF-H^+$ PEA jeweils Konformer A vernachlässigt werden. Wie bei H^+ PEA ist das IRMPD-Spektrum von $pF-H^+$ PEA gut durch das stabilste Konformer G erklärbar. So ist insbesondere das Auftreten von Bande G nur mit $pF-H^+$ PEA(G) begründbar. Einzig die Intensitätsprofile der Banden L und K/J könnten Hinweise auf Konformer A geben. Die Intensitäten in der IRMPD-Spektroskopie stellen jedoch nur bedingt ein zuverlässiges Kriterium dar, sodass mit dem Ergebnis des Ausschlusses von Konformer A für H^+ PEA und der Energiedifferenz von $\Delta E_0 = 16,2\text{ kJ mol}^{-1}$ zwischen G und A hier kein eindeutiger Hinweis auf A im IRMPD-Spektrum von $pF-H^+$ PEA vorliegt. Daher wird das experimentelle Spektrum nur $pF-H^+$ PEA(G) zugeordnet. Auch für $oF-H^+$ PEA und $mF-H^+$ PEA ist Konformer A vergleichbar weniger stabil als die *gauche*-Konformer, sodass im Folgenden nur Letztere diskutiert werden. Der Vollständigkeit halber sind jedoch die Spektren der jeweiligen *anti*-Konformer in Abbildung 4.39 mit dargestellt.

Die berechneten Spektren der beiden *gauche*-Konformere von $mF-H^+$ PEA in Abbildung 4.39(c) ähneln sich sehr. Einzig der Bereich von $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ liefert leichte Unterscheidungsmerkmale. Die im IRMPD-Spektrum an entsprechender Stelle auftretende

Bande H zeigt allerdings keine einem Isomer eindeutig zuzuordnende Struktur. Die für die *gauche*-Konformere charakteristische Bande G bei 1055 cm^{-1} im experimentellen Spektrum weist in den Berechnungen minimale Unterschiede auf, die unter Umständen als Schultern in Bande G des IRMPD-Spektrums interpretierbar wären. Eine eindeutige Aussage lässt sich aber auch hier nicht treffen, insbesondere weil Bande G sowohl auf der roten als auch der blauen Seite eine Schulter zeigt. So ist nicht zuletzt auch wegen des sehr geringen Energieunterschiedes von $\Delta E_0 = 0,5\text{ kJ mol}^{-1}$ zwischen beiden Konformeren auszugehen, dass beide Konformere Gf und Gh gleichermaßen zum IRMPD-Spektrum beitragen.

Auch wenn die Unterschiede im Gegensatz zu *mF*-H⁺PEA(Gh,Gf) stärker ausfallen, ähneln sich die berechneten Spektren der *gauche*-Konformere von *oF*-H⁺PEA weitestgehend. Wiederum zeigt Bande G klar die Präsenz der *gauche*-Konformere, allerdings ohne die leichten Unterschiede in den Positionen an entsprechender Stelle in den berechneten Spektren der drei *gauche*-Konformere widerzuspiegeln. Prinzipiell ließen sich Gf1 und Gf2 bei 900 cm^{-1} unterscheiden, was im experimentellen Spektrum Bande I und J entspräche. So wäre Bande J in guter Übereinstimmung mit Gf1, und Bande I als Schulter auf der blauen Seite korrespondiert zu Gf2. Weiter scheint Bande K bei 811 cm^{-1} als Hinweis für Gh denkbar. Vom energetischen Standpunkt betrachtet, können alle drei *gauche*-Konformere zum IRMPD-Spektrum beitragen, wobei die beiden stabilsten Konformere Gf1 und Gf2 mit $\Delta E_0 = 1,1\text{ kJ mol}^{-1}$ wahrscheinlicher als Gh ($\Delta E_0 = 7,2\text{ kJ mol}^{-1}$) sind.

Wie erwähnt, hängen sowohl Position als auch Intensität der Bande D (σ_{CF}) von der Substitutionsstelle ab. Experimentell steigt sie in der Reihenfolge $1210 < 1249 < 1261\text{ cm}^{-1}$ für $x = o, p, m$, was den berechneten Frequenzen $1214 < 1251 < 1263\text{ cm}^{-1}$ für die jeweils stabilsten Isomere (Gf1, G, und Gh) entspricht. Abbildung 4.40 stellt die Abhängigkeit der CF-Bindungslänge R_{CF} von σ_{CF} für alle berechneten Konformere graphisch dar. Offensichtlich hat die Fluorierung an der *ortho*-Position den größten Einfluss auf die Konformerbildung, was sich in der Streuung der Datenpunkte zeigt. Für die stabilsten Konformere von *xF*-H⁺PEA ist R_{CF} in *oF*-H⁺PEA um 40 mÅ länger als in *m/pF*-H⁺PEA, was mit der geringeren σ_{CF} -Frequenz für *oF*-H⁺PEA einhergeht und teils auf die $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Bindung in Gf1 und Gf2 zurückzuführen ist. Während für *oF*-H⁺PEA ein Bereich von $\Delta R_{\text{CF}} = 32\text{ mÅ}$ und $\Delta \sigma_{\text{CF}} = 18\text{ cm}^{-1}$ abgedeckt wird, sind $\Delta R_{\text{CF}} = 3$ und 2 mÅ sowie $\Delta \sigma_{\text{CF}} = 1$ und 3 cm^{-1} für *mF*-H⁺PEA und *pF*-H⁺PEA deutlich kompakter, sodass für die beiden Letzteren die CF-Gruppe im Wesentlichen frei von Interaktionen mit der Seitenkette ist. In *oF*-H⁺PEA(Gf2) und *oF*-H⁺PEA(Gf1) führt die Bildung intramolekularer $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ H-Bindungen ($R_{\text{NH}\cdots\text{F}} = 1,82$ und $2,28\text{ Å}$) zu längeren CF-Bindungen ($R_{\text{CF}} = 1,3868$ und $1,3742\text{ Å}$) und entsprechend geringeren CF-Streckfrequenzen ($\sigma_{\text{CF}} = 1209$ und 1214 cm^{-1}) als im Konformer Gh ($R_{\text{CF}} = 1,3552\text{ Å}$ und $\sigma_{\text{CF}} = 1227\text{ cm}^{-1}$) ohne eine solche $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Wechselwirkung. Interessanterweise steigen die IR-Intensitäten der σ_{CF} für die jeweils stabilsten Konformere von *ortho*, *meta* und *para* relativ stark mit $24 < 89 < 129\text{ km mol}^{-1}$ an. Dieser Trend zeigt sich auch experimentell für die Bande D im IRMPD-Spektrum.

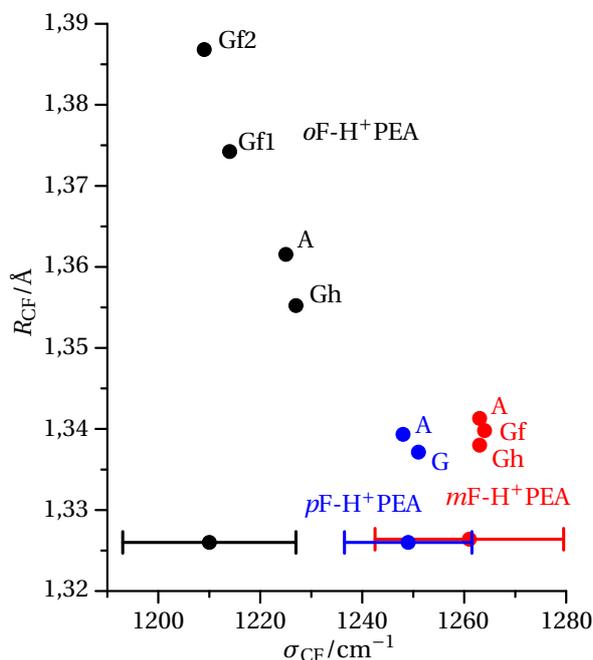


Abbildung 4.40: Darstellung der Abhängigkeit der CF-Bindungslänge R_{CF} von der CF-Streckschwingung σ_{CF} für *o*F-H⁺PEA (schwarz), *m*F-H⁺PEA (rot) und *p*F-H⁺PEA (blau), berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ. Die Frequenzen sind mit 0,98 skaliert. Experimentelle σ_{CF} -Frequenzen (Bande D) sind unten abgebildet, ihre Fehlerbalken sind durch die Breite der Bande (FWHM) im IRMPD-Spektrum bestimmt. Grafik links neu erstellt nach Schütz *et al.* [43].

Die NBO-Ladungsverteilungen wurden für alle stabilen Konformere der *x*F-H⁺PEA berechnet und sind in Abbildung B.12 denen für H⁺PEA gegenübergestellt. Wie bei H⁺PEA ist auch für die *x*F-H⁺PEA nahezu die gesamte Ladung (> 930 me) auf der Seitenkette lokalisiert, wovon circa zwei Drittel (≈ 650 me) auf die Ammoniumgruppe entfallen. Die H \rightarrow F-Substitution an den Positionen *meta* und *para* hat auf die globale Ladungsverteilung keinen nennenswerten Einfluss. Die hohe Elektronegativität des F ist sehr lokal auf die Ladungsverteilung des aromatischen Ringes begrenzt. Die totale Ladung auf dem Ring ist wie auch die auf der Seitenkette innerhalb von ≤ 6 me unverändert. Für *m*F-H⁺PEA(A) und *p*F-H⁺PEA(A) entsprechen die partiellen Ladungen auf dem Ring (≈ 60 me) und der Seitenkette (930 – 940 me) quasi der Verteilung von H⁺PEA(A). Auch für die entsprechenden *gauche*-Konformere lässt sich kein signifikanter Unterschied feststellen (≈ 30 und ≈ 970 me). Beiden *gauche*-Konformere von *m*F-H⁺PEA werden durch NH⁺ \cdots π -Interaktionen stabilisiert und auf Basis der NBO-Ladungsverteilung lassen sich keine NH⁺ \cdots F-Wechselwirkungen ausmachen. So weist das F für alle Konformere, *gauche* und *anti*, dieselbe Ladung von -313 ± 4 me auf. Weiter ist für beide *m*F-H⁺PEA(Gf, Gh) die absolute Ladung auf dem Ring mit 28 me sowie der Seitenkette mit 972 ± 1 me quasi identisch. Dies ist ein starker Hinweis, dass die einzig relevante nichtkovalente Interaktion nur durch die NH⁺ \cdots π -Wechselwirkung gegeben ist, was wiederum die annähernd gleichen Energien der beiden Konformere erklärt.

Die Fluorierung an der Position *ortho* führt zu einer negativeren Ladung auf F (≈ -340 bis -380 me) verglichen mit *m/p*F-H⁺PEA (≈ -310 bis -320 me). Bei Betrachtung der *gauche*-Konformere für *o*F-H⁺PEA fällt auf, dass in Gf1 und Gf2 eine größere negative Ladung auf F als in Gh vorliegt, wofür die Delokalisierungsenergien eine Erklärung liefern (Tabelle 4.28). In Gf1 und Gf2 sind die σ (Phenyl)-Orbitale stärker in das σ^* (CF)-

Tabelle 4.28: NBO-Delokalisierungsenergien (in kJ mol^{-1}) zwischen ausgewählten bindenden (σ und freies Elektronenpaar lp) und antibindenden (σ^*) Orbitalen für die *gauche*-Konformere von *o*F-H⁺PEA. σ (Phenyl) und σ (Seitenkette) beinhalten CC- und CH-Orbitale des Phenylrings sowie der Seitenkette.

	Gf1	Gf2	Gh
lp(F) \rightarrow σ^* (NH)	0	39,4	0
lp(F) \rightarrow σ^* (CC _{arom})	122,6	98,3	137,1
σ (Phenyl) \rightarrow σ^* (CF)	46,4	48,7	41,8
σ (CF) \rightarrow σ^* (CC _{arom})	13,2	12,9	13,2
σ (Phenyl) \rightarrow σ^* (Seitenkette)	39,4	38,8	48,7

Orbital delokalisiert als in Gh (46,4 und 48,7 vs. 41,8 kJ mol^{-1}), während die σ (CF) \rightarrow σ^* (CC_{arom}) Delokalisierung für alle drei *gauche*-Konformere gleichwertig ist. Weiter ist in Gh σ (Phenyl) mit 48,7 kJ mol^{-1} stärker in σ^* (Seitenkette) delokalisiert als für Gf1 und Gf2 mit 39,4 bzw. 38,3 kJ mol^{-1} . Dies hängt direkt mit der Orientierung der Seitenkette zusammen, welche in Gh einen besseren Überlapp zwischen den σ (Phenyl)-Orbitalen und denen der Seitenkette ermöglicht. Die Elektronenpopulation in Gh ist also von σ (Phenyl) hauptsächlich in die Seitenkette und weniger auf CF delokalisiert und entsprechend findet sich auf F eine im Gegensatz zu Gf1 und Gf2 positivere Ladung.

Um die Effekte der H \rightarrow F-Substitution auf die Stärke der verschiedenen nichtkovalenten Interaktionen zu quantifizieren, wurden NCI-Rechnungen durchgeführt (Abb. 4.41, Tab. 4.29 und 4.30). Die Protonierung der Aminogruppe ermöglicht starke attraktive ladungsinduzierte Wechselwirkungen zu sowohl den π -Elektronen des aromatischen Ringes (NH⁺ \cdots π) als auch dem Fluor (NH⁺ \cdots F). Die Darstellungen der NCI-Isflächen für *m*F-H⁺PEA und *p*F-H⁺PEA entsprechen dem einfachen Schema für H⁺PEA. Daher sind lediglich deren Elektronendichten in Tabelle 4.29 aufgeführt.

Tabelle 4.29: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \text{sign}(\lambda_2)\rho$) in willkürlichen Einheiten von *m*F-H⁺PEA und *p*F-H⁺PEA inklusive ihrer Zuordnung zu den nichtkovalenten intramolekularen Interaktionen.

Interaktion	<i>m</i> F-H ⁺ PEA			<i>p</i> F-H ⁺ PEA	
	A	Gh	Gf	A	G
Phenyl RC ^a	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024
NH ⁺ \cdots π ^b		$\pm 0,015$			$\pm 0,015$

^a RC = Ringschluss. ^b Die attraktive Wechselwirkung geht einher mit einer repulsiven Interaktion der Seitenkette mit dem Phenylring.

Tabelle 4.30: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \text{sign}(\lambda_2)\rho$) in willkürlichen Einheiten von *o*F-H⁺PEA und H⁺PEA inklusive ihrer Zuordnung zu den nichtkovalenten intramolekularen Interaktionen.

Interaktion	H ⁺ PEA		<i>o</i> F-H ⁺ PEA			
	A	G	A	Gh	Gf1	Gf2
NH ⁺ ... F					-0,013	-0,031
Phenyl RC ^a	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024
CNH ⁺ ... FC RC ^a					+0,011/+0,008	+0,009
NH ⁺ ... π ^b		-0,015/+0,016		-0,014/+0,015	-0,010	
C β H ... F ^c					\pm 0,011	
C α / β H ... F			\pm 0,009	\pm 0,009		
NH ⁺ ... C5					+0,009	

^a RC = Ringschluss. ^b Die attraktive Wechselwirkung geht einher mit einer repulsiven Interaktion der Seitenkette mit dem Phenylring für H⁺PEA(G) und *o*F-H⁺PEA(Gh). ^c Die attraktive Interaktion geht einher mit der Bildung eines C β H ... FC-Rings.

Die *gauche*-Konformere zeigen ausschließlich eine Stabilisierung aufgrund einer starken NH⁺ ... π -Wechselwirkung ($\rho^* \approx -0,015$ a.u., $R_{\text{NH} \dots \pi} = 2,93 - 2,98 \text{ \AA}$). Das Fluor ist zu weit von der Seitenkette entfernt, um zusätzliche Wechselwirkungen hervorzurufen. Entsprechend weisen Gf und Gh von *m*F-H⁺PEA im Wesentlichen die gleiche Energie auf ($\Delta E_0 = 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Allen *anti*-Konformeren gemein ist, dass sie keine attraktiven nichtkovalenten Kräfte aufweisen. So bleibt einzig die dem Phenylring charakteristische rote Isofläche mit $\rho^* = +0,024$ a.u.

Für *o*F-H⁺PEA ist die Situation etwas komplexer wegen der zusätzlichen nichtkovalenten Interaktion der Seitenkette mit F. So treten für Konformer A und Gh zusätzliche Wechselwirkungen zwischen F und den aliphatischen CH₂-Gruppen auf, die sich in ihrer Stärke trotz leichter Unterschiede in der Länge der zur Interaktion korrespondierenden Bindung gleichen ($\rho^* = -0,009$ a.u., $R_{\text{C}\beta\text{H} \dots \text{F}} = 2,60$ und $2,68 \text{ \AA}$). Der in diesen C α H ... F und C β H ... F H-Bindungen auftretende repulsive Anteil ($\rho^* = +0,009$ a.u.) geht auf die Formierung eines intramolekularen Ringes (C6C β H ... FC) zurück. Die NH⁺ ... π -Interaktion in Gh ist aufgrund des größeren Abstandes $R_{\text{NH} \dots \pi} = 3,02 \text{ \AA}$ etwa schwächer ($\rho^* = -0,014 \text{ \AA}$) als in H⁺PEA und *m/p*F-H⁺PEA. Mit den Daten der ebenfalls abgebildeten 2D NCI-Plots des reduzierten Gradienten der Elektronendichte $s(\rho^*)$ lassen sich die Interaktionen in Gf2 und insbesondere Gf1 eindeutig bestimmen (Abb. 4.41). Zunächst zeigt sich deutlich, dass in diesen beiden Konformeren eine NH⁺ ... F H-Bindung auftritt. Für Gf2 ist diese H-Bindung mit $\rho^* = -0,031$ a.u. relativ stark und die einzige stabilisierende Wechselwirkung. Insbesondere ist keine NH⁺ ... π Interaktion erkennbar. Mit $\rho^* = -0,013$ a.u. ist die NH⁺ ... F-Wechselwirkung in Gf1 deutlich schwächer als in Gf2. Dies geht direkt einher mit dem Abstand des jeweils beteiligten Protons der Ammoniumgruppe zum Fluoratom, welcher mit $R_{\text{NH} \dots \text{F}} = 1,82 \text{ \AA}$ in Gf2 um $0,46 \text{ \AA}$ kürzer als in Gf1 ist. In Gf1 treten weitere schwache attraktive Wechselwirkungen auf. Dies sind die NH⁺ ... π - ($\rho^* = -0,010$ a.u., $R_{\text{NH} \dots \pi} = 3,26 \text{ \AA}$)

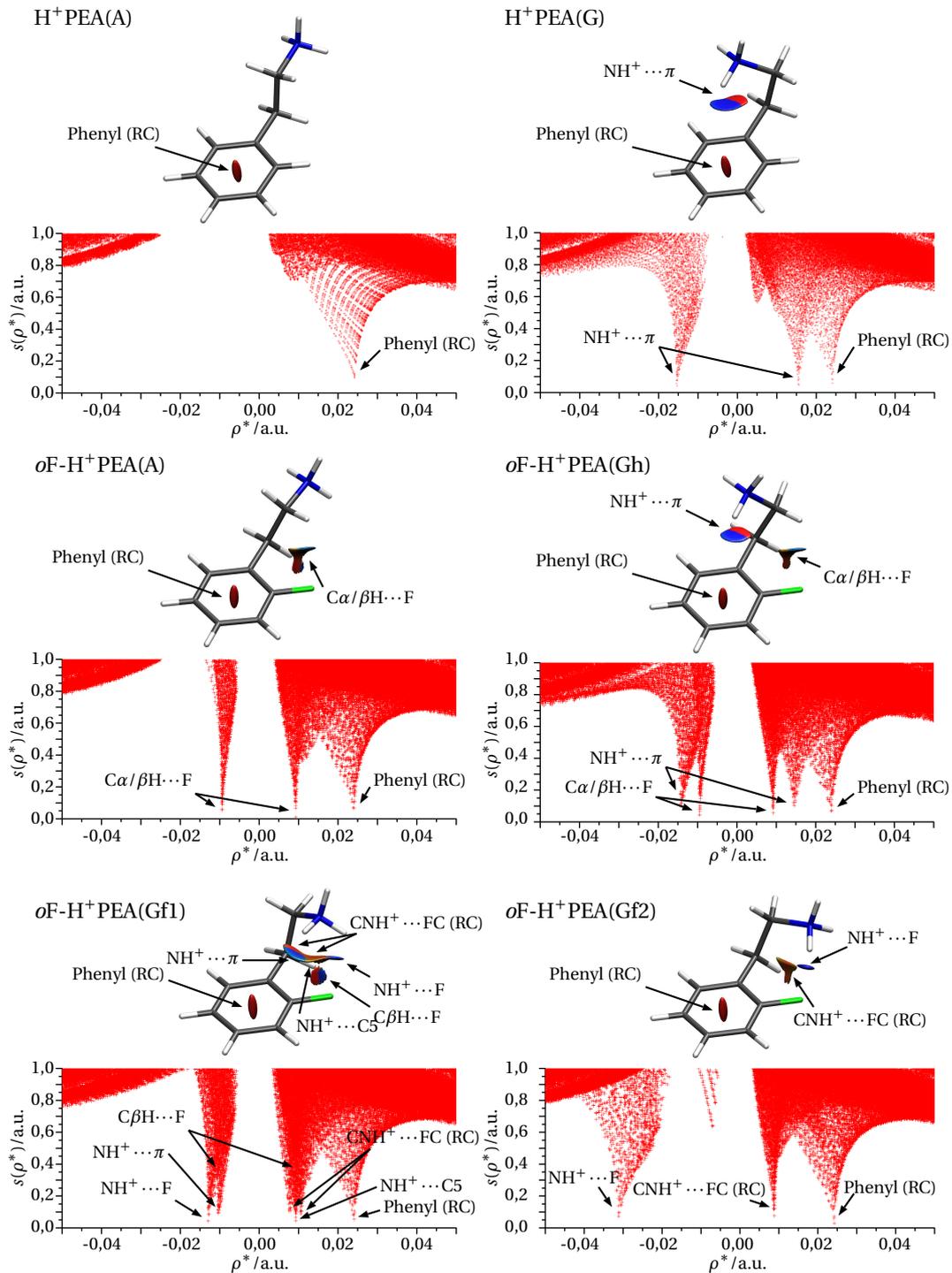


Abbildung 4.41: Plots des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \text{sign}(\lambda_2)\rho$ sowie Darstellung der NCI-Isolflächen für H⁺PEA(A), H⁺PEA(G), oF-H⁺PEA(A), oF-H⁺PEA(Gh), oF-H⁺PEA(Gf1) und oF-H⁺PEA(Gf2). RC (engl. *ring closure*) bezeichnet den Ringschluss. Grafik links neu erstellt nach Schütz *et al.* [43].

und $C\beta H \cdots F$ -Interaktion ($\rho^* = -0,011$ a.u., $R_{C\beta H \cdots F} = 2,53$ Å). Beide Konformere weisen repulsive Interaktionen aufgrund der Bildung eines intramolekularen nichtkovalenten Rings ($CNH^+ \cdots CF$) auf. Zusätzlich tritt in Gf1 eine schwache repulsive $NH^+ \cdots C5$ -Interaktion ($\rho^* = +0,009$ a.u.) auf, die aus den abstoßenden Kräften zwischen den positiven Ladungen des NH^+ -Protons und auf C5H resultiert. Die Zahl und Stärke der attraktiven nichtkovalenten Wechselwirkungen spiegelt sich in den relativen Energien der *oF*- H^+ PEA-Konformere wider. Während Gf2 nur durch die $NH^+ \cdots F$ H-Bindung stabilisiert wird, profitiert das um $\Delta E_0 = 1,1$ kJ mol⁻¹ stabilere Konformer Gf1 von den $NH^+ \cdots F$ -, $NH^+ \cdots \pi$ - und $C\beta H \cdots F$ -Interaktionen. Auch wenn die $NH^+ \cdots F$ -Interaktion gerade ein Drittel der Stärke des Wertes für Gf2 aufweist, ist die Summe aller attraktiven Wechselwirkung mit $-0,034$ a.u. etwas höher als in Gf2. In Gh wiederum sind die summierten $NH^+ \cdots F$ - und $C\alpha H \cdots F$ - bzw. $C\beta H \cdots F$ -Interaktionen ($\rho^* = -0,014$ a.u. und $\rho^* = -0,009$ a.u.) deutlich schwächer als die $NH^+ \cdots F$ H-Bindung in Gf2, was zu einem mit $\Delta E_0 = 7,2$ kJ mol⁻¹ klar weniger stabilen Konformer führt.

Zusammenfassung Die $H \rightarrow F$ -Substitution an den drei möglichen Stellen des aromatischen Rings zeigt substanziellen Einfluss auf die Konformation der protonierten H^+ PEA, was sich in den IRMPD-Spektren nachweisen lässt. Alle *xF*- H^+ PEA zeigen zunächst den Verlust von NH_3 gefolgt von einem zusätzlichen HF-Verlust. Der Vergleich der experimentellen Spektren mit den DFT-Rechnungen deutet auf die Bevorzugung des jeweils stabilsten *gauche*-Konformers. Es gibt keine eindeutigen experimentellen Hinweise für *anti*-Konformere. Wie gezeigt wurde, hat die $H \rightarrow F$ -Substitution an *meta* und *para* einen nur geringen Einfluss auf die H^+ PEA-Grundstruktur. Die Stabilisierung ihrer *gauche*- gegenüber der *anti*-Konformere beruht auf der intramolekularen nichtkovalenten Kation- π Wechselwirkung zwischen der NH_3^+ -Gruppe und den π -Elektronen des aromatischen Phenylrings. Im Gegensatz zu *mF*- H^+ PEA und *pF*- H^+ PEA hat in *oF*- H^+ PEA die Nähe des Fluors zur Seitenkette einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur. Die zusätzliche auftretende intramolekulare $NH^+ \cdots F$ -Interaktion führt mit der $NH^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung zu drei verschiedenen *gauche*-Konformeren. Die NBO- sowie NCI-Analyse quantifiziert die Natur und die Stärke der auftretenden unterschiedlich ausgeprägten Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Substitutionsstelle und der Konformation der Seitenkette. Die Gegenüberstellung der berechneten CF-Bindungslängen zu den CF-Streckfrequenzen zeigte eine nur geringe Variation für *mF*- H^+ PEA und *pF*- H^+ PEA. In *oF*- H^+ PEA sind die CF-Bindungslängen deutlich schwächer und länger und ihre Abhängigkeit von der Konformation der Seitenkette ist ausgeprägter. Der vermessene Bereich in den IRMPD-Spektren erlaubt aufgrund der geringen Auflösung keine eindeutige Zuordnung zu den drei *gauche*-Konformeren von *oF*- H^+ PEA. Berechnungen zeigen klare spektrale Unterschiede der ν_{NH} , weswegen die experimentelle Untersuchung des *oF*- H^+ PEA in diesem Bereich naheliegt. Das folgende Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen aus der IRPD-Spektroskopie kalter Dimere von *oF*- H^+ PEA-Rg mit Rg = Ar und Ne.

4.6.3 *o*F-H⁺PEA im Bereich der Streckschwingung

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, ist eine Unterscheidung der *gauche*-Konformere von *o*F-H⁺PEA in den IRMPD-Spektren nicht möglich. Der in Abbildung 4.42 dargestellte ν_{NH} -Bereich der vier Konformere A, Gh, Gf1 und Gf2 erlaubt es, die in den kalten IRPD-Spektren auftretenden Banden konformerspezifisch zu identifizieren. An den be-

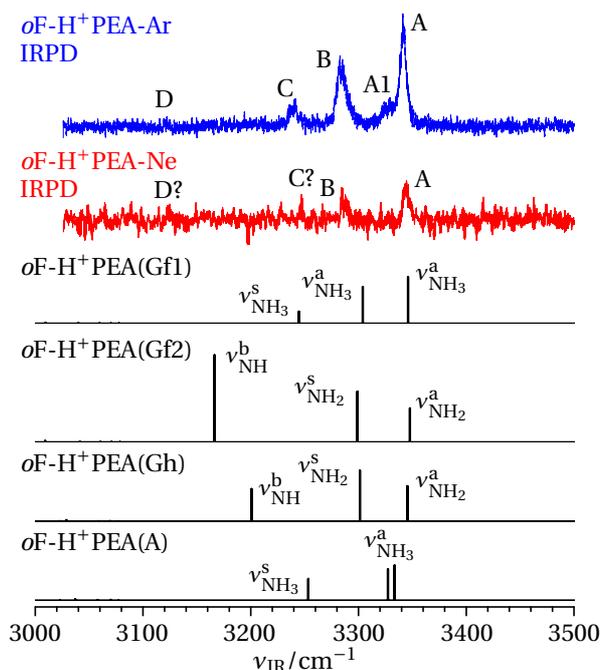


Abbildung 4.42: IRPD-Spektren von *o*F-H⁺PEA-Rg mit Rg = Ar und Ne im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9586) der Konformere Gf1, Gf2, Gh und A von *o*F-H⁺PEA. Bande C und D von *o*F-H⁺PEA-Ne sind unter Vorbehalt zugeordnet. Positionen und Breiten der Banden sind in Tabelle 4.31 mit ihrer Schwingungs- und Konformerzuordnung aufgeführt.

rechneten Spektren lässt sich erkennen, dass die protonierte Ammoniumgruppe zu drei intensiven fundamentalen ν_{NH} im Bereich 3100–3400 cm^{-1} führt. Unter Betrachtung einer C_3 Symmetrie sind diese drei Moden aus einer entarteten antisymmetrischen Mode e und einer symmetrischen Mode a bei tieferer Frequenz zusammengesetzt. Reduktion der Symmetrie und Änderung der Kraftkonstanten, zum Beispiel durch H-Bindungen, führen zu einer Aufspaltung der e-Moden sowie Verschiebungen in den Frequenzen aller drei Moden. Im Falle des *anti*-Konformers ist die Aufspaltung klein, aber mit zusätzlichen Frequenzverschiebungen in unterschiedlicher Weise umso ausgeprägter für die *gauche*-Konformere. Die ebenfalls abgebildeten IRPD-Spektren von *o*F-H⁺PEA-Rg mit Rg = Ne und Ar weisen mehr als drei Banden auf, sodass von mehreren Konformeren und/oder Isomeren mit verschiedenen Bindungsmotiven des Edelgases ausgegangen werden kann. Allerdings ist auch das Auftreten von Obertönen bzw. Kombinationsbanden, wie beispielsweise bei H⁺PEA-Rg beobachtet, denkbar. Im Folgenden werden die IRPD-Spektren im Vergleich zu den Berechnungen diskutiert. Tabelle 4.31 listet die Po-

sitionen und Breiten der experimentell beobachteten Banden zusammen mit deren Schwingungs- und Konformerzuordnung auf.

Das IRPD-Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ar weist wesentliche Unterschiede zu dem von

Tabelle 4.31: Positionen (in cm⁻¹), Breiten (FWHM, in cm⁻¹ in Klammern) und Schwingungszuordnung der in den IRPD-Spektren beobachteten Banden von *o*F-H⁺PEA-Rg und H⁺PEA-Rg verglichen mit den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen (in cm⁻¹, skaliert mit 0,9586) und IR-Intensitäten (in kmol⁻¹ in Klammern) von H⁺PEA, *o*F-H⁺PEA sowie zwei repräsentativen *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Rg Isomeren.^a

	$\nu_{\text{NH}}^{\text{a}}$		$\nu_{\text{NH}}^{\text{a}}$		$\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	
H ⁺ PEA(G)	3348 (90)	A			3299 (123)	B	3164 (150)	C
H ⁺ PEA(A)	3334 (91)		3330 (81)		3254 (58)			
H ⁺ PEA-Ne (exp)	3348 (11)	A			3299 (6)	B	3120 (5)	C
H ⁺ PEA-Ar (exp)	3340 (20)	A			3291 (17)	B	3123 (15)	C
<i>o</i> F-H ⁺ PEA-Ne (exp)	3344 (6)	A	3287 (6)	B	3247 ^b	C	3125 ^b	D
<i>o</i> F-H ⁺ PEA-Ar (exp)	3341 (8)	A	3283 (11)	B	3238 (10)	C	3122	D
	3329 (~14)	A1						
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf1)	3346 (123)	A	3304 (97)	B	3245 (32)	C		
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf1)-Ar(I)	3347 (111)	A	3300 (133)	B	3239 (72)	C		
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf1)-Ar(III)	3327 (204)	A1	3306 (193)	B	3244 (34)	C		
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf1)-Ne(I)	3347 (121)	A	3308 (112)	B	3251 (34)	C		
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf1)-Ne(III)	3350 (156)	A	3308 (102)	B	3248 (28)	C		
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gf2)	3348 (90)	A			3299 (134)	B	3166 (231)	D
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(Gh)	3345 (93)				3301 (135)		3201 (86)	
<i>o</i> F-H ⁺ PEA(A)	3334 (93)		3327 (83)		3253 (57)			

^a Eine komplette Übersicht der berechneten ν_{NH} aller Isomere von *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Rg ist in Tabelle B.10 gegeben. ^b Zuordnung unter Vorbehalt.

H⁺PEA-Ar (Abb. 4.17) auf, was den drastischen Einfluss der *ortho*-Fluorierung auf die Seitenkette widerspiegelt. Es treten drei intensive Bande A, B und C bei 3341, 3283 und 3238 cm⁻¹ sowie zwei schwächere Banden A1 und D bei 3329 und 3122 cm⁻¹ auf. Für H⁺PEA-Ar wurden die fundamentalen Banden A, B und C bei 3340, 3291 und 3123 cm⁻¹ beobachtet, welche mit den freien $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ sowie der gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ identifiziert wurden und damit dem *gauche*-Konformer von H⁺PEA entsprechen. Das experimentelle Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ne weist ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch Verhältnis auf, zeigt aber klar die beiden intensivsten Banden A und B bei 3344 und 3287 cm⁻¹. Sie sind mit 3 – 4 cm⁻¹ gegenüber den entsprechenden Banden von *o*F-H⁺PEA-Ar ins Blaue verschoben. Bande C und D im IRPD-Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ne sind nicht klar ausgeprägt und daher nur vorbehaltlich betrachtet. Deswegen wird das reichhaltigere Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ar zunächst genutzt, um die beobachteten Banden den *o*F-H⁺PEA-Konformeren zuzuordnen. Im nächsten Schritt wird der im Allgemeinen geringe Einfluss aufgrund der Komplexbildung mit Ar und Ne auf die Spektrenvielfalt diskutiert.

