

# Spektroskopische und quantenchemische Charakterisierung von aromatischen Ionen-Liganden-Wechselwirkungen

vorgelegt von  
Diplom-Physiker  
Matthias Schmies  
aus Marsberg

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. rer. nat. Tobias Brandes  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Otto Dopfer  
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Schmitt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Dezember 2014

Berlin 2015  
D 83



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeine Einführung . . . . .	1
1.2	Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie . . . . .	3
1.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	4
1.4	Kooperationsprojekt . . . . .	5
1.5	Kurzdarstellung der Dissertation . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Methodische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Einleitung . . . . .	9
2.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	9
2.2.1	Zeitlicher Ablauf des Experiments . . . . .	11
2.2.2	Gaseinlasssystem . . . . .	11
2.2.3	Clusterproduktion . . . . .	12
2.2.4	Photodissoziation . . . . .	12
2.2.5	Photofragmentationsverhältnis . . . . .	14
2.2.6	Lasersystem . . . . .	15
2.2.7	Reinheit des IRPD-Fragmentkanals . . . . .	16
2.3	Alternative Clusterionisation . . . . .	18
2.4	Quantenchemische Rechnung . . . . .	19
2.4.1	Hybridmethode . . . . .	20
2.4.2	Basissatz . . . . .	20
2.4.3	Spinkontamination des Kations . . . . .	21
2.4.4	Anharmonische Schwingungskorrektur . . . . .	21
2.4.5	Reduzierte Symmetrie . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Test der quantenchemischen Methode</b>	<b>23</b>
3.1	Einleitung . . . . .	23
3.2	Phenol-Ar . . . . .	23
3.3	Stabilste Bindungsmotive . . . . .	25
3.4	Energetische Sortierung größerer Cluster . . . . .	26
3.5	Ionisationspotentiale . . . . .	27
3.6	O-H-Streckschwingung . . . . .	29
3.7	Zusammenfassung . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Benzoessäure</b>	<b>33</b>
4.1	Einleitung . . . . .	33
4.2	Experimentelle Randbedingungen . . . . .	34

4.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	35
4.3.1	BA <sup>+</sup> Monomer . . . . .	35
4.3.2	BA <sup>+</sup> -Ar . . . . .	36
4.3.3	BA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . . . . .	38
4.3.4	Weitere Bindungsmöglichkeiten . . . . .	38
4.4	IRPD-Spektren . . . . .	39
4.4.1	BA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> Dimer . . . . .	39
4.4.2	Größere BA <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Cluster . . . . .	41
4.4.3	BA <sup>+</sup> -Ar Dimer . . . . .	42
4.4.4	Größere BA <sup>+</sup> -Ar <sub>n</sub> Cluster . . . . .	43
4.5	Bindungsenergien . . . . .	43
4.6	Zusammenfassung . . . . .	45

**5 Aminobenzonitril 47**

5.1	Einleitung . . . . .	47
5.2	Experimentelle Randbedingungen . . . . .	48
5.2.1	Experimentelle Parameter . . . . .	48
5.2.2	Quantenchemische Parameter . . . . .	49
5.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	50
5.3.1	ABN <sup>(+)</sup> Monomer . . . . .	50
5.3.2	ABN <sup>+</sup> -Ar . . . . .	52
5.3.3	ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>2</sub> . . . . .	53
5.3.4	ABN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . . . . .	55
5.3.5	ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	55
5.3.6	Weitere Isomere der ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>n</sub> und ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Cluster . . . . .	56
5.3.7	ABN <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O . . . . .	56
5.3.8	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . . . . .	58
5.3.9	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	60
5.3.10	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> . . . . .	62
5.3.11	Tagging des ABN <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O Dimers mit Ar oder N <sub>2</sub> . . . . .	62
5.4	IRPD-Spektren . . . . .	65
5.4.1	ABN <sup>+</sup> -Ar . . . . .	66
5.4.2	ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>2</sub> . . . . .	69
5.4.3	Größere ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>n</sub> Cluster . . . . .	69
5.4.4	Weitere Banden der ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>n</sub> Spektren . . . . .	69
5.4.5	ABN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . . . . .	70
5.4.6	Größere ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Cluster . . . . .	71
5.4.7	Weitere Banden der ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Spektren . . . . .	71
5.4.8	ABN <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O . . . . .	71
5.4.9	ABN <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O-T . . . . .	74
5.4.10	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . . . . .	77
5.4.11	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	78
5.4.12	ABN <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> . . . . .	79
5.5	Bindungsenergien . . . . .	80
5.6	Effekte der Nitrilsubstitution, H→CN . . . . .	81
5.7	Zeitaufgelöste Messung an ABN <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O . . . . .	83

5.8	Zusammenfassung . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Amidartige Benzolderivate</b>	<b>87</b>
6.1	Einleitung . . . . .	87
6.2	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	89
6.2.1	Quantenchemische Parameter . . . . .	89
6.2.2	FA- und AA-Monomer-Kationen . . . . .	89
6.2.3	FA <sup>+</sup> -Ar und AA <sup>+</sup> -Ar . . . . .	92
6.2.4	FA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> und AA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . . . . .	95
6.2.5	FA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O und AA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O . . . . .	96
6.2.6	<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> und <i>t</i> -AA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . . . . .	102
6.2.7	<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> und <i>t</i> -AA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	104
6.2.8	<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> . . . . .	105
6.3	IRPD-Spektren im Hydrid-Streckbereich . . . . .	107
6.3.1	AA <sup>+</sup> -He <sub>1/2</sub> . . . . .	108
6.3.2	FA <sup>+</sup> -Ar <sub><i>n</i></sub> und AA <sup>+</sup> -Ar <sub><i>n</i></sub> . . . . .	109
6.3.3	FA <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> und AA <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> . . . . .	110
6.3.4	FA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub> und AA <sup>+</sup> -(H <sub>2</sub> O) <sub><i>n</i></sub> . . . . .	113
6.4	IRPD-Spektren im Fingerabdruckbereich . . . . .	124
6.5	Bindungsenergien . . . . .	128
6.6	Effekte der Methylsubstitution, H→CH <sub>3</sub> . . . . .	131
6.7	Zusammenfassung . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	135
7.1.1	Phenol – Rechnungen . . . . .	136
7.1.2	Benzoessäure . . . . .	136
7.1.3	Aminobenzonitril . . . . .	137
7.1.4	Amidartige Benzolderivate . . . . .	137
7.2	Ausblick auf zukünftige Untersuchungen . . . . .	138
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XX</b>
	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>XXI</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>XXIII</b>
	<b>Eidesstattliche Versicherung</b>	<b>XXV</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einführung

Die biomolekulare Erkennung, Proteinfaltungen, biologische Aktivität, pharmakologische Effekte und chemische Reaktionsmechanismen beruhen auf physikalischen und chemischen Phänomenen, welche wiederum stark von der (mikro-)solvatisierten Umgebung abhängen [1–8]. Im Vergleich zu den Interaktionen zwischen neutralen Reaktionspartnern sind die Wechselwirkungen einer geladenen Spezies mit deren Solvensmolekülen sowohl durch die größere Stärke als auch durch die längere Reichweite der Ionen-Solvens-Wechselwirkungen besonders bedeutend [9–18]. Dabei kann die Ladung entweder nur lokal durch Ladungstrennung vorliegen, ebenso tritt aber auch eine Protonierung bzw. Deprotonierung bei vielen biologisch relevanten Molekülen auf. Ferner wird durch die Art und den Grad der Solvation dieser Ionen-Molekül-Komplexe deren Eigenschaften geändert [3]. Daher ist zum Verständnis dieser wichtigen Phänomene der Solvation eine exakte Kenntnis der intermolekularen Wechselwirkungspotentiale notwendig.

Für viele biophysikalische Phänomene spielt die intermolekulare Wechselwirkung zwischen aromatischen Molekülen und verschiedenen Liganden und Solvensmolekülen eine Schlüsselfunktion [1, 2, 19–23]. Hierbei sind nicht-kovalente Bindungen verantwortlich für fundamentale Eigenschaften supramolekularer Systeme, wie z. B. der DNA und Proteinen [6, 24]. Ebenso bestehen viele Aminosäuren und Neurotransmitter, wie z. B. Tyrosin und Dopamin aus aromatischen Benzolderivaten. Für den Übergang zu biologisch relevanten Molekülen, wie z. B. Aminosäuren, ist es nötig die gleichzeitigen Einwirkungen mehrerer verschiedener funktioneller Gruppen auf die intermolekulare Potentialfläche zu untersuchen, welche dadurch aber auch in ihrer Komplexität steigt. Benzolderivate setzen sich aus aromatischen Molekülen mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem und einer oder mehreren funktionellen Gruppen (z. B. -OH, -NH, -NH<sub>2</sub>, -CO) zusammen [25]. Die Liganden können an das Molekül entweder an das  $\pi$ -Elektronensystem bzw. die Protonen des aromatischen Rings oder an die funktionelle Gruppe binden. Welche Bindungsposition dabei eingenommen wird, hängt zum Teil von der Art der Präparation ab, wird jedoch hauptsächlich durch die Charakteristik der intermolekularen Potentialfläche bestimmt. In dieser Arbeit werden daher zwei unterschiedliche Prototypen von  $A^+ - L_n$  Clustern untersucht, welche sich aus einem aromatischen Radikal-Kation mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen ( $A^+$ ) und einer wohldefinierten Anzahl ( $n$ ) an Liganden (L) zusammensetzen. Die erste Gruppe besteht aus einem aciden aromatischen Kation  $A^+$  mit einem unpolaren hydrophoben Liganden L, welcher aus einem Edelgasatom, z. B. Helium oder Argon aber auch aus molekularem Stickstoff bestehen kann. Der Hauptaspekt dieser Cluster ist die Konkurrenz der verschiedenen Bindungspositionen des Liganden an das Kation. So kann der Ligand entweder durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke (H-

Bindung) zu einem Proton der aciden funktionellen Gruppe oder durch eine  $\pi$ -Bindung an das  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Rings binden. Die zweite Gruppe besteht aus den selben Benzolderivat-Kationen, die Liganden bestehen hierbei aber aus polaren hydrophilen Solvensmolekülen. Die Konkurrenz der verschiedenen Bindungsplätze besteht aus der Hydratation des inneren  $A^+$  Ions oder aus der Bildung eines H-gebundenen Solvatisierungsnetzwerks. Als Vertreter der polaren Liganden wird Wasser ( $H_2O$ ) verwendet. Entscheidende Parameter für die Bindungsstärke und Bindungsposition der Liganden sind die Protonenaffinität ( $PA$ ), das permanente Dipolmoment ( $\mu$ ), das Quadrupolmoment ( $\theta$ ) und die Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ). Diese Daten sind in Tabelle 1.1 aufgeführt.

L	$PA$ [kJ/mol]	$\mu$ [D]	$\theta$ [D Å]	$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ]
Ar	369,2	0	0	1,664
N <sub>2</sub>	496,8	0	$\begin{pmatrix} 0,697 \\ 0,697 \\ -1,394 \end{pmatrix}$	1,710
H <sub>2</sub> O	691	1,850	$\begin{pmatrix} -2,500 \\ 2,630 \\ -0,130 \end{pmatrix}$	1,501

**Tabelle 1.1:** Protonenaffinität  $PA$ , Dipolmoment  $\mu$ , Quadrupolmoment  $\theta$  und Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Liganden Ar, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O [26] mit 1 Debye = 3,336  $\cdot 10^{-30}$  Cm = 0,208 e Å.

Solche aromatischen Moleküle mit aciden funktionellen Gruppen weisen immer mindestens zwei konkurrierende Bindungsmotive auf. Dieses ist die  $\pi$ -Bindung am aromatischen Ring und eine Wasserstoffbrücke zur aciden Gruppe. In vorhergehenden Arbeiten hat sich gezeigt, dass im neutralen Grundzustand  $S_0$  eine  $\pi$ -Bindung bevorzugt wird, da hier die Dispersionskräfte zwischen dem Liganden und dem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem die dominanten Anziehungskräfte sind. Durch eine zusätzliche Ladung und den damit verbundenen zusätzlichen ladungsinduzierten Kräften wird im geladenen Grundzustand  $D_0$  eine Wasserstoffbrücke zur funktionellen Gruppe bevorzugt. Dieser ladungsinduzierte  $\pi \rightarrow H$ -Wechsel des bevorzugten Bindungsmotivs zwischen Aromat und Ligand wurde bereits durch IR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen an verschiedenen aromatischen Molekülen mit Edelgasen (Rg), CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> gezeigt [18], z. B. (substituiertes) Phenol [27–35], Naphthol [36], Anilin [37–39], Imidazol [40, 41] und Indol [42]. An einigen dieser Cluster wurde bereits dieser Isomerisierungsprozess durch Photoionisation, welcher auf einer Zeitskala weniger Pikosekunden abläuft [43–45], untersucht.

Zur Untersuchung dieser Potentiale wurden bereits neutrale  $A-L_n$  Komplexe dieser Form in Molekularstrahlen durch Laserspektroskopie im infraroten (IR) und ultravioletten (UV) Spektralbereich charakterisiert [46, 47]. Die Wechselwirkung ist jedoch durch die fehlende elektrische Ladung verschieden zu den ionischen Komplexen. Daher unterscheiden sich die  $A^+-L_n$  und  $A-L_n$  Komplexe häufig in ihren günstigsten Bindungsstrukturen und -energien und durch Ionisation der neutralen Cluster kann somit ein ladungsinduzierter Wechsel des bevorzugten Molekül-Solvens-Motivs hervorgerufen werden. Dieser substantielle Unterschied der Wechselwirkungspotentiale der neutralen und ionischen Cluster hat gravierende Konsequenzen für die spektroskopischen Untersuchungen der ionischen Cluster, welche durch Photoionisation aus den korrespondierenden neutralen Clustern generiert werden. Häufig werden im Molekularstrahl in einer Überschallexpansion die neutralen  $A-L_n$  Cluster gebildet und erst anschließend ionisiert. Dabei ist die Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI - *resonance enhan-*