Die NH-Bindungslängen in Konformer *o*F-H⁺PEA(A) sind etwa gleich lang (1,022 Å), was zu drei gekoppelten ν_{NH} führt, nämlich zwei annähernd entartete $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ mit 3334 und 3327 cm⁻¹ und eine $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$ bei 3253 cm⁻¹. Die zwei stabileren *gauche*-Konformere Gh und Gf2 besitzen zwei freie quasi gleich lange NH-Bindungen (1,020 – 1,021 Å), was in $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} = 3345$ und 3348 cm⁻¹ sowie $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3301$ und 3299 cm⁻¹ resultiert. In Gh ist die dritte NH-Bindung aufgrund der Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem auf 1,028 Å verlängert, was zu einer ins Rote verschobenen gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 3201$ cm⁻¹ führt. In Gf2 ist die dritte NH-Bindung durch die NH⁺ ··· F-Interaktion auf 1,029 Å stärker gestreckt, was eine noch weiter rotverschobene $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 3166$ cm⁻¹ ergibt. Im stabilsten Konformer Gf1 variieren die NH-Bindungslängen von 1,020 bis 1,024 Å und alle drei Schwingungen sind wie bei Konformer A miteinander gekoppelt, allerdings mit annähernd gleichen Abständen bei $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}} = 3346$ und 3304 cm⁻¹ sowie $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{s}} = 3245$ cm⁻¹. Der Vergleich der IRPD-Spektren mit den für die vier Konformere berechneten Spektren zeigt sofort eine sehr gute Übereinstimmung der intensivsten Banden A, B und C mit den drei NH-Moden des stabilsten Konformers Gf1. Die schwache Bande D im experimentellen Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ar ist ein klarer Hinweis auf $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ des mit $\Delta E_0 = 1,1$ kJ mol⁻¹ nur geringfügig weniger stabilen Konformers Gf2. Unter Vernachlässigung von Effekten aufgrund der Ar-Komplexierung ergibt sich aus den integrierten Bandenintensitäten von D und A–C unter Berücksichtigung der Laserenergie sowie den berechneten IR-Aktivitäten für die Häufigkeit von Gf2 zu Gf1 ein Wert von etwa 5%. Diese geringe Population des Gf2-Konformers spiegelt direkt die kalte Temperatur der erzeugten Ionenkomplexe in der Überschallexpansion wider. Die freien NH-Schwingungen von Gf2 überlappen mit den $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ von Gf1 ($\Delta\nu \leq 5$ cm⁻¹). Es kann ausgeschlossen werden, dass $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$ von Gf2 für Bande A1 verantwortlich ist, vor allem, weil sich zur roten Seite von Bande B kein äquivalenter Peak im IRPD-Spektrum zeigt. Hinweise für Konformer Gh ($E_0 = 7,2$ kJ mol⁻¹), insbesondere bei $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 3201$ cm⁻¹, sind im IRPD-Spektrum nicht zu finden. Die berechneten Moden von Konformer A überlappen teils mit denen der beiden stabilsten Konformere. Aus energetischen Gesichtspunkten ist Konformer A mit $E_0 = 19,9$ kJ mol⁻¹ deutlich instabiler und dessen Auftreten kann, auch in Anbetracht der Ergebnisse für H⁺PEA, unter den experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Die Effekte der Komplexierung mit Ar und Ne auf die Struktur, Energie und das IR-Spektrum werden im Folgenden für *o*F-H⁺PEA(Gf1) diskutiert. Abbildung 4.43 stellt die IR-Spektren und Bindungsenergien sechs relevanter Bindungsmotive für Ar sowie Ne den IRPD-Spektren von *o*F-H⁺PEA-Ne und *o*F-H⁺PEA-Ar gegenüber. Vergleichend ist auch das berechnete Spektrum von *o*F-H⁺PEA abgebildet. Die Nomenklatur für die Bindungsmotive orientiert sich an der für H⁺PEA-Rg eingeführten. Für Ar und Ne sind die verschiedenen Bindungspositionen dieselben. Leichte Abweichungen gibt es für Isomer IV, bei dem Ar wie abgebildet positioniert ist und Ne mittig unter dem aromatischen Ring bindet. Im stabilsten Bindungsmotiv I bindet das Edelgasatom über dispersive Kräfte an das π -Elektronensystem und in einer NH⁺ ··· Rg H-Bindung zu einem der Protonen der Ammoniumgruppe mit Bindungsenergien von $D_0 = 12,1$

und $5,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Ar bzw. Ne. Im etwas weniger stabilen Isomer II ($D_0 = 10,0$ und $4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) bindet Rg seitlich in Interaktion mit F, einem Proton der Ammoniumgruppe und beiden CH_2 -Gruppen. Bindungsmotiv III mit $D_0 = 9,7$ und $3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist durch die $\text{NH}^+ \cdots \text{Rg}$ -Interaktion sowie im Fall von Ne einer schwachen Wechselwirkung mit CaH_2 gekennzeichnet. Die zusätzliche Interaktion in $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})\text{-Ne}(\text{III})$ rührt daher, dass Ne im Gegensatz zu Ar weniger linear an das Proton der Ammoniumgruppe bindet ($\vartheta_{\text{NH}\cdots\text{Rg}} = 142^\circ$ vs. 161°). Die weiteren Isomere sind mit $D_0 \leq 6,4$ bzw. $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Ar und Ne deutlich weniger stabil. Der Trend in den Bindungsenergien für die verschiedenen Motive zeichnet sich auch für Konformer $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf2})\text{-Ar}$ ab.

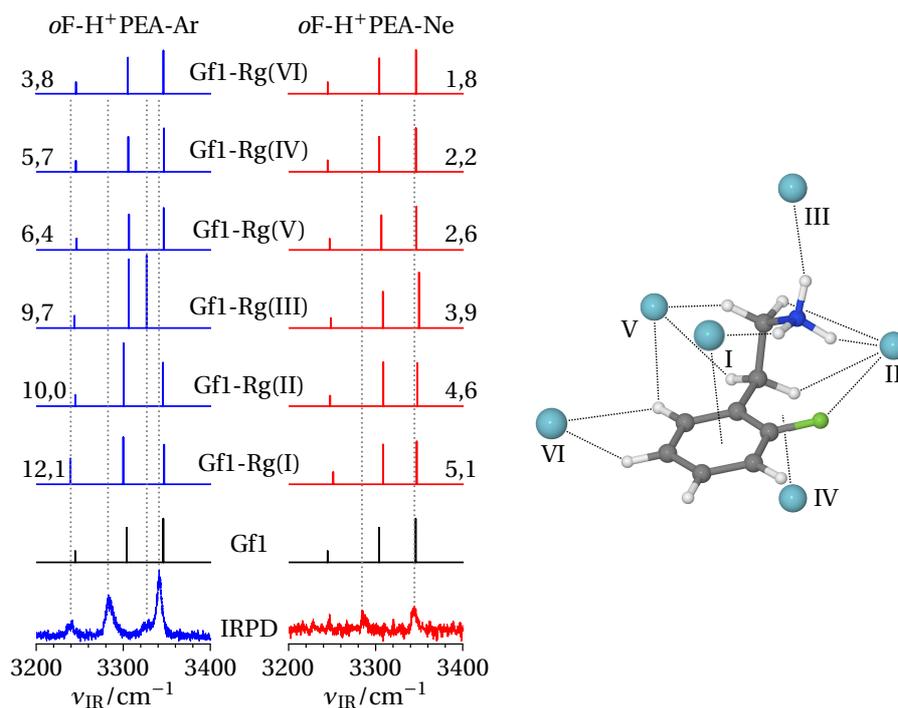


Abbildung 4.43: IRPD-Spektren von $o\text{F-H}^+\text{PEA-Ar}$ (links) und $o\text{F-H}^+\text{PEA-Ne}$ (rechts) in Gegenüberstellung zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten linearen IR-Absorptionsspektren des stabilsten Konformers $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})$ sowie seinen mit Ar und Ne komplexierten jeweils sechs repräsentativen Isomeren, rechts exemplarisch für $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})\text{-Ar}$ dargestellt. Die Spektren sind mit 0,9586 skaliert und Bindungsenergien D_0 in kJ mol^{-1} gegeben. Die grau gepunkteten Linien dienen der optischen Führung der experimentellen Bandenpositionen. Grafiken adaptiert von Schütz *et al.* [47].

Interessanterweise schlugen alle Bemühungen, Isomer Gf2-Rg(I) zu finden, fehl. Optimierungen konvergierten stets in Gf1-Rg(I), was zeigt, dass durch Ar hier eine $\text{Gf2} \rightarrow \text{Gf1}$ Isomerisierungsreaktion hervorgerufen wird. Somit ist Position II das stabilste Bindungsmotiv für Gf2 mit $D_0 = 10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und dieses Resultat könnte auch zu dem geringen Signal von Gf2 (Bande D) im IRPD-Spektrum von $o\text{F-H}^+\text{PEA-Ar}$ beitragen. Mit $D_0 = 9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgt Isomer III. Wie bei Gf1 sind die anderen Bindungsmotive IV bis VI mit $D_0 \leq 6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ wiederum klar weniger stabil.

Die relativ schwache Interaktion des Ne mit $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})$ zeichnet sich auch in

den berechneten IR-Spektren ab. So gleichen sich die ν_{NH} der berechneten Isomere innerhalb der experimentellen Auflösung und repräsentieren bezüglich Frequenz ($\Delta\nu_{\text{NH}} \leq 6 \text{ cm}^{-1}$) und Intensität ($\Delta I_{\text{NH}} < 30\%$) das *o*F-H⁺PEA (Abb. 4.43, Tab. B.10). Eine Aussage bezüglich des bevorzugten Bindungsmotivs lässt sich anhand des experimentellen Spektrums nicht ableiten. Die Banden A und B bei 3344 und 3287 cm^{-1} im IRPD-Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ne weisen gegenüber den beiden korrespondierenden $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}} = 3346$ und 3304 cm^{-1} von *o*F-H⁺PEA(Gf1) Rotverschiebungen von -2 bzw. -17 cm^{-1} auf. Wegen der stärkeren Wechselwirkung von Ar mit *o*F-H⁺PEA sind die Effekte auf die Frequenzen ausgeprägter. Für die Isomere I, II und IV–VI sind die Effekte mit $\Delta\nu_{\text{NH}} \leq 6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta I_{\text{NH}} < 125\%$ wiederum experimentell nicht zu unterscheiden. Aber für Isomer III ist die freie ν_{NH} mit höchster Frequenz um -19 cm^{-1} deutlich rotverschoben zur entsprechenden Mode in *o*F-H⁺PEA(Gf1). Die Banden A–C lassen sich somit den drei ν_{NH} von Isomer I und energetisch betrachtet auch II zuordnen. Gegenüber den berechneten $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}} = 3347$ und 3300 cm^{-1} sowie $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{s}} = 3239 \text{ cm}^{-1}$ des Isomers I sind diese beobachteten Banden um -6 , -17 und -1 cm^{-1} rotverschoben. Bande A1 bei 3329 cm^{-1} im IRPD-Spektrum von *o*F-H⁺PEA-Ar kann sehr gut mit der Ar-gebundenen ν_{NH} des Isomers III bei 3327 cm^{-1} identifiziert werden. Die Häufigkeit für dieses Isomer ergibt sich aus dem Verhältnis der integrierten Bandenintensitäten von A und A1 unter Berücksichtigung der IR-Aktivitäten zu etwa 20%.

Die Struktur von *o*F-H⁺PEA(Gf1) ist durch die Komplexierung mit Ne und Ar quasi unverändert (Tab. 4.32). So weichen die Winkel δ_1 und δ_2 für die Isomere I und III um nicht mehr als etwa 1° zum freien *o*F-H⁺PEA(Gf1) ab. Daraus lässt sich schließen, dass die intermolekularen Wechselwirkungen des Edelgasatoms die intramolekularen Bindungen in *o*F-H⁺PEA(Gf1) kaum beeinflussen.

Die Analyse der NBO-Ladungsverteilung von *o*F-H⁺PEA(Gf1) und *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Rg(I) zeigt nur eine geringe Änderung der partiellen Ladungen aufgrund der Rg-Komplexierung. Die Ladung ist hauptsächlich auf der Seitenkette ($> 930 \text{ me}$) und hier auf der Ammoniumgruppe ($\approx 650 \text{ me}$) lokalisiert. Mit dem Edelgasatom im Bindungsmotiv I wird nur eine geringe positive Ladung auf das Rg-Atom (10 bzw. 3 me für Ar und Ne) übertragen, im Wesentlichen vom Stickstoff der Ammoniumgruppe (-7 und -3 me). Die nichtkovalenten Wechselwirkungen sind für das stabilste Isomer *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Ar(I) mit den NCI-Rechnungen quantifiziert (Abb. 4.44, Tab. 4.33). Die intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ Wechselwirkung in *o*F-H⁺PEA(Gf1) ($R_{\text{NH} \cdots \pi} = 3,26 \text{ \AA}$, $\rho^* = -0,010 \text{ a.u.}$) wird durch Ar in *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Ar(I) leicht geschwächt ($R_{\text{NH} \cdots \pi} = 3,30 \text{ \AA}$, $\rho^* = -0,009 \text{ a.u.}$), da Ar sich zwischen Seitenkette und Phenylring drängt und so Erstere leicht wegdrückt. Die $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Interaktion wird aufgrund der Ar-Komplexierung leicht stärker, was sich allerdings nur im Abstand ($R_{\text{NH} \cdots \text{F}} = 2,28$ und $2,24 \text{ \AA}$) und weniger in der Elektronendichte äußert, welche für *o*F-H⁺PEA(Gf1) und *o*F-H⁺PEA(Gf1)-Ar(I) im Rahmen der angegebenen Genauigkeit gleich ist ($\rho^* = -0,013 \text{ a.u.}$). Die durch Ar hervorgerufenen intermolekularen Wechselwirkungen entsprechen einer relativ starken $\text{NH}^+ \cdots \text{Ar}$ H-Bindung ($R_{\text{NH} \cdots \text{Ar}} = 2,54 \text{ \AA}$, $\rho^* = -0,010 \text{ a.u.}$) und einer schwächeren delokalisierten dispersiven $\text{Ar} \cdots \pi$ -Wechselwirkung ($R_{\text{Ar} \cdots \pi} = 3,58 \text{ \AA}$, $\rho^* \approx -0,004 \text{ a.u.}$). Die Interakti-

Tabelle 4.32: Ausgewählte Bindungslängen (R in Å)^a, dihedrale Winkel δ in ° sowie relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 (in kJ mol^{-1} und in Klammern in cm^{-1}) von $o\text{F-H}^+\text{PEA(Gf1)}$ und zwei repräsentativen Isomeren von $o\text{F-H}^+\text{PEA(Gf1)-Rg}$ mit $\text{Rg} = \text{Ne}$ und Ar , berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

$o\text{F-H}^+\text{PEA(Gf1)}$		$o\text{F-H}^+\text{PEA(Gf1)-Rg}$			
		Ar(I)	Ar(III)	Ne(I)	Ne(III)
$R_{\text{NH}\cdots\pi}$	3,26	3,30	3,28	3,26	3,27
$R_{\text{NH}\cdots\text{F}}$	2,275	2,243	2,311	2,274	2,311
$R_{\text{Rg}\cdots\pi}$		3,58		3,33	
$R_{\text{NH}\cdots\text{Rg}}$		2,538	2,497	2,277	2,262
δ_2	95,6	95,2	95,8	95,3	95,6
δ_1	55,2	55,3	56,3	55,6	56,2
E_0		0,0	2,4	0,0	1,3
D_0		12,1 (1015)	9,7 (814)	5,1 (427)	3,9 (323)

^a $R_{\text{NH}\cdots\pi}$ und $R_{\text{Rg}\cdots\pi}$ geben die Distanz zum Zentrum des aromatischen Ringes an, $R_{\text{NH}\cdots\text{F}}$ bzw. $R_{\text{NH}\cdots\text{Rg}}$ jeweils die kürzeste Distanz.

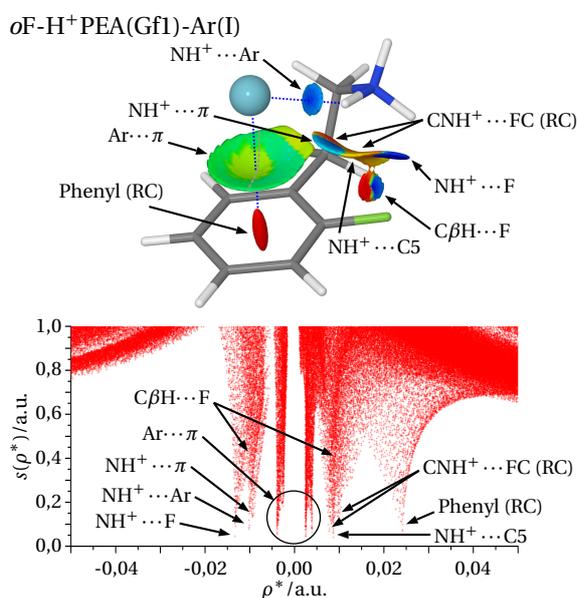


Abbildung 4.44: Darstellung des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte ρ^* ($= \text{sign}(\lambda_2)\rho$) und der entsprechenden NCI-Isofläche für $o\text{F-H}^+\text{PEA(Gf1)-Ar(I)}$. RC steht für den Ringschluss. Tabelle 4.33 listet die Werte der ausgelesenen Elektronendichte auf. Grafik adaptiert von Schütz *et al.* [47].

on des Ar mit den π -Elektronen setzt sich aus zwei Teilen zusammen (grau gestrichelte Linie in Abbildung 4.44), gehen aber in eine gemeinsame Isofläche über. Der etwas stärkere Teil mit $\rho^* = \pm 0,004$ a.u. korrespondiert zu der in Richtung der Seitenkette hälftigen Isofläche, während der Teil mit $\rho^* = \pm 0,003$ a.u. der anderen Hälfte entspricht. Da dieses Verhalten auch für $\text{H}^+\text{PEA(G)-Ar(I)}$ mit $\rho^* \approx \pm 0,003$ beobach-

Tabelle 4.33: Werte der Elektronendichte ρ^* ($\text{sign}(\lambda_2)\rho$, in willkürlichen Einheiten) von $\text{H}^+\text{PEA(G)-Ar(I)}$ und $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)-Ar(I)}$ inklusive ihrer Zuordnung zu den nichtkovalenten Interaktionen.

	$\text{H}^+\text{PEA(G)-Ar(I)}$	$\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)-Ar(I)}$
$\text{NH}^+ \cdots \text{F}$		-0,013
Phenyl RC ^a	+0,024	+0,024
$\text{CNH}^+ \cdots \text{FC RC}^a$		+0,010/ +0,008
$\text{NH}^+ \cdots \pi^b$	$\pm 0,014$	-0,009
$\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{F}^c$		$\pm 0,011$
$\text{NH}^+ \cdots \text{C5}$		+0,009
$\text{NH}^+ \cdots \text{Ar}$	-0,008	-0,010
$\text{Ar} \cdots \pi$	-0,004/ +0,003/ +0,002	$\pm 0,003/ \pm 0,004$

^a RC = Ringschluss. ^b Die attraktive Wechselwirkung geht einher mit einer repulsiven Interaktion der Seitenkette mit dem Phenylring für $\text{H}^+\text{PEA(G)}$. ^c Die attraktive Interaktion geht einher mit der Bildung eines $\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{FC}$ -Rings.

tet wird, ist dieses nicht auf die Anwesenheit des Fluors zurückzuführen, sondern resultiert aus der Asymmetrie der Interaktion aufgrund der Seitenkette. Mit Ausnahme der $\text{CNH}^+ \cdots \text{FC}$ -Wechselwirkung entsprechen die übrigen intramolekularen Wechselwirkungen in $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)-Ar(I)}$ denen in $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)}$ mit $\rho_{\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{F}}^* = \pm 0,011$ a.u., $\rho_{\text{NH}^+ \cdots \text{C5}}^* = +0,009$ a.u. und $\rho_{\text{Phenyl (RC)}}^* = +0,024$ a.u. Die $\text{CNH}^+ \cdots \text{FC}$ -Wechselwirkung ist mit $\rho^* = +0,008$ a.u. in $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)-Ar(I)}$ etwas schwächer als in $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gf1)}$ mit $\rho^* = +0,010$ a.u.

Aus experimenteller Sicht ließen sich aus den IRMPD-Spektren von $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ im Bereich von 600 bis 1750 cm^{-1} nur wenig Information bezüglich der Effekte der *ortho*-Fluorierung gewinnen. Insbesondere gleichen sich die IRMPD-Spektren von H^+PEA und $\text{oF-H}^+\text{PEA}$, mit Ausnahme der zusätzlichen CF-Streckschwingung in $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ sowie zwei den aromatischen CH-Biegeschwingungen zugeordnete Banden. Weiter ließ sich nicht klären, welche Konformere von $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ experimentell eindeutig vorliegen, sodass schließlich die Diskussion, wie nichtkovalente intramolekulare Bindungen durch die $\text{H} \rightarrow \text{F}$ -Substitution beeinflusst werden, von eher theoretischer Natur war. Die kalten IRPD-Spektren von $\text{oF-H}^+\text{PEA-Rg}$ dagegen liefern wertvolle Daten des Einflusses durch die *ortho*-Fluorierung. Während die *anti*-Konformere von H^+PEA und $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ innerhalb von 1 cm^{-1} identische Spektren im ν_{NH} -Bereich zeigen, unterscheidet sich das stabilste Konformere G von H^+PEA deutlich von dem korrespondierenden $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gh)}$. Die $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung in $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ ist stärker ($R_{\text{NH} \cdots \pi} = 2,93 \text{ \AA}$, $\rho^* = -0,015$ a.u.) als in $\text{oF-H}^+\text{PEA(Gh)}$ ($R_{\text{NH} \cdots \pi} = 3,02 \text{ \AA}$, $\rho^* = -0,014$ a.u.), was zu einer

stärker rotverschobenen NH-Streckschwingung führt ($\nu_{\text{NH}}^{\text{b}} = 3164$ und 3201 cm^{-1}). Die *ortho*-Fluorierung destabilisiert das Gh-Konformer energetisch also derartig, dass es experimentell nicht beobachtet wird. Dagegen sind die beiden stabilsten Konformere Gf1 und Gf2 mit ihren $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Wechselwirkungen experimentell klar nachweisbar.

4.6.4 Zusammenfassung

Die Messungen sowie quantenchemischen Rechnungen des untersuchten fluorierten PEA im neutralen und protonierten Ladungszustand liefern wertvolle Informationen bezüglich der Struktur sowie der molekularen Wechselwirkungen. Die ILSR- und UV-UV HB-Spektren bestätigen die Existenz von fünf Strukturen des *o*F-PEA. Durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen sind drei *gauche*- und zwei *anti*-Konformere identifiziert, welche die stabilsten Strukturen darstellen. Die Substitution eines Wasserstoffatoms mit Fluor in *ortho*-Position führt zu einer asymmetrischen Struktur gegenüber dem reinen PEA. Im Allgemeinen sind von den *gauche*-Konformere diejenigen stabiler, bei denen die Seitenkette auf der gegenüberliegenden Seite der Substitutionsstelle (Gh-Konformere) liegt. Darüber hinaus erfahren die beiden beobachteten *anti*-Konformere von *o*F-PEA eine Stabilisierung verglichen mit reinem PEA.

Der Vergleich der IRMPD-Spektren von $x\text{F-H}^+\text{PEA}$ mit $x = o, m$ und p mit den berechneten Spektren zeigt eine Dominanz der jeweiligen *gauche*-Konformere. Eindeutige Hinweise für eine Population der *anti*-Konformere im Experiment liegen nicht vor. Die $\text{H} \rightarrow \text{F}$ -Substitution in *meta*- und *para*-Position hat einen nur geringen Einfluss auf die energetische Potentialfläche, da das F-Atom zu weit von der Seitenkette entfernt ist, um wesentlich mit ihr zu interagieren. Entsprechend zum H^+PEA sind die *gauche*-Konformere dieser beiden Spezies gegenüber den *anti*-Konformeren hauptsächlich durch intramolekulare $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktionen stabilisiert. Im Gegensatz dazu wechselwirkt das F in $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ stark mit der Seitenkette, was die Konformervielfalt erhöht. Die intramolekularen $\text{NH}^+ \cdots \pi$ - und $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Interaktionen führen zu drei *gauche*-Konformeren in $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ (Gf1, Gf2, Gh). NCI- und NBO-Analysen geben einen quantitativen Einblick in den Ursprung und die Stärke der Wechselwirkungen. Der Vergleich der berechneten CF-Bindungslängen und CF-Streckfrequenzen zeigt für alle Konformere von $m\text{F-H}^+\text{PEA}$ und $p\text{F-H}^+\text{PEA}$ ähnliche Eigenschaften mit nur geringen Variationen. Dagegen sind die CF-Bindungen in $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ schwächer und länger und deutlich abhängiger von Konformation der Seitenkette.

Mittels den NH-Streckbereich abdeckender IRPD-Spektroskopie an kaltem $\text{oF-H}^+\text{PEA}$ -Rg ist eine Unterscheidung der drei *gauche*-Konformere möglich. Die Analyse der experimentellen Spektren zeigt die hauptsächliche Population durch die stabilste berechnete Struktur Gf1, welches sowohl $\text{NH}^+ \cdots \pi$ - als auch $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ -Wechselwirkungen unterliegt. Die etwas weniger stabile Struktur Gf2, bei dem die Ammoniumgruppe nur mit dem F und nicht mit dem π -Elektronensystem interagiert, ist nur zu einem geringen Anteil von circa 5% populiert. Im am wenigsten stabilen Konformer Gh wechselwirkt die Ammoniumgruppe nur mit den π -Elektronen und ist experimentell nicht nachgewiesen. Die Rg-Liganden bevorzugen eine Bindung an das π -Elektronensystem des aro-

matischen Ringes und die Ammoniumgruppe. NCI-Rechnungen geben quantitativ Aufschluss über die konkurrierenden intra- und intermolekularen Interaktionen, welche für $oF-H^+PEA-Ar$ von vergleichbarer Stärke sein können. Der Einfluss der Bindung des Ar bzw. Ne auf spektrale Verschiebungen im NH-Streckbereich ist nur gering.

4.7 Résumé

Das PEA wurde in verschiedenen Ladungszuständen untersucht und die Wechselwirkung mit verschiedenen Liganden analysiert. Konkret wurde im neutralen Zustand das reine PEA und sein monohydratisiertes $PEA-H_2O$ vermessen. Das kationische PEA^+ wurde in Wechselwirkung mit einer verschiedenen Anzahl n unpolarer (Ne, Ar_{1-7} , Kr) und m polarer ($(H_2O)_{1-3}-Ar_{0,1}$) Liganden spektroskopiert. Das protonierte H^+PEA wurde sowohl ohne als auch mit Wechselwirkung von Ne_{1-3} , $Ar_{1,2}$, $(N_2)_{1-7}$ und $(H_2O)_{1-7}-Ne_{0,1}/Ar_{0-2}/(N_2)_{0-2}$ untersucht. Des Weiteren wurden die fluorierten Spezies $oF-PEA$, $o,m,pF-H^+PEA$ und $oF-H^+PEA-Ne/Ar$ studiert. Quantenchemische Rechnungen helfen bei der Interpretation der experimentellen Spektren und geben Einblicke in die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Die folgenden Abschnitte stellen die molekularen Interaktionen für die verschiedenen Ladungszustände gegenüber, diskutieren den Effekt der Seitenkette an sich sowie die intramolekularen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette und beschreiben den Einfluss der $H \rightarrow F$ -Substituierung.

4.7.1 Die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen von PEA, PEA^+ und H^+PEA

Dieser Abschnitt stellt die Unterschiede und Gemeinsamkeiten des PEA in seinen verschiedenen diskutierten Ladungszuständen heraus. Dabei zeigen sich substanzielle Einflüsse auf die Struktur des Moleküls sowie intra- und intermolekulare Interaktion. Während die Zahl der Konformere von PEA von der Orientierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der Aminogruppe für die jeweilige *gauche*- bzw. *anti*-Konformation der Seitenkette abhängt, ist dieser Zusammenhang für PEA^+ nicht gegeben. Neben einem einzelnen *anti*-Konformer ergeben sich für PEA^+ drei *gauche*-Konformere, bei denen die Seitenkette unterschiedliche Neigungen aufweist. Hinzu kommt ein Konformer, bei dem die Aminogruppe der Seitenkette an den Phenylring bindet ($PEA^+(R)$). Die Protonierung an der Aminogruppe schränkt die möglichen Konformere drastisch auf zwei, *gauche*(G) und *anti*(A) ein.

Experimentell lassen sich von den neun möglichen PEA-Strukturen fünf eindeutig nachweisen. Von den fünf möglichen PEA^+ -Konformeren lassen sich in den IRPD-Spektren drei identifizieren inklusive des Konformers R. In den bei Raumtemperatur gewonnenen IRMPD-Spektren von H^+PEA zeigen sich eindeutige Merkmale des $H^+PEA(G)$, darüber hinaus lassen sich einzelne Banden unter Umständen auch mit $H^+PEA(A)$ erklären. Die kälteren IRPD-Spektren dagegen lassen sich einzig auf das *gauche*-Konformer zurückführen.

Während $\text{NH}^{(+)} \dots \pi$ -Interaktionen für die Stabilisierung der *gauche*-Konformere von PEA und H^+PEA verantwortlich sind und andere Strukturen erst mit einem größeren energetischen Abstand folgen, lässt sich dieses Muster nicht direkt auf die Konformere von PEA^+ übertragen. So ist insbesondere die Reihenfolge der gefundenen Strukturen stark abhängig vom verwendeten Niveau der quantenchemischen Rechnungen, was sogar so weit geht, dass Konformer R sowohl als das stabilste als auch instabilste Konformer vorhergesagt wird. Spektroskopisch zeigen sich für PEA vor allem im Bereich der Streckschwingungen die Moden der aliphatischen Gruppen ν_{CH_2} als spezifische Identifikationsmerkmale, dagegen weisen die Streckmoden der Aminogruppe ν_{NH_2} nur geringe Unterschiede auf. Aufgrund der geringen Intensität der ν_{CH_2} in PEA^+ und H^+PEA sind hier vor allem die ν_{NH_2} zur experimentellen Identifizierung ausschlaggebend. Für $\text{PEA}^+(\text{R})$ kommt die aromatische $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ an der Position, an der die Seitenkette mit der Aminogruppe bindet, als Alleinstellungsmerkmal hinzu. Die Ladung auf PEA^+ führt mit Ausnahme von Konformer R im Allgemeinen zu einer Stärkung der NH-Bindungen gegenüber PEA, was in einer Blauverschiebung der ν_{NH_2} um einige zehn cm^{-1} resultiert. Die ν_{NH_2} von $\text{PEA}^+(\text{R})$ sind gegenüber denen der anderen Konformere von PEA^+ mit teils deutlich mehr als -100cm^{-1} ins Rote verschoben, vergleichbar mit der Rotverschiebung in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})$. Dies zeigt die substanziellen Unterschiede in der Wirkung einer positiven Ladung in Form des kationischen sowie protonierten Zustandes von PEA.

Die Interaktion mit Edelgasen beschränkt sich in dieser Arbeit auf PEA^+ und H^+PEA . In beiden Clustern binden die Edelgase für die *gauche*-Konformere sowie $\text{PEA}^+(\text{R})$ bevorzugt an die Amino- bzw. Ammoniumgruppe und interagieren zusätzlich mit dem π -Elektronensystem des Phenylrings. Für $\text{PEA}^+(\text{A})$ schränkt sich die Interaktion auf dispersive Wechselwirkungen mit den H-Atomen der Seitenkette ein. Die schwach gebundenen Edelgase üben nur einen geringen Einfluss auf die Spektren aus und lassen sich größtenteils experimentell nicht differenzieren. Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ar mit neutralem PEA sind auf elektronische Spektren mit den Verschiebungen der $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ -Ursprünge aufgrund der Solvatisierung limitiert.^[225] Quantenchemische Rechnungen der Autoren zeigen für das stabilste Isomer eine Bindung des Ar über dem Phenylring, analog zu den Bindungsmotiven $\text{PEA}^+(\text{GI})\text{-Ar}(\text{I})$ bzw. $\text{PEA}^+(\text{A})\text{-Ar}(\text{II})$. Für $\text{H}^+\text{PEA}\text{-(N}_2)_n$ ergeben sich zwar größere Verschiebungen in den beobachteten Frequenzen, allerdings spiegeln die Spektren grundsätzlich diejenigen von $\text{H}^+\text{PEA-Ar}_n/\text{Ne}_n$ wider. Sowohl bei $\text{PEA-H}_2\text{O}$ als auch $\text{PEA}^+\text{-H}_2\text{O}$ führt die Wechselwirkung mit Wasser zu einer Einschränkung der Konformervielfalt auf eine einzelne Struktur $\text{PEA}(\text{Gout})$ bzw. $\text{PEA}^+(\text{R})$, wobei im neutralen Zustand H_2O als Protonendonator und im kationischen Zustand als -akzeptor an die Aminogruppe bindet. Ob die durch H_2O hervorgerufene Konformereinschränkung sich auch auf $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ übertragen lässt, ist nicht endgültig zu beantworten, da bereits für die Interaktion mit den Edelgasen nur das *gauche*-Konformer zu beobachten ist.

Die weitere Hydratisierung in $\text{PEA}^+\text{-(H}_2\text{O)}_2$ führt zur Koexistenz von Isomeren, bei denen beide NH-Gruppen durch jeweils ein H_2O sowie nur eine unter Ausbildung eines Wassernetzwerks besetzt sind. Dies gilt auch für das kältere Spektrum von $\text{PEA}^+\text{-(H}_2\text{O)}_2$.

Ar. Für $\text{PEA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ bilden sich nur Isomere, bei denen beide NH-Gruppen besetzt sind, wobei jeweils an eine Gruppe ein Wasserdimer bindet. Hinweise auf ein größeres Wassernetzwerk in Form eines Wassertrimers sind im IRPD-Spektrum nicht zu erkennen. Im Unterschied dazu bildet sich ein Wassernetzwerk in $\text{H}^+\text{PEA}(\text{H}_2\text{O})_m$ erst ab einer Clustergröße von $m = 3$ aus und das auch nur im warmen Spektrum. Im kalten Spektrum von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ar sind alle NH-Gruppen mit jeweils einem H_2O besetzt. Leider existieren keine experimentellen Spektren von $\text{PEA}(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m \geq 2$, sodass hier keine direkte Aussage bezüglich des Solvatisierungsverhaltens von Wasser möglich ist. Rechnungen deuten jedoch darauf hin, dass auch hier ein Wassernetzwerk ausgebildet wird, allerdings unter zusätzlicher Wechselwirkung mit der Aminogruppe (Abb. B.13).

4.7.2 Effekt der Seitenkette

Die Gegenüberstellung der Resultate von PEA zum Anilin (An), ein Phenylring mit einer Aminogruppe, in den betrachteten verschiedenen Ladungszuständen gibt einen Einblick über die Rolle der Seitenkette in PEA und ihre Wirkung auf die Amino- bzw. Ammoniumgruppe. Im Grundzustand S_0 des Anilins liegen die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe nicht in der Ringebene.^[201] Ar bindet über dem aromatischen Ring bevorzugt auf der entgegengesetzten Seite der NH_2 -Protonen. Allerdings ist die energetische Differenz zur Bindung an der gegenüberliegenden Seite mit 14 cm^{-1} gering.^[260] Grundsätzlich lässt sich in den Experimenten kein Isomer nachweisen, bei dem Ar an die Aminogruppe H-gebunden ist. Auch wenn ein direkter experimenteller Beweis fehlt, deuten, wie bereits erwähnt, Rechnungen für die verschiedenen Konformere des neutralen PEA auf ein π -gebundenes Isomer auf der relativ zur Ringebene selben Seiten wie die Seitenkette.^[225] Die Stabilität dieses Bindungsmotivs profitiert damit von $\text{Ar} \cdots \pi$ - und $\text{NH} \cdots \text{Ar}$ -Wechselwirkungen, was erst durch die Seitenkette möglich ist.