*ced multiphotonen ionisation*) zur Erzeugung aromatischer Cluster gebräuchlich, da diese niedrige Ionisationspotentiale besitzen und zudem die REMPI-Methode eine hohe Sensitivität und eine Selektivität der Größen, Isomere und Zustände kombiniert [15, 46, 48–51]. Die anschließenden spektroskopischen Untersuchungen der  $A^+ - L_n$  Komplexe finden dann durch unterschiedliche Methoden statt. Dies sind z. B. die Messung der Effizienzausbeute der Photoionisation (PIE - *photo ionization efficiency*) [52–54], die massenanalysierten Schwellwert-Ionisation (MATI - *mass analyzed threshold ionization*) [15, 47–49, 54–59], die Messung der Elektronen ohne kinetische Energie (ZEKE - *zero electron kinetic energy*) [15, 49, 60] oder die Photodissoziation (PD - *photo dissociation*) [61, 62]. All diese Techniken unterliegen jedoch Einschränkungen, welche auf das Franck-Condon-Prinzip zurückzuführen sind. Dabei wird eine effiziente Populierung des stabilsten  $A^+ - L_n$  Isomers immer dann verhindert, sobald die stabilsten Strukturen des neutralen und ionischen Komplexes stark unterschiedlich sind. Dieses ist bei aromatischen Molekülen und verschiedenen unpolaren bzw. polaren Liganden häufig der Fall [46]. Aus diesem Grund kann durch REMPI häufig nicht die stabilste Minimumsstruktur der  $A^+ - L_n$  Cluster generiert und damit auch nicht analysiert werden [18].

Ziel dieser Arbeit ist es daher die Wechselwirkung der aromatischen Ionen-Liganden-Komplexe  $A^+ - L_n$  in Abhängigkeit von Art und Grad der Solvensmoleküle und verschiedenen funktionellen Gruppen zu charakterisieren. Dazu dient eine Kombination aus Massenspektrometrie und Laserspektroskopie auf der einen und quantenchemischen Rechnungen auf der anderen Seite. Diese Kombination hat sich als mächtiges Werkzeug herausgestellt, um detaillierte Informationen über die Molekülkomplexe zu erhalten [9–13, 15–18, 63].

## 1.2 Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie

Zur systematischen Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen wird in dieser Arbeit zur Generierung der  $A^+ - L_n$  Kationen-Komplexe die Methode der Elektronenstoßionisation (EI - *electron impact*) im Molekularstrahl einer Überschallexpansion genutzt. Diese EI-Methode umgeht die Einschränkungen des Franck-Condon-Prinzips bei der Cluster-Ionen-Bildung durch REMPI und bildet hauptsächlich die stabilsten Isomere der  $A^+ - L_n$  Cluster [18, 64]. Im Gegensatz zu REMPI erfolgt bei der EI-Methode aus dem neutralen aromatischen Molekül die Bildung des geladenen  $A^+$  und erst danach bildet sich durch Drei-Körper-Stöße der  $A^+ - L_n$  Cluster. Dies wurde bereits an vielen aromatischen Molekülen und verschiedenen Liganden gezeigt [27–30, 32, 36–38, 42, 65–70]. Die Tatsache, dass durch die EI-Quelle bei der Generierung der Cluster-Kationen hauptsächlich das stabilste Isomer favorisiert wird, können in dieser Arbeit IR-Spektren diskutiert und interpretiert werden, welche der globalen Minimumsstruktur zuzuordnen sind. Ein Einblick in diese globalen Minima der  $A^+ - L_n$  Komplexe blieb bisher für viele Systeme durch die vergleichbaren REMPI-IR (und auch PIE, ZEKE und MATI) Spektren verwehrt.

Zur strukturellen Untersuchung der aromatischen  $A^+ - L_n$  Komplexe bietet sich die Spektroskopie im Infrarotbereich an, da durch die Anregung mit IR-Photonen über die Schwingungen der Moleküle bzw. der Komplexe Rückschlüsse auf die intra- und intermolekularen Eigenschaften gezogen werden können. Das Messprinzip ist hier eine indirekte Messung des Absorptionsspektrums mittels der Aktionsspektroskopie. Es erfolgt nach der Absorption des Photons durch Umverteilung der absorbierten Schwingungsenergie eine

Abspaltung von einem oder mehreren Liganden, der IR-Photodissoziation (IRPD). Dieser Prozess bietet sich für diese Arbeit an, da die geladenen Moleküle mit einem oder mehreren Liganden untersucht werden sollen. Die Moleküle liegen dabei bereits in solvatisierter Form vor und die Photonenenergie und die Bindungsenergie eines oder weniger Liganden ist von der selben Größenordnung. Die Massenänderung in Form des Auftretens eines elektrisch geladenen Fragments kann dann durch einen Daly-Detektor [71] nachgewiesen werden.

Es existieren weitere Implementierungen der IR-Spektroskopie, bei denen die Aufnahme des Spektrums nicht über die Dissoziation erfolgt. Einige Möglichkeiten wurden bereits in Kombination mit der REMPI-Methode zur Ionisierung genannt [15, 46–49, 52, 53, 55–62]. Weitere Möglichkeiten bestehen z. B. aus der Intensitätsänderung des transmittierten Lichts oder einer Intensitätssteigerung durch Emission. Im Labormaßstab führt diese Implementierung kaum zu einem brauchbaren Spektrum. Bei dem verwendeten Nd:YAG-Laser mit einer Pulsenergie von ca. 580 mJ müssten ca.  $10^{12}$  Cluster-Ionen zur Absorption bzw. Emission beitragen um eine Änderung der Laserenergie im Prozentbereich zu erzielen. Im Gegensatz dazu können durch die Änderung der Masse bei der Photodissoziation sogar einzelne Ereignisse nachgewiesen werden. Die Beschreibung des hier verwendeten Messaufbaus erfolgt in Abschnitt 2.2.

### 1.3 Quantenchemische Rechnungen

Bei der IR-Spektroskopie werden durch ein Photon Valenz- und Deformationsschwingungen der Atombindungen im Molekül bzw. der intermolekularen Clusterbindungen angeregt. Im klassischen Fall können die Atome als Massepunkte betrachtet werden, welche mit verschiedenen Kopplungen aneinander gebunden sind. Zur Berechnung der Frequenzen ist es ausreichend, die Masse und die Kraftkonstanten dieser Kopplung zu kennen. In der Quantenmechanik existieren verschiedene Wege die Kopplung der Atome und ihrer Elektronen zu berechnen und alle besitzen verschiedene Vor- und Nachteile. Konkurrierend sind jedoch immer Exaktheit gegen Rechenaufwand. Als wichtiges Werkzeug haben sich verschiedene Methoden herausgestellt, welche auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhen, da diese die benötigte Genauigkeit mit einem vertretbaren Rechenaufwand aufweisen.

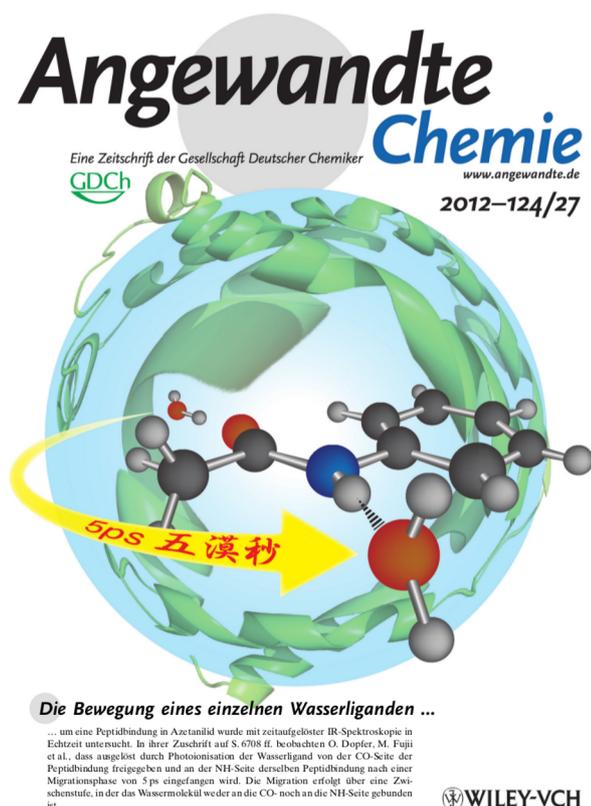
Die Grundlage fast aller quantenchemischen Rechnungen ist die zeitunabhängige und nicht-relativistische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + E_{\text{pot}}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Diese Gleichung wurde von Erwin Schrödinger im Jahr 1926 aufgestellt und enthält die Elektronenwellenfunktion  $\psi$ , den Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , welcher sich in kinetische und potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  gliedert und den dazugehörigen Energieeigenwert  $E$  [72, 73]. Die Schrödingergleichung kann jedoch nur für die einfachsten Fälle analytisch gelöst werden, weswegen in die DFT einige Näherungen einfließen um komplexere Systeme berechnen zu können. Die Idee der DFT ist, die Elektronen nicht einzeln, sondern als ortsabhängige Elektronendichte zu beschreiben, deren Dichte an jedem Ort berechnet werden muss. Dass durch diese Elektronendichte nicht nur die Potentiale der einzelnen Elektronen, sondern

auch die kompletten Eigenschaften des Systems beschrieben werden können, wurde bereits 1964 bzw. 1965 durch Pierre Hohenberg, Walter Kohn und Lu Jeu Sham gezeigt [74, 75]. Die Beschreibung des kompletten Systems ist dabei von Nöten, da in einem gekoppelten System mit  $N$  Teilchen  $3N - 6$  gekoppelte Schwingungen (Moden) auftreten, bei denen jede Masse mit der selben Frequenz schwingt\*. Die Normalmoden enthalten daher Informationen über die Massen, Kopplungen und geometrische Anordnung der Atome im Molekül. Ein Vergleich der Frequenzen und Intensitäten der Normalmoden mit dem experimentellen Spektrum führt somit auf die im Experiment vorliegende Clustergeometrie. Die gerechneten strukturellen Eigenschaften des Clusters liefern dann weiteren Aufschluss über Details, welche durch die Spektroskopie alleine nicht zu erlangen wären, z. B. den Bindungslängen oder der Elektronendichte.

## 1.4 Kooperationsprojekt



**Abbildung 1.1:** Innentitelbild der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* [76]: Die Abbildung zeigt schematisch den ersten zeitaufgelösten Migrationsprozess eines Wasserliganden an dem Benzolderivat Acetanilid, welches eine prototypische Peptidbindung besitzt.

Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Masaaki Fujii am *Tokyo Institute of Technology* besteht die Möglichkeit die Cluster mit der komplementären Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation zu untersuchen. Durch die Generierung der geladenen Cluster mittels REMPI statt durch EI bilden sich nicht immer die günstigsten Isomere aus. Ein großer Vorteil dieser Methode ist jedoch, dass die verschiedenen Isomere eines Clusters voneinander getrennt untersucht werden können [15, 46, 48–51]. Durch ein *Pump-Probe*-Experiment in Kombination mit moderns-

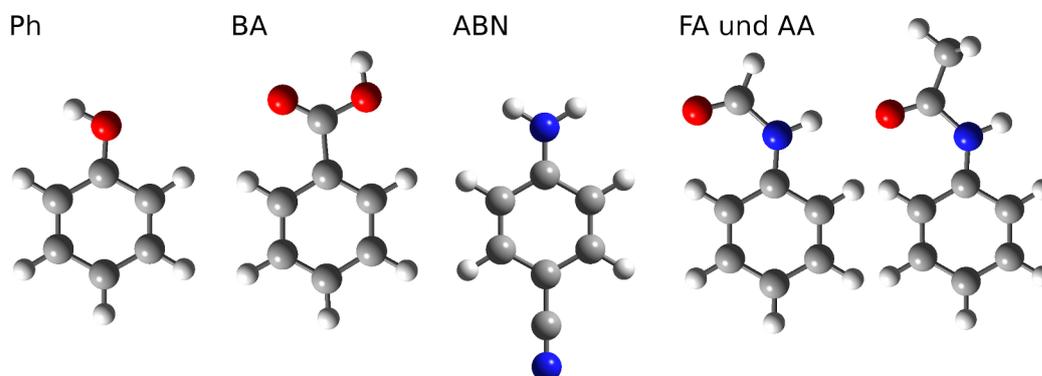
\*lineare Moleküle besitzen  $3N - 5$  Schwingungsmoden

ten abstimmbaren Pikosekunden-Lasersystemen kann die Untersuchung der Dynamik der Cluster sogar zeitaufgelöst erfolgen [44, 77]. So fanden z. B. die ersten zeitaufgelösten Messungen zu intermolekularen Umlagerungsreaktionen in geladenen Komplexen an aromatischen Molekülen in dieser Arbeitsgruppe statt [44, 77]. Eine Veröffentlichung zu dem biologisch relevanten Acetanilid, welches prototypisch für eine Peptidbindung steht, und dem Umlagerungsprozess eines Wasserliganden wurde durch die Zeitschrift *Angewandte Chemie* durch ein Titelbild gewürdigt (Abb. 1.1). In der Veröffentlichung wurde der Migrationsprozess des Wasserliganden von der CO- zur NH-Seite der Peptidbindung innerhalb von 5 ps in Echtzeit gezeigt [45].

## 1.5 Kurzdarstellung der Dissertation

Die in dieser Dissertation präsentierten Ergebnisse geben einen tieferen Einblick in die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen und den sie umgebenden Liganden und Solvensmolekülen. Dieses wird experimentell durch IRPD-Spektroskopie an geladenen Clustern im Molekularstrahl in der Gasphase erreicht. Die untersuchten aromatischen Moleküle sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Die Generierung dieser Cluster mittels Elektronenstoßionisation, die IR-Photodissoziation und die Besonderheiten dieser Methode sind im ersten Teil des zweiten Kapitels beschrieben. Im zweiten Teil wird kurz auf die komplementäre Messmethode des Kooperationspartners mit der Ionisation durch REMPI eingegangen. Der dritte Teil behandelt die praktischen Belange der quantenchemischen Rechnungen. Da hier keine neue theoretische Methode entwickelt wurde, liegt der Schwerpunkt fast ausschließlich auf der Wahl der Methode und des Basissatzes unter Verwendung kommerzieller Softwarepakete.