Infrarotspektren von An^+ -Ar zeigen sowohl ein π - als auch H-gebundenes Bindungsmotiv, wovon Letzteres das bevorzugte ist. Spektroskopisch lassen sich beide Isomere mit $\Delta v_{\text{NH}_2}^a = 12 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta v_{\text{NH}_2}^s = 14 \text{ cm}^{-1}$ klar voneinander unterscheiden, im Einklang mit quantenchemischen Rechnungen.^[201] Rechnungen (UMP2/6-31G(2df,2pd)) zeigen ein näherungsweise linear ($\vartheta_{\text{NH} \cdots \text{Ar}} = 172^\circ$, $R_{\text{NH} \cdots \text{Ar}} = 2,53 \text{ \AA}$) an die NH-Gruppe H-gebundenes Ar (An^+ -Ar(H)). Rechnungen auf dem für PEA^+ in dieser Arbeit verwendeten Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ bestätigen weitestgehend diese Struktur, auch wenn von der Linearität etwas weiter abgewichen wird ($\vartheta_{\text{NH} \cdots \text{Ar}} = 165^\circ$, $R_{\text{NH} \cdots \text{Ar}} = 2,59 \text{ \AA}$, $\Delta v_{\text{NH}_2}^{a/s} = 10$ bzw. 12 cm^{-1}). Für die verschiedenen Isomere von PEA^+ -Ar treten für die jeweiligen Konformere deutlicher geringere Unterschiede ($\leq 4 \text{ cm}^{-1}$) in den NH_2 -Streckfrequenzen auf, sodass experimentell die Isomere nicht unterscheidbar sind (Tab. B.2). Dies betrifft insbesondere die Isomere, bei denen Ar auch mit der Aminogruppe interagiert. Im Gegensatz zu An^+ -Ar(H) ist die Bindung des Ar aber weniger linear und das Ar wechselwirkt auch nicht exklusiv mit der Aminogruppe (Abb. B.1). Entsprechend gering ist die Änderung der R_{NH} , wie beispielhaft für $\text{PEA}^+(\text{A})$ -Ar(I) in Tabelle 4.3 aufgeführt, was grundsätzlich die isomerspezifisch geringen Frequenzunterschiede erklärt. In $\text{PEA}^+(\text{GI})$ unterliegt die Aminogruppe einer $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkung, in $\text{PEA}^+(\text{R})$

führt die chemische Bindung der Aminogruppe an den Phenylring zu deutlichen Änderungen in den R_{NH} . Um den isolierten Einfluss der Seitenkette in PEA^+ quantitativ zu beleuchten, ist daher ein Vergleich von An^+ mit $\text{PEA}^+(\text{A})$ sinnvoll. Mit $R_{\text{NH}} = 1,0089 \text{ \AA}$ ist die NH-Bindungslänge etwa 16 m\AA kürzer als in An^+ . Aufgrund der Seitenkette ist also die Azidität der Aminogruppe verringert. Auf Basis der Approximation von PEA^+ durch $\text{PEA}^+ \text{-Ne}$ sowie den Frequenzen des $\text{An}^{+ [201]}$ schieben $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}}$ von $\text{PEA}^+(\text{A})$ mit 11 und -15 cm^{-1} . Diese konträren Verschiebungen sind möglicherweise auf die Struktur der Aminogruppe zurückzuführen. Bei An^+ bildet das C-Atom und die an dieses bindende Aminogruppe eine Ebene, während in $\text{PEA}^+(\text{A})$ eine eher pyramidale Struktur ausgebildet wird, bei der beide H-Atome aus der Ebene herausragen.

Die Bindung des H_2O im neutralen PEA als Protonendonator an den Stickstoff unterscheidet sich nicht vom für $\text{An-H}_2\text{O}$ beobachteten Bindungsmotiv.^[261] Allerdings ist das H_2O in PEA deutlich stärker gebunden, was sich in einer stärkeren Rotverschiebung der experimentellen $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ äußert (3524 und 3351 cm^{-1} für $\text{An-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{PEA-H}_2\text{O}$), während für die freie OH-Streckschwingung der Unterschied für beide Moleküle irrelevant ist ($\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3 \text{ cm}^{-1}$). In $\text{PEA}^+ \text{-H}_2\text{O}$ bindet das Wasser als Protonenakzeptor an eine jeweilige NH-Gruppe. Da für dieses System ausschließlich Konformer R beobachtet wird, ist ein Vergleich zum hydratisierten Anilinkation nur eingeschränkt sinnvoll. Grundsätzlich weist auch $\text{An}^+ \text{-H}_2\text{O}$ dasselbe Bindungsmotiv auf wie $\text{PEA}^+ \text{-H}_2\text{O}$.^[262] Es lässt sich aber festhalten, dass sowohl für PEA^+ als auch An^+ mit $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}} = 2$ bzw. 5 cm^{-1} die OH-Streckmoden des Wassers in quasi gleicher Weise gegenüber den freien Moden rotverschoben sind, wobei sie für $\text{An}^+ \text{-H}_2\text{O}$ geringfügig größer ausfällt. Die weitere Hydratisierung erfolgt in $\text{An}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_2$ grundsätzlich mit der Bindung an die andere freie NH-Gruppe,^[262-264] aber auch die Bildung eines Wasserdimers wurde nachgewiesen.^[263] Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch für $\text{PEA}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_2$ feststellen. Sowohl im warmen als auch dem kalten mit Ar komplexierten Spektrum lassen sich die Isomere nachweisen, bei denen beide NH-Gruppen besetzt sind sowie nur eine unter Ausbildung eines Wasserdimers. Wie zuvor sind für die Cluster mit beiden besetzten NH-Gruppen die freien OH-Moden mit $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{a/s}} \leq 7 \text{ cm}^{-1}$ nur geringe und für die Aminogruppe mit $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a/s}} = 107$ bzw. 45 cm^{-1} größere Unterschiede für die beiden Moleküle feststellbar. Für die $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$ der Isomere mit dem Wasserdimer beträgt die Differenz 37 cm^{-1} , ist aber sowohl für An^+ als auch PEA^+ im Rahmen wegen recht breiten Banden in den experimentellen Spektren. Der nächste Schritt der Hydratisierung verhält sich in $\text{PEA}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_3$ analog zu $\text{An}^+ \text{-(H}_2\text{O)}_3$ ^[264] mit den beobachteten unterschiedlich starken Bindungen der Wassermonomere bzw. -dimere an die NH-Gruppen.

Die Protonierung des PEA erfolgt, wie für $\text{H}^+ \text{TRA}$ und vergleichbare aromatische Neurotransmitter mit einer Ethylaminoseitenkette,^[239,240] an der Aminogruppe als stabilste und einzig beobachtete Protonierungsstelle. Im Gegensatz dazu ließen sich für das protonierte Anilin (AnH^+) experimentell neben dem an der Aminogruppe protonierten auch zwei am aromatischen Ring protonierte Strukturen nachweisen.^[265] Im Folgenden wird für AnH^+ nur erstere Protonierungsstelle betrachtet und ist beschränkt auf die Liganden Ar und N_2 aufgrund fehlender Spektren zu $\text{AnH}^+ \text{-Ne/H}_2\text{O}$. Grundsätzlich

bildet die Bindung an die Ammoniumgruppe sowohl für $H^+PEA(G)$ als auch AnH^+ die stabilsten Strukturen aus. Im Unterschied zu Anilin führt allerdings die Seitenkette von PEA dazu, dass eine NH-Gruppe mit den π -Elektronen interagiert. Ebenso profitiert ein, an die zum Ring zeigende NH-Gruppe, H-gebundener Ligand auch von Wechselwirkungen mit den π -Elektronen. So ist ein Vergleich zu AnH^+ wenig aussagekräftig und wird nicht verfolgt. Da keine Untersuchungen zur Bindung von H_2O an AnH^+ vorliegen, ist auch ein Vergleich von H^+PEA-H_2O zu diesem System nicht möglich.

Im Zusammenhang mit den Messungen des IRMPD-Spektrums von H^+PEA im Fingerabdruckbereich wurden auch Systeme vermessen, die sowohl eine kürzere als auch längere Seitenkette aufweisen, H^+P_xA mit $x = M$ (Methyl), P (Propyl) und B (Butyl), und ergänzen IRMPD-Spektren im Streckschwingungsbereich dieser Systeme.^[42] Die kurze Seitenkette in H^+PMA führt dazu, dass lediglich das berechnete Spektrum eines Konformers mit dem IRMPD-Spektrum vergleichbar ist und eine gute Übereinstimmung zeigt. In H^+PEA ist von den beiden möglichen Konformeren *gauche* und *anti* Ersteres, wie ausführlich diskutiert, in den IRMPD-Spektren eindeutig nachzuweisen. Mit zunehmender Länge der Seitenkette steigt die Zahl der berechneten Strukturen. Die Analyse der Spektren zeigt grundsätzlich die Anwesenheit der *gauche*-Strukturen und insbesondere eine gute Übereinstimmung mit dem jeweils stabilsten Konformer, allerdings sind Beiträge weniger stabiler *gauche*-Konformere nicht auszuschließen. In Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette lässt sich die Interaktion der Ammoniumgruppe mit dem π -Elektronensystem durch NCI-Rechnungen genauer studieren. Abbildung 4.45 beschränkt sich auf die Darstellung der NCI-Interaktionen von H^+PPA und H^+PBA , da für H^+PMA die Distanz der Ammoniumgruppe zum Phenylring zu keiner nennenswerten Interaktion führt und H^+PEA bereits in Abbildung 4.41 dargestellt ist. Mit zunehmender Länge der Seitenkette bildet sich eine komplexer werdende Vielfalt an Wechselwirkungen der Ammoniumgruppe sowohl mit dem π -Elektronensystem als auch den CH_2 -Gruppen der Seitenkette aus. Im Folgenden soll im Wesentlichen nur auf die Wechselwirkung der Ammoniumgruppe mit dem Phenylring eingegangen werden, eine quantitative Auflistung aller identifizierten Interaktionen findet sich in Tabelle B.11. Die Lage der Ammoniumgruppe zum Phenylring deutet bereits an, dass in H^+PEA und H^+PPA eine einzelne direkte Wechselwirkung der NH-Gruppe mit den π -Elektronen stattfindet. Allerdings zeigt diese sich für die beiden Moleküle in unterschiedlicher Stärke ($\rho_{NH^+ \dots \pi}^* = -0,015$ und $-0,020$ für H^+PEA bzw. H^+PPA) einhergehend mit dem Abstand der NH-Gruppe zum Phenylring ($R_{NH \dots \pi} = 2,93$ und $2,36 \text{ \AA}$). Grundsätzlich setzt sich der beobachtete Trend auch in H^+PBA fort. Verglichen mit H^+PEA und H^+PPA dreht sich die Ammoniumgruppe in H^+PBA so, dass nun zwei NH-Gruppen mit dem π -Elektronensystem wechselwirken. Die Interaktionen sind allerdings nicht symmetrisch ($\rho_{NH_1^+ \dots \pi}^* = -0,019$ und $\rho_{NH_2^+ \dots \pi}^* = -0,008$). Mit $R_{NH \dots \pi} = 2,33$ und $2,65 \text{ \AA}$ haben die linke bzw. rechte NH-Gruppe entsprechend unterschiedliche Distanzen. Interessanterweise ist erstere NH-Gruppe damit noch näher am Phenylring als in H^+PPA , weist aber einer schwächeren $NH^+ \dots \pi$ -Bindung auf. Ebenso wenig korreliert die rechte NH-Gruppe mit ihrem Abstand und ihrer Bindung zu den Werten für H^+PEA , was prinzipiell mit der

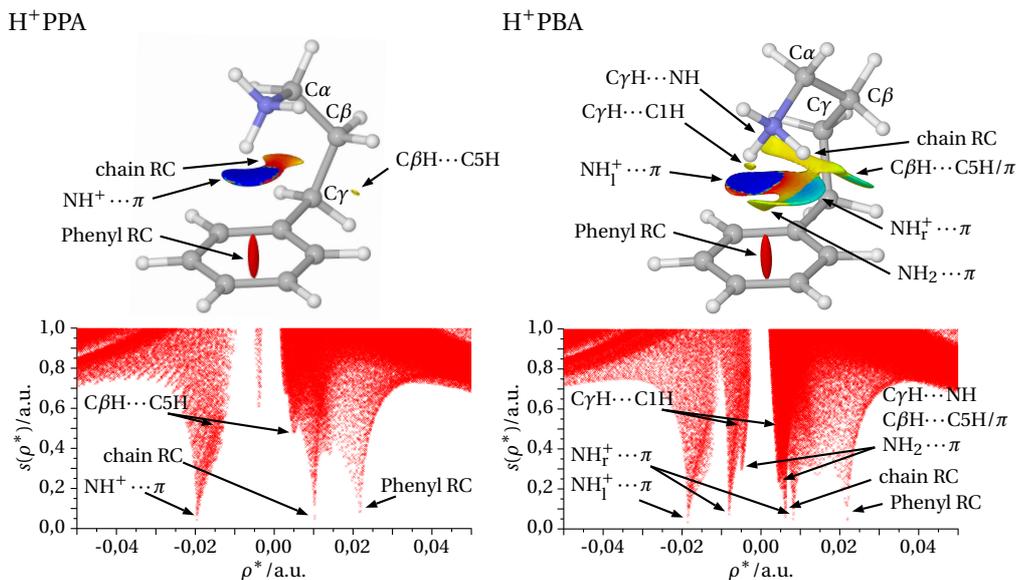


Abbildung 4.45: Darstellung des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \text{sign}(\lambda_2)\rho$ und der entsprechenden NCI-Isofläche für H^+PPA und H^+PBA . Die Werte ρ^* für die markierten Minima $s(\rho^*)$ sind in Tabelle B.11 wiedergegeben. RC steht für Ringschluss.

Ausrichtung der Ammoniumgruppe zu tun hat, sodass eine weniger direkt gerichtete Wechselwirkung stattfindet. Die Flexibilität der Seitenkette zeigt sich auch in der repulsiven Wechselwirkung aufgrund der Bildung einer Ringstruktur durch die Seitenkette mit dem Phenylring. So ist diese repulsive Kraft mit zunehmender Länge der Seitenkette geschwächt ($\rho^* = +0,015$, $+0,010$ und $+0,006$ a.u. für H^+PEA , H^+PPA bzw. H^+PBA) und separiert für H^+PPA und H^+PBA von der $\text{NH}^+ \cdots \pi$ -Interaktion.

4.7.3 Einfluss der Fluorierung

Abhängig von der Substitutionsstelle führt die Fluorierung am aromatischen Ring zu einer Asymmetrie in der Geometrie des $x\text{F-PEA}$, was die Zahl möglicher Konformere erhöht. Während für $p\text{F-PEA}$ die Zahl der Konformere verglichen mit PEA unverändert bei fünf liegt, von denen drei experimentell nachgewiesen wurden,^[234] erhöht sich diese auf neun für $o\text{F-PEA}$, von denen sich fünf in den Experimenten^[46,233] nachweisen lassen. Durch $\text{H} \rightarrow \text{F}$ -Substitution ändern sich leicht die energetischen Unterschiede zwischen den Konformeren aufgrund des Zusammenspiels zwischen den intramolekularen H-Bindungen und den repulsiven Wechselwirkungen (Abb. 4.46).

Die Protonierung ändert die Konformervielfalt des fluorierten PEA drastisch. Zunächst fällt durch Protonierung an der Ammoniumgruppe eine Differenzierung aufgrund der Orientierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs weg. Dazu kommt, dass die Protonierung die Strukturen auf die *gauche*-Konformere einschränkt. So lässt sich für $p\text{F-H}^+\text{PEA}$ zweifelsfrei nur das einzig mögliche *gauche*-Konformer nachweisen, im

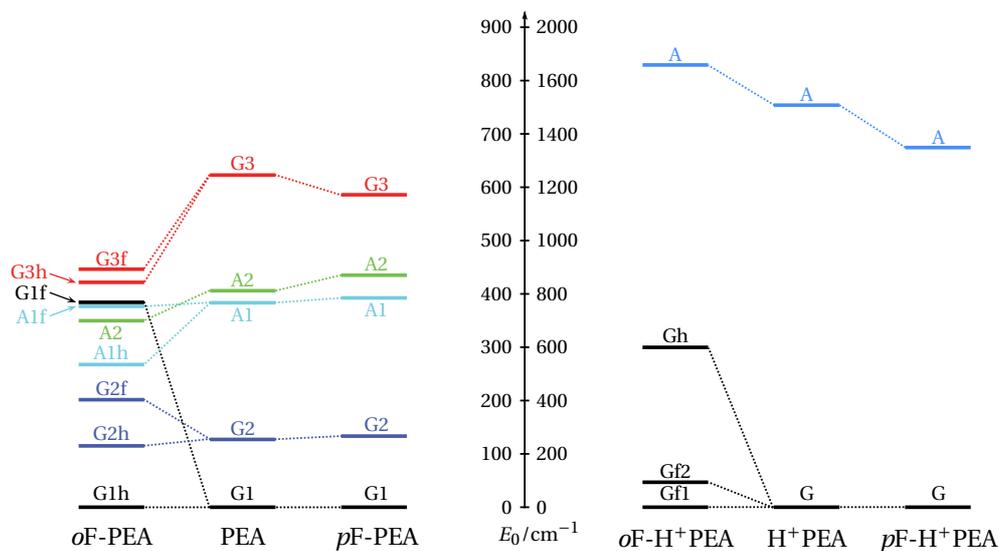


Abbildung 4.46: Gegenüberstellung der relativen Energien E_0 für die neutralen Cluster PEA^[218], oF-PEA^[233] und pF-PEA^[234] berechnet auf dem Niveau MP2/6-311++G(d,p) sowie deren protonierten Moleküle H⁺PEA, oF-H⁺PEA und pF-H⁺PEA berechnet auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Gegensatz zu zwei von drei möglichen *gauche*- und einem von zwei möglichen *anti*-Konformeren im neutralen pF-PEA.^[234] Ähnlich sieht es bei der Fluorierung an *ortho*-Position aus, bei denen für oF-PEA drei *gauche*- und zwei *anti*-Konformere zu beobachten sind^[233] und für oF-H⁺PEA (im kalten IRPD-Spektrum) nur zwei Strukturen mit der Seitenkette in *gauche*-Konformation. Dies ließ sich auch, wie oben bereits erwähnt, für das nicht-fluorierte H⁺PEA beobachten, sodass die Einschränkung auf die *gauche*-Konformere in xF-H⁺PEA prinzipiell auf die Protonierung zurückzuführen ist.

Allerdings spielt auch die Fluorierung eine Rolle bei der Interaktion zwischen der Seitenkette mit der NH₃⁺-Gruppe und dem fluorierten Phenylring, insbesondere für oF-H⁺PEA. So destabilisiert *ortho*-Fluorierung Konformer Gh, welches das Äquivalent zum einzig nachgewiesenen H⁺PEA(G) ist. Nur die beiden stabilsten Konformere Gf1 und Gf2 mit ihren NH⁺...F-Interaktionen sind experimentell nachweisbar, wobei das nur gering populierte Gf2 ausschließlich über eine NH⁺...F- aber keine NH⁺... π -Interaktion wechselwirkt und Gf1 von beiden Interaktionen profitiert. Die Wechselwirkungen mit einem Edelgasatom in Form von Ar und Ne in oF-H⁺PEA entsprechen mit dem gleichen Bindungsmotiv im Wesentlichen denen in H⁺PEA und sind zumindest für Ar von vergleichbarer Stärke (Tab. 4.33). Die Fluorierung wirkt somit für die untersuchten Cluster relativ lokal und beschränkt sich auf intramolekulare Wechselwirkungen mit der Seitenkette. Von Interesse ist daher für künftige Studien die Wechselwirkung von oF-H⁺PEA mit H₂O. So stellt sich beispielsweise die Frage, wie die Konformervielfalt für oF-H⁺PEA-H₂O aussieht. Darüber hinaus konkurrieren möglicherweise zwei Bindungsmotive. Zum einen die Bindung an die Ammoniumgruppe, wie in H⁺PEA-H₂O, und zum anderen als Protonendonator an das negativ geladene Fluoratom.

Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu den beiden Biomolekülen Tryptamin (TRA) und Phenylethylamin (PEA) erweitern das Verständnis bezüglich intramolekularer Interaktion sowie intermolekularer Wechselwirkungen mit polaren und unpolaren Liganden. In Kombination mit umfangreichen quantenchemischen Rechnungen ließen sich aus den Spektren strukturelle, energetische sowie vibratorische und elektronische Eigenschaften ableiten. Dabei zeigte sich, welche Rolle der Ladungszustand der untersuchten Systeme spielt und welche Auswirkungen dies auf die vorgenannten Eigenschaften ausübt. Die Moleküle wurden in der Gasphase untersucht, wodurch die Eigenschaften des TRA und PEA frei von Einflüssen durch Lösemittel und die schrittweise Solvatisierung studiert werden konnte. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit stellt die spektroskopische Untersuchung des am aromatischen Ring fluorierten PEA in dar. Die Substitution von Wasserstoff mit Fluor ist unter anderem in der Medizin bzw. Pharmakologie ein Instrument, die Eigenschaften von Wirkstoffen zu modifizieren.

Der überwiegende Teil der experimentellen Resultate basiert auf der IRPD-Spektroskopie von mittels Elektronenstoßionisation erzeugten Komplexen in einem Quadrupol-tandemmassenspektrometer, einer Methode, die es erlaubt, im Allgemeinen die stabilsten Strukturen im kationischen (TRA^+ und PEA^+) und protonierten Zustand (H^+TRA und H^+PEA) zu erzeugen und zu untersuchen. Die Methodik basiert auf der Konsequenzspektroskopie an einem in das Vakuum expandierten Molekularstrahl, bei dem sich kalte Komplexe von PEA bzw. TRA mit, abhängig vom Trägergas, verschiedenen Liganden L_n bilden ($\text{TRA}^+ \cdot L_n$ und $\text{H}^+\text{TRA} \cdot L_n$ bzw. $\text{PEA}^+ \cdot L_n$ und $\text{H}^+\text{PEA} \cdot L_n$). Der Einfluss eines Liganden wie Ne oder Ar auf die Eigenschaften von Tryptamin bzw. Phenylethylamin ist gering, sodass sich durch diese Komplexe die entsprechenden nicht-solvatisierten Biomoleküle approximieren ließen. IRMPD-Spektroskopie mittels eines IR-FEL an einem mit einer ESI-Quelle ausgestatteten FT-ICR in der Forschungseinrichtung CLIO lieferte Einblicke in die protonierten Systeme (H^+TRA und H^+PEA) ohne jeglichen Einfluss durch Liganden, allerdings nur bei Raumtemperatur und einer geringeren spektralen Auflösung. Die Untersuchungen der neutralen Cluster in dieser Arbeit basieren auf der Photoionisations- und der Doppelresonanzspektroskopie an einem ebenfalls in Vakuum expandierenden Molekularstrahl, wodurch sich auch hier aussagekräftige Spektren zur Strukturidentifizierung erzielen ließen.

Grundsätzlich lässt sich zusammenfassen, dass sowohl für TRA als auch PEA die Zahl der Konformere in den kationischen bzw. protonierten Zuständen teils deutlich reduziert ist. Die Zahl der für das neutrale TRA von bis zu sieben zu beobachtenden Konformeren reduziert sich für TRA^+ auf eines (*Gpy(in)*) und für H^+TRA auf die beiden möglichen *gauche*-Konformere (*Gph* und *Gpy*). Für PEA reduziert sich die Zahl von fünf Strukturen im neutralen Zustand auf drei für PEA^+ und ein einzelnes *gauche*-Konformer im protonierten Zustand H^+PEA . Hier zeigen sich bereits die ersten Unterschiede zwischen den beiden Biomolekülen auf. Die Struktur von TRA basiert auf einem Indolring während PEA ein Phenylring zugrunde liegt, beiden gemeinsam ist die Ethylaminoseitenkette. Aus Symmetriegründen lässt sich so bereits die generell gegenüber TRA geringere Anzahl der PEA-Konformere begründen. Es fällt allerdings auf, dass dieser Grundsatz für PEA^+ gebrochen ist. Zum einen ließ sich hier neben einem *gauche*- auch ein *anti*-Konformer nachweisen, sowie eine Struktur (R), bei der die Seitenkette über den Stickstoff der Aminogruppe an den Phenylring bindet. Dies ist ein bedeutender Unterschied zum TRA^+ , bei dem eine chemische Bindung der Aminogruppe an den aromatischen Indolring nicht zu beobachten ist, aber sehr wohl theoretisch vorhergesagt wird. Während für $\text{PEA}^+(\text{R})$ die energetische Reihenfolge zu den anderen Konformeren stark vom Niveau der Berechnungen abhängt, ist dieser Zusammenhang für $\text{TRA}^+(\text{R})$ nicht gegeben und bildet immer das instabilste Konformer.

Die Interaktionen mit den untersuchten Liganden zeigt für beide Biomoleküle Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Die unpolaren Liganden wie Ar, Ne, Kr oder N_2 wechselwirken im Gegensatz zum polaren H_2O schwach, sodass zuvor erwähnte Strukturen zu beobachten sind. N_2 bindet bei TRA^+ an die indolische NH-Gruppe, was für ein weiteres N_2 in eine bifurkative H-Bindung mündet und weitere Liganden andere schwach bindende Positionen, wie die π -Bindung, besetzen. In PEA^+ binden die Edelgasatome $\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Ne}$ und Kr bevorzugt an die Ammoniumgruppe unter zusätzlicher dispersiver Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem (mit Ausnahme des *anti*-Konformers). Sowohl im neutralen PEA als auch TRA führt die Interaktion mit H_2O im Wesentlichen zu einer Fixierung der Konformervielfalt, bei der das Wasser als Protonendonator an den Stickstoff der Aminogruppe der Seitenkette bindet. Wie bei N_2 lässt sich auch für $\text{TRA}^+-\text{H}_2\text{O}$ nur das Konformer *Gpy(in)* beobachten, bei dem das Wasser an die indolische NH-Gruppe bindet. Während für PEA^+-Rg noch drei Konformere identifiziert werden konnten, führt die Wechselwirkung mit H_2O , wie beim neutralen PEA, zu einer Einschränkung der Strukturvielfalt auf Konformer R. Dabei bindet H_2O ebenfalls an eine der beiden möglichen Positionen der Aminogruppe. Die Hydratisierung mit weiteren H_2O bildet in TRA^+ ein Wassernetzwerk aus, dagegen wird in PEA^+ zunächst die noch freie NH-Gruppe besetzt, bevor auch hier sich ein Wassernetzwerk bildet. Die zusätzliche Komplexierung von $\text{TRA}^+(\text{H}_2\text{O})$ mit N_2 sowie von $\text{PEA}^+(\text{H}_2\text{O})$ mit Ar und N_2 führt zu keinen wesentlichen strukturellen und spektralen Änderungen, sodass hier N_2 bzw. Ar nur eine „beobachtende“ Rolle einnehmen.

Im protonierten Zustand des Tryptamins wechseln die bevorzugten Bindungsmotive sowohl für N_2 als auch H_2O zur Ammoniumgruppe, wobei die stabilsten Strukturen diejenigen sind, bei dem der Ligand sowohl intern an die zum Indolring zeigende NH-

Gruppe bindet als auch mit dem π -Elektronensystem wechselwirkt. In H^+ PEA lässt sich Selbiges mit den Liganden Ne, Ar, N_2 und H_2O beobachten. Weitere H_2O -Liganden sind in H^+ PEA zunächst an die Ammoniumgruppe $NH^+ \cdots OH_2$ -gebunden, bevor sich ein Wassernetzwerk für H^+ PEA- $(H_2O)_m$ mit $m \geq 4$ ausbildet. Wie bei PEA^+ nehmen die zusätzlichen Liganden in H^+ PEA- $(H_2O)_m$ -L eine nur beobachtende Stellung ein und bewirken neben der Erzeugung kälterer Cluster keine wesentlichen Änderungen auf die Struktur oder das Spektrum. Die Bindung weiterer Liganden in H^+ TRA- H_2O geschieht ebenfalls an den noch freien Bindungsplätzen der Ammoniumgruppe. Bis zur experimentell gemessenen Clustergröße H^+ TRA- $(H_2O)_3$ ließ sich kein Hinweis auf die Ausbildung eines Wassernetzwerks erkennen. Die zusätzliche Komplexierung mit Stickstoff führt allerdings zu einem konkurrierenden Verhalten zwischen N_2 und H_2O , sodass Isomere beobachtet werden, bei denen sowohl H_2O als auch N_2 die stabilste Bindungsposition einnehmen. Die Bildung eines Wassernetzwerks in Form eines Dimers und Trimers wird erst für den Cluster H^+ TRA- $(H_2O)_3$ - N_2 beobachtet.

Die Fluorierung am Phenylring führt in Abhängigkeit von der Substituierungsstelle zu einer Asymmetrie in der Struktur der untersuchten x F- (H^+) PEA. Die Zahl möglicher Strukturen korreliert für die neutralen x F-PEA mit der Ausrichtung des freien Elektronenpaares der NH_2 -Gruppe zum aromatischen Ring und der Substituierungsstelle.^[46,233,234] Die in Japan gemessenen UV-UV HB- und die in Kollaboration mit Israel gemessenen ILSR-Spektren von o F-PEA belegen die Existenz der fünf stabilsten von neun theoretischen Konformeren im Molekularstrahl. IRMPD-Spektren von x F- H^+ PEA zeigen klare Signaturen der *gauche*-Konformere, jedoch können Beiträge der *anti*-Konformere nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu m,p F- H^+ PEA führt für o F- H^+ PEA die Nähe des F-Atoms zur Seitenkette zu einer komplexeren energetischen Potentiallandschaft mit $NH^+ \cdots \pi$ - und $NH^+ \cdots F$ -Interaktionen. Von dem *anti*- und den drei möglichen *gauche*-Konformeren des o F- H^+ PEA lassen sich in den kalten IRPD-Spektren die beiden stabilsten *gauche*-Konformere nachweisen.

Trotz des Umfangs der vorliegenden Arbeit mit den diskutierten Ergebnissen ist die spektroskopische Untersuchung von PEA und TRA in ihren verschiedenen Ladungszuständen und der Einfluss der Fluorierung nicht erschöpft. Im Folgenden sollen einige Aspekte herausgegriffen werden, um weitere Untersuchungen zu diesen Systemen zu motivieren. An den letzten Bemerkungen im obigen Abschnitt anknüpfend, ist die Ausweitung der IRPD-Spektroskopie auf die hydratisierten x F- H^+ PEA von Interesse, um den Einfluss des H_2O auf die intramolekularen Wechselwirkungen insbesondere für o F- H^+ PEA zu untersuchen. So wäre denkbar, dass durch die starke Bindung des H_2O , die beiden stabilsten Konformere o F- H^+ PEA(Gf1) und o F- H^+ PEA(Gf2) in nur noch eine Struktur kollabieren. Weiter ist die Ausweitung der Experimente auf die kationischen x F- PEA^+ von Bedeutung. Mit Blick auf $PEA^+(R)$ stellt sich die Frage, ob ein solches Konformer auch für die fluorierten Spezies existiert. Die Spektroskopie des fluorierten TRA ist ein ebenso interessantes Thema und auch hier stellt sich die Frage, inwieweit die Konformation beeinflusst wird.¹

¹Kommerziell scheinen nur am Phenylring substituierte Fluorotryptamine (4F-TRA^[266], 5F-TRA^[267], 6F-TRA^[268] und 7F-TRA^[269]) erhältlich zu sein.

Eine offene Fragestellung bei der Untersuchung der hydratisierten Cluster $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ war (Abschnitt 4.5.3), ob für $m = 7$ ein Protonentransfer zu beobachten ist. Eine Herausforderung stellen hier die experimentellen Konditionen dar, um ein ausreichendes Signal zur Identifizierung eines solchen Prozesses zu erreichen. Insbesondere die weitere Komplexierung mit beispielsweise Ar, um kalte und scharfe Spektren zu erhalten, gelang in bisherigen Experimenten nicht. Darüber hinaus ist die Ausweitung der Messungen im Roten unterhalb von 2600 cm^{-1} erstrebenswert, um die gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ zu vermessen. Eine Herausforderung stellt dabei die Zuordnung der Konformere oder eine Gruppe von Konformeren dar, was sich bereits für $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4$ als nicht ganz trivial darstellte. Experimentell hilfreich könnte hier die Anwendung der IR-IR-Doppelresonanzspektroskopie sein. Auch die Umsetzung der Experimente an der BerlinTrap^[270], einer Kombination von ESI-Quelle, Quadrupol-MS, einer kryogenen 22-Pol Ionenfalle und einem Flugzeit-MS, ist denkbar. Insbesondere die Möglichkeit der Kühlung in der Ionenfalle sollte zu einer geringeren Besetzung höherenergetischer Isomere und zu weniger detailreichen Spektren führen. Durch Variation der Temperatur in der Ionenfalle lassen sich weiter gezielt temperaturabhängige Spektren gewinnen. Die grundsätzliche Möglichkeit, größere hydratisierte Cluster mittels ESI (nano-ESI) zu erzeugen, wurde in einem ähnlichen Aufbau gezeigt.^[271] In gleichem Maße wie für die protonierten H^+PEA ist auch für PEA^+ sowie TRA^+ und H^+TRA die Untersuchung größerer hydratisierter Cluster von Bedeutung, um einen möglichen Protonentransfer zu beobachten und die Solvatisierungsschalen aufzuklären. Die in Abschnitt 4.4.2 angesprochenen Unterschiede bezüglich elektronischer Eigenschaften der Konformere von PEA^+ machen dieses Molekül auch für die elektronische Spektroskopie zu einem interessanten Objekt. Experimentell bietet sich darüber hinaus wiederum die Doppelresonanzspektroskopie (UV-IR) an, um isomeraselektive Spektren aufzunehmen.

Die Untersuchung des TRA und PEA wurde einleitend mit der Strukturaufklärung dieser Biomoleküle und ihrer solvatisierten Cluster im Kontext der Interaktion von Neurotransmittern mit Rezeptoren motiviert. Entsprechend ist es von Interesse die experimentellen Analysen in diese Richtung fortzusetzen, also im Speziellen wie TRA und PEA mit solchen Proteinen oder Proteinkomplexen wechselwirken. Nun sind solche Systeme als Ganzes sehr groß und komplex und mit den in dieser Arbeit besprochenen Mitteln und Apparaturen nicht zu untersuchen. Die direkte Wechselwirkung von Biomolekülen mit Proteinen ist im Allgemeinen nur auf einige Aminosäuregruppen beschränkt. Somit lassen sich entsprechende Peptide als Modellsystem für die Rezeptoren wählen und die Interaktion zwischen NT und Peptid auf molekularer Ebene studieren, wie es beispielsweise für Adrenalin gezeigt wurde.^[272] In Sinne des Verständnisses biochemischer Prozesse sowie den experimentellen Möglichkeiten lassen sich die Ergebnisse dieser Arbeit und darauf aufbauende zukünftige Untersuchungen mit folgendem Zitat nach Robertson & Simons [273] motivieren:

The bridges connecting chemical physics and biology are already there - it
is time to begin crossing them.

Bibliographie

1. Watson, J. D. & Crick, F. H. C. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* **171**, 737–738 (1953).
2. Kool, E. T. Hydrogen bonding, base stacking, and steric effects in DNA replication. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* **30**, 1–22 (2001).
3. Yakovchuk, P., Protozanova, E. & Frank-Kamenetskii, M. D. Base-stacking and base-pairing contributions into thermal stability of the DNA double helix. *Nucleic Acids Research* **34**, 564–574 (2006).
4. Webster, R. A. *Neurotransmitters, Drugs and Brain Function* ISBN: 0471978191 (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2001).
5. Berg, J. *Biochemistry* 5th edition. ISBN: 9780716746843 (W.H. Freeman, 2002).
6. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **14**. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>, 33–38 (1996).
7. Purves, D. *Neuroscience* 3rd edition. ISBN: 0878937250 (Sinauer Associates, 2004).
8. Snyder, S. H. Neurotransmitters, receptors, and second messengers galore in 40 years. *Journal of Neuroscience* **29**, 12717–12721 (2009).
9. Kurian, M. A., Gissen, P., Smith, M., Heales, S. J. & Clayton, P. T. The monoamine neurotransmitter disorders: An expanding range of neurological syndromes. *The Lancet Neurology* **10**, 721–733 (2011).
10. Opladen, T., Cortès-Saladelafont, E., Mastrangelo, M., Horvath, G., Pons, R., Lopez-Laso, E., Fernández-Ramos, J. A., Honzik, T., Pearson, T., Friedman, J., Scholl-Bürgi, S., Wassenberg, T., Jung-Klawitter, S., Kuseyri, O., Jeltsch, K., Kurian, M. A. & Garcia-Cazorla, À. The International Working Group on Neurotransmitter related Disorders (iNTD): A worldwide research project focused on primary and secondary neurotransmitter disorders. *Molecular Genetics and Metabolism Reports* **9**, 61–66 (2016).
11. Elliott, G. R. & Barchas, J. D. Neuroregulators: Neurotransmitters and neuromodulators. *Behavioral and Brain Sciences* **2**, 423–424 (1979).
12. Burrows, M. *The neurobiology of an insect brain* 1st edition. ISBN: 9780198523444 (Oxford University Press, 1996).
13. von Bohlen und Halbach, O. & Dermietzel, R. *Neurotransmitters and neuromodulators: Handbook of receptors and biological effects* 2nd edition. ISBN: 9783527313-075 (Wiley-VCH, 2006).