Dass die Wahl von Methode und Basis die verschiedensten Eigenschaften der zu untersuchenden Moleküle und Cluster korrekt wiedergibt, wird in Kapitel drei anhand der  $\text{Ph}^{(+)}\text{-Ar}_n$  Cluster bestimmt, deren verschiedenste Parameter bereits vermessen sind. Hier werden nicht nur Daten aufgeführt, welche mit dem in zweiten Kapitel beschriebenen experimentellen Aufbau ebenfalls generiert und überprüft werden können, es wird



**Abbildung 1.2:** Diese aromatischen Moleküle werden in dieser Arbeit mit verschiedenen Liganden mittels IR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen untersucht. Diese sind Phenol (Ph), Benzoesäure (BA), Aminobenzonitril (ABN) und Form- und Acetanilid (FA und AA).

auch eine breite Aufstellung experimenteller Daten, welche in der Literatur zu finden sind mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen verglichen.

Im vierten Kapitel wird die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Benzoesäure (BA) und verschiedenen Liganden untersucht. BA ist ein aromatisches Molekül mit einer funktionellen Carboxygruppe und ein einfacher Prototyp vieler biologischer Systeme, wie z. B. Aspirin, Vitamin B<sub>5</sub> oder einiger Aminosäuren.

Als weiteres Projekt im Rahmen der systematischen Untersuchungen der Aromaten mit verschiedenen Liganden wird in Kapitel fünf Aminobenzonitril (ABN) behandelt. Dieses Molekül besitzt zwei funktionelle Gruppen, eine Amino- und eine Cyanogruppe, und damit mehrere mögliche Bindungsplätze für die Liganden.

Das Kapitel 6 befasst sich mit den Molekülen Form- und Acetanilid (FA und AA). Diese besitzen eine Amidbindung und sind einfachste Prototypen für die Gruppe der Peptide, welche von außerordentlicher biologischer Relevanz sind, da zwei Aminosäuren durch eben diese Brücke sich zu einem Peptid verbinden. Zusätzlich konnten im Rahmen der Kooperation erste zeitaufgelöste Messungen zu dem Umlagerungsprozess von Wasser an dieser Peptidbindung durchgeführt werden.

Die Dissertation wird abgeschlossen mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf interessante weiterführende Experimente zu unterschiedlichen Molekülen und Ergänzungen zum experimentellen Aufbau.



# 2 Methodische Grundlagen

## 2.1 Einleitung

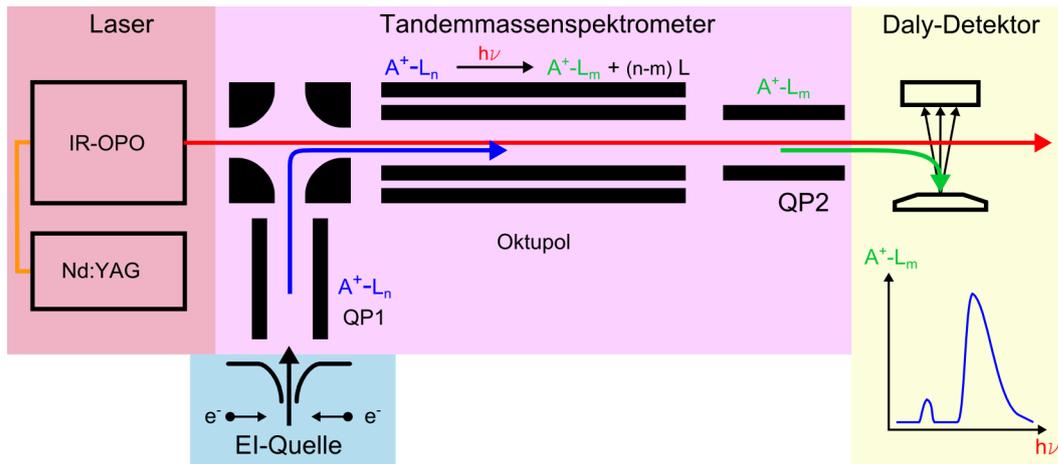
Zur Erlangung der experimentellen Spektren wird in dieser Arbeit die Methode der Infrarot-Photodissoziation (IRPD) in Kombination mit einem Tandem-Massen-Spektrometer genutzt. Hierbei werden viele ionische Moleküle und Komplexe in einer Elektronenstoßquelle generiert und der gewünschte Cluster durch den ersten Massenfilter ausgewählt. Dann wird durch resonantes Anregen mit Laserlicht eine Fragmentation hervorgerufen. Das Messsignal besteht aus der Detektion der Fragmente dieses IRPD-Prozesses, welche durch einen weiteren Massenfilter selektiert werden. Eine genauere Beschreibung dieses Prozesses und des Aufbaus der Apparatur erfolgt in den folgenden Abschnitten. Detailliert ist dieses ebenso in den Quellen [18, 78–81] beschrieben.

Die IRPD-Methode in Kombination mit der Tandem-Massenspektrometrie ist auf die Messung der Schwingungsspektren der Cluster abgestimmt, da hier die Bindungsenergie der meisten Liganden geringer ist als die Energie der IR-Photonen und somit ein Photon ausreicht um einen (oder mehrere) Liganden zu dissoziieren [82, 83]. Die Einzelphotonendissoziation weist jedoch den Nachteil auf, dass stark gebundene Komplexe/Moleküle nicht fragmentieren. Dies ist z. B. durch Multiphotondissoziation (IRMPD) zu erreichen, bei der die Dissoziationsenergie durch die Summierung der Energien vieler Photonen aufgebracht wird. Dieser Prozess führt jedoch insgesamt zu einer höheren inneren Energie der Komplexe und somit zu breiteren Übergängen.

Ebenso besteht die Möglichkeit direkt die Absorption der IR-Photonen zu messen, etwa durch IR-Absorptionsspektroskopie, bei der jedoch die absorbierte Laserleistung im Vergleich zur Gesamtleistung zu gering ist, um rauscharme Spektren zu erhalten. Bessere Resultate würde hier die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie liefern, bei der die Absorption über das Abklingverhalten eines Laserpulses in einem Resonator gemessen wird [84]. Bei der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie müssen jedoch die Cluster in dem Resonator eingesperrt werden, bis das Abklingverhalten des Laserpulses im ausreichenden Maße bestimmt werden kann. Diese beiden Absorptionmethoden sind daher für die Messung der IR-Spektren der Benzolderivate mit Liganden nicht sinnvoll.