14. Meyer, E. A., Castellano, R. K. & Diederich, F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 1210–1250 (2003).
15. Mahadevi, A. S. & Sastry, G. N. Cooperativity in noncovalent interactions. *Chemical Reviews* **116**, 2775–2825 (2016).
16. Salonen, L. M., Ellermann, M. & Diederich, F. Aromatic rings in chemical and biological recognition: Energetics and structures. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 4808–4842 (2011).
17. Schermann, J.-P. *Spectroscopy and modeling of biomolecular building blocks* 1st edition. ISBN: 9780444527080 (Elsevier Science, 2007).
18. Subirana, J. A. & Soler-López, M. Cations as hydrogen bond donors: A view of electrostatic interactions in DNA. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* **32**, 27–45 (2003).
19. Teeter, M. M. Water-protein interactions: Theory and experiment. *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry* **20**, 577–600 (1991).
20. Macleod, N. A. & Simons, J. P. Neurotransmitters in the gas phase: Infrared spectroscopy and structure of protonated ethanolamine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 2821–2826 (10 2004).
21. Schermann, J. *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks* 1st edition. ISBN: 9780444527080 (Elsevier Science, 2008).
22. Park, B. K., Kitteringham, N. R. & O'Neill, P. M. Metabolism of fluorine-containing drugs. *Annual review of pharmacology and toxicology* **41**, 443–470 (2001).
23. Böhm, H.-J., Banner, D., Bendels, S., Kansy, M., Kuhn, B., Müller, K., Obst-Sander, U. & Stahl, M. Fluorine in medicinal chemistry. *ChemBioChem: A European Journal of Chemical Biology* **5**, 637–643 (2004).
24. Isanbor, C. & O'Hagan, D. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents. *Journal of Fluorine Chemistry* **127**, 303–319 (2006).
25. Bégué, J.-P. & Bonnet-Delpon, D. Recent advances (1995-2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products. *Journal of Fluorine Chemistry* **127**, 992–1012 (2006).
26. Kirk, K. L. Fluorine in medicinal chemistry: recent therapeutic applications of fluorinated small molecules. *Journal of Fluorine Chemistry* **127**, 1013–1029 (2006).
27. Müller, K., Faeh, C. & Diederich, F. Fluorine in pharmaceuticals: Looking beyond intuition. *Science* **317**, 1881–1886 (2007).
28. Purser, S., Moore, P. R., Swallow, S. & Gouverneur, V. Fluorine in medicinal chemistry. *Chemical Society Reviews* **37**, 320–330 (2008).

29. Hagmann, W. K. The many roles for fluorine in medicinal chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry* **51**, 4359–4369 (2008).
30. O'Hagan, D. Fluorine in health care: organofluorine containing blockbuster drugs. *Journal of Fluorine Chemistry* **131**, 1071–1081 (2010).
31. Bondi, A. van der Waals volumes and radii. *Journal of Physical Chemistry* **68**, 441–451 (1964).
32. Biffinger, J. C., Kim, H. W. & DiMagno, S. G. The polar hydrophobicity of fluorinated compounds. *ChemBioChem: A European Journal of Chemical Biology* **5**, 622–627 (2004).
33. Amii, H. & Uneyama, K. C-F bond activation in organic synthesis. *Chemical Reviews* **109**, 2119–2183 (2009).
34. O'Hagan, D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. *Chemical Society Reviews* **37**, 308–319 (2008).
35. Berger, R., Resnati, G., Metrangolo, P., Weber, E. & Hulliger, J. Organic fluorine compounds: A great opportunity for enhanced materials properties. *Chemical Society Reviews* **40**, 3496–3508 (2011).
36. Reichenbacher, K., Süß, H. I. & Hulliger, J. Fluorine in crystal engineering—"the little atom that could". *Chemical Society Reviews* **34**, 22–30 (2005).
37. Cantacuzene, D., Kirk, K., McCulloh, D. & Creveling, C. Effect of fluorine substitution on the agonist specificity of norepinephrine. *Science* **204**, 1217–1219 (1979).
38. Kirk, K. L., Olubajo, O., Buchhold, K., Lewandowski, G. A., Gusovsky, F., McCulloh, D., Daly, J. W. & Creveling, C. R. Synthesis and adrenergic activity of ring-fluorinated phenylephrines. *Journal of Medicinal Chemistry* **29**, 1982–1988 (1986).
39. Pooput, C., Rosemond, E., Karpiak, J., Deflorian, F., Vilar, S., Costanzi, S., Wess, J. & Kirk, K. L. Structural basis of the selectivity of the beta(2)-adrenergic receptor for fluorinated catecholamines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **17**, 7987–7992 (2009).
40. Sakota, K., Schütz, M., Schmies, M., Moritz, R., Bouchet, A., Ikeda, T., Kouno, Y., Sekiya, H. & Dopfer, O. Weak hydrogen bonding motifs of ethylamino neurotransmitter radical cations in a hydrophobic environment: Infrared spectra of tryptamine⁺-(N₂)_n clusters ($n \leq 6$). *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3798–806 (2014).
41. Schütz, M., Sakota, K., Moritz, R., Schmies, M., Ikeda, T., Sekiya, H. & Dopfer, O. Simultaneous interaction of hydrophilic and hydrophobic solvents with ethylamino neurotransmitter radical cations: Infrared spectra of tryptamine⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n clusters ($m, n \leq 3$). *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 10035–10051 (2015).

42. Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Schütz, M., Bouchet, A., Piccirillo, S., Steinmetz, V., Dopfer, O. & Fornarini, S. Cation- π interactions in protonated phenylalkylamines. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, 7130–7138 (2014).
43. Schütz, M., Bouchet, A., Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Fornarini, S. & Dopfer, O. Effects of aromatic fluorine substitution on protonated neurotransmitters: The case of 2-phenylethylamine. *Chemistry - A European Journal* **22**, 8124–8136 (2016).
44. Bouchet, A., Schütz, M., Chiavarino, B., Elisa Crestoni, M., Fornarini, S. & Dopfer, O. IR spectrum of the protonated neurotransmitter 2-phenylethylamine: Dispersion and anharmonicity of the $\text{NH}_3^+ - \pi$ interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 25742–25754 (2015).
45. Bouchet, A., Schütz, M. & Dopfer, O. Competing insertion and external binding motifs in hydrated neurotransmitters: Infrared spectra of protonated phenylethylamine monohydrate. *ChemPhysChem* **17**, 232–243 (2016).
46. Mayorkas, N., Sachs, H., Schütz, M., Ishiuchi, S., Fujii, M., Dopfer, O. & Bar, I. Structural motifs of 2-(2-fluoro-phenyl)-ethyl-amine conformers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 1191–1201 (2016).
47. Schütz, M., Bouchet, A. & Dopfer, O. Infrared spectrum of the cold ortho-fluorinated protonated neurotransmitter 2-phenylethylamine: Competition between $\text{NH}^+ \cdots \pi$ and $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 26980–26989 (2016).
48. Haken, H. & Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen* 5. Auflage. ISBN: 9783540303145 (Springer, 2006).
49. Demtröder, W. *Experimentalphysik* 3. Auflage. ISBN: 9783540214731 (Springer, 2005).
50. Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* 3rd ed. ISBN: 9783319309149 (Springer, 2016).
51. Lisy, J. M. Infrared studies of ionic clusters: The influence of Yuan T. Lee. *Journal of Chemical Physics* **125**, 132302 (2006).
52. Dopfer, O. Spectroscopic and theoretical studies of $\text{CH}_3^+ - \text{Rg}_n$ clusters (Rg = He, Ne, Ar): From weak intermolecular forces to chemical reaction mechanisms. *International Reviews in Physical Chemistry* **22**, 437–495 (2003).
53. Patzer, A., Schütz, M., Jouvet, C. & Dopfer, O. Experimental observation and quantum chemical characterization of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of protonated naphthalene-argon clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 9785–9793 (2013).
54. Daly, N. R. Scintillation type mass spectrometer ion detector. *Review of Scientific Instruments* **31**, 264–267 (1960).

55. Bieske, E. J. & Dopfer, O. High-resolution spectroscopy of cluster ions. *Chemical Reviews* **100**, 3963–3998 (2000).
56. Solcà, N. & Dopfer, O. Infrared spectra of the H-bound and π -bound isomers of the phenol-argon cation. *Journal of Molecular Structure* **563-564**, 241–244 (2001).
57. Dopfer, O. IR spectroscopy of microsolvated aromatic cluster ions: Ionization-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **219**, 125–168 (2005).
58. Mukamel, S. & Jortner, J. Multiphoton molecular dissociation in intense laser fields. *Journal of Chemical Physics* **65**, 5204–5225 (1976).
59. Black, J. G., Yablonovitch, E., Bloembergen, N. & Mukamel, S. Collisionless multiphoton dissociation of SF₆: A statistical thermodynamic process. *Physical Review Letters* **38**, 1131–1134 (1977).
60. Oomens, J., Sartakov, B. G., Meijer, G. & von Helden, G. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. *International Journal of Mass Spectrometry* **254**, 1–19 (2006).
61. Makarov, A. A., Petrova, I. Y., Ryabov, E. A. & Letokhov, V. S. Statistical inhomogeneous broadening of infrared and raman transitions in highly vibrationally excited XY₆ molecules. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1438–1449 (1998).
62. Rynbrandt, J. D. & Rabinovitch, B. S. Direct demonstration of nonrandomization of internal energy in reacting molecules. Rate of intramolecular energy relaxation. *Journal of Chemical Physics* **54**, 2275–2276 (1971).
63. Uzer, T. & Miller, W. Theories of intermolecular vibrational energy transfer. *Physics Reports* **199**, 73–146 (1991).
64. Langer, J., Günther, A., Seidenbecher, S., Berden, G., Oomens, J. & Dopfer, O. Probing protonation sites of isolated flavins using IR spectroscopy: From lumichrome to the cofactor flavin mononucleotide. *ChemPhysChem* **15**, 2550–2562 (2014).
65. Parneix, P., Basire, M. & Calvo, F. Accurate modeling of infrared multiple photon dissociation spectra: The dynamical role of anharmonicities. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 3954–3959 (2013).
66. Yacovitch, T. I., Heine, N., Brieger, C., Wende, T., Hock, C., Neumark, D. M. & Asmis, K. R. Vibrational spectroscopy of bisulfate/sulfuric acid/water clusters: Structure, stability, and infrared multiple-photon dissociation intensities. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 7081–7090 (2013).
67. Beck, J. P. & Lisy, J. M. Infrared spectroscopy of hydrated alkali metal cations: Evidence of multiple photon absorption. *Journal of Chemical Physics* **135**, 044302 (2011).
68. Garand, E., Wende, T., Goebbert, D. J., Bergmann, R., Meijer, G., Neumark, D. M. & Asmis, K. R. Infrared spectroscopy of hydrated bicarbonate anion clusters: HCO₃⁻(H₂O)_{1–10}. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 849–856 (2010).

69. Bakker, J. M., Besson, T., Lemaire, J., Scuderi, D. & Maître, P. Gas-phase structure of a π -allyl-palladium complex: Efficient infrared spectroscopy in a 7 T Fourier transform mass spectrometer. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 13415–13424 (2007).
70. Glotin, F., Berset, J. M., Chaput, R., Kergosien, B., Humbert, G., Jaroszinsky, D., Ortéga, J. M., Prazeres, R., Velghe, M., Bourdon, J. C., Bernard, M. Y., Dehamme, M., Garvey, T., Mencik, M., Mouton, B., Omeich, M., Rodier, J. & Roudier, P. *First lasing of the CLIO FEL in Proceedings of the 3rd European Particle Accelerator Conference* Berlin, Germany (Hrsg. Henke, H., Homeyer, H. & Petit-Jean-Genaz, C.) (Ed. Frontières, 1992), 660–662. ISBN: 2863321145.
71. Prazeres, R., Berset, J., Glotin, F., Jaroszynski, D. & Ortega, J. Optical performance of the CLIO infrared FEL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **331**, 15–19 (1993).
72. Chaput, R., Glotin, F., Humbert, G., Kergosien, B., Lesrel, J., Ortega, J.-M., Serin, L., Bourdon, J.-C., Bernard, M., Coulle, H., Dehamme, M., Garvey, T., Mencik, M., Mouton, B., Rodier, J., Roudier, P. & Taurigna, M. Operation of the CLIO accelerator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **331**, 267–271 (1993).
73. Lemaire, J., Boissel, P., Heninger, M., Mauclaire, G., Bellec, G., Mestdagh, H., Simon, A., Caer, S., Ortega, J., Glotin, F. & Maître, P. Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions. *Physical Review Letters* **89**, 273002 (2002).
74. Maître, P., Le Caër, S., Simon, A., Jones, W., Lemaire, J., Mestdagh, H., Heninger, M., Mauclaire, G., Boissel, P., Prazeres, R., Glotin, F. & Ortega, J.-M. Ultrasensitive spectroscopy of ionic reactive intermediates in the gas phase performed with the first coupling of an IR FEL with an FTICR-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **507**, 541–546 (2003).
75. Sinha, R. K., Nicol, E., Steinmetz, V. & Maitre, P. Gas phase structure of microhydrated $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)]^+$ and $[\text{Mn}_2(\text{ClO}_4)_3]^+$ ions probed by infrared spectroscopy. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **21**, 758–772 (2010).
76. Yeh, L. I., Okumura, M., Myers, J. D., Price, J. M. & Lee, Y. T. Vibrational spectroscopy of the hydrated hydronium cluster ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2, 3$). *Journal of Chemical Physics* **91**, 7319–7330 (1989).
77. Lagutschenkov, A., Sinha, R. K., Maitre, P. & Dopfer, O. Structure and infrared spectrum of the Ag^+ -phenol ionic complex. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 11053–11059 (2010).
78. Madey, J. M. J. Stimulated emission of bremsstrahlung in a periodic magnetic field. *Journal of Applied Physics* **42**, 1906–1913 (1971).

79. Yamashita, M. & Fenn, J. B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *Journal of Physical Chemistry* **88**, 4451–4459 (1984).
80. Lord Rayleigh, F. XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine* **14**, 184–186 (1882).
81. Dole, M., Mack, L. L., Hines, R. L., Mobley, R. C., Ferguson, L. D. & Alice, M. B. Molecular beams of macroions. *Journal of Chemical Physics* **49**, 2240–2249 (1968).
82. Iribarne, J. V. & Thomson, B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *Journal of Chemical Physics* **64**, 2287–2294 (1976).
83. Thomson, B. A. & Iribarne, J. V. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *Journal of Chemical Physics* **71**, 4451–4463 (1979).
84. Ishiuchi, S.-i., Asakawa, T., Mitsuda, H., Miyazaki, M., Chakraborty, S. & Fujii, M. Gas-phase spectroscopy of synephrine by laser desorption supersonic jet technique. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 10363–10369 (2011).
85. Ishiuchi, S., Tsuchida, Y., Dopfer, O., Müller-Dethlefs, K. & Fujii, M. Hole-burning spectra of phenol-Ar_n (*n* = 1, 2) clusters: Resolution of the isomer issue. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 7569–7575 (2007).
86. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
87. *Reviews in Computational Chemistry, Volume 18* 1. Aufl. (Hrsg. Lipkowitz, K. B. & Boyd, D. B.) ISBN: 9780471215769 (Wiley-VCH, Okt. 2002).
88. Møller, C. & Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review* **46**, 618–622 (1934).
89. Jensen, F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **3**, 273–295 (2013).
90. Boys, S. & Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics* **19**, 553–566 (1970).
91. Van Duijneveldt, F. B., van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M. & van Lenthe, J. H. State of the art in counterpoise theory. *Chemical Reviews* **94**, 1873–1885 (1994).
92. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
93. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
94. Heitler W. and London, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **44**, 455–472 (1927).

95. Grimme, S., Antony, J., Schwabe, T. & Muck-Lichtenfeld, C. Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules. *Organic and Biomolecular Chemistry* **5**, 741–758 (2007).
96. Müller-Dethlefs, K. & Hobza, P. Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chemical Reviews* **100**, 143–168 (2000).
97. Morgado, C., Vincent, M. A., Hillier, I. H. & Shan, X. Can the DFT-D method describe the full range of noncovalent interactions found in large biomolecules? *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 448–451 (2007).
98. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **4**. Referenzen 50-65, 1849–1868 (2008).
99. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1463–1473 (2004).
100. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787–1799 (2006).
101. Savin, A. in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Hrsg. Seminario, J.) 327–357 (Elsevier, 1996).
102. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. & Fox, D. J. "Gaussian 09 Revision D.01"
103. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
104. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).

105. Chai, J.-D. & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6615–6620 (2008).
106. Frisch, M. J., Head-Gordon, M. & Pople, J. A. A direct MP2 gradient method. *Chemical Physics Letters* **166**, 275–280 (1990).
107. Frisch, M. J., Head-Gordon, M. & Pople, J. A. Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient. *Chemical Physics Letters* **166**, 281–289 (1990).
108. Head-Gordon, M., Pople, J. A. & Frisch, M. J. MP2 energy evaluation by direct methods. *Chemical Physics Letters* **153**, 503–506 (1988).
109. Young, D. *Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems* 1. Aufl. ISBN: 9780471333685 (Wiley-Interscience, März 2001).
110. Medvedev, M. G., Bushmarinov, I. S., Sun, J., Perdew, J. P. & Lyssenko, K. A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science* **355**, 49–52 (2017).
111. Dunning Jr., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics* **90**, 1007–1023 (1989).
112. Kendall, R. A., Dunning Jr., T. H. & Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *Journal of Chemical Physics* **96**, 6796–6806 (1992).
113. Davidson, E. R. Comment on “Comment on Dunning’s correlation-consistent basis sets”. *Chemical Physics Letters* **260**, 514–518 (1996).
114. Woon, D. E. & Dunning Jr., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *Journal of Chemical Physics* **98**, 1358–1371 (1993).
115. Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E. & Weinhold, F. *NBO Version 3.1* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013.
116. Glendening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., Landis, C. R. & Weinhold, F. *NBO Version 6.0* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013. <http://nbo6.chem.wisc.edu>.
117. Glendening, E. D., Landis, C. R. & Weinhold, F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of Computational Chemistry* **34**, 1429–1437 (2013).
118. *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D* <http://jmol.sourceforge.net/>.
119. Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J. & Yang, W. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 6498–6506 (2010).

120. Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J.-P., Beratan, D. N. & Yang, W. NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 625–632 (2011).
121. Jones, R. Tryptamine: A neuromodulator or neurotransmitter in mammalian brain? *Progress in Neurobiology* **19**, 117–139 (1982).
122. Greenshaw, A. & Dewhurst, W. Tryptamine receptors: Fact, myth or misunderstanding. *Brain Research Bulletin* **18**, 253–256 (1987).
123. Mousseau, D. D. & Butterworth, R. F. The [³H]tryptamine receptor in human brain: Kinetics, distribution, and pharmacologic profile. *Journal of Neurochemistry* **63**, 1052–1059 (1994).
124. Burchett, S. A. & Hicks, T. P. The mysterious trace amines: Protean neuromodulators of synaptic transmission in mammalian brain. *Progress in Neurobiology* **79**, 223–246 (2006).
125. McCormack, J. K., Beitz, A. J. & Larson, A. A. Autoradiographic localization of tryptamine binding sites in the rat and dog central nervous system. *Journal of Neuroscience* **6**, 94–101 (1986).
126. Borowsky, B., Adham, N., Jones, K. A., Raddatz, R., Artymyshyn, R., Ogozalek, K. L., Durkin, M. M., Laxhiani, P. P., Bonini, J. A., Pathirana, S., Boyle, N., Pu, X., Kouranova, E., Lichtblau, H., Ochoa, F. Y., Branchek, T. A. & Gerald, C. Trace amines: Identification of a family of mammalian G protein-coupled receptors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **98**, 8966–8971 (2001).
127. Mousseau, D. D. Tryptamine: A metabolite of tryptophan implicated in various neuropsychiatric disorders. *Metabolic Brain Disease* **8**, 1–44 (1993).
128. Philips, L. A. & Levy, D. H. Determination of the transition moment and the geometry of tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* **90**, 4921–4923 (1986).
129. Park, Y. D., Rizzo, T. R., Peteanu, L. A. & Levy, D. H. Electronic spectroscopy of tryptophan analogs in supersonic jets: 3-Indole acetic acid, 3-indole propionic acid, tryptamine, and N-acetyl tryptophan ethyl ester. *Journal of Chemical Physics* **84**, 6539 (1986).
130. Peteanu, L. A. & Levy, D. H. Spectroscopy of complexes of tryptamine and 3-indolepropionic acid with various solvents. *Journal of Physical Chemistry* **92**, 6554–6561 (1988).
131. Philips, L. A. & Levy, D. H. Rotationally resolved electronic spectroscopy of tryptamine conformers in a supersonic jet. *Journal of Chemical Physics* **89**, 85 (1988).
132. Sipior, J. & Sulkes, M. Spectroscopy of tryptophan derivatives in supersonic expansions: Addition of solvent molecules. *Journal of Chemical Physics* **88**, 6146–6156 (1988).

133. Wu, Y. R. & Levy, D. H. Determination of the geometry of deuterated tryptamine by rotationally resolved electronic spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **91**, 5278 (1989).
134. Connell, L. L., Corcoran, T. C., Joireman, P. W. & Felker, P. M. Observation and description of a new type of transient in rotational coherence spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* **94**, 1229–1232 (1990).
135. Connell, L. L., Corcoran, T. C., Joireman, P. W. & Felker, P. M. Conformational analysis of jet-cooled tryptophan analogs by rotational coherence spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **166**, 510–516 (1990).
136. Sipior, J. & Sulkes, M. Conformational analysis of jet-cooled tryptophan analogs by molecular mechanics: Comparison with experiment. *Journal of Chemical Physics* **98**, 9389–9398 (1993).
137. Smolyar, A. & Wong, C. F. Theoretical studies of the spectroscopic properties of tryptamine, tryptophan and tyrosine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **488**, 51–67 (1999).
138. Carney, J. & Zwier, T. The infrared and ultraviolet spectra of individual conformational isomers of biomolecules: Tryptamine. *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 8677–8688 (2000).
139. Carney, J. R. & Zwier, T. S. Conformational flexibility in small biomolecules: Tryptamine and 3-indole-propionic acid. *Chemical Physics Letters* **341**, 77–85 (2001).
140. Carney, J. R., Dian, B. C., Florio, G. M. & Zwier, T. S. The role of water bridges in directing the conformational preferences of 3-indole-propionic acid and tryptamine. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 5596–5597 (2001).
141. Zwier, T. S. Laser spectroscopy of jet-cooled biomolecules and their water-containing clusters: Water bridges and molecular conformation. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 8827–8839 (2001).
142. Lindinger, A., Lugovoj, E., Toennies, J. & Vilesov, A. Splitting of the zero phonon lines of indole, 3-methyl indole, tryptamine and N-acetyl tryptophan amide in helium droplets. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **215**, 401–416 (2001).
143. Dian, B. C., Longarte, A. & Zwier, T. S. Hydride stretch infrared spectra in the excited electronic states of indole and its derivatives: Direct evidence for the $1\pi\sigma^*$ state. *Journal of Chemical Physics* **118**, 2696 (2003).
144. Dian, B. C. Direct measurement of energy thresholds to conformational isomerization in tryptamine. *Science* **303**, 1169–1173 (2004).
145. Caminati, W. The rotational spectra of conformers of biomolecules: Tryptamine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 2806 (2004).

146. Clarkson, J. R., Dian, B. C., Moriggi, L., Defusco, A., McCarthy, V., Jordan, K. D. & Zwier, T. S. Direct measurement of the energy thresholds to conformational isomerization in tryptamine: Experiment and theory. *Journal of Chemical Physics* **122** (2005).
147. Schmitt, M., Böhm, M., Ratzer, C., Vu, C., Kalkman, I. & Meerts, W. L. Structural selection by microsolvation: Conformational locking of tryptamine. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 10356–10364 (2005).
148. Nguyen, T. V., Korter, T. M. & Pratt, D. W. Tryptamine in the gas phase. A high resolution laser study of the structural and dynamic properties of its ground and electronically excited states. *Molecular Physics* **103**, 1603–1613 (2005).
149. Nguyen, T. V. & Pratt, D. W. Permanent electric dipole moments of four tryptamine conformers in the gas phase: A new diagnostic of structure and dynamics. *Journal of Chemical Physics* **124**, 054317 (2006).
150. Pei, L., Zhang, J., Wu, C. & Kong, W. Conformational identification of tryptamine embedded in superfluid helium droplets using electronic polarization spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **125**, 024305 (2006).
151. Schmitt, M., Feng, K., Böhm, M. & Kleinermanns, K. Low frequency backbone vibrations of individual conformational isomers: Tryptamine. *Journal of Chemical Physics* **125**, 1–9 (2006).
152. Schmitt, M., Brause, R., Marian, C. M., Salzmann, S. & Meerts, W. L. Electronically excited states of tryptamine and its microhydrated complex. *Journal of Chemical Physics* **125**, 124309 (2006).
153. Clarkson, J. R., Herbert, J. M. & Zwier, T. S. Infrared photodissociation of a water molecule from a flexible molecule-H₂O complex: Rates and conformational product yields following XH stretch excitation. *Journal of Chemical Physics* **126**, 134306 (2007).
154. Sturdy, Y. K. & Clary, D. C. Torsional anharmonicity in the conformational analysis of tryptamine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2065–2074 (2007).
155. Böhm, M., Brause, R., Jacoby, C. & Schmitt, M. Conformational relaxation paths in tryptamine. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 448–455 (2009).
156. Böhm, M., Tatchen, J., Krügler, D., Kleinermanns, K., Nix, M. G. D., Legreve, T. a., Zwier, T. S. & Schmitt, M. High-resolution and dispersed fluorescence examination of vibronic bands of tryptamine: Spectroscopic signatures for L_a/L_b mixing near a conical intersection. *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 2456–2466 (2009).
157. Nicely, A. L., Miller, D. J. & Lisy, J. M. Charge and Temperature dependence of biomolecule conformations: K⁺ tryptamine(H₂O)_{n=0–1}Ar_{m=0–1} cluster ions. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6314–6315 (2009).

158. Alonso, J. L., Cortijo, V., Mata, S., Pérez, C., Cabezas, C., López, J. C. & Caminati, W. Nuclear quadrupole coupling interactions in the rotational spectrum of tryptamine. *Journal of Molecular Spectroscopy* **269**, 41–48 (2011).
159. Nicely, A. L. & Lisy, J. M. Charge and temperature effects on hydrated tryptamine cluster ions. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 2669–2678 (2011).
160. Mayorkas, N., Izbitski, S., Bernat, A. & Bar, I. Simultaneous ionization-detected stimulated Raman and visible-visible- ultraviolet hole-burning spectra of two tryptamine conformers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 603–607 (2012).
161. Lobayan, R. M., Pérez Schmit, M. C., Jubert, A. H. & Vitale, A. Conformational and stereoelectronic investigation of tryptamine. An AIM/NBO study. *Journal of Molecular Modeling* **18**, 2577–2588 (2012).
162. Gu, Q. & Knee, J. L. Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of tryptamine and the dissociation pathway of the singly hydrated cation cluster. *Journal of Chemical Physics* **137**, 104312 (2012).
163. Sakota, K., Kouno, Y., Harada, S., Miyazaki, M., Fujii, M. & Sekiya, H. IR spectroscopy of monohydrated tryptamine cation: Rearrangement of the intermolecular hydrogen bond induced by photoionization. *Journal of Chemical Physics* **137**, 224311 (2012).
164. Lobayan, R. M., Schmit, M. C. P., Jubert, A. H. & Vitale, A. Aqueous solvent effects on the conformational space of tryptamine. Structural and electronic analysis. *Journal of Molecular Modeling* **19**, 1109–1123 (2013).
165. Mayorkas, N., Bernat, A., Izbitski, S. & Bar, I. Vibrational and vibronic spectra of tryptamine conformers. *Journal of Chemical Physics* **138**, 1–12 (2013).
166. Schmitt, M., Spiering, F., Zhaunerchyk, V., Jongma, R. T., Jaecx, S., Rijs, A. M. & van der Zande, W. J. Far-infrared spectra of the tryptamine A conformer by IR-UV ion gain spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 32116–32124 (2016).
167. Feng, K. & Kleinermanns, K. Low frequency backbone vibrations in microhydrated tryptamine. *Chemical Physics Letters* **473**, 220–222 (2009).
168. Liu, Z., Trindle, C. O., Gu, Q., Wu, W. & Su, P. Unravelling hydrogen bonding interactions of tryptamine-water dimer from neutral to cation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 25260–25269 (37 2017).
169. Domelsmith, L. N., Munchausen, L. L. & Houk, K. N. Photoelectron spectra of psychotropic drugs. 1. Phenethylamines, tryptamines, and LSD. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 4311–4321 (1977).
170. Kang, H., Jouvét, C., Dedonder-Lardeux, C., Martrenchard, S., Charrière, C., Grégoire, G., Desfrancois, C., Schermann, J. P., Barat, M. & Fayeton, J. A. Photoinduced processes in protonated tryptamine. *Journal of Chemical Physics* **122**, 084307 (2005).

171. Grégoire, G., Jouvét, C., Dedonder, C. & Sobolewski, A. On the role of dissociative $\pi\sigma^*$ states in the photochemistry of protonated tryptamine and tryptophan: An ab initio study. *Chemical Physics* **324**, 398–404 (2006).
172. Unterberg, C., Jansen, A. & Gerhards, M. Ultraviolet/infrared-double resonance spectroscopy and ab initio calculations on the indole⁺ and indole(H₂O)₁⁺ cations. *Journal of Chemical Physics* **113**, 7945 (2000).
173. Solcà, N. & Dopfer, O. Microsolvation of the phenol cation (Ph⁺) in nonpolar environments: Infrared spectra of Ph⁺-L_n (L = He, Ne, Ar, N₂, CH₄). *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 5637–5645 (2001).
174. Olkhov, R. V. & Dopfer, O. Spectroscopic and ab initio studies of ionic hydrogen bonds: The O-H stretch vibration of SiOH⁺-X dimers (X=He, Ne, Ar, N₂). *Chemical Physics Letters* **314**, 215–222 (1999).
175. Solcà, N. & Dopfer, O. Infrared spectra of the phenol-Ar and phenol-N₂ cations: Proton-bound versus π -bound structures. *Chemical Physics Letters* **325**, 354–359 (2000).
176. Dopfer, O., Roth, D., Olkhov, R. V. & Maier, J. P. Infrared spectrum and ab initio calculations of the CH₃CNH⁺-H₂ ionic complex. *Journal of Chemical Physics* **110**, 11911–11917 (1999).
177. Dopfer, O., Roth, D. & Maier, J. P. Microsolvation of the water cation in argon: II. Infrared photodissociation spectra of H₂O⁺-Ar_n (n = 1 – 14). *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 11702–11713 (2000).
178. Solcà, N. & Dopfer, O. Microsolvation of the indole cation (In⁺) in a nonpolar environment: IR spectra of In⁺-L_n complexes (L = Ar and N₂, n ≤ 8). *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 2732–2741 (2004).
179. Halkier, A., Coriani, S. & Jørgensen, P. The molecular electric quadrupole moment of N₂. *Chemical Physics Letters* **294**, 292–296 (1998).
180. Shimanouchi, T. *Tables of molecular vibrational frequencies, consolidated volume I* (National Bureau of Standards, 1972).
181. Solcà, N. & Dopfer, O. IR spectrum of the benzene-water cation: Direct evidence for a hydrogen-bonded charge-dipole complex. *Chemical Physics Letters* **347**, 59–64 (2001).
182. Klyne, J., Schmies, M., Fujii, M. & Dopfer, O. Stepwise microhydration of aromatic amide cations: Formation of water solvation network revealed by infrared spectra of formanilide⁺-(H₂O)_n clusters (n ≤ 5). *Journal of Physical Chemistry B* **119**, 1388–1406 (2015).
183. Schmies, M., Miyazaki, M., Fujii, M. & Dopfer, O. Microhydrated aromatic cluster cations: Binding motifs of 4-aminobenzonitrile-(H₂O)_n cluster cations with n ≤ 4. *Journal of Chemical Physics* **141**, 214301 (2014).

184. Dopfer, O., Patzer, A., Chakraborty, S., Alata, I., Omidyan, R., Broquier, M., Dedonder, C. & Juvet, C. Electronic and vibrational spectra of protonated benzaldehyde-water clusters, $[\text{BZ}-(\text{H}_2\text{O})_n \leq 5]\text{H}^+$: Evidence for ground-state proton transfer to solvent for $n \geq 3$. *Journal of Chemical Physics* **140**, 124314 (2014).
185. Alata, I., Broquier, M., Dedonder-Lardeux, C., Juvet, C., Kim, M., Sohn, W. Y., Kim, S.-s., Kang, H., Schütz, M., Patzer, A. & Dopfer, O. Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene- $(\text{H}_2\text{O})_n = 1, 2]\text{H}^+$. *Journal of Chemical Physics* **134**, 074307 (2011).
186. Chakraborty, S., Patzer, A., Lagutschenkov, A., Langer, J. & Dopfer, O. Infrared and electronic spectroscopy of p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2^+-\text{L}_n$ clusters with L = Ar, N_2 , H_2O , and p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. *International Journal of Mass Spectrometry* **297**, 85–95 (2010).
187. Chakraborty, S., Patzer, A., Lagutschenkov, A., Langer, J. & Dopfer, O. Infrared and electronic spectra of microhydrated para-dichlorobenzene cluster cations. *Chemical Physics Letters* **485**, 49–55 (2010).
188. Andrei, H.-S., Solcà, N. & Dopfer, O. Microhydration of protonated biomolecular building blocks: IR spectra of protonated imidazole-water $_n$ complexes. *Chem-PhysChem* **7**, 107–110 (2006).
189. Solcà, N. & Dopfer, O. Prototype microsolvation of aromatic hydrocarbon cations by polar ligands: IR spectra of benzene $^+-\text{L}_n$ clusters (L = H_2O , CH_3OH). *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 4046–4055 (2003).
190. Lorenz, U., Solcà, N. & Dopfer, O. Entrance channel complexes of cationic aromatic $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions: IR spectra of fluorobenzene $^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters. *Chemical Physics Letters* **406**, 321–326 (2005).
191. Schütz, M., Matsumoto, Y., Bouchet, A., Ozturk, M. & Dopfer, O. Microsolvation of the pyrrole cation (Py^+) with nonpolar and polar ligands: Infrared spectra of Py^+-L_n with L = Ar, N_2 , and H_2O ($n \leq 3$). *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 3970–3986 (2017).
192. Huisken, F., Kaloudis, M. & Kulcke, A. Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters. *Journal of Chemical Physics* **104**, 17–25 (1996).
193. Huang, Z. S. & Miller, R. E. High-resolution near-infrared spectroscopy of water dimer. *Journal of Chemical Physics* **91**, 6613–6631 (1989).
194. Kuyanov-Prozument, K., Choi, M. Y. & Vilesov, A. F. Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers. *Journal of Chemical Physics* **132**, 014304 (2010).
195. Goebbert, D. & Wentold, P. Water dimer proton affinity from the kinetic method: dissociation energy of the water dimer. *European Journal of Mass Spectrometry* **10**, 837–845 (2004).