## 2.2 Experimenteller Aufbau

Das IRPD-Messverfahren in dem Tandem-Massen-Spektrometer besteht aus der Produktion und dem Selektieren einer Clustergröße (Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3). Dann erfolgt die Anregung einer Schwingung dieser Cluster durch die resonante Absorption eines IR-



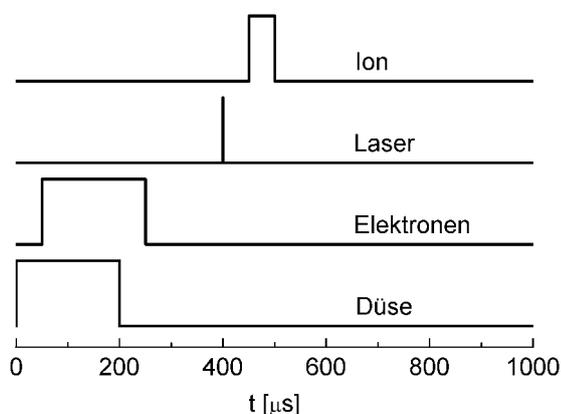
**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau der Apparatur: die ionischen Komplexe werden in einer Elektronenstoßquelle (EI) produziert und die Cluster vom Typ  $A^+L_n$  durch den ersten Massenfilter (QP1) des Tandemmassenspektrometers ausgewählt. Zwischen den beiden Massenfiltern werden die schwach gebundenen Cluster durch einen Oktupol geführt durch resonante Absorption eines Photons dissoziiert. Die geladenen Fragmente  $A^+L_m$  können durch den zweiten Massenfilter (QP2) in Kombination mit einem Daly-Detektor nachgewiesen und über der eingestrahlten Photonenenergie als Spektrum aufgetragen werden.

Photons. Durch Umverteilung der Schwingungsenergie wird der Cluster zum Dissoziieren gebracht. Das Messsignal ist dann durch die erneute Massenselektion und Detektion des Fragments gegeben (s. Abschnitt 2.2.4). Die Messmodi werden im Folgenden mit IRPD und LID bezeichnet. IRPD steht für IR-Photodissoziation, wobei die Frequenz des Lasers variiert wird, während der Fragmentkanal festgehalten wird. Bei der laserinduzierten Dissoziation (LID) wird der Fragmentkanal abgestimmt, während die Frequenz der Photonen fix ist. Da auch statistische Prozesse zur Dissoziation führen können, etwa durch die innere Energie der Cluster, wird neben der Photodissoziation immer auch das Signal der metastabilen Dissoziation (MD) aufgezeichnet. Dazu wird die EI-Quelle mit der doppelten Frequenz des Lasers betrieben. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Dissoziation durch Kollision mit einem Stoßgas hervorzurufen. Dieses Verfahren wird im Folgenden als kollisionsinduzierte Dissoziation (CID) bezeichnet. Des Weiteren kann auch ein Massenfilter als Hochpass geschaltet werden. So können z. B. Massenspektren (MS) der Quelle aufgezeichnet werden.

Der experimentelle Aufbau und das Messverfahren sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt und die einzelnen Abschnitte farblich hervorgehoben. Diese werden in den folgenden Unterabschnitten näher erläutert. Nicht gezeigt sind hier jeweils die Ionenoptiken, die sich zwischen jeder der gezeigten Baugruppen befinden. Ebenso werden die Unterteilungen in verschiedene Kammern und Pumpstufen der Übersicht halber nicht gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur findet sich in den Dissertationen von S. A. Nizkorodov [80] und A. M. Soliva [81].

### 2.2.1 Zeitlicher Ablauf des Experiments

Der zeitliche Ablauf der Prozesse der Apparatur wird durch Pulsgenerator gesteuert (*Tardis*). An diesem wird eine Periodendauer von  $50\,000\ \mu\text{s}$  (20 Hz) eingestellt. Nachfolgend werden die Startzeitpunkte für das Gaseinlassventil, des Abzugspulses der Elektronen, des Lasers und des Boxcar-Integrators, welcher innerhalb eines Zeitfensters das Ionensignal des Daly-Detektors integriert, eingestellt. Dieser zeitliche Ablauf ist in Abbildung 2.2 grafisch dargestellt. Die Dauer der einzelnen Prozesse werden über separate Geräte eingestellt. Zusätzlich befindet sich zwischen dem Pulsgenerator und dem Lasersystem ein Pulsteiler, sodass der Laser nur jede zweite Periode emittiert. Dadurch kann neben dem Hell- ein Dunkelsignal aufgezeichnet werden. Auf die einzelnen Geräte wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.



**Abbildung 2.2:** Zeitlicher Ablauf des Experiments: Auf die Öffnung der Düse des Gaseinlasssystems folgt eine Beschleunigung der Elektronen der EI-Quelle auf den austretenden Molekularstrahl. Der IRPD-Prozess erfolgt im Oktupol mit einem  $7\ \text{ns}$  langen Laserpuls. Die anfallenden Fragment-Ionen werden innerhalb eines Zeitfensters von einem Boxcar-Integrator integriert und als Messsignal abgerufen.

### 2.2.2 Gaseinlasssystem

Um die Cluster, bestehend aus aromatischen Benzolderivaten und einer bestimmten Anzahl an Liganden, durch einen Gasstrahl ins Vakuum zu überführen, wird das Benzolderivat in einem Reservoir positioniert. Dieses Reservoir wird mit einem Trägergas überströmt. Der aus der Probe aufsteigende Dampf wird somit durch das Trägergas befördert und kann dann mit einem Magnetventil kontrolliert und gepulst in das Vakuum expandiert werden. Durch die Regulierung des Partialdrucks des Trägergases und durch Heizen des Reservoirs kann der Partialdruck der Probe und somit das Mischungsverhältnis angepasst werden. Typische Drücke für das Trägergas Ar oder  $\text{N}_2$  betragen ca. 3–20 bar, während die Temperatur des Reservoirs und damit der Probe bei ca. 120–150 °C liegt. Die jeweilige Menge, welche pro Puls injiziert wird kann über die Öffnungszeit des Magnetventils gesteuert werden. Die Pulsszeit beträgt etwa  $200\ \mu\text{s}$ .

Somit besteht der Gasstrahl aus dem aromatischen Benzolderivat (A) und dem Trägergas, welches hier entweder aus den Edelgasen Argon (Ar) oder Helium (He) oder aus molekularem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) besteht. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit durch den Anschluss eines zweiten Reservoirs Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in das System einzubringen. Dies ist jedoch nicht immer nötig, da häufig durch die Hydrophilie der Probe oder durch hohe

Luftfeuchtigkeit sich Wasser innerhalb des Gaseinlasssystems befindet und daher mit in die Vakuumapparatur injiziert wird.

### 2.2.3 Clusterproduktion

Der Aufbau der Clusterquelle wird als EI-Quelle (*electron impact*) bezeichnet. Dabei wird das Gasgemisch, bestehend aus dem Trägergas und dem aromatischen Benzolderivat als Molekularstrahl in die Vakuumapparatur expandiert. Direkt hinter dem Eintrittsventil wird der Molekularstrahl durch einen ebenfalls gepulsten Elektronenstrahl gekreuzt um ein Plasma zu erzeugen. Dazu dienen Elektronen, welche durch Thermoemission aus einem Thorium/Wolframfilament ( $\varnothing = 0,2$  mm, Heizstrom  $I = 5-7$  A) emittiert und durch ein elektrisches Feld mit einer Spannungsdifferenz von  $\Delta U = 50-200$  V auf den Gasstrahl beschleunigt werden. Treffen diese Elektronen auf ein Atom bzw. Molekül, so können diese ein weiteres Elektron aus ihrem Stoßpartner schlagen. Die geladenen Teilchen des Gasstrahls beginnen sich durch Stöße abzukühlen und zu immer größeren Clustern zu aggregieren. Durch die adiabatische Expansion nimmt auch die Dichte des Strahls ab, wodurch die Stöße untereinander seltener werden. In ca. fünf cm Entfernung zum Elektronenstrahl befindet sich der Skimmer (Öffnung  $\varnothing = 1$  mm). Dieser schneidet nicht nur den Randbereich des Überschallexpansionsstrahls ab, sondern dient auch als Teil der Ionenoptik [81].