196. Belau, L., Wilson, K. R., Leone, S. R. & Ahmed, M. Vacuum ultraviolet (VUV) photoionization of small water clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 10075–10083 (2007).
197. Tomoda, S. & Kimura, K. Ionization energies and hydrogen-bond strength of the water clusters. *Chemical Physics Letters* **102**, 560–564 (1983).
198. Leung, H. O., Marshall, M. D., Suenram, R. D. & Lovas, F. J. Microwave spectrum and molecular structure of the N₂-H₂O complex. *Journal of Chemical Physics* **90**, 700–712 (1989).
199. Ellington, T. L. & Tschumper, G. S. Anchoring the potential energy surface of the nitrogen/water dimer, N₂···H₂O, with explicitly correlated coupled-cluster computations. *Computational and Theoretical Chemistry* **1021**, 109–113 (2013).
200. Andrei, H.-S., Solcà, N. & Dopfer, O. Interaction of ionic biomolecular building blocks with nonpolar solvents: Acidity of the imidazole cation (Im⁺) probed by IR spectra of Im⁺-L_n complexes (L = Ar, N₂; n ≤ 3). *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 3598–3607 (2005).
201. Solcà, N. & Dopfer, O. Interaction between aromatic amine cations and nonpolar solvents: Infrared spectra of isomeric aniline⁺-Ar_n (n = 1,2) complexes. *European Physical Journal D* **20**, 469–480 (2002).
202. Alata, I., Bert, J., Broquier, M., Dedonder, C., Feraud, G., Grégoire, G., Soorkia, S., Marceca, E. & Jouvét, C. Electronic spectra of the protonated indole chromophore in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 4420–4427 (2013).
203. Omidyan, R., Omidyan, M. & Mohammadzadeh, A. Electronically excited state of neutral/protonated, indole/5-hydroxyindole-water clusters: A theoretical study. *RSC Advances* **6**, 33148–33158 (39 2016).
204. Braun, J. E., Grebner & Neusser, H. J. Van der Waals versus hydrogen-bonding in complexes of indole with argon, water, and benzene by mass-analyzed pulsed field threshold ionization. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 3273–3278 (1998).
205. Braun, J., Mehnert, T. & Neusser, H. Binding energy of van der Waals- and hydrogen-bonded clusters by threshold ionization techniques. *International Journal of Mass Spectrometry* **203**, 1–18 (2000).
206. Kruk, Z. L. *Neurotransmitters and Drugs* 2nd revised edition. ISBN: 9780709915300 (Springer, Apr. 1983).
207. Safratowich, B. D., Hossain, M., Bianchi, L. & Carvelli, L. Amphetamine potentiates the effects of β-phenylethylamine through activation of an amine-gated chloride channel. *Journal of Neuroscience* **34**, 4686–4691 (2014).
208. Paterson, I. A., Juorio, A. V. & Boulton, A. A. 2-Phenylethylamine: A modulator of catecholamine transmission in the mammalian central nervous system? *Journal of Neurochemistry* **55**, 1827–1837 (1990).

209. Durden, D. A., Philips, S. R. & Boulton, A. A. Identification and distribution of β -phenylethylamine in the rat. *Canadian Journal of Biochemistry* **51**, 995–1002 (1973).
210. Reynolds, G. P., Riederer, P., Sandler, M., Jellinger, K. & Seemann, D. Amphetamine and 2-phenylethylamine in post-mortem Parkinsonian brain after (-)-deprenyl administration. *Journal of Neural Transmission* **43**, 271–277 (1978).
211. Durden, D. A. & Philips, S. R. Kinetic measurements of the turnover rates of phenylethylamine and tryptamine in vivo in the rat brain. *Journal of Neurochemistry* **34**, 1725–1732 (1980).
212. Kawano, T., Pinontoan, R., Hosoya, H. & Muto, S. Monoamine-dependent production of reactive oxygen species catalyzed by pseudoperoxidase activity of human hemoglobin. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **66**, 1224–1232 (2002).
213. Hossain, M., Wickramasekara, R. N. & Carvelli, L. β -Phenylethylamine requires the dopamine transporter to increase extracellular dopamine in *Caenorhabditis elegans* dopaminergic neurons. *Neurochemistry International* **73**, 27–31 (2014).
214. Sengupta, T. & Mohanakumar, K. 2-Phenylethylamine, a constituent of chocolate and wine, causes mitochondrial complex-I inhibition, generation of hydroxyl radicals and depletion of striatal biogenic amines leading to psycho-motor dysfunctions in Balb/c mice. *Neurochemistry International* **57**, 637–646 (2010).
215. Kawano, T., Pinontoan, R., Uozumi, N., Morimitsu, Y., Miyake, C., Kozi, A. & Muto, S. Phenylethylamine-induced generation of reactive oxygen species and ascorbate free radicals in tobacco suspension culture: Mechanism for oxidative burst mediating Ca^{2+} influx. *Plant and Cell Physiology* **41**, 1259–1266 (2000).
216. Sloviter, R. S., Connor, J. D., Dimaano, B. P. & Drust, E. G. Para-halogenated phenethylamines: Similar serotonergic effects in rats by different mechanisms. *Pharmacology Biochemistry and Behavior* **13**, 283–286 (1980).
217. Godfrey, P. D., Hatherley, L. D. & Brown, R. D. The shapes of neurotransmitters by millimeter-wave spectroscopy: 2-phenylethylamine. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 8204–8210 (1995).
218. López, J. C., Cortijo, V., Blanco, S. & Alonso, J. L. Conformational study of 2-phenylethylamine by molecular-beam fourier transform microwave spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 4521–4527 (2007).
219. Golan, A., Mayorkas, N., Rosenwaks, S. & Bar, I. Raman spectral signatures as conformational probes of gas phase flexible molecules. *Journal of Chemical Physics* **131**, 024305 (2009).
220. Sipior, J., Teh, C. K. & Sulkes, M. Solvent complexes of jet-cooled β -phenylethylamine. *Journal of Fluorescence* **1**, 41–45 (1991).

221. Martinez, S., Alfano, J. & Levy, D. The electronic spectroscopy of tyrosine and phenylalanine analogs in a supersonic jet: Basic analogs. *Journal of Molecular Spectroscopy* **158**, 82–92 (1993).
222. Sun, S. & Bernstein, E. R. Spectroscopy of neurotransmitters and their clusters. 1. evidence for five molecular conformers of phenethylamine in a supersonic jet expansion. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 5086–5095 (1996).
223. Dickinson, J. A., Hockridge, M. R., Kroemer, R. T., Robertson, E. G., Simons, J. P., McCombie, J. & Walker, M. Conformational choice, hydrogen bonding, and rotation of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition moment in 2-phenylethyl alcohol, 2-phenylethylamine, and their water clusters. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 2622–2632 (1998).
224. Weinkauff, R., Lehrer, F., Schlag, E. W. & Metsala, A. Investigation of charge localization and charge delocalization in model molecules by multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and DFT calculations. *Faraday Discussions* **115**, 363–381 (2000).
225. Yao, J., Im, H. S., Foltin, M. & Bernstein, E. R. Spectroscopy of neurotransmitters and their clusters: phenethylamine and amphetamine solvation by nonpolar, polar, and hydrogen-bonding solvents. *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 6197–6211 (2000).
226. Melandri, S., Maris, A., Giuliano, B. M., Favero, L. B. & Caminati, W. The free jet microwave spectrum of 2-phenylethylamine-water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 10210–10214 (2010).
227. Mayorkas, N., Cohen, S., Sachs, H. & Bar, I. Photofragment ionization-loss stimulated Raman spectroscopy of a hydrated neurotransmitter: 2-phenylethylamine-water. *RSC Advances* **4**, 58752–58757 (2014).
228. Richardson, P. R., Bates, S. P. & Jones, A. C. A molecular orbital study of the conformational properties of tyramine and phenethylamine. *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 1233–1241 (2004).
229. Brand, C., Meerts, W. L. & Schmitt, M. How and why do transition dipole moment orientations depend on conformer structure? *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 9612–9619 (2011).
230. Hockridge, M. R. & Robertson, E. G. Hydrated clusters of 2-phenylethyl alcohol and 2-phenylethylamine: structure, bonding, and rotation of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition moment. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 3618–3628 (1999).
231. Xie, M., Qi, Y. & Hu, Y. Conformational equilibrium and hydrogen bonding in liquid 2-phenylethylamine explored by Raman spectroscopy and theoretical calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 3060–3067 (2011).
232. Ristić, M. M., Petković, M. & Etinski, M. Quantum chemical study on phenethylamines reveals new cation structures. *Computational and Theoretical Chemistry* **1114**, 47–54 (2017).

233. Melandri, S., Merloni, A. & Maris, A. Effects of fluorine substitution on the shape of neurotransmitters: The rotational spectrum of 2-(2-fluorophenyl)ethanamine. *ChemPhysChem* **13**, 3504–3509 (2012).
234. Shachar, A., Mayorkas, N., Sachs, H. & Bar, I. The conformational landscape of 2-(4-fluoro-phenyl)-ethylamine: Consequences of fluorine substitution at the *para* position. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 510–522 (2017).
235. Shachar, A., Mayorkas, N. & Bar, I. Structural features of monohydrated 2-(4-fluorophenyl)ethylamine: A combined spectroscopic and computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 23999–24008 (35 2017).
236. Féraud, G., Broquier, M., Dedonder-Lardeux, C., Grégoire, G., Soorkia, S. & Jouvét, C. Photofragmentation spectroscopy of cold protonated aromatic amines in the gas phase. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 5250–5259 (2014).
237. Lobo, I. A., Wilson, D. J. D., Bieske, E. & Robertson, E. G. A sting in the tail of flexible molecules: Spectroscopic and energetic challenges in the case of *p*-aminophenethylamine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 9219–9229 (2012).
238. Wilson, E. B. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Physical Review* **45**, 706–714 (1934).
239. Lagutschenkov, A., Langer, J., Berden, G., Oomens, J. & Dopfer, O. Infrared spectra of protonated neurotransmitters: Serotonin. *Journal of Physical Chemistry. A* **114**, 13268–13276 (2010).
240. Lagutschenkov, A., Langer, J., Berden, G., Oomens, J. & Dopfer, O. Infrared spectra of protonated neurotransmitters: Dopamine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 2815–2823 (2011).
241. Lagutschenkov, A., Langer, J., Berden, G., Oomens, J. & Dopfer, O. Infrared spectra of the protonated neurotransmitter histamine: Competition between imidazolium and ammonium isomers in the gas phase. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 15644–15656 (2011).
242. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. & Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids* ISBN: 9780471400653 (Wiley-Interscience, 1954).
243. Bieske, E. J. & Dopfer, O. High-resolution spectroscopy of cluster ions. *Chemical Reviews* **100**, 3963–3998 (2000).
244. Oomens, J., Sartakov, B. G., Meijer, G. & von Helden, G. Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. *International Journal of Mass Spectrometry* **254**, 1–19 (2006).
245. Zhao, D., Langer, J., Oomens, J. & Dopfer, O. Infrared spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbon molecules: Azulene. *Journal of Chemical Physics* **131**, 184307 (2009).

246. Wang, D., Gulyuz, K., Stedwell, C. N., Yu, L. & Polfer, N. C. Effect of phenol and acidic side chains on the protonation sites of b_2 ions confirmed by IRMPD spectroscopy. *International Journal of Mass Spectrometry* **330–332**, 144–151 (2012).
247. Turecek, F., Moss, C. L., Pikalov, I., Pepin, R., Gulyuz, K., Polfer, N. C., Bush, M. F., Brown, J., Williams, J. & Richardson, K. Gas-phase structures of phosphopeptide ions: A difficult case. *International Journal of Mass Spectrometry* **354–355**, 249–256 (2013).
248. Jiang, L., Sun, S.-T., Heine, N., Liu, J.-W., Yacovitch, T. I., Wende, T., Liu, Z.-F., Neumark, D. M. & Asmis, K. R. Large amplitude motion in cold monohydrated dihydrogen phosphate anions $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{H}_2\text{O})$: infrared photodissociation spectroscopy combined with ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 1314–1318 (2014).
249. Dopfer, O., Nizkorodov, S. A., Meuwly, M., Bieske, E. J. & Maier, J. P. Microsolvation of the ammonium ion in argon: Infrared spectra of $\text{NH}_4^+ \text{-Ar}_n$ complexes ($n = 1 - 7$). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **167**, 637–647 (1997).
250. Lakin, N. M., Olkhov, R. V. & Dopfer, O. Internal rotation in $\text{NH}_4^+ \text{-Rg}$ dimers (Rg=He, Ne, Ar): Potential energy surfaces and IR spectra of the ν_3 band. *Faraday Discussions* **118**, 455–476 (2001).
251. Lakin, N. M., Dopfer, O., Meuwly, M., Howard, B. J. & Maier, J. P. The intermolecular potential of $\text{NH}_4^+ \text{-Ar}$ I. Calculations for the internal rotor structure of the ν_3 band. *Molecular Physics* **98**, 63–79 (2000).
252. Lakin, N. M., Dopfer, O., Howard, B. J. & Maier, J. P. The intermolecular potential of $\text{NH}_4^+ \text{-Ar}$ II. Calculations and experimental measurements for the rotational structure of the ν_3 band. *Molecular Physics* **98**, 81–91 (2000).
253. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules* ISBN: 9780894642692 (Krieger Publishing Company, Dez. 1945).
254. Olkhov, R. V., Nizkorodov, S. A. & Dopfer, O. Infrared photodissociation spectra of isomeric $\text{SiOH}^+ \text{-Ar}_n$ ($n = 1 - 10$) complexes. *Chemical Physics* **239**, 393–407 (1998).
255. Kelleher, P. J., Johnson, C. J., Fournier, J. A., Johnson, M. A. & McCoy, A. B. Persistence of dual free internal rotation in $\text{NH}_4^+ (\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{He}_{n=0-3}$ ion-molecule complexes: Expanding the case for quantum delocalization in He tagging. *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 4170–4176 (2015).
256. Cardoso, A. M., Alexandre, S. M., Barros, C. M., Ferrer-Correia, A. & Nibbering, N. Proton affinities of phenylalkylamines by the kinetic method. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **172**, 123–127 (1998).

257. Knochenmuss, R., Cheshnovsky, O. & Leutwyler, S. Proton transfer reactions in neutral gas-phase clusters: 1-Naphthol with H₂O, D₂O, CH₃OH, NH₃ and piperidine. *Chemical Physics Letters* **144**, 317–323 (1988).
258. Kawai, Y., Yamaguchi, S., Okada, Y., Takeuchi, K., Yamauchi, Y., Ozawa, S. & Nakai, H. Reactions of protonated water clusters H⁺(H₂O)_n (n = 1 – 6) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus. *Chemical Physics Letters* **377**, 69–73 (2003).
259. Cheng, H.-P. Water clusters: Fascinating hydrogen-bonding networks, solvation shell structures, and proton motion. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 6201–6204 (1998).
260. López-Tocón, I., Otero, J., Becucci, M., Pietraperzia, G. & Castellucci, E. The aniline-argon van der Waals complex: Ab initio second-order Møller-Plesset study of the potential energy surface in the ground electronic state. *Chemical Physics* **249**, 113–120 (1999).
261. Leon, I., Arnaiz, P. F., Usabiaga, I. & Fernandez, J. A. Mass resolved IR spectroscopy of aniline-water aggregates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 27336–27341 (39 2016).
262. Honkawa, Y., Inokuchi, Y., Ohashi, K., Nishi, N. & Sekiya, H. Infrared photodissociation spectroscopy of aniline⁺-(water)_{1,2} and aniline⁺-(methanol)_{1,2}. *Chemical Physics Letters* **358**, 419–425 (2002).
263. Nakanaga, T. & Ito, F. Infrared depletion spectroscopy of aniline(H₂O)_n⁺ (n = 2 – 6) cluster cations. *Chemical Physics Letters* **348**, 270–276 (2001).
264. Inokuchi, Y., Ohashi, K., Honkawa, Y., Yamamoto, N., Sekiya, H. & Nishi, N. Infrared photodissociation spectroscopy of [aniline-(water)_n]⁺ (n = 1-8): Structural change from branched and cyclic to proton-transferred forms. *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 4230–4237 (2003).
265. Pasker, F. M., Solcà, N. & Dopfer, O. Spectroscopic identification of carbenium and ammonium isomers of protonated aniline (AnH⁺): IR spectra of weakly bound AnH⁺-L_n clusters (L = Ar, N₂). *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 12793–12804 (2006).
266. *4-Fluorotryptamine* www.biosynth.com, Artikelnummer: F-6400, abgerufen am 12. 12. 2017.
267. *5-Fluorotryptamine* www.sigmaaldrich.com, Artikelnummer: cds008022, CAS-Nummer: 2711-58-2, abgerufen am 12. 12. 2017.
268. *6-Fluorotryptamine* www.sigmaaldrich.com, Artikelnummer: f7126, CAS-Nummer: 55206-24-1, abgerufen am 12. 12. 2017.
269. *7-Fluorotryptamine* www.biosynth.com, Artikelnummer: F-6670, CAS-Nummer: 159730-09-3, abgerufen am 12. 12. 2017.

270. Günther, A., Nieto, P., Müller, D., Sheldrick, A., Gerlich, D. & Dopfer, O. BerlinTrap: A new cryogenic 22-pole ion trap spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy* **332**, 8–15 (2017).
271. Nagornova, N. S., Rizzo, T. R. & Boyarkin, O. V. Interplay of intra- and intermolecular H-bonding in a progressively solvated macrocyclic peptide. *Science* **336**, 320–323 (2012).
272. Ishiuchi, S., Yamada, K., Oba, H., Wako, H. & Fujii, M. Gas phase ultraviolet and infrared spectroscopy on a partial peptide of β_2 -adrenoceptor SIVSF-NH₂ by a laser desorption supersonic jet technique. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 23277–23284 (33 2016).
273. Robertson, E. G. & Simons, J. P. Getting into shape: Conformational and supramolecular landscapes in small biomolecules and their hydrated clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**, 1–18 (1 2001).
274. Patzer, A., Schütz, M., Möller, T. & Dopfer, O. Infrared spectrum and structure of the adamantane cation: Direct evidence for Jahn-Teller distortion. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 4925–4929 (2012).
275. Tanabe, K., Miyazaki, M., Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Sekiya, H., Sakai, M., Dopfer, O. & Fujii, M. Watching water migration around a peptide bond. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 6604–6607 (2012).
276. Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Miyazaki, M., Fujii, M. & Dopfer, O. Microsolvation of the acetanilide cation (AA⁺) in a nonpolar solvent: IR spectra of AA⁺-L_n clusters (L = He, Ar, N₂; n ≤ 10). *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 7980–7995 (17 2014).
277. Miyazaki, M., Sakata, Y., Schütz, M., Dopfer, O. & Fujii, M. Photoionization-induced $\pi \leftrightarrow$ H site switching dynamics in phenol⁺-Rg (Rg = Ar, Kr) dimers probed by picosecond time-resolved infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 24746–24754 (35 2016).
278. Patzer, A., Schütz, M., Möller, T. & Dopfer, O. Inside cover: Infrared spectrum and structure of the adamantane cation: Direct evidence for Jahn-Teller distortion (Angew. Chem. Int. Ed. 20/2012). *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 4756–4756 (2012).
279. Savoca, M., Langer, J. & Dopfer, O. Inside cover: IR spectrum and structure of a protonated disilane: Probing the Si-H-Si Proton Bridge (Angew. Chem. Int. Ed. 5/2013). *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 1336–1336 (2013).
280. Bouchet, A., Schütz, M. & Dopfer, O. Inside back cover: Competing insertion and external binding motifs in hydrated neurotransmitters: Infrared spectra of protonated phenylethylamine monohydrate (ChemPhysChem 2/2016). *ChemPhysChem* **17**, 326–326. ISSN: 1439-7641 (2016).

281. Schütz, M., Bouchet, A., Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Fornarini, S. & Dopfer, O. Back cover: Effects of aromatic fluorine substitution on protonated neurotransmitters: The case of 2-phenylethylamine (Chem. Eur. J. 24/2016). *Chemistry – A European Journal* **22**, 8380–8380 (2016).
282. Savoca, M., Langer, J. & Dopfer, O. IR spectrum and structure of a protonated disilane: Probing the Si-H-Si Proton Bridge. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 1568–1571 (2013).

Eigene Publikationen

40. Sakota, K., Schütz, M., Schmies, M., Moritz, R., Bouchet, A., Ikeda, T., Kouno, Y., Sekiya, H. & Dopfer, O. Weak hydrogen bonding motifs of ethylamino neurotransmitter radical cations in a hydrophobic environment: Infrared spectra of tryptamine⁺-(N₂)_n clusters ($n \leq 6$). *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3798–806 (2014).
41. Schütz, M., Sakota, K., Moritz, R., Schmies, M., Ikeda, T., Sekiya, H. & Dopfer, O. Simultaneous interaction of hydrophilic and hydrophobic solvents with ethylamino neurotransmitter radical cations: Infrared spectra of tryptamine⁺-(H₂O)_m-(N₂)_n clusters ($m, n \leq 3$). *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 10035–10051 (2015).
42. Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Schütz, M., Bouchet, A., Piccirillo, S., Steinmetz, V., Dopfer, O. & Fornarini, S. Cation- π interactions in protonated phenylalkylamines. *Journal of Physical Chemistry A* **118**, 7130–7138 (2014).
43. Schütz, M., Bouchet, A., Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Fornarini, S. & Dopfer, O. Effects of aromatic fluorine substitution on protonated neurotransmitters: The case of 2-phenylethylamine. *Chemistry - A European Journal* **22**, 8124–8136 (2016).
44. Bouchet, A., Schütz, M., Chiavarino, B., Elisa Crestoni, M., Fornarini, S. & Dopfer, O. IR spectrum of the protonated neurotransmitter 2-phenylethylamine: Dispersion and anharmonicity of the NH₃⁺ - π interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 25742–25754 (2015).
45. Bouchet, A., Schütz, M. & Dopfer, O. Competing insertion and external binding motifs in hydrated neurotransmitters: Infrared spectra of protonated phenylethylamine monohydrate. *ChemPhysChem* **17**, 232–243 (2016).
46. Mayorkas, N., Sachs, H., Schütz, M., Ishiuchi, S., Fujii, M., Dopfer, O. & Bar, I. Structural motifs of 2-(2-fluoro-phenyl)-ethyl-amine conformers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 1191–1201 (2016).

47. Schütz, M., Bouchet, A. & Dopfer, O. Infrared spectrum of the cold ortho-fluorinated protonated neurotransmitter 2-phenylethylamine: Competition between $\text{NH}^+ \cdots \pi$ and $\text{NH}^+ \cdots \text{F}$ interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 26980–26989 (2016).
53. Patzer, A., Schütz, M., Jouvét, C. & Dopfer, O. Experimental observation and quantum chemical characterization of the $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ transition of protonated naphthalene-argon clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 9785–9793 (2013).
185. Alata, I., Broquier, M., Dedonder-Lardeux, C., Jouvét, C., Kim, M., Sohn, W. Y., Kim, S.-s., Kang, H., Schütz, M., Patzer, A. & Dopfer, O. Microhydration effects on the electronic spectra of protonated polycyclic aromatic hydrocarbons: [naphthalene- $(\text{H}_2\text{O})_n = 1, 2$] H^+ . *Journal of Chemical Physics* **134**, 074307 (2011).
274. Patzer, A., Schütz, M., Möller, T. & Dopfer, O. Infrared spectrum and structure of the adamantane cation: Direct evidence for Jahn-Teller distortion. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 4925–4929 (2012).
275. Tanabe, K., Miyazaki, M., Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Sekiya, H., Sakai, M., Dopfer, O. & Fujii, M. Watching water migration around a peptide bond. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 6604–6607 (2012).
278. Patzer, A., Schütz, M., Möller, T. & Dopfer, O. Inside cover: Infrared spectrum and structure of the adamantane cation: Direct evidence for Jahn-Teller distortion (Angew. Chem. Int. Ed. 20/2012). *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 4756–4756 (2012).
279. Savoca, M., Langer, J. & Dopfer, O. Inside cover: IR spectrum and structure of a protonated disilane: Probing the Si-H-Si Proton Bridge (Angew. Chem. Int. Ed. 5/2013). *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 1336–1336 (2013).
280. Bouchet, A., Schütz, M. & Dopfer, O. Inside back cover: Competing insertion and external binding motifs in hydrated neurotransmitters: Infrared spectra of protonated phenylethylamine monohydrate (ChemPhysChem 2/2016). *ChemPhysChem* **17**, 326–326. ISSN: 1439-7641 (2016).
281. Schütz, M., Bouchet, A., Chiavarino, B., Crestoni, M. E., Fornarini, S. & Dopfer, O. Back cover: Effects of aromatic fluorine substitution on protonated neurotransmitters: The case of 2-phenylethylamine (Chem. Eur. J. 24/2016). *Chemistry – A European Journal* **22**, 8380–8380 (2016).



Tryptamin

Tabelle A.1: Ausgewählte Frequenzen (ν_{NH} , $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$, $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ und $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ in cm^{-1}) mit ihren Intensitäten (in Klammern in km mol^{-1}) der acht in Abbildung 3.4 dargestellten Konformere von TRA^+ . Die auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Frequenzen sind mit 0,9454 skaliert.

Konformer	ν_{NH}	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{C}_2\text{H}}$
<i>Gpy</i> (in)	3457 (169)	3423 (13)	3347 (13)	3085 (47)
<i>Gph</i> (in)	3460 (192)	3456 (17)	3374 (30)	3086 (10)
<i>Gph</i> (up)	3460 (212)	3514 (16)	3408 (109)	3087 (11)
<i>A</i> (up)	3456 (201)	3471 (15)	3380 (98)	3087 (12)
<i>A</i> (<i>py</i>)	3455 (192)	3460 (17)	3375 (28)	3087 (13)
<i>A</i> (<i>ph</i>)	3454 (183)	3446 (13)	3365 (14)	3087 (12)
<i>Gpy</i> (up)	3454 (183)	3487 (14)	3391 (23)	3089 (12)
plane	3454 (180)	3443 (11)	3362 (14)	3094 (11)
R	3456 (64)	3353 (50)	3281 (46)	2895 (18)

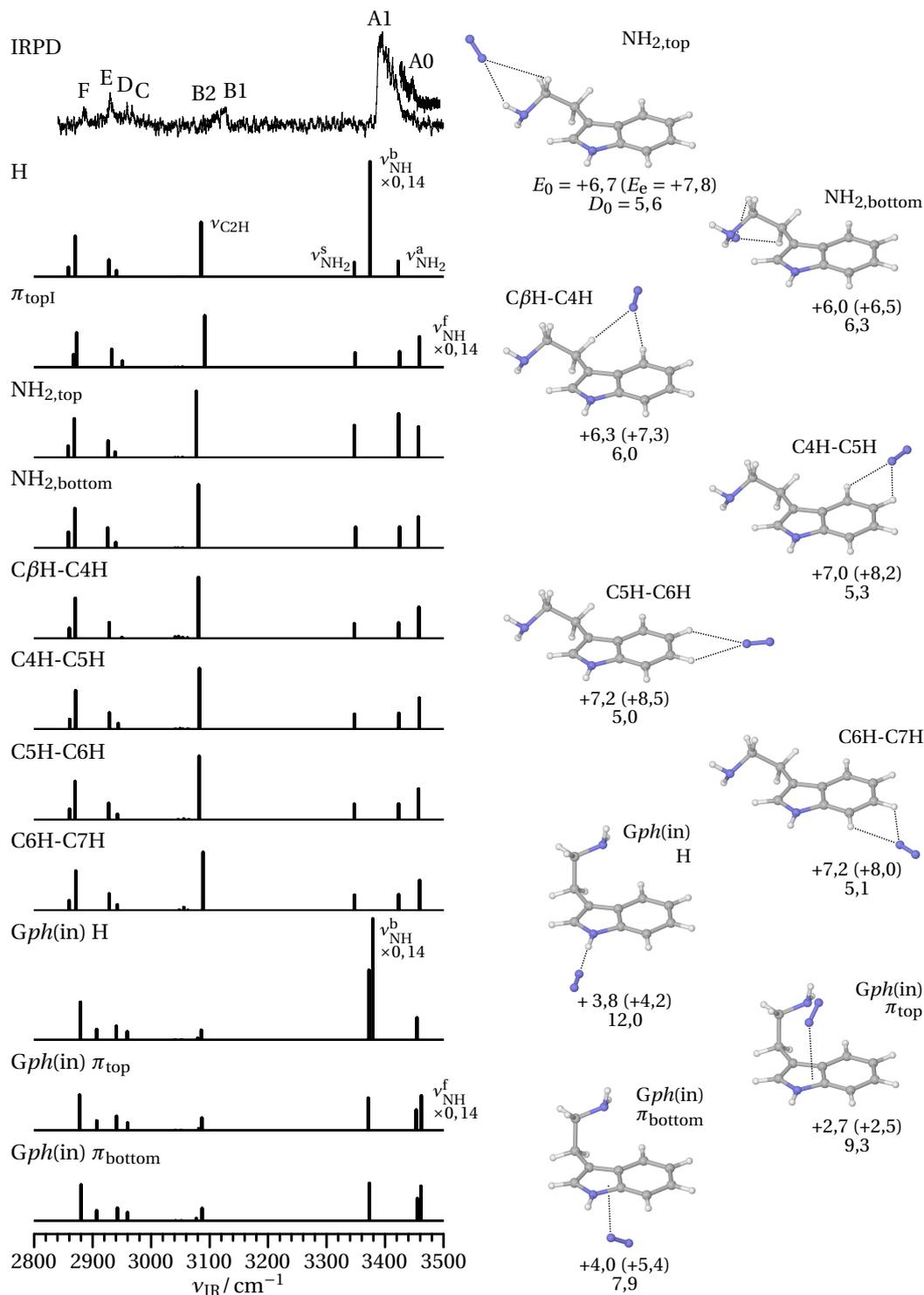


Abbildung A.1: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2$ verglichen mit den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9454) der an die Seitenkette und CH-Gruppen des aromatischen Rings gebundenen Isomere des Gpy(in)-Konformers sowie der drei Isomere H, π_{top} und π_{bottom} des Gph(in)-Konformers. Vergleichend sind die berechneten Spektren der Isomere H und π_{topI} von Gpy(in) gegeben. Die Intensitäten der $\nu_{\text{NH}}^{b/f}$ sind mit 0,14 skaliert. Relative Energien E_e (E_0) und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Während sich die relativen Energien für Gph(in)(H) auf das Konformer Gpy(in) beziehen, stehen die der Gph(in)($\pi_{\text{top,bottom}}$) in Relation zu Gph(in)(H).

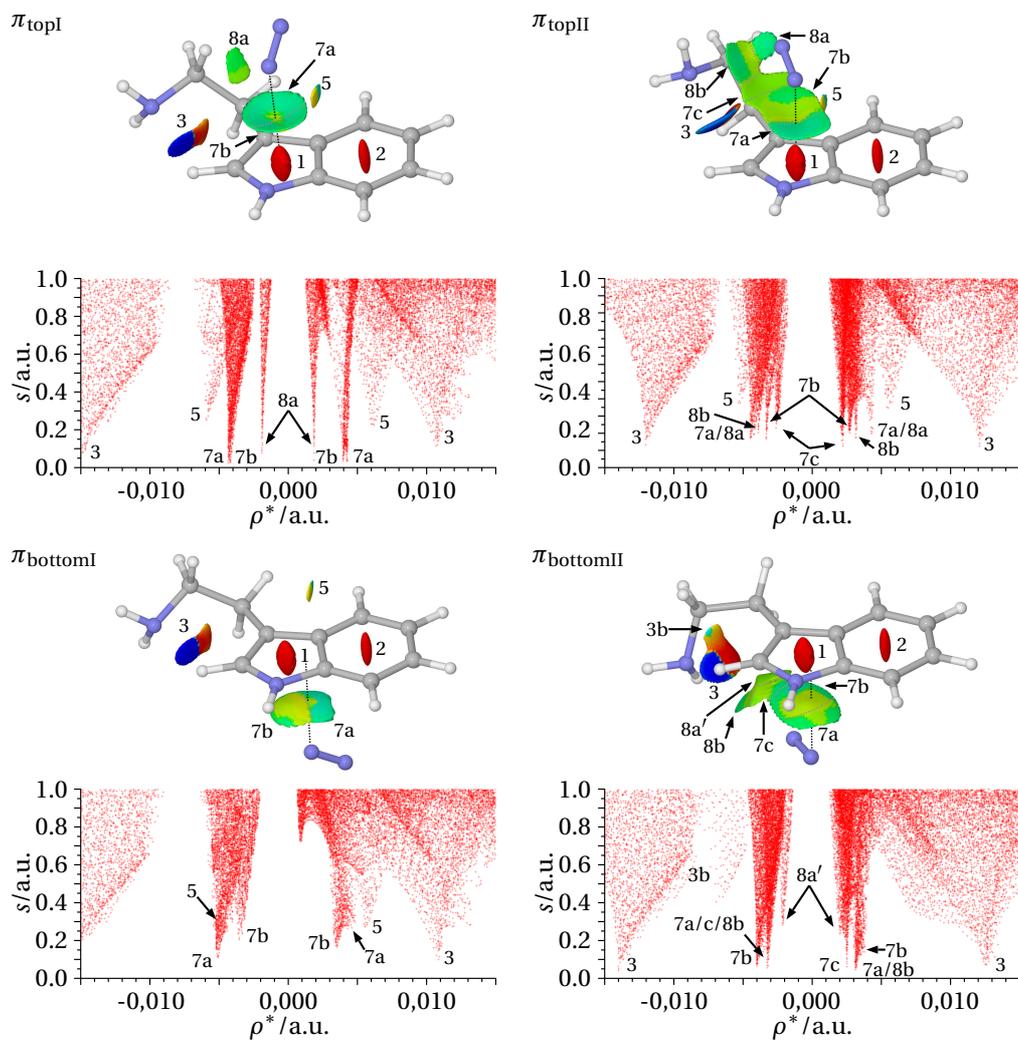


Abbildung A.2: Darstellung des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \rho \text{ sign}(\lambda_2)$ und deren Isolflächen für die Isomere $\pi_{\text{top/bottomI}}$ und $\pi_{\text{top/bottomII}}$ des $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2$.