In der EI-Quelle bilden sich hauptsächlich durch das Trägergas gegebene Clusterserien, also z. B. eine  $\text{Ar}_n^+$  Serie bei Verwendung des Trägergases Ar. Zusätzlich sind häufig Verunreinigungen mit Wasser, Sauerstoff, usw. und deren Cluster zu erkennen. Es bilden sich ebenso Cluster vom Typ  $\text{A}^+-\text{L}_n$ . Diese bestehen aus dem aromatische Benzolderivat  $\text{A}^+$ , auf welchem fast die gesamte elektrische Ladung lokalisiert ist, und  $n$  Liganden L. Ist z. B. Ar das Trägergas, bilden sich hauptsächlich  $\text{A}^+-\text{Ar}_n$  Komplexe. Durch eine Verunreinigung mit Wasser oder dem gezielten Hinzufügen von Wasser können ebenso Komplexe der Form  $\text{A}^+-\text{(H}_2\text{O)}_n$  oder  $\text{A}^+-\text{(H}_2\text{O)}_n-\text{Ar}_p$  entstehen. Diese Komplexe mit mehreren verschiedenen Liganden sind von besonderem Interesse, da z. B. durch einen Einphotonenprozess ein schwach gebundener Ar Ligand dissoziiert und daher das Spektrum eines stark gebundenen  $\text{A}^+-\text{(H}_2\text{O)}_n$  Komplexes aufgenommen werden kann. Dieser zusätzliche Ligand wird als „Tagging“-Ligand bzw. die Cluster als „getaggt“ bezeichnet. Es wurden auch IR-Spektren der Komplexe mit mehreren Tagging-Liganden ( $p \geq 2$ ) untersucht, diese werden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt. Daher werden in den weiteren Ausführungen nur getaggte Komplexe mit einem Tagging-Liganden ( $p = 1$ ) betrachtet.

### 2.2.4 Photodissoziation

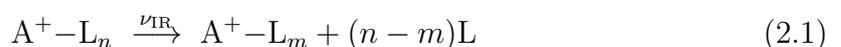
Die produzierten Cluster werden im ersten Quadrupol (QP1) massenselektiert (Abb. 2.1), sodass nur Cluster vom Typ  $\text{A}^+-\text{L}_n$  in einem nachgeschalteten Oktupol durch einen Laserstrahl überlagert werden. Beide Quadrupole (Stablänge  $L = 200$  mm,  $\varnothing = 3/4'' \approx 19$  mm) arbeiten in einem Massenbereich  $m/z$  10–450 (*Extrel* Modell 324-9). Besitzt das Photon eine Frequenz  $\nu_{\text{IR}}$ , welche in Resonanz zu einem Schwingungsübergang des Clusters ist, so kann das Photon absorbiert werden. Die Energie des Photons kann daraufhin

zur Dissoziation, d.h. zum Brechen einer schwachen intermolekularen Bindung genutzt werden. Gleichung 2.1 zeigt diesen Vorgang für die in QP1 ausgewählten Cluster  $A^+ - L_n$ .

Es existieren verschiedene Prozesse, welche zu der Dissoziation führen. Die direkte Photodissoziation eines Clusters durch Rotations-Schwingungs-Anregung ist fast immer unmöglich. Eine Möglichkeit durch alleinige Rotations-Schwingungs-Anregung eine Dissoziation der Cluster zu erzielen ist die intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR, *intramolecular vibrational energy redistribution*), bei der die Energie einer angeregten Normalmode durch Kopplungen an andere Moden in diese fließen kann [21, 85–87]. Eine weitere Möglichkeit ist die Prädissoziation (VP, *vibrational predissociation*). Hier besteht zusätzlich zur Schwingungsanregung eine Kopplung der Schwingung an die Dissoziationskoordinate. Dadurch kann ein strahlungsloser Übergang eines diskreten Rotations-Schwingungszustands in das Dissoziationskontinuum erfolgen [21, 88–90]. Bei der VP kann ein Übergang innerhalb einer Periodendauer der Schwingung oder Rotation erfolgen, welche im Bereich von  $10^{-10}$ – $10^{-13}$  s liegt [88], während die Lebensdauer eines Schwingungszustands in der Größenordnung von  $10^{-7}$  s liegt [91]. In der Zeit zwischen Schwingungsanregung und Massenselektion der Fragmente sind bei der verwandten Apparatur beide Dissoziationsprozesse möglich.

Die Fragmente sind hier das aromatische Benzolderivat mit weniger Liganden  $A^+ - L_m$  mit  $0 \leq m < n$ . Dieses Fragment trägt weiterhin die Ladung, während  $n-m$  Liganden einzeln und ungeladen vom Muttercluster dissoziieren. Die Anzahl  $n-m$  an abgespaltenen Liganden hängt dabei von der absorbierten Photonen- und der Bindungsenergie der Liganden ab. Die bereits vorhandene interne Energie des Clusters muss in Kombination mit der absorbierten Photonenenergie größer sein als die Bindungsenergie eines Liganden um einen Liganden zu dissoziieren bzw. größer als die Bindungsenergie von  $(n-m)$  Liganden um  $(n-m)$  L zu dissoziieren. Im weiteren Verlauf werden die Kanäle der ausgewählten Cluster  $A^+ - L_n$  und der Fragmente  $A^+ - L_m$  (Gleichung 2.1) verkürzt mit  $n \rightarrow m$  angegeben.

Ungeladene Fragmente können mit diesem Aufbau nicht weiter detektiert werden. Die geladenen Fragmente werden mit einem zweiten Massenfilter (QP2) erneut massenselektiert und mittels eines Daly-Detektors in ein Messsignal umgewandelt. Ein Spektrum des im ersten Massenfilters ausgewählten Clusters  $A^+ - L_n$  ergibt sich dann durch das Auftragen des Fragments  $A^+ - L_m$  gegen die eingestrahlte Photonenenergie  $h\nu_{\text{IR}}$ .



Um Cluster mit Liganden zu untersuchen deren Bindungsenergien größer sind als die eingestrahlte Photonenenergie besteht die Möglichkeit diese zu „taggen“. Beim „Taggen“ wird der zu untersuchende Cluster mit einem (oder mehrere) weiteren Liganden T mit geringerer Bindungsenergie untersucht. Gleichung 2.2 beschreibt den IRPD-Prozess, der häufig zur Untersuchung von Clustern mit  $H_2O$  genutzt wird [18, 92–97]. Bei den untersuchten Systemen beträgt die Bindungsenergie eines einzelnen Wassermoleküls an einer Wasserstoffbrücke ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  während die hier verwendete Photonenenergie zwischen  $800$  und  $3800 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Bei diesen Clustern lässt sich zwar eine Dissoziation erzielen, jedoch nur an (sehr) heißen Clustern, was daher stark verbreiterte Übergänge im Spektrum

zur Folge hat. Unter Verwendung von z.B. Ar als Tagging-Ligand mit einer Bindungsenergie von nur ca. 200 bis 500  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich wesentlich kältere Cluster erzeugen, was aber eine Beeinflussung des Clusters und seines Spektrums durch das Ar zur Folge hat.