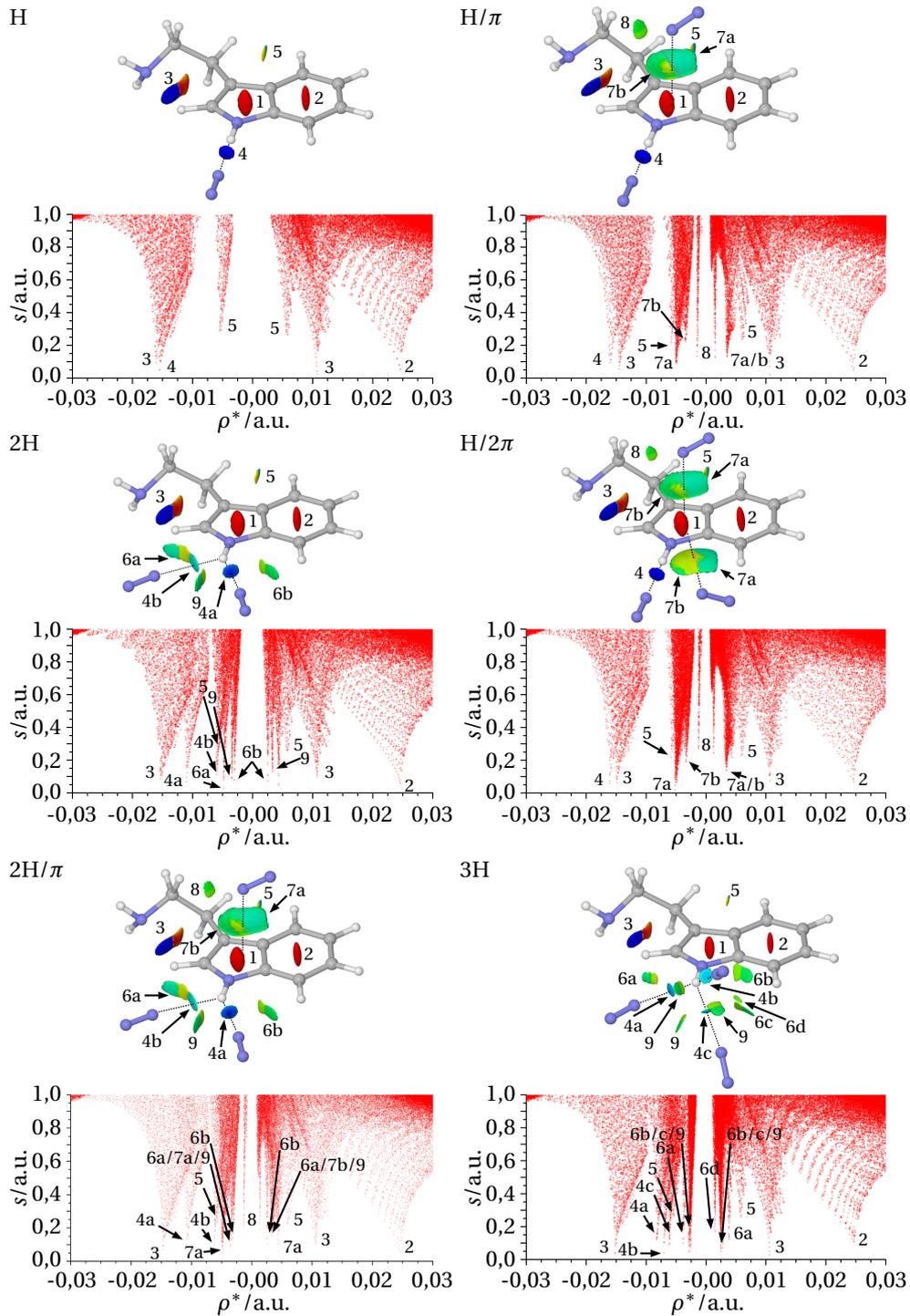


Abbildung A.3: Darstellung des reduzierten Gradienten $s(\rho^*)$ als Funktion der Elektronendichte $\rho^* = \rho \text{ sign}(\lambda_2)$ und deren entsprechenden Isoflächen für die H-gebundenen Isomere des $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_{1-3}$. Die mit 1 markierten Isoflächen sind nicht in den Plots wiedergegeben. Tabelle A.3 listet die Positionen ρ^* für jeweils minimales $s(\rho^*)$ auf.

Tabelle A.2: Werte der Elektronendichte ρ^* für jeweilige Minima $s(\rho^*)$, der π -gebundenen Isomere des $\text{TRA}^+ \cdot \text{N}_2$ (Abb. A.2), sowie ihre Zuordnung zu inter- und intramolekularen Interaktionen.

Bezeichnung ^a	Interaktion ^b	π_{topI}	π_{topII}	π_{bottomI}	π_{bottomII}
1	Pyrrol RC	0,054	0,054	0,054	0,054
2	Phenyl RC	0,025	0,025	0,025	0,025
3	$\text{C}_2\text{H} \cdots \text{NH}_2^{\text{c}}$	0,011/-0,015	$\pm 0,012$	0,011/-0,016	0,013/-0,014
3b	$\text{C}_2\text{H} \cdots \text{C}\alpha\text{H}$				-0,007
5	$\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{C}_4\text{H}$	$\pm 0,006$	0,006/-0,005	$\pm 0,006$	
7a	$\text{N}_2 \cdots \pi$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,003$
7b	$\text{N}_2 \cdots \pi$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$
7c	$\text{N}_2 \cdots \pi$		0,002/-0,003		$\pm 0,003$
8a	$\text{C}\alpha\text{H} \cdots \text{N}_2$	$\pm 0,002$	$\pm 0,004$		
8a'	$\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{N}_2$				$\pm 0,002$
8b	$\text{NH} \cdots \text{N}_2$		0,003/-0,004		$\pm 0,003$

^a Die Minima 7a–c sowie 8a–b korrespondieren zu den $\text{N}_2 \cdots \pi$ -Interaktionen bzw. den Interaktionen zwischen N_2 und Seitenkette, welche durch die grau gepunktete Linien in Abb. A.2 gekennzeichnet sind. ^b RC = Ringschluss. ^c Die attraktive Wechselwirkung geht einher mit der repulsiven Interaktion der Seitenkette mit dem Indolring.

Tabelle A.3: Werte der Elektronendichte ρ^* für jeweilige Minima $s(\rho^*)$ ($= \rho \text{ sign}(\lambda_2)$, in willkürlichen Einheiten) für die H-gebundenen $\text{TRA}^+(\text{N}_2)_{1-3}$ (Abb. A.3) und ihre Zuordnung zu inter- und intramolekularen Interaktionen.

Bezeichnung	Interaktion	H	H/ π	2H	H/ 2π	2H/ π	3H
1	Pyrrol RC ^b	0,054	0,054	0,054	0,054	0,054	0,054
2	Phenyl RC ^b	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
3	C2H \cdots NH ₂ ^c	0,011/-0,016	0,011/-0,014	0,011/-0,015	0,011/-0,015	0,011/-0,015	0,011/-0,015
4a	NH \cdots N ₂	-0,015	-0,016	-0,011	-0,016	-0,011	-0,008
4b	NH \cdots N ₂			-0,006		-0,006	-0,007
4c	NH \cdots N ₂						-0,006
5	C β H \cdots C4H	$\pm 0,006$	0,006/-0,005				
6a	C2H \cdots N ₂			0,004/-0,005		0,003/-0,004	$\pm 0,004$
6b	C7H \cdots N ₂			$\pm 0,003$		$\pm 0,003$	$\pm 0,003$
6c	C7H \cdots N ₂						$\pm 0,003$
6d	C7H \cdots N ₂						$\pm 0,002^a$
7a	N ₂ $\cdots\pi$		0,004/-0,005		0,004/-0,005	$\pm 0,005$	
7b	N ₂ $\cdots\pi$		0,004/-0,003		$\pm 0,003$	0,003/-0,004	
8	C α H \cdots N ₂		$\pm 0,001$		$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	
9	N ₂ \cdots N ₂			$\pm 0,003$			$\pm 0,003$

^a Die Isofläche liegt in der Indolebene und korrespondiert zur Interaktion der C7HGruppe zu beiden benachbarten N₂. ^b RC = Ringchluss. ^c Die attraktive Wechselwirkung geht einher mit der repulsiven Interaktion der Seitenkette mit dem Indolring.

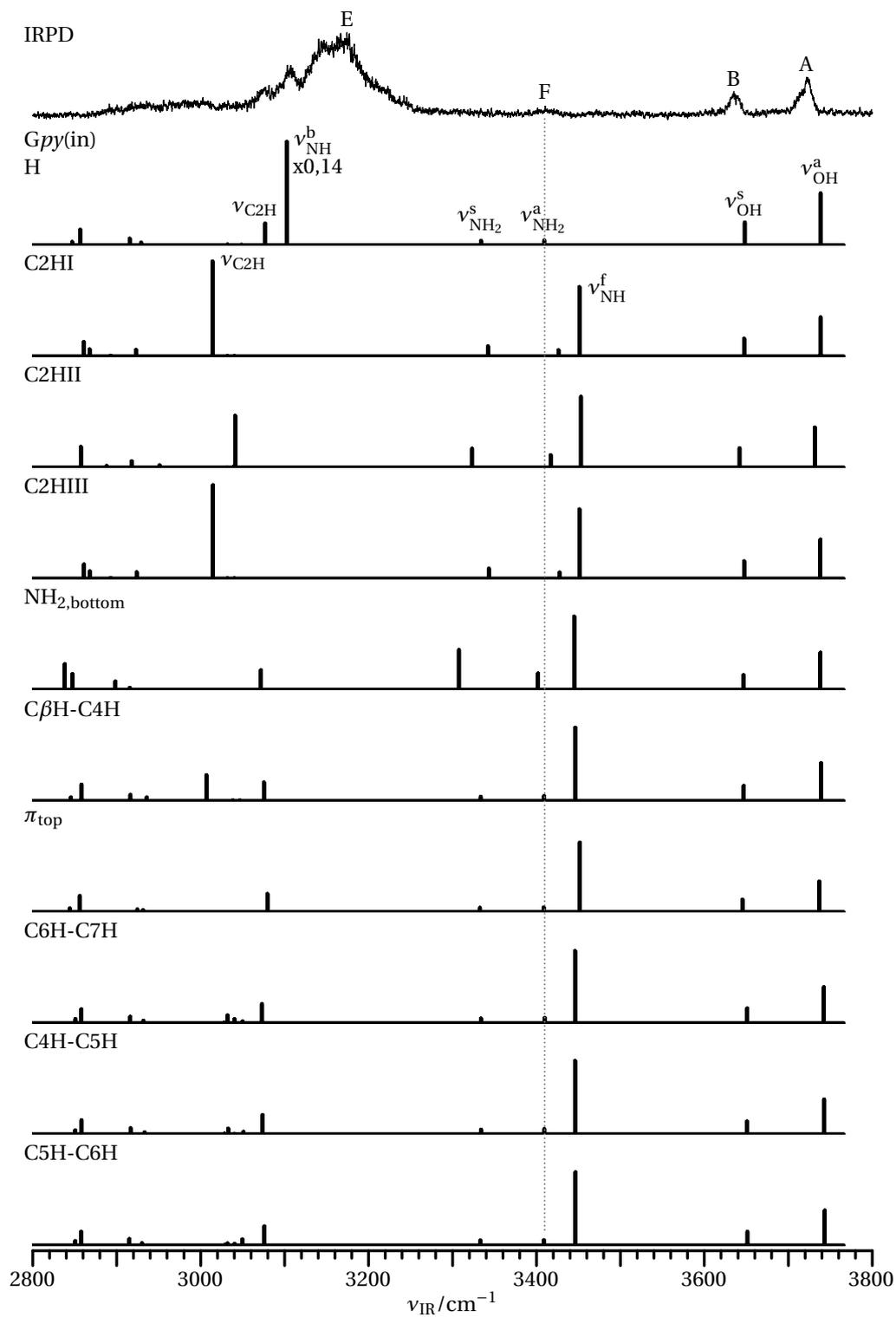


Abbildung A.4: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O}$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) der zehn gefundenen Bindungsmotive des $\text{Gpy}(\text{in})\text{-H}_2\text{O}$ (Abb. 3.14). Die Intensität der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ ist mit 0,14 multipliziert.

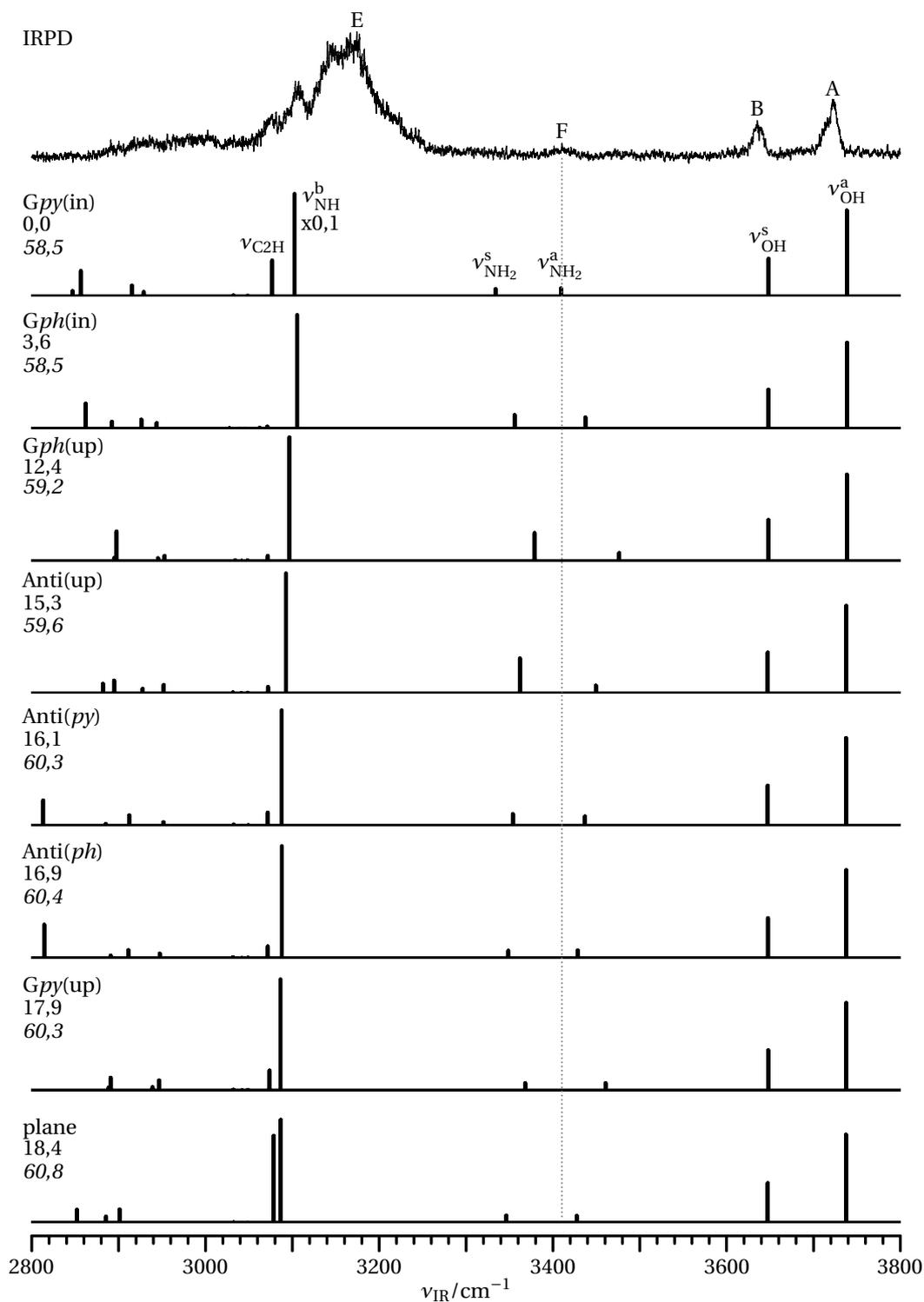


Abbildung A.5: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) der verschiedenen Konformere von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei denen H_2O an die indolische NH-Gruppe gebunden ist. Die Geometrien entsprechen denen der freien TRA^+ -Konformere (Abb. 3.4). Die Intensitäten der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ sind mit 0,1 multipliziert. Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 (kurziv) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Grafik neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

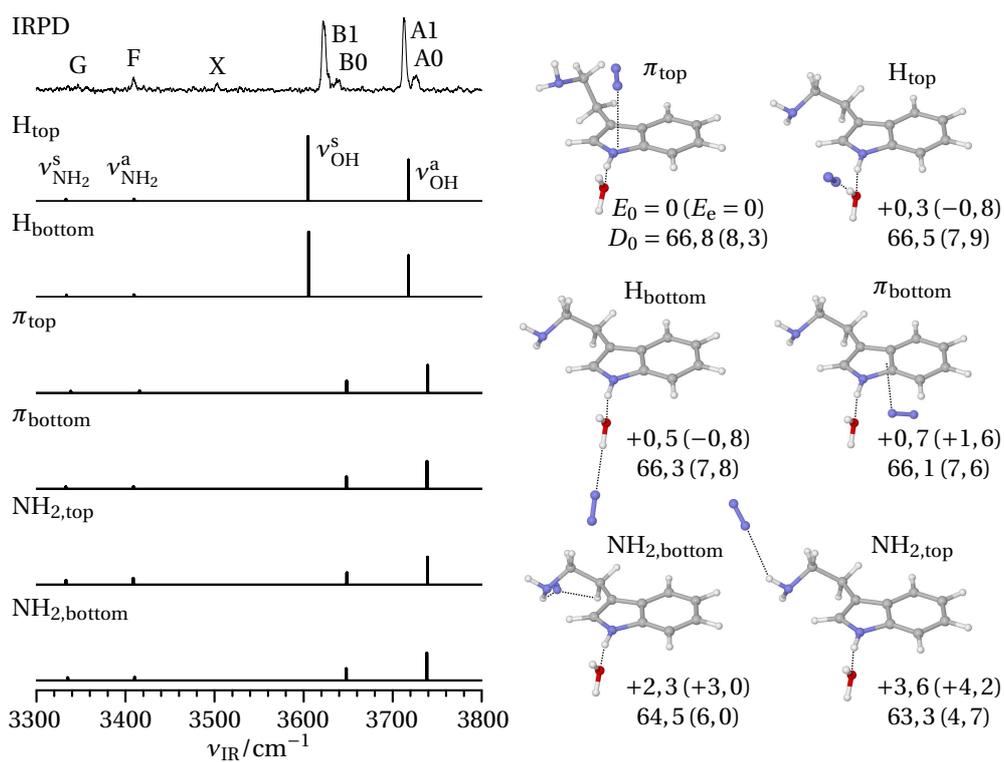


Abbildung A.6: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+\text{-H}_2\text{O-N}_2$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) der sechs stabilsten Isomere. Relative Energien (E_0, E_e), die Gesamtbindungsenergie (D_0) sowie die der N_2 -Liganden (in Klammern) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Grafiken neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

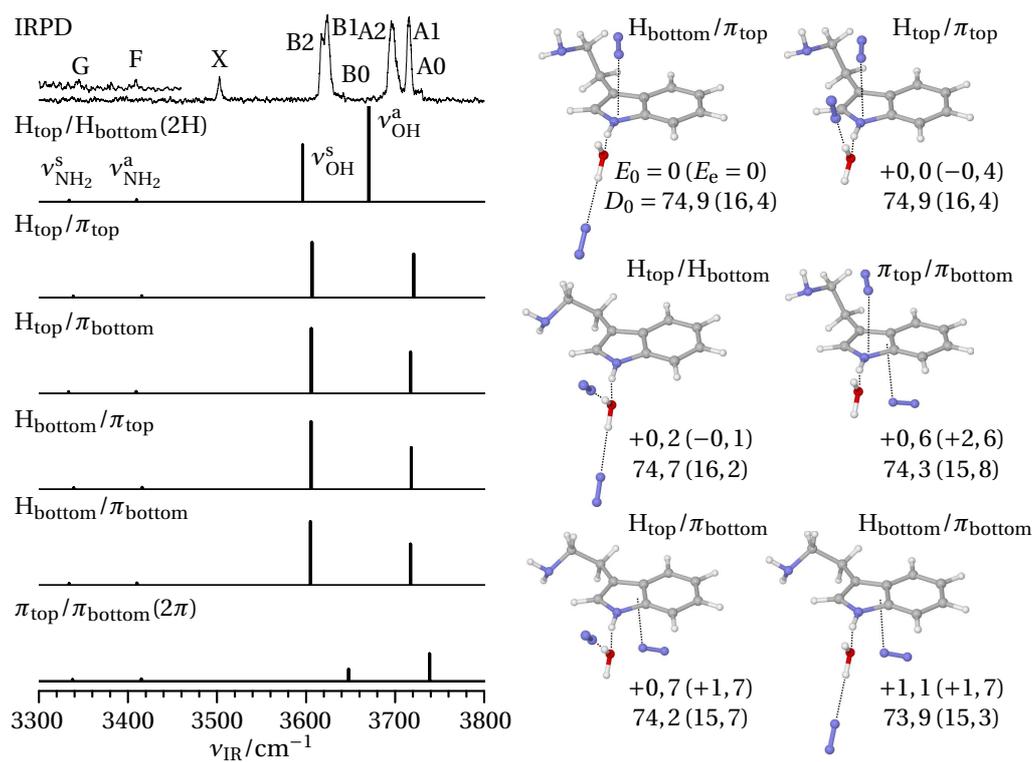


Abbildung A.7: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_2$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) der sechs stabilsten Isomere. Relative Energien (E_0, E_e), die Gesamtbindungsenergie (D_0) sowie die der N_2 -Liganden (in Klammern) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Grafiken neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

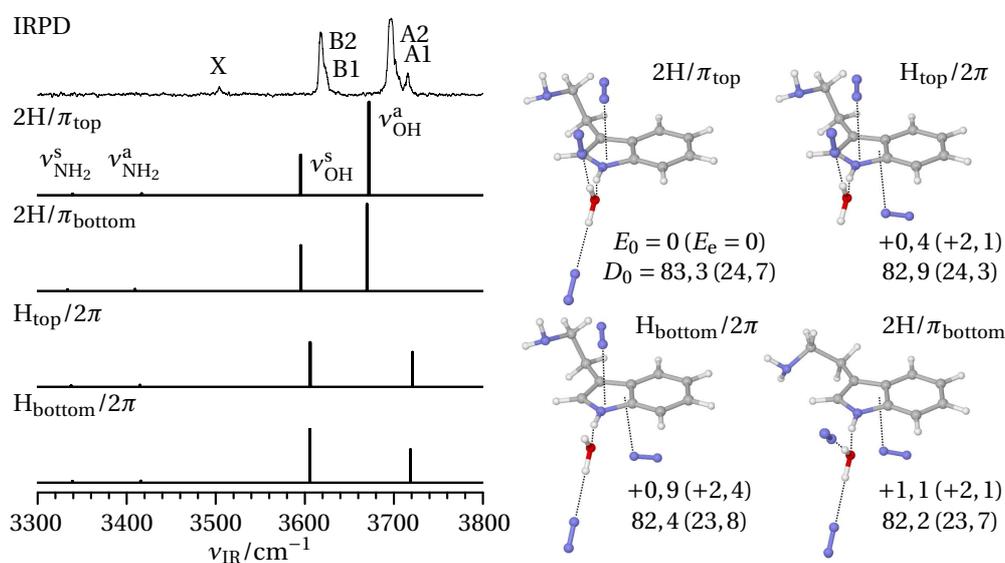


Abbildung A.8: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{N}_2)_3$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) der vier stabilsten Isomere. Relative Energien (E_0 , E_e), die Gesamtbindungsenergie (D_0) sowie die der N_2 Liganden (in Klammern) sind in kJ mol^{-1} gegeben.

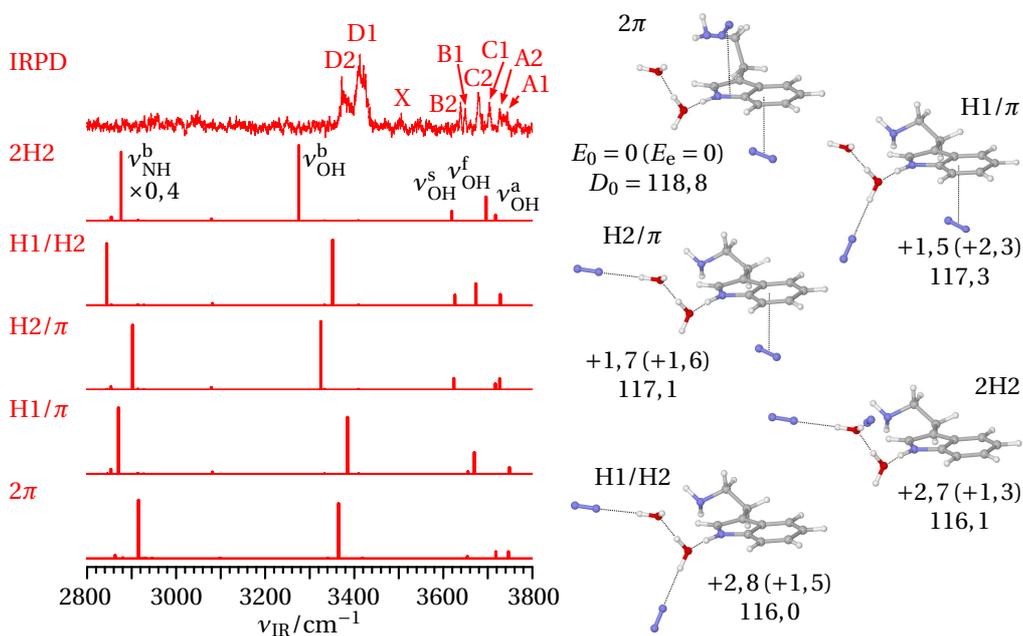


Abbildung A.9: IRPD-Spektrum von $\text{TRA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{N}_2)_2$ im Vergleich zu den auf dem Niveau $\omega\text{B97X-D/cc-pVTZ}$ berechneten Spektren (skaliert mit 0,9415) fünf repräsentativer Isomere. Relative Energien (E_0 , E_e) sowie Bindungsenergien (D_0) sind in kJ mol^{-1} gegeben. Grafiken neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

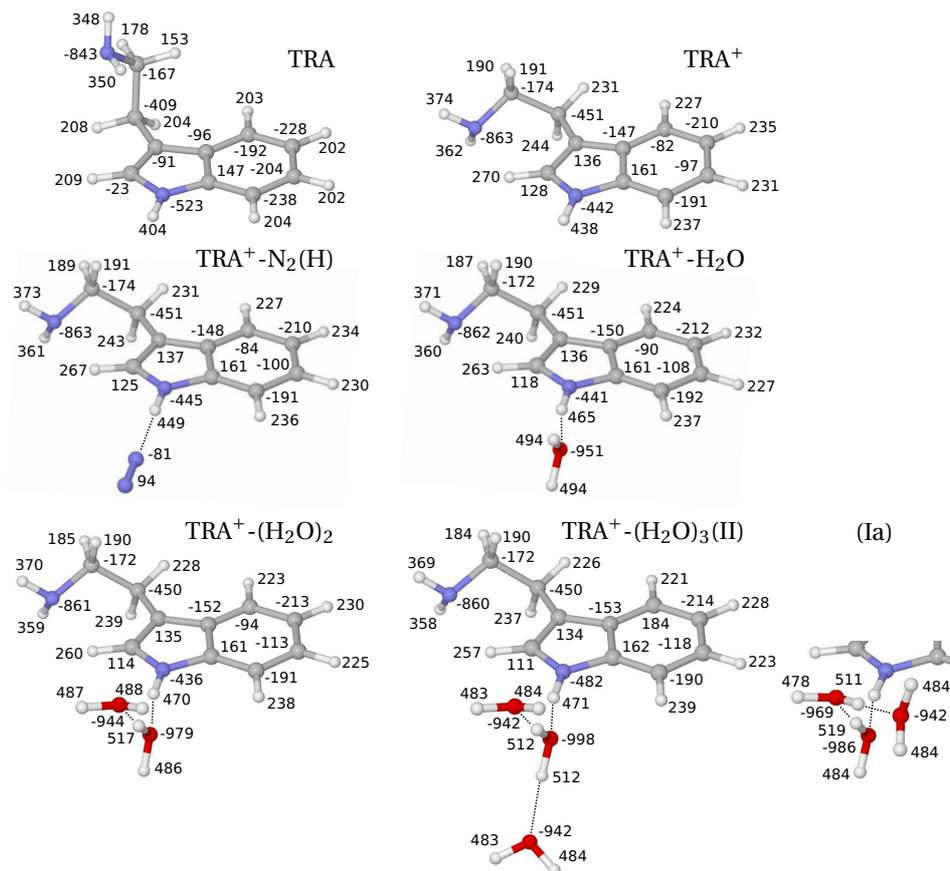


Abbildung A.10: NBO-Ladungsverteilungen (in me) für TRA, $\text{TRA}^+ - \text{N}_2(\text{H})$, $\text{TRA}^+ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{TRA}^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$ sowie $\text{TRA}^+ - (\text{H}_2\text{O})_3(\text{II})$ und (Ia) basierend auf den Konformeren *Gpy(out)* für TRA und *Gpy(in)* für TRA^+ . Grafik neu erstellt nach Schütz *et al.* [41].

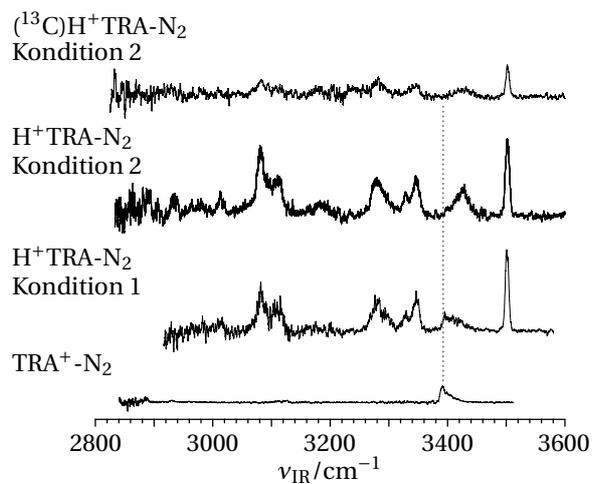


Abbildung A.11: Auf die Laserenergie normalisierte IRPD-Spektren von TRA^+-N_2 und $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$ (gewonnen unter zwei verschiedenen experimentellen Konditionen) sowie $(^{13}\text{C})\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$.

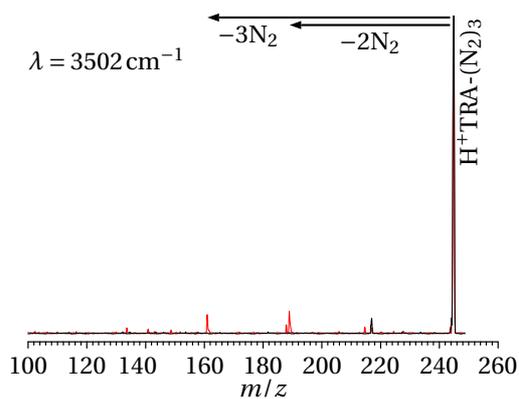


Abbildung A.12: LID-Spektrum von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{N}_2)_3$. Die schwarze Spur entspricht dem Massenspektrum ohne Laser und die rote mit Laser bei einer festen Wellenlänge von 3502 cm^{-1} .

Tabelle A.4: Energien (E_0 und D_0 in kJ mol^{-1}) und auf den angegebenen Niveaus bei gleichem Basissatz aug-cc-pVTZ berechneten $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ der drei stabilsten Isomer von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$. Frequenzen sind mit 0,9580 und 0,9453 für B3LYP-D3 bzw. $\omega\text{B97X-D}$ skaliert.

		H^+TRA		$\text{H}^+\text{TRA-N}_2(\text{I})$		$\text{H}^+\text{TRA-N}_2(\text{II})$		$\text{H}^+\text{TRA-N}_2(\text{III})$		Mode ^a
		<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	<i>Gph</i>	<i>Gpy</i>	
B3LYP-D3	E_0	0,0	3,2	0,0	0,0	1,2	2,3	2,1	2,1	
	D_0			17,6	18,3	16,4	16,0	15,5	16,2	
	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	3496	3497	3497	3498	3496	3498	3497	3498	ν_{NH}
		3351	3355	3350	3349	3342	3346	3329	3334	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} / \nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
		3299	3301	3300	3299	3242	3242	3248	3244	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} / \nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$
	3141	3097	3178	3185	3151	3128	3165	3122	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$	
$\omega\text{B97X-D}$	E_0	0,0	2,5	0,0	0,0	1,8	2,3	2,1	2,2	
	D_0			16,7	17,2	14,9	14,8	14,6	15,0	
	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	3497	3497	3497	3496	3494	3500	3494	3496	ν_{NH}
		3357	3362	3357	3360	3352	3354	3336	3342	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} / \nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$
		3301	3308	3302	3305	3253	3249	3258	3256	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}} / \nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$
	3157	3166	3181	3181	3164	3155	3168	3153	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)} / \nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi, \text{N}_2)}$	

^a Die genaue Modenzuordnung zu den Frequenzen der entsprechenden Strukturen ist Abbildung 3.23 bzw. Tabelle 3.9 zu entnehmen.

Tabelle A.5: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9580, Intensitäten in Klammern in kmol^{-1}) der *gauche*-Konformere mit Bindungsmotiv IV und *anti*-Konformere mit den Bindungsmotiven an der Ammoniumgruppe von $\text{H}^+\text{TRA-N}_2$. Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

Isomer ^a	D_0	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$			
		ν_{NH}	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\pi)}$
<i>Gph</i> - N_2 (IV)	8,5	3465 (393)	3352 (85)	3300 (92)	3133 (246)
<i>Gpy</i> - N_2 (IV)	8,5	3467 (379)	3356 (80)	3301 (118)	3086 (284)
		ν_{NH}	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}(\text{N}_2)}$
A- N_2 (IIa)	18,1	3504 (115)	3340 (77)	3302 (149)	3210 (204)
A- N_2 (IIb)	17,1	3504 (112)	3339 (79)	3298 (130)	3202 (342)
A- N_2 (III)	17,4	3503 (113)	3335 (68)	3298 (140)	3200 (412)

^a In Anlehnung an die Isomerbezeichnungen für die *gauche*-Konformere bezeichnet für die *anti*-Konformere Isomer IIa die Bindung des N_2 an die seitlich zum Phenylring gerichtete NH-Gruppe, IIb an die zum Pyrrolring und III an die nach oben gerichtete NH-Gruppe.

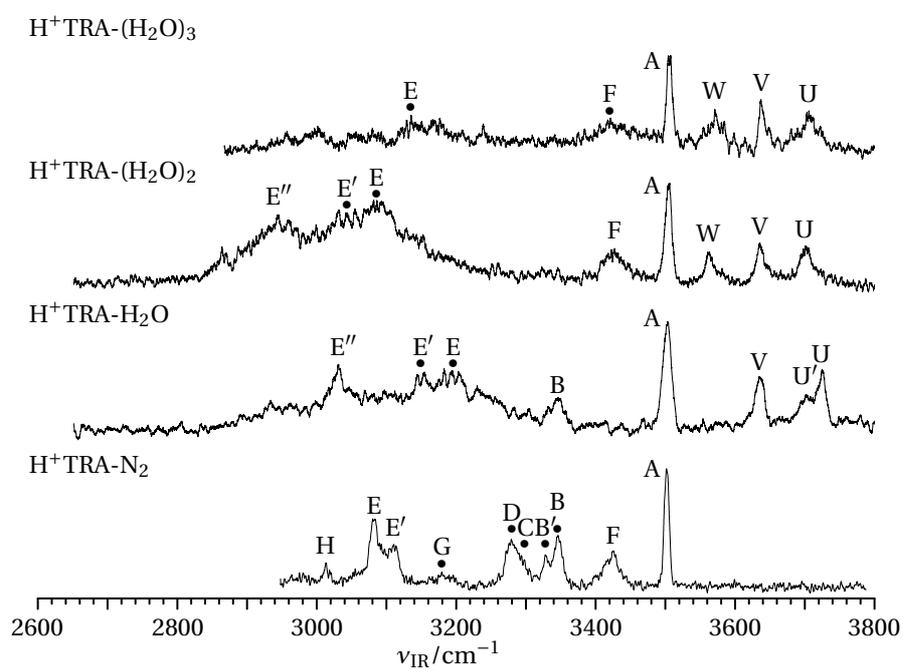


Abbildung A.13: IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$ und $\text{H}^+\text{TRA}-\text{N}_2$.

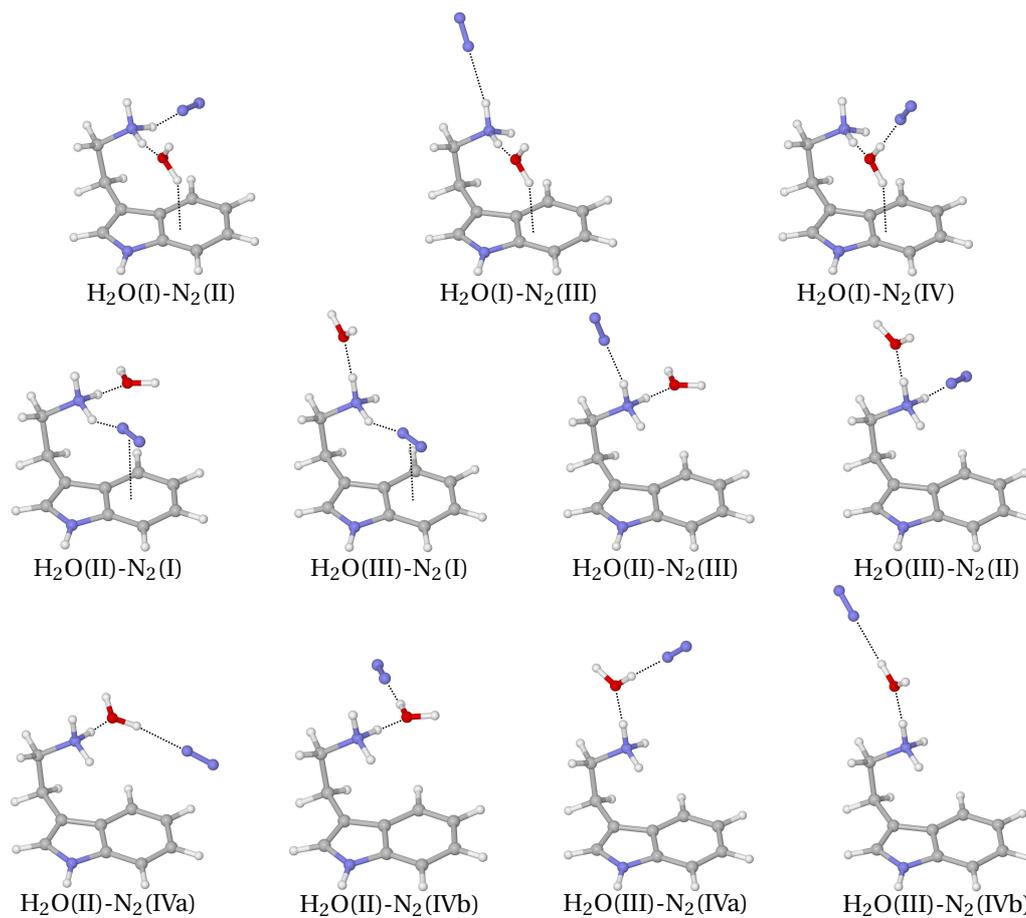


Abbildung A.14: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Strukturen von $\text{H}^+\text{TRA-H}_2\text{O-N}_2$ beschränkt auf das Konformer *Gph* (Bindungsmotive des Konformers *Gpy* analog).

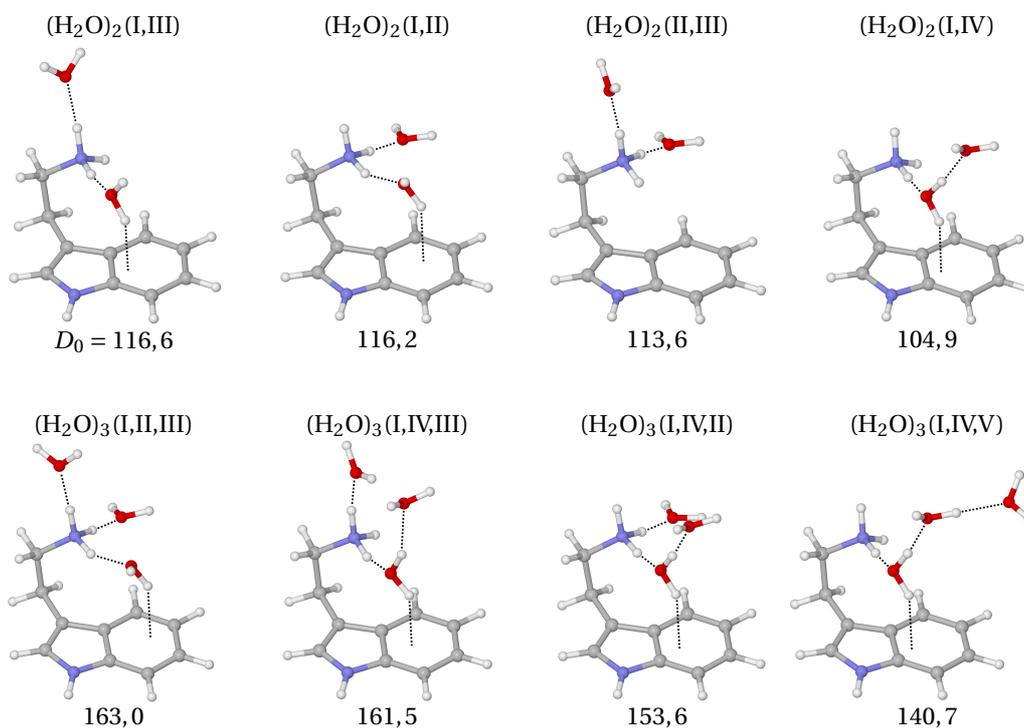


Abbildung A.15: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Strukturen von $\text{H}^+\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_{2,3}$ beschränkt auf das Konformer *Gph*. Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.



Phenylethylamin

Tabelle B.1: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Frequenzen (skaliert mit 0,9576 für $\geq 2800 \text{ cm}^{-1}$ und 0,98 sonst) von PEA-H₂O für die Konformere Gout, Gup, Aup, Aout und Gin, bei denen das H₂O als Protonendonator an das Stickstoff der Aminogruppe bindet. Die Bezeichnung der aromatischen Schwingungsmoden orientiert an Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

PEA(...)-H ₂ O					Mode
Gout	Gup	Aup	Aout	Gin	
3700 (51)	3702 (63)	3702 (67)	3703 (55)	3681 (49)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
3411 (7)	3404 (5)	3408 (3)	3411 (4)	3414 (5)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
3337 (6)	3335 (65)	3338 (143)	3339 (14)	3340 (4)	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
3270 (675)	3311 (894)	3323 (730)	3302 (634)	3386 (444)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$
3052 (20)	3055 (13)	3055 (14)	3053 (16)	3057 (11)	ν_2
3042 (12)	3043 (26)	3042 (28)	3041 (28)	3046 (25)	$\nu_{20\text{b}}$
3035 (14)	3034 (5)	3034 (4)	3033 (6)	3036 (5)	$\nu_{7\text{a}}$
3026 (1,4)	3020 (4)	3019 (6)	3022 (1,3)	3025 (6)	$\nu_{7\text{b}}$
3015 (8)	3019 (9)	3018 (10)	3016 (9)	3020 (8)	ν_{13}
2960 (7)	2951 (29)	2955 (21)	2952 (10)	2933 (31)	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\alpha}$
2929 (47)	2928 (29)	2916 (10)	2932 (11)	2918 (12)	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a,C}\beta}$
2906 (18)	2911 (11)	2916 (20)	2887 (24)	2891 (34)	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\alpha}$
2850 (58)	2890 (26)	2885 (30)	2856 (53)	2845 (82)	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$
1635 (58)	1634 (22)	1632 (26)	1633 (49)	1639 (64)	β_{OH}
1621 (32)	1628 (26)	1625 (41)	1617 (44)	1622 (49)	$\beta_{\text{NH}_2}^{\text{sci}}$
1611 (8)	1612 (5)	1612 (9)	1613 (9)	1613 (5)	$\nu_{9\text{a}}$
1590 (0,7)	1590 (0,9)	1591 (1,0)	1591 (0,4)	1591 (0,5)	$\nu_{9\text{b}}$
1503 (12)	1501 (10)	1501 (12)	1502 (12)	1502 (10)	$\nu_{18\text{a}}$
1471 (9)	1461 (8)	1462 (0,09)	1476 (1,2)	1464 (8)	$\rho_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$
1460 (6)	1457 (4)	1459 (4)	1459 (5)	1458 (4)	$\nu_{18\text{b}}$
1391 (12)	1368 (2)	1367 (13)	1396 (14)	1393 (11)	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$
1357 (1,7)	1367 (17)	1361 (0,7)	1344 (0,8)	1354 (0,6)	ν_3
1308 (3)	1307 (1,3)	1294 (1,2)	1296 (1,1)	1276 (1,6)	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$
1210 (2)	1218 (5)	1272 (0,4)	1242 (1,2)	1255 (5)	$\sigma_{\text{C6C}\beta}$
1200 (2)	1199 (4)	1202 (1,0)	1204 (0,4)	1201 (1,2)	$\nu_{8\text{a}}$

Tabelle B.2: Relevante auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete (an)harmonische $\nu_{\text{IR}}^{(\text{an})\text{harm}}$ (in cm^{-1} , harmonische skaliert mit 0,9568, Intensitäten in Klammern in km mol^{-1}) von PEA^+ und den in Abbildung B.1 dargestellten Isomeren von PEA^+ -Ar mit den Konformeren A, GI, GII, GIII und R. Relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.

	E_0^{a}	D_0	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$			$\nu_{\text{IR}}^{\text{anharm}}$		
			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	ν_{C5H}	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	ν_{C5H}
PEA ⁺ (A)	0,0	-	3500 (73)	3389 (760)				
PEA ⁺ (A)-Ar(I)	0,0	8,1	3500 (89)	3387 (761)		3481 (46)	3390 (575)	
PEA ⁺ (A)-Ar(II)	0,4	7,7	3500 (72)	3389 (740)				
PEA ⁺ (A)-Ar(III)	2,5	5,6	3500 (71)	3389 (759)				
PEA ⁺ (A)-Ar(IV)	3,7	4,4	3500 (72)	3389 (748)				
PEA ⁺ (A)-Ar(V)	4,1	4,0	3501 (72)	3389 (748)				
PEA ⁺ (A)-Ar(VI)	4,2	3,9	3501 (72)	3389 (772)				
PEA ⁺ (A)-Ar(VII)	5,0	3,1	3500 (72)	3389 (774)				
PEA ⁺ (A)-Ar(VIII)	5,2	2,9	3501 (72)	3389 (760)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₂ (I,I)	0,0	16,3	3499 (105)	3385 (755)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₂ (I,II)	0,6	15,6	3500 (83)	3387 (730)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₂ (I,I')	2,3	14,0	3494 (107)	3381 (1005)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₂ (I,III)	2,4	13,8	3499 (84)	3386 (753)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₃ (I,I,II)	0,0	24,0	3499 (103)	3385 (736)				
PEA ⁺ (A)-Ar ₃ (I,I,I')	1,7	22,3	3494 (130)	3380 (1001)				
PEA ⁺ (GI)	3,2	-	3519 (66)	3404 (535)				
PEA ⁺ (GI)-Ar(I)	0,0	9,6	3511 (84)	3394 (531)				
PEA ⁺ (GI)-Ar(II)	2,0	7,7	3511 (91)	3395 (577)				
PEA ⁺ (GI)-Ar(III)	2,9	6,7	3512 (65)	3397 (520)				
PEA ⁺ (GI)-Ar(IV)	2,9	6,7	3509 (79)	3394 (523)				
PEA ⁺ (GI)-Ar(V)	4,2	5,4	3513 (66)	3398 (547)				
PEA ⁺ (GI)-Ar ₂ (I,II)	0,0	17,4	3508 (113)	3390 (562)				
PEA ⁺ (GI)-Ar ₃ (I,II,IV)	0,0	24,2	3506 (105)	3389 (543)				
PEA ⁺ (R)	21,9	-	3337 (52)	3272 (36)	2819 (10)			
PEA ⁺ (R)-Ar(I)	0,0	11,0	3337 (80)	3269 (54)	2817 (11)	3318 (63)	3276 (48)	2803 (4)
PEA ⁺ (R)-Ar(II)	1,1	9,9	3336 (101)	3273 (46)	2823 (8)			
PEA ⁺ (R)-Ar(III)	1,2	9,8	3334 (96)	3272 (50)	2824 (9)			
PEA ⁺ (R)-Ar(IV)	4,2	6,8	3337 (51)	3272 (37)	2823 (10)			
PEA ⁺ (R)-Ar(V)	6,3	4,7	3337 (52)	3272 (36)	2820 (11)			
PEA ⁺ (R)-Ar ₂ (I,II)	0,0	20,7	3335 (151)	3271 (46)	2821 (9)			
PEA ⁺ (R)-Ar ₃ (I,II,III)	0,0	29,3	3347 (127)	3286 (51)	2844 (5)			
PEA ⁺ (GII)	19,2	-	3465 (60)	3359 (285)				
PEA ⁺ (GII)-Ar(I)	0,0	8,4	3467 (89)	3358 (311)				
PEA ⁺ (GII)-Ar(II)	0,8	7,7	3469 (78)	3361 (290)				
PEA ⁺ (GIII)	21,4	-	3466 (52)	3367 (197)				
PEA ⁺ (GIII)-Ar(I)	0,0	8,9	3469 (67)	3368 (188)				
PEA ⁺ (GIII)-Ar(II)	0,5	8,2	3469 (76)	3369 (210)				

^a Die Energien E_0 der freien PEA^+ wie auch die Isomere für die jeweiligen Konformere von PEA^+ -Ar stehen in Relation zueinander.

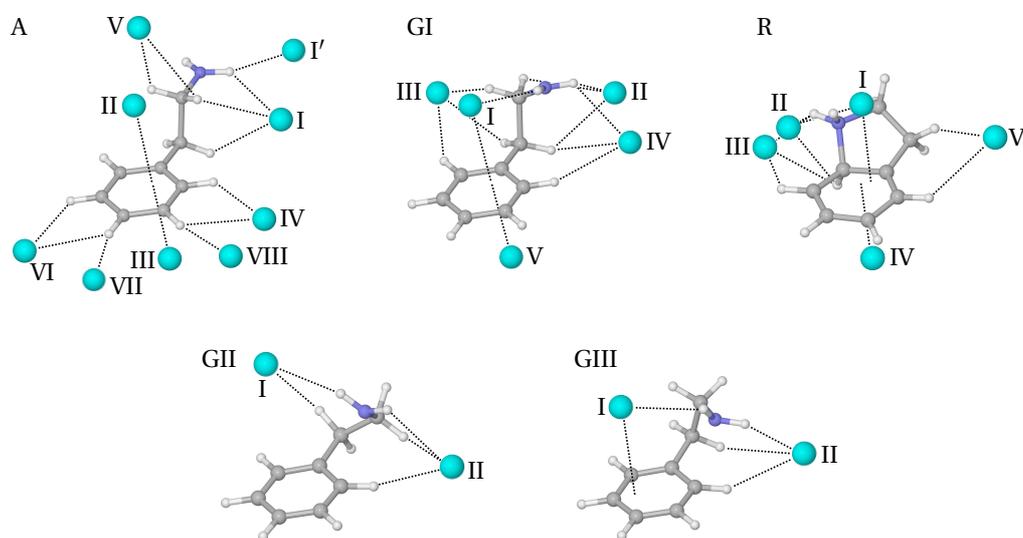


Abbildung B.1: Ausgewählte Bindungsmotive des Ar an PEA⁺ für die fünf Konformere A, R und GI-GIII. Tabelle B.2 gibt die Positionen relevanter Schwingungsmoden für die dargestellten Isomere wieder.

Tabelle B.3: Relevante auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete (an)harmonische $\nu_{\text{IR}}^{(\text{an})\text{harm}}$ (in cm^{-1} , harmonische skaliert mit 0,9568, Intensitäten in Klammern in kmol^{-1}) von PEA^+ und ausgewählten Isomeren von PEA^+ -Ne und PEA^+ -Kr für die Konformere A, GI und R. Die Isomerbezeichnung orientiert sich an der für Ar (Abb. B.1). Relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 sind in kJmol^{-1} gegeben.

	E_0^{a}	D_0	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	ν_{C5H}
PEA^+ (A)	0,0		3500 (73)	3389 (760)	
PEA^+ (A)-Ne(I)	0,0	3,6	3501 (78)	3389 (765)	
PEA^+ (A)-Ne(II)	-0,2	3,3	3500 (72)	3389 (749)	
PEA^+ (A)-Kr(I)	0,0	11,2	3497 (92)	3384 (746)	
PEA^+ (A)-Kr(II)	1,0	10,3	3501 (71)	3389 (733)	
PEA^+ (GI)	3,2		3519 (66)	3404 (535)	
PEA^+ (GI)-Ne(I)	0,0	4,1	3514 (69)	3398 (533)	
PEA^+ (GI)-Ne(II)	0,9	3,2	3514 (81)	3399 (552)	
PEA^+ (GI)-Ne(III)	1,0	3,1	3512 (66)	3397 (530)	
PEA^+ (GI)-Ne(IV)	^b				
PEA^+ (GI)-Kr(I)	0,0	13,2	3508 (94)	3390 (518)	
PEA^+ (GI)-Kr(II)	2,9	10,3	3507 (94)	3390 (600)	
PEA^+ (GI)-Kr(III)	4,3	8,9	3512 (65)	3397 (515)	
PEA^+ (GI)-Kr(IV)	3,8	9,4	3506 (77)	3391 (517)	
PEA^+ (R)	21,9		3337 (52)	3272 (36)	2819 (10)
PEA^+ (R)-Ne(I)	0,0	4,4	3340 (61)	3277 (39)	2817 (11)
PEA^+ (R)-Ne(II)	0,2	4,2	3342 (69)	3276 (37)	2825 (9)
PEA^+ (R)-Ne(III)	0,3	4,2	3340 (71)	3274 (40)	2821 (10)
PEA^+ (R)-Kr(I)	0,0	14,7	3334 (87)	3260 (68)	2815 (11)
PEA^+ (R)-Kr(II)	1,1	13,6	3331 (102)	3268 (51)	2828 (6)
PEA^+ (R)-Kr(III)	^c				

^a Die Energien der freien PEA^+ wie auch die Isomere für die jeweiligen Konformere von PEA^+ -Ne/Kr stehen in Relation zueinander. ^b Isomerisiert in PEA^+ (GI)-Ne(II). ^c Isomerisiert in PEA^+ (R)-Kr(II).

Tabelle B.4: Positionen (in cm^{-1}) der in den IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+ - \text{Ar}_n$ für $n \geq 4$ beobachteten Banden im angegebenen Fragmentationskanal $n \rightarrow m$ (Abb. 4.9) inklusive ihrer Schwingungszuordnung.

	$\text{PEA}^+ - \text{Ar}_n \rightarrow \text{PEA}^+ - \text{Ar}_m$						Mode
	4 \rightarrow 0	5 \rightarrow 0	5 \rightarrow 1	6 \rightarrow 1	6 \rightarrow 2	7 \rightarrow 2	
A	3477	3474		3468			$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
B	3389	3390					$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
	3380						$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
	3370	3370					$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
	3362	3362	3356	3357	3354	3360 3350	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
C	3314		3314		3313		$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{a}}$
D	3261	3258	3259				$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$
E	2827						$\nu_{\text{C}_5\text{H}}$
H	3204	3199	3194				$2\beta_{\text{NH}_2}$
I	3088	3087	3087	3089	3089		ν_{CH}
J	3048	3054	3058				ν_{CH}
K	2998	2998	3000	3001	3000		$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,C}\beta}$

Tabelle B.5: NBO-Ladungsverteilungen (in Einheiten der Elementarladung e) und NBO-Spindichten für die drei Konformere A, GI und R des PEA^+ sowie Ladungsverteilungen der strukturell vergleichbaren Konformere Aup und Gup des neutralen PEA. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Positionen der Atome mit tiefgestellten Indizes angegeben.

	Ladung/ e					Spindichte		
	PEA(Aup)	PEA(Gup)	PEA ⁺ (A)	PEA ⁺ (GI)	PEA ⁺ (R)	PEA ⁺ (A)	PEA ⁺ (GI)	PEA ⁺ (R)
C ₁	-0,208	-0,209	-0,160	-0,147	-0,132	0,083	0,106	-0,149
C ₂	-0,224	-0,223	-0,209	-0,219	-0,145	-0,024	-0,042	0,491
C ₃	-0,143	-0,144	-0,001	-0,007	-0,189	0,215	0,207	-0,138
C ₄	-0,225	-0,226	-0,209	-0,199	-0,208	-0,024	-0,004	0,347
C ₅	-0,208	-0,216	-0,160	-0,177	-0,086	0,083	0,064	-0,015
C ₆	-0,027	-0,028	0,017	0,004	-0,027	0,121	0,101	0,347
H ₁	0,201	0,202	0,222	0,222	0,223	-0,002	-0,003	0,005
H ₂	0,204	0,204	0,235	0,235	0,225	0,001	0,001	-0,015
H ₃	0,198	0,198	0,221	0,221	0,239	-0,006	-0,005	0,004
H ₄	0,204	0,204	0,235	0,233	0,222	0,001	0,000	-0,010
H ₅	0,201	0,202	0,222	0,221	0,228	-0,002	-0,002	0,056
C _{β}	-0,409	-0,414	-0,364	-0,364	-0,437	0,104	0,113	-0,016
H _{β1}	0,196	0,206	0,230	0,246	0,244	0,003	0,013	0,005
H _{β2}	0,196	0,195	0,230	0,232	0,242	0,003	0,002	0,021
C _{α}	-0,179	-0,179	-0,165	-0,166	-0,178	0,052	0,056	0,008
H _{α1}	0,181	0,182	0,232	0,238	0,230	0,011	0,022	0,000
H _{α2}	0,181	0,180	0,232	0,224	0,224	0,011	0,010	0,000
N	-0,826	-0,830	-0,587	-0,599	-0,529	0,391	0,377	0,056
H _{N1}	0,344	0,343	0,399	0,401	0,424	-0,009	-0,009	0,000
H _{N2}	0,344	0,352	0,399	0,400	0,428	-0,009	-0,009	0,002

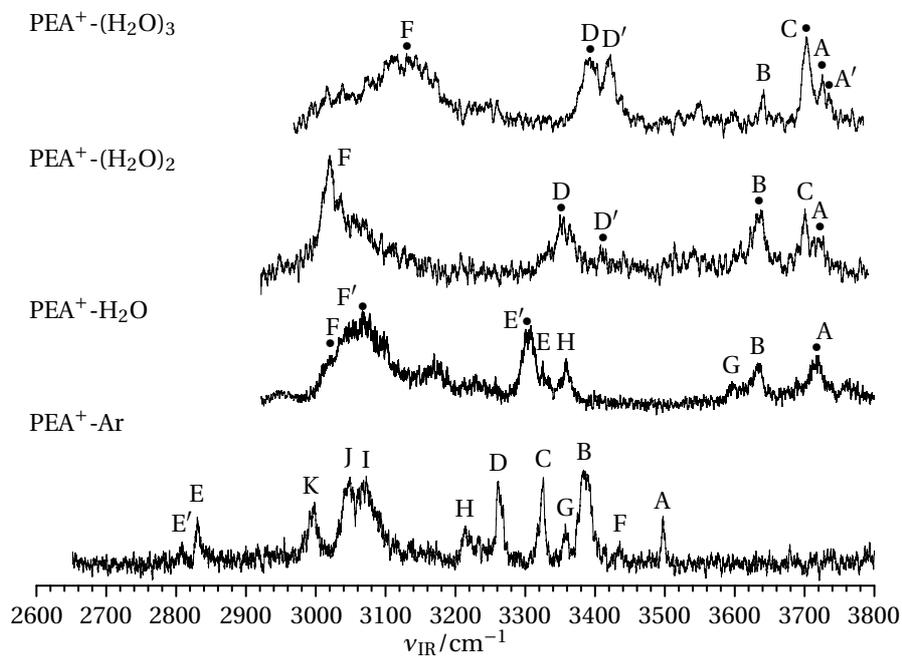


Abbildung B.2: IRPD-Spektren von $\text{PEA}^+\text{-Ar}$ und $\text{PEA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1 - 3$. Die Bandenbezeichnungen für $\text{PEA}^+\text{-Ar}$ und $\text{PEA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ sind nicht vergleichbar.

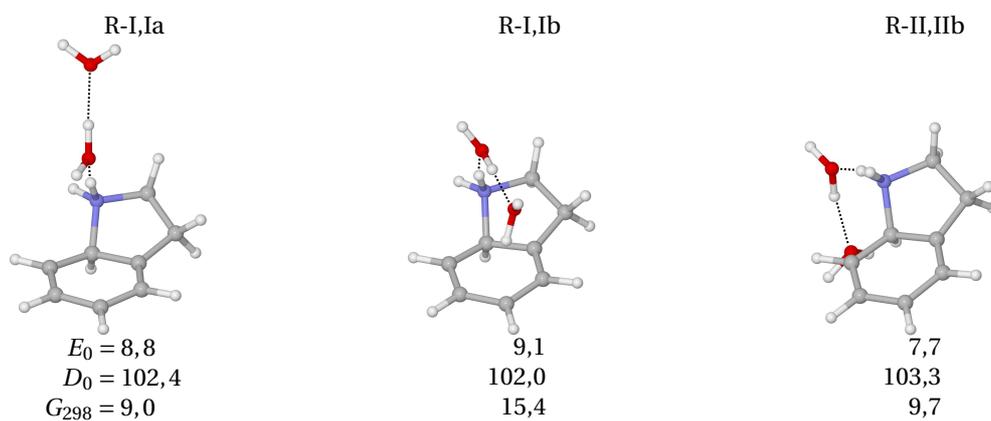


Abbildung B.3: Weitere berechnete Strukturen von $\text{PEA}^+(\text{R})\text{-(H}_2\text{O})_2$. Relative Energien E_0 und G_{298} (in Bezug zu R-I,II) sowie Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} angegeben.

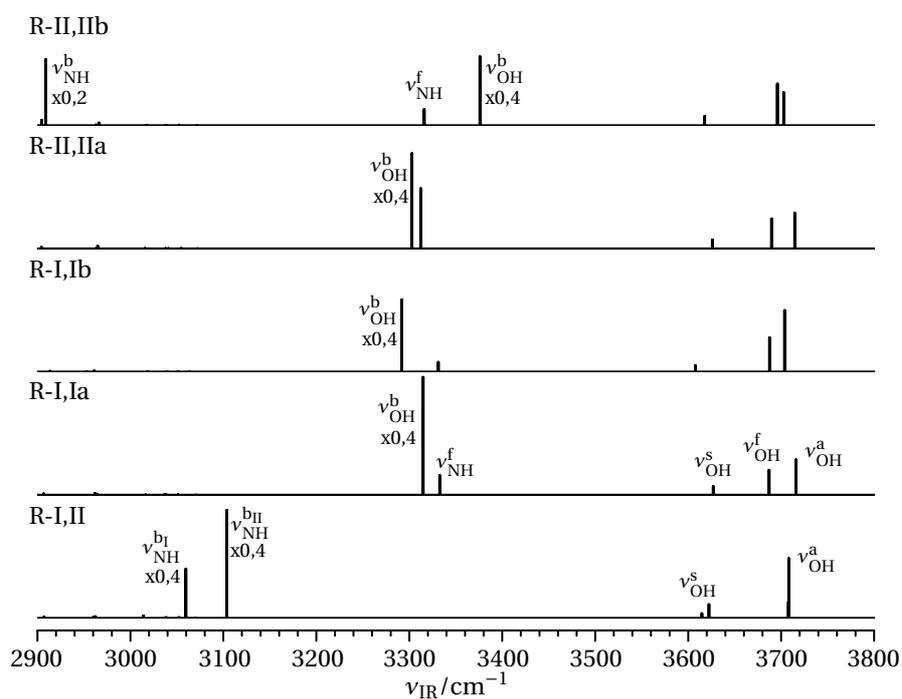


Abbildung B.4: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Spektren (skaliert mit 0,9568) der Isomere von $\text{PEA}^+(\text{R})-(\text{H}_2\text{O})_2$ (Abb. 4.12 und B.3). Intensitäten markierter Moden sind mit den angegebenen Werten skaliert. Tabelle B.6 listet Positionen und Intensitäten der relevanten Moden auf.

Tabelle B.6: Die auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten harmonischen Frequenzen (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9568, Intensitäten in Klammern in kmol^{-1}) ausgewählter Isomere von $\text{PEA}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ für die drei Konformere A, GI und R sowie von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ für Konformer R. Relative Energien E_0 , G_{298} sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die Isomerbezeichnung für die nicht in Abbildung 4.12 dargestellten Strukturen von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{R}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ baut auf den Isomeren von $\text{PEA}^+ \cdot (\text{R}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ auf (Abb. 4.12 und B.3).

	E_0 (G_{298})	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{NH}}^{\text{f}}$	$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$
R-I	9,0 (15,1)	3706 (131)		3615 (21)		3330 (52)	2981 (587)
R-II	9,1 (13,6)	3705 (127)		3620 (50)		3310 (46)	3026 (923)
GI-I	2,5 (6,6)	3704 (147)		3612 (1,3)		3448 (253)	3114 (855)
GI-II	2,7 (1,7)	3709 (112)		3623 (52)		3456 (74)	3146 (2656)
A-I	0,0 (0,0)	3707 (116)		3621 (51)		3452 (184)	3147 (2686)
R-I,II	0,2 (8,0)	3708 (194)		3622 (44)			3104 (876)
		3708 (52)		3615 (15)			3060 (400)
GI-I,II	-0,5 (5,4)	3709 (115)		3623 (51)			3181 (1076) ^a
		3702 (161)		3604 (8)			3054 (1540) ^a
A-I,I	0,0 (0,0)	3709 (220)		3623 (50)			3244 (912) ^a
		3709 (4)		3622 (42)			3123 (3296) ^a
R-II,IIa	8,1 (15,1)	3715 (116)	3690 (98)	3626 (29)	3303 (774)	3312 (196)	2851 (1572)
R-II,IIb	7,9 (17,7)	3703 (108)	3696 (136)	3618 (30)	3376 (560)	3316 (52)	2909 (1074)
R-I,IIa	8,8 (17,0)	3716 (115)	3687 (81)	3627 (28)	3315 (957)	3333 (64)	2802 (587)/ 2788 (624) ^b
R-I,IIb	9,3 (23,4)	3704 (200)	3688 (111)	3608 (21)	3292 (585)	3331 (32)	2757 (986)
A-I,IIa	4,1 (5,3)	3718 (107)	3686 (95)	3628 (29)	3344 (848)	3442 (203)	2977 (3518)
A-I,IIb	4,4 (7,8)	3717 (107)	3684 (97)	3627 (28)	3348 (813)	3442 (209)	2977 (3496)
R-I,II,IIa	1,3 (-9,4)	3718 (111)	3688 (81)	3628 (25)	3351 (904)		3130 (719)
		3711 (114)		3624 (40)			2911 (939)
R-I,II,IIb	0,4 (-4,7)	3709 (120)	3693 (100)	3623 (43)	3315 (521)		3114 (805)
		3702 (206)		3600 (44)			2888 (787)
R-I,II,IIa	0,7 (1,3)	3717 (112)	3692 (92)	3627 (27)	3334 (893)		3099 (450)
		3710 (130)		3614 (13)			2950 (1194)
R-I,II,IIb	0,0 (0,0)	3708 (133)	3698 (125)	3619 (28)	3399 (521)		3097 (582)
		3705 (104)		3614 (13)			3008 (777)

^a $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ba}} / \nu_{\text{NH}_2}^{\text{bs}}$, ^b $\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$ und $\nu_{\text{C}_5\text{H}}$ koppeln zu einer asymmetrischen und symmetrischen Mode.

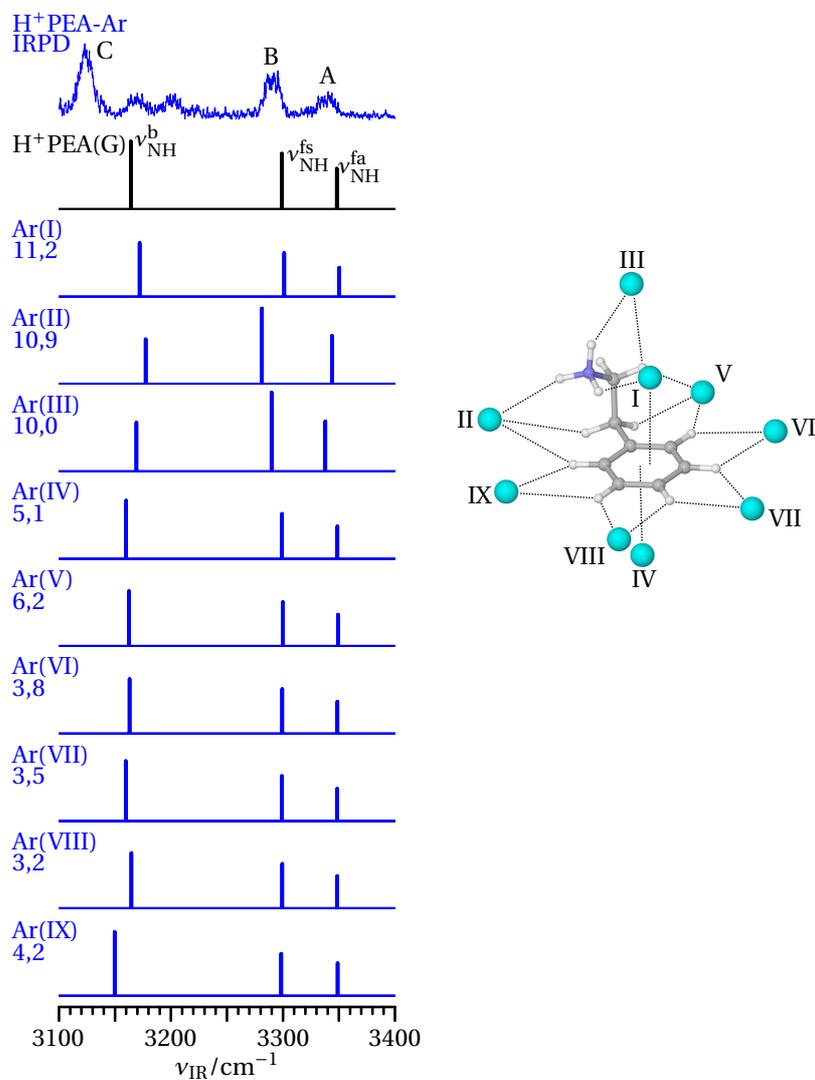


Abbildung B.5: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete lineare IR-Absorptionsspektren (skaliert mit 0,9586) von $H^+PEA(G)$ und der rechts dargestellten Strukturen von $H^+PEA-Ar$ im Vergleich zum IRPD-Spektrum von $H^+PEA-Ar$. Bindungsenergien D_0 sind in $kJ\ mol^{-1}$ gegeben.

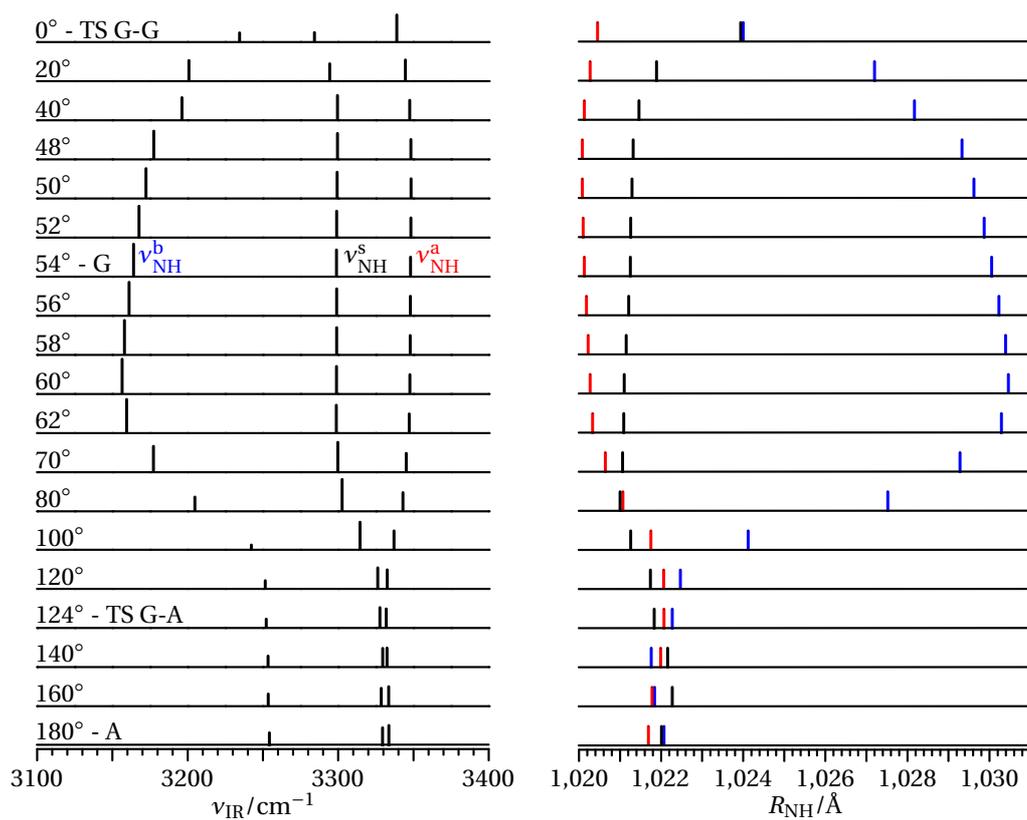


Abbildung B.6: Bindungslängen R_{NH} und skalierte (0,9586) auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete ν_{NH} von H^+PEA für verschiedene die Konformation beschreibende dihedrale Winkel δ_1 . Der Farbcode der R_{NH} entspricht den bezeichneten Moden für $\text{H}^+\text{PEA(G)}$ bei $\delta_1 = 54^\circ$.