### 2.2.5 Photofragmentationsverhältnis

Anhand der Anzahl der durch die Photofragmentation abgespaltenen Fragmente kann auf die Bindungsenergie der Liganden geschlossen werden. Dazu wird die eingestrahlte Energie des IR-Photons  $h\nu_{\text{IR}}$  mit der Anzahl ( $n - m$ ) der abgedampften Liganden L der Cluster  $\text{A}^+ - \text{L}_n$  verglichen. Bei der Berechnung der Bindungsenergien wird ein einfaches Modell mit folgende Annahmen verwandt [18]:

- die komplette Photonenenergie  $h\nu_{\text{IR}}$  steht für die Evaporierung der Liganden zu Verfügung
- Drei-Körper-Kräfte sind sehr klein und werden vernachlässigt
- alle Liganden mit gleichem Bindungsmotiv haben identische Bindungsenergien, welche für H- und  $\pi$ -Bindungen als  $D_0(\text{H})$  und  $D_0(\pi)$  bezeichnet werden
- Bindungsenergien sind additiv, also  $D_0(k\text{H}i\pi) = k D_0(\text{H}) + i D_0(\pi)$  (mit  $k, i \in \mathbb{N}_0$ )
- Liganden mit geringerer Bindungsenergie werden zuerst abgedampft
- die Liganden evaporieren einzeln, es werden also keine weiteren Bindungsenergien vom Typ L–L berücksichtigt
- die Unterschiede der internen und kinetischen Energien der Cluster und deren Fragmente werden vernachlässigt

Am Beispiel der Benzoesäure (BA) (Abschnitt 4) wird die Methode der Erhebung der experimentellen Bindungsenergien veranschaulicht. Die IRPD-Spektren von  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_n$  zeigen, dass das erste  $\text{N}_2$  Molekül eine H-Bindung und alle weiteren eine  $\pi$ -Bindung eingehen und die H- stärker als die  $\pi$ -Bindung ist. Das IRPD-Spektrum von  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_{12}$  zeigt im Kanal  $12 \rightarrow 7$  einen Übergang bei  $\nu_{\text{IR}} = 3476 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt, dass fünf  $\text{N}_2$  Liganden, welche zuvor  $\pi$ -gebunden waren, durch die resonant absorbierte Energie des Photons evaporieren. Die Energie ist jedoch nicht ausreichend um sechs  $\text{N}_2$  Liganden zu evaporieren:

$$D_0(5\pi) = 5D_0(\pi) \leq h\nu_{\text{IR}} = 3476 \text{ cm}^{-1} < 6D_0(\pi) \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow 580 \text{ cm}^{-1} \leq D_0(\pi) \leq 695 \text{ cm}^{-1} \quad (2.4)$$

Im IRPD-Spektrum im Kanal  $4 \rightarrow 0$  ist ein Übergang bei  $\nu_{\text{IR}} = 3453 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Hier werden drei  $\pi$ -Bindungen und eine H-Bindung gebrochen:  $D_0(\text{H}3\pi) = D_0(\text{H}) + 3D_0(\pi) \leq 3453 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow D_0(\text{H}) < 1710 \text{ cm}^{-1}$ . Die gerechneten Stärken der H- und  $\pi$ -Bindungen liegen mit bzw. ohne Korrektur der Nullpunktschwingungen und verschiedenen Methoden sowie Basissätzen bei  $D_{e/0}(\text{H}) = 1200\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\pi) = 450\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die Übereinstimmung der abgeschätzten und gerechneten Bindungsenergien wird das Modell bestätigt.

## 2.2.6 Lasersystem

Bei den zwei Lasern handelt es sich um kommerzielle Systeme, bestehend aus einem Neodym dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG), welcher als Pumplaser für einen optischen parametrischen Oszillator (OPO) dient. Diese beiden Einzelsysteme werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

### IR-Pumplaser – Nd:YAG

Der Pumplaser ist ein *SpitLight 600* und emittiert im IR-Bereich mit der Wellenlänge von  $\lambda_{\text{YAG}} \approx 1064 \text{ nm}$ . Die genauen Parameter des Pumplasers können aus Tabelle 2.1 entnommen werden. Der Laser läuft im Verhältnis zu der restlichen Appartur mit der halben Wiederholrate von 10 Hz. Auf diese Weise erhält man ein Hell- und ein Dunkel-signal („Laser-an“ und „Laser-aus“). Dadurch lassen sich die Anteile des laserinduzierten Dissoziationssignal vom dem des metastabilen Zerfalls trennen. Die technische Umsetzung der Auslösung des Lasers besteht aus einem Güteschalter (*Q-Switch*), welcher durch die externe Triggerung einer Pockels-Zelle realisiert ist.

Wellenlänge $\lambda_{\text{YAG}}$	1064,144 nm
Repetitionsrate	10 Hz
Pulsenergie (max)	800 mJ
Pulsenergie	580 mJ
Pulsdauer	7 ns
Jitter	< 1 ns
Energiestabilität	< $\pm 1 \%$ für 90 % der Pulse
Strahldurchmesser	6 mm
Linienbreite	$1 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 2.1:** Wichtigste Parameter des Nd:YAG-Pumplasers

### Optisch Parametrischer Oszillator – OPO

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Nd:YAG-Laser pumpt den OPO-Laser. Des-sen Aufgabe ist es, den Strahl fester Wellenlänge in einen mit variabler Wellenlänge zu überführen. Der Aufbau des OPOs gliedert sich in zwei Teile. Dem eigentlichen OPO-Teil und einer zusätzlichen optisch parametrischen Verstärkerstufe (OPA - *optical parametric amplifier*).

Der OPO-Teil wird mit dem frequenzverdoppelten Strahl des Nd:YAG-Lasers ge-pumpt. Dazu wird mittels eines Strahlteilers ein Drittel (ca. 200 mJ) des Pumpstrahls durch einen KTP-Kristall (Kaliumtitanylphosphat) gelenkt. Die OPO-Pumpwellenlänge ist somit  $\lambda_{\text{Pump}} = 532 \text{ nm}$  und durch Verluste bei der Frequenzverdoppelung beträgt die Pumpenergie ca. 100 mJ. Der Resonator besteht aus einem feststehenden Gitter und einem Spiegel (Littman-Anordnung [98]). Im Inneren des Resonators befindet sich ein einzelner KTP-Kristall, durch dessen Drehung die emittierte Wellenlänge des OPOs bestimmt ist.

Aus der OPO-Stufe treten zwei Photonen mit unterschiedlicher Wellenlänge heraus\*. Das energetisch höchste Photon wird dabei immer mit „Signal“ und das zweite Photon

\*Da die Effizienz nicht 100%-ig