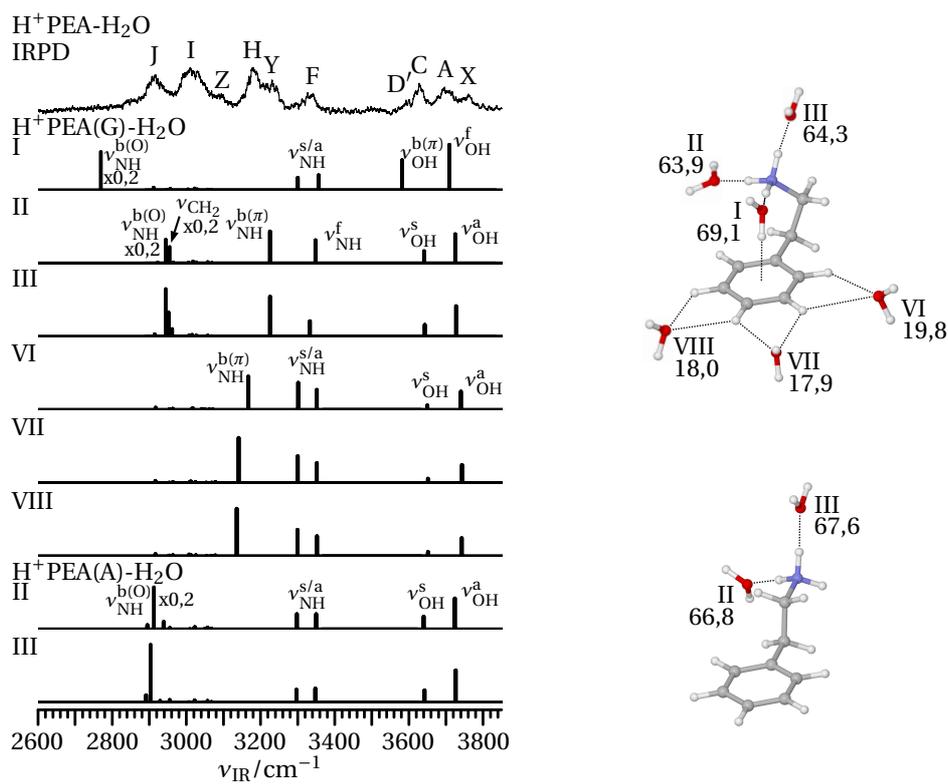


Abbildung B.7: Lineare IR-Absorptionsspektren der rechts dargestellten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G/A})\text{-H}_2\text{O}$ in Gegenüberstellung zum IRPD-Spektrum. Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben. Die Intensitäten der $\nu_{\text{NH}}^{\text{b(O)}}$ aller relevanten Isomere sowie die ν_{CH_2} des Isomers II von Konformer G sind mit 0,2 multipliziert.

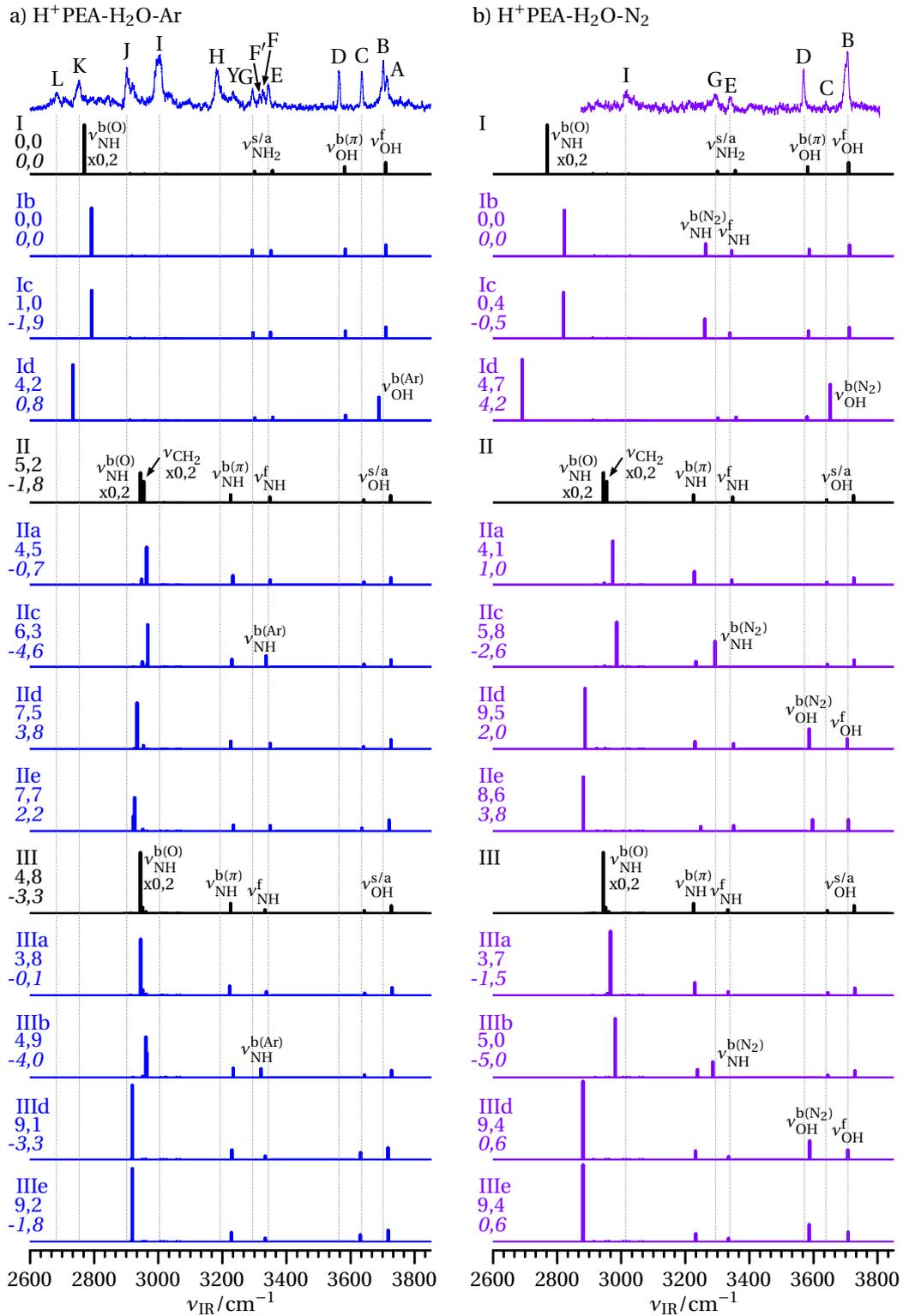


Abbildung B.8: IRPD-Spektren von (a) $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-Ar}$ und (b) $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O-N}_2$ im Vergleich zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten linearen IR-Absorptionsspektren der drei stabilsten in Abbildung 4.25 dargestellten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}(\text{G})$ sowie den jeweils mit Ar bzw. N_2 komplexierten Spezies. Die Bezeichnung der Isomere orientiert sich an denen von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$, wobei a der Position I, b der II, c der III entsprechen sowie d und e der H-Bindung des Liganden an das H_2O . Relative Energien E_0 und freie Energie G_{298} (kursiv) sind in kJ mol^{-1} gegeben.

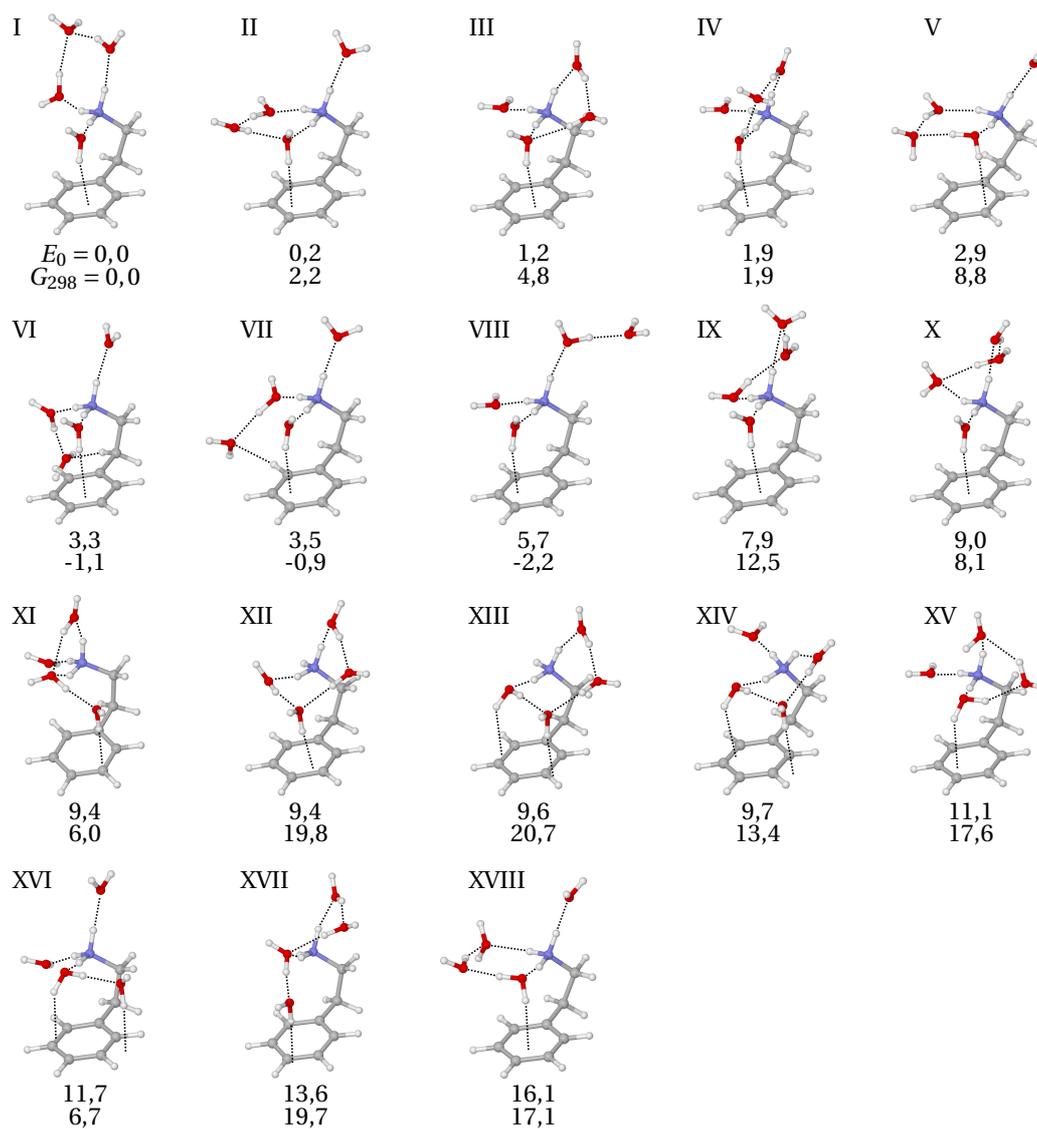


Abbildung B.9: Strukturen aller berechneten Isomere von $\text{H}^+\text{PEA(G)}-(\text{H}_2\text{O})_4$ (Spektren in Abb. B.10). Relative Energien E_0 und freie Energien G_{298} sind in kJ mol^{-1} gegeben.

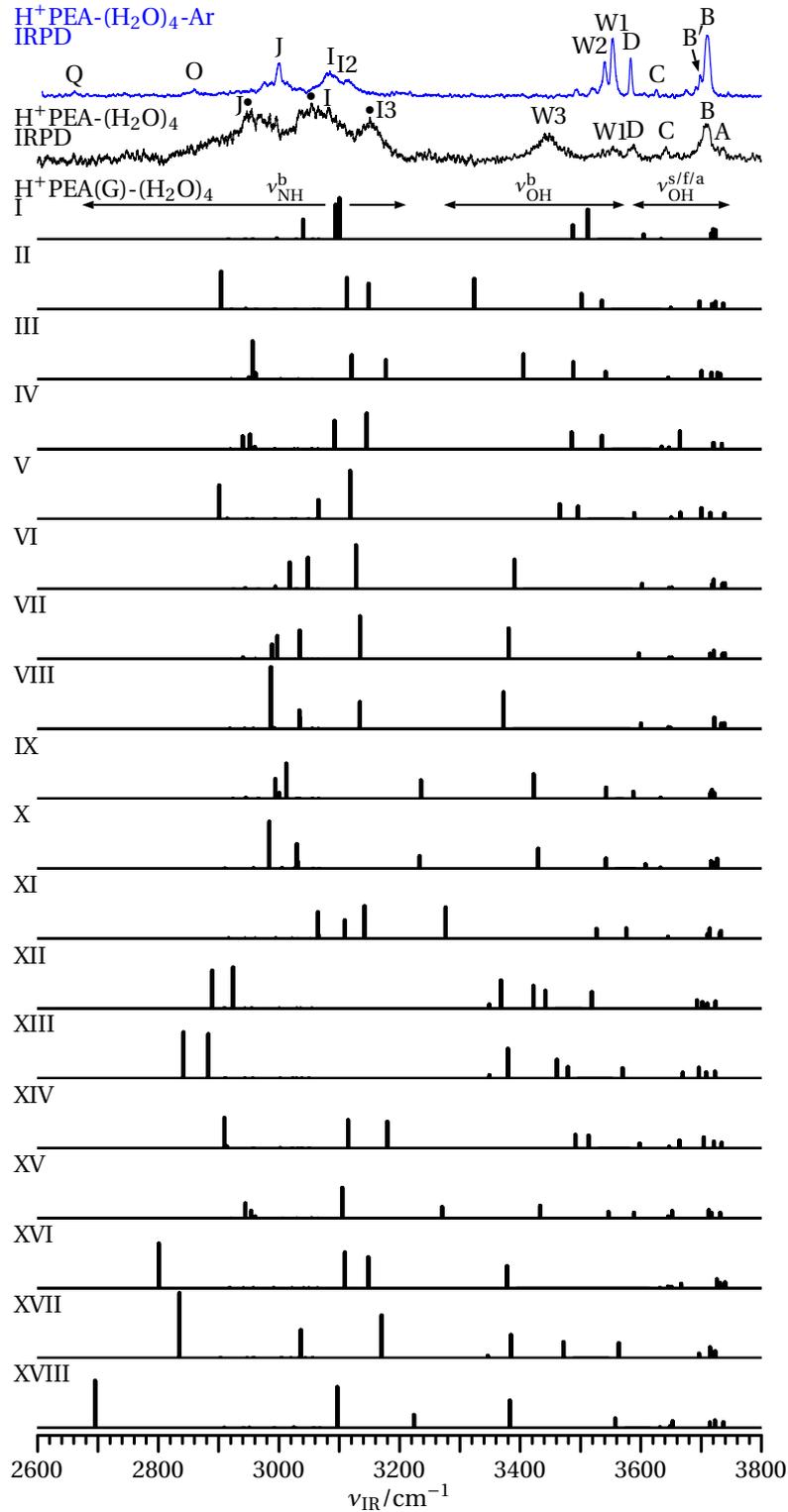


Abbildung B.10: Berechnete Spektren der Isomere von $\text{H}^+\text{PEA}(\text{G})-(\text{H}_2\text{O})_4$ (Abb. B.9) in Gegenüberstellung zu den IRPD-Spektren von $\text{H}^+\text{PEA}-(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$. Die mit Pfeilen markierten Schwingungsbereiche dienen nur der Orientierung ohne Anspruch auf Gültigkeit für alle Isomere.

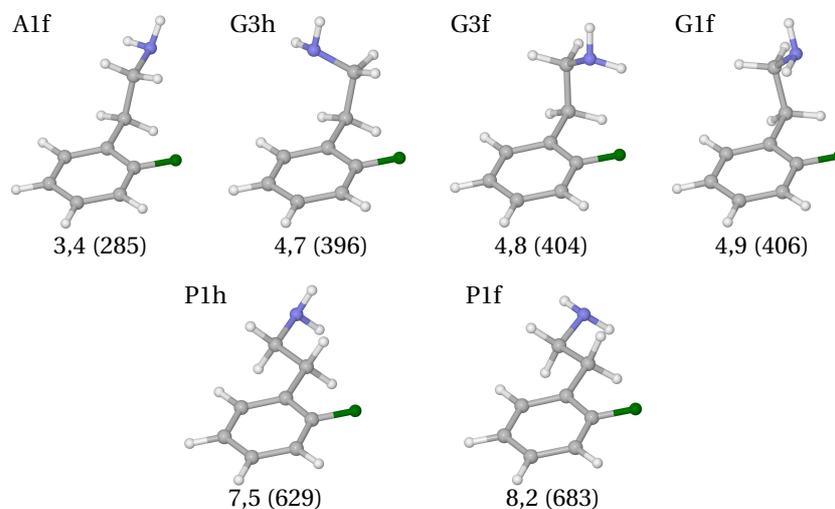


Abbildung B.11: Experimentell nicht beobachtete Konformere von *oF*-PEA. Relative Energien E_0 sind in kJ mol^{-1} (in cm^{-1} in Klammern) gegeben.

Tabelle B.7: Relative Energien E_0 (in kJ mol^{-1} und cm^{-1} in Klammern) der elf Konformere (links experimentell beobachtete (Abb. 4.34) und rechts weitere berechnete Strukturen (Abb. B.11)) von *oF*-PEA.

Konformer	E_0	Konformer	E_0
G2h	0,0 (0)	A1f	3,4 (285)
G2f	0,0 (4)	G3h	4,7 (396)
G1h	0,1 (10)	G3f	4,8 (404)
A2	1,3 (108)	G1f	4,9 (406)
A1h	2,1 (173)	P1h ^a	7,5 (629)
		P1f	8,2 (683)

^a C_s Symmetrie.

Tabelle B.8: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \rho \text{ sign}(\lambda_2)$, in willkürlichen Einheiten) der *anti*-Konformere von *oF*-PEA.

Interaktion	<i>oF</i> -PEA		
	A2	A1h	A1f
Phenyl (RC)	+0,024	+0,024	+0,024
$C\beta H \cdots F$	-0,009/+0,010	-0,010/+0,011	-0,010/+0,011
$C\alpha H \cdots F$	$\pm 0,006$	$\pm 0,005$	-0,005/+0,006

Tabelle B.9: Positionen $\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$ (in cm^{-1}) und Breiten (FWHM in cm^{-1} in Klammern) der im IRMPD-Spektrum von *o*F-H⁺PEA, *m*F-H⁺PEA und *p*F-H⁺PEA beobachteten Banden und deren Zuordnung zu den auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten $\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$ (in cm^{-1} , skaliert mit 0,98, Intensitäten in kmol^{-1} in Klammern) des jeweils stabilsten Konformers. Nur Schwingungen mit Intensitäten $\geq 5 \text{ kmol}^{-1}$ sind aufgeführt. Die Bezeichnung der aromatischen Schwingungsmoden orientiert sich an Wilsons Notation der Benzolderivate.^[238]

<i>o</i> F-H ⁺ PEA			<i>m</i> F-H ⁺ PEA			<i>p</i> F-H ⁺ PEA		
$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Schwingung	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Schwingung	$\nu_{\text{IR}}^{\text{exp}}$	$\nu_{\text{IR}}^{\text{harm}}$	Schwingung
1607 (42) A	1630	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	1591 (24) A	1629	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	1612 (24) A	1631	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
	1619	$\nu_{8\text{a}}$		1312	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$		1615	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$
	1614	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$		1609	$\nu_{8\text{a}}$		1610	$\nu_{8\text{a}}$
	1585	$\nu_{8\text{b}}$		1593	$\nu_{8\text{b}}$		1591	$\nu_{8\text{b}}$
1469 (42) B	1493	$\nu_{19\text{a}}$	1461 (32) B1	1494	$\nu_{19\text{a}}$	1514 (26) B1	1516	$\nu_{19\text{a}}$
	1485	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$	1451 (24) B	1477	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$	1457 (27) B	1476	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$
	1475	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\alpha}$		1468	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$		1468	$\beta_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$
	1463	$\nu_{19\text{b}}$	1462	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$	1460	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$		
	1456	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{sci,C}\beta}$	1451	$\nu_{19\text{b}}$	1423	$\nu_{19\text{b}}$		
~ 1363 (-) C	1384	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$	~ 1338 (-) C	1381	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$	1388 (-) C	1379	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$
	1360	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\beta}$		1351	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\beta}$		1351	$\gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\beta}$
	1310	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$		1307	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$		1321	ν_{15}
1210 (34) D	1239	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}$	1281 (-) D1	1292	ν_3	1304	ν_3	
	1214	$\sigma_{\text{CF}}, \sigma_{\text{C}_6\text{C}\beta}$	1261 (37) D	1263	$\sigma_{\text{CF}}, \sigma_{\text{C}_6\text{C}\beta}$	1300	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}$	
1163 (28) E	1174	$\nu_{14}, \sigma_{\text{CF}}$	1136 (31) E/F	1148	$\sigma_{\text{C}_6\text{C}\beta}, \nu_{14}$	1249 (25) D	1251	σ_{CF}
	1167	ν_{14}	1055 (36) G	1075	$\nu_{9\text{a}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$	1236	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}$	
1108 (32) F	1118	$\nu_{9\text{a}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}$	1056	$\gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}, \gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}, \nu_{9\text{a}}$	1156 (15) E	1167	$\nu_{9\text{a}}$	
1051 (28) G	1082	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}$	~ 979 (-) H	971	$\sigma_{\text{C}_\alpha\text{C}_\beta}$	1099 (15) F	1118	$\nu_{9\text{b}}$
	1057	$\nu_{9\text{a}}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}, \gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$		903 (-) I	907	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\beta}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$	1048 (19) G	1070
967 (28) H	970	$\sigma_{\text{C}_\alpha\text{C}_\beta}$	887	$\gamma_{\text{C}_5\text{H}}$	1059	1059	$\tau_{\text{CH}_2}^{\text{tor,C}\beta}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \gamma_{\text{CH}_2}^{\text{wag,C}\alpha}$	
~ 907 (-) I	914	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\beta}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$	855 (42) J	847	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$	969 (-) H	965	$\nu_{17\text{a}}, \sigma_{\text{C}_\alpha\text{C}_\beta}$
877 (32) J	878	$\nu_{10\text{b}}$	783 (28) L	793	ν_{11}	949	949	$\sigma_{\text{C}_\alpha\text{C}_\beta}, \nu_{17\text{a}}$
	866	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \nu_{10\text{b}}$	868 (26) I/J/K	910	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\beta}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}$	872	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \gamma_{\text{NH}_3}^{\text{wag}}, \nu_{11}$	
811 (33) K	808	σ_{CN}	835 (38) L	848	ν_{11}	802	802	σ_{CN}
	793	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\beta}, \nu_{12}$	708 (26) M	708	$\nu_{6\text{a}}, \sigma_{\text{C}_6\text{C}\alpha}, \beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}$			
758 (19) L	771	ν_{11}						
~ 728 (-) M	740	$\beta_{\text{CH}_2}^{\text{rock,C}\alpha}, \nu_4$						
	719	$\nu_{6\text{b}}$						

Tabelle B.10: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete ν_{NH} (in cm^{-1} , skaliert mit 0,9586, IR-Intensitäten in kmol^{-1} in Klammern), relative Energien E_0 und Bindungsenergien D_0 (in kJ mol^{-1} und in cm^{-1} in Klammern) relevanter Isomere von $o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})\text{-Rg}$ mit $\text{Rg} = \text{Ar}$ und Ne (Abb. 4.43).

$o\text{F-H}^+\text{PEA}(\text{Gf1})\text{-Rg}$	E_0	D_0	$\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$	$\nu_{\text{NH}_3}^{\text{s}}$
Ar(I)	0,0	12,1 (1015)	3347 (111)	3300 (133)	3239 (72)
Ar(II)	2,1	10,0 (839)	3346 (122)	3300 (177)	3245 (31)
Ar(III)	2,4	9,7 (814)	3327 (204)	3306 (193)	3244 (34)
Ar(IV)	6,5	5,7 (476)	3347 (122)	3306 (99)	3246 (31)
Ar(V)	5,8	6,4 (532)	3346 (118)	3307 (100)	3246 (32)
Ar(VI)	8,4	3,8 (314)	3346 (122)	3305 (98)	3246 (31)
Ne(I)	0,0	5,1 (427)	3347 (121)	3308 (112)	3251 (34)
Ne(II)	0,6	4,6 (381)	3348 (122)	3309 (124)	3248 (29)
Ne(III)	1,3	3,9 (323)	3350 (156)	3308 (102)	3248 (28)
Ne(IV)	2,9	2,2 (184)	3346 (123)	3304 (99)	3245 (32)
Ne(V)	2,5	2,6 (220)	3347 (121)	3307 (98)	3247 (31)
Ne(VI)	3,3	1,8 (148)	3346 (121)	3306 (102)	3246 (31)

Tabelle B.11: Werte der Elektronendichte ρ^* ($= \rho \text{ sign}(\lambda_2)$), in willkürlichen Einheiten) des jeweils stabilsten Konformers von H^+PMA , H^+PEA , H^+PPA , H^+PBA für die in den Abbildungen 4.41 und 4.45 markierten Minima $s(\rho^*)$ inklusive ihrer Zuordnung zu den nichtkovalenten intramolekularen Interaktionen.^a

Interaktion	H^+PMA	H^+PEA	H^+PPA	H^+PBA
Phenyl RC ^b	+0,022	+0,022	+0,022	+0,022
$\text{NH}^+ \cdots \pi$		$\pm 0,015^{\text{c}}$	-0,020	
$\text{NH}_1^+ \cdots \pi$				-0,019
$\text{NH}_r^+ \cdots \pi$				$\pm 0,008$
chain RC ^b			+0,010	+0,006
$\text{C}\beta\text{H} \cdots \text{C5H}$			$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
$\text{C}\beta\text{H} \cdots \pi$				$\pm 0,005$
$\text{C}\gamma\text{H} \cdots \text{C1H}$				$\pm 0,005$
$\text{NH}_2 \cdots \pi$				$\pm 0,005$

^a Grundlage der Berechnung sind die Geometrien aus den ergänzenden Informationen von Chiavarino *et al.* [42], was die Abweichungen von H^+PEA gegenüber Tabelle 4.30 sowie den Trend für die anderen Strukturen erklärt. ^b RC = Ringschluss. ^c Die attraktive Wechselwirkung geht mit repulsiven Interaktionen aufgrund der Ringformierung durch die Seitenkette mit dem aromatischen Ring einher.

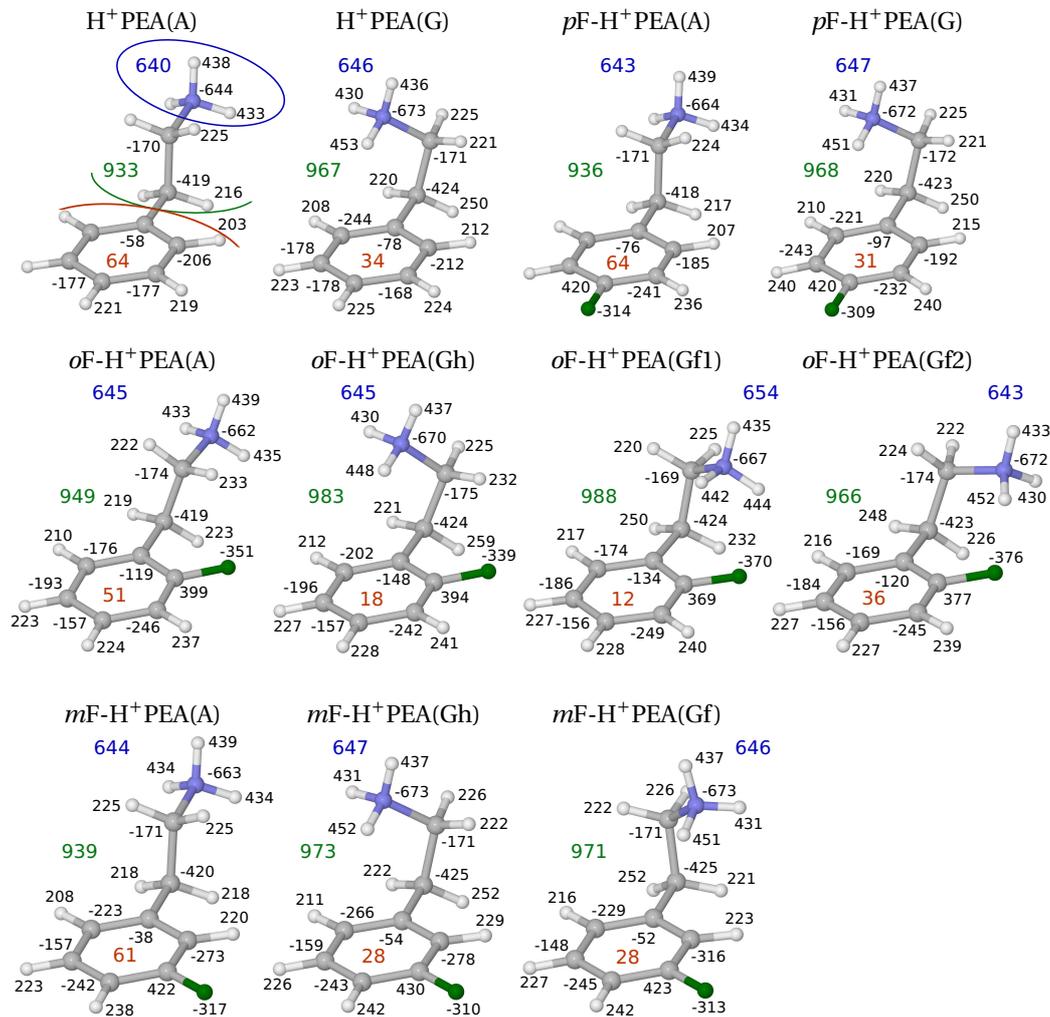


Abbildung B.12: NBO-Ladungsverteilungen (in me) aller auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechneten Konformere von H^+ PEA, pF - H^+ PEA, mF - H^+ PEA und mF - H^+ PEA. Die blauen, grünen und roten Werte beziehen sich auf die partiellen Ladungen der Ammoniumgruppe, der Seitenkette und des Phenylrings.

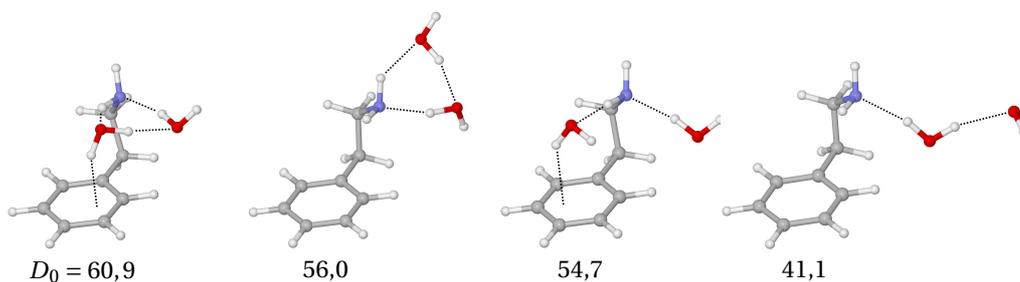


Abbildung B.13: Auf dem Niveau B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ berechnete Strukturen von $PEA(Gout)-(H_2O)_2$. Bindungsenergien D_0 sind in kJ mol^{-1} gegeben.



Titelbilder

Zu den Publikationen von $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$ ^[45] und $x\text{F-H}^+\text{PEA}$ ^[43] sind folgende selbsterstellte Titelbilder in den entsprechenden Fachzeitschriften entstanden. Darüber hinaus wurden die Publikationen zum Adamantan Kation^[274] und Si_2H_7^+ ^[282] mit den ebenfalls selbsterstellten abgebildeten Titelbildern gewürdigt.



Abbildung C.1: (a) Innentitelbild Rückseite zu $\text{H}^+\text{PEA-H}_2\text{O}$,^[280] (b) Titelbild Rückseite zu $x\text{F-H}^+\text{PEA}$,^[281] (c) Innentitelbild zum Adamantan Kation^[278] und (d) Innentitelbild zum Si_2H_7^+ .^[279] Alle Abbildungen copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.



Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Otto Dopfer für die Möglichkeit der Forschung auf dem spannenden Gebiet der Molekülspektroskopie, was in der vorliegenden Arbeit resultiert. Hervorzuheben ist dabei die stetige fachliche Unterstützung. Die von ihm akquirierten finanziellen Mittel ermöglichten erst, die Arbeit in diesem Umfang durchzuführen. Darüber hinaus ermöglichte er zusammen mit Prof. Dr. Masaakii Fujii einen einmonatigen Forschungsaufenthalt in Japan. Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mit meiner Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe beginnend bis hin zum Zeitpunkt des Schreibens dieser Zeilen verließen und kamen stetig Arbeitskollegen, denen ich im Besonderen danke. An die experimentelle Arbeit mit der QOQ-Apparatur haben mich Dr. Matthias Schmies und Alexander Patzer herangeführt. Insbesondere Alex danke ich für die unermüdliche Unterstützung bei der Justage des Lasers. Viele fruchtbare Diskussionen, sowie Forschungsaufenthalte bei CLIO verbinden mich mit Dr. Aude Bouchet. Für die Unterstützung bei der Forschung an der QOQ-Apparatur danke ich Alexander Klemt und Raphael Moritz, die ihre Bachelorarbeiten, thematisch an Teile dieser Dissertation angelehnt, anfertigten. Hinzu kommt Tom Kieckhefel, der mir beim Bau und der Charakterisierung einer Plasmaionenquelle half, was ebenfalls in einer Bachelorarbeit resultierte. Viele fachliche Diskussionen und Gespräche gesellschaftspolitischer Natur mit meinem langzeitigen Bürokollegen Dr. Alan Günther bleiben unvergessen. Dr. Marco Förstel danke ich für das Querlesen meiner Arbeit. Nicht unerwähnt sollen auch die anderen Arbeitsgruppenmitglieder bleiben, die für ein tolles Arbeitsklima und heitere Momente auch bei außeruniversitären Aktivitäten gesorgt haben.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, allen voran Jörn Six und Frank Röhrbein, sowie der Elektronikwerkstatt mit Joachim Bohs und Dietmar Dudyaka sei ebenfalls mein Dank ausgesprochen. Ohne deren Arbeit wäre der Forschungsalltag um einiges mühsamer gewesen. Für die Überwindung der einen und anderen bürokratischen Hürde möchte ich mich beim Sekretariat mit Marion Magalowski, Sabine Remus und Sarah Adams bedanken.

Für den Rückhalt und die vielen aufmunternden Worte, insbesondere in den schwierigen Zeiten, sei auch meiner Familie und meiner sehr guten Freunden Nina-Maria Fischer und Markus Schlichting gedankt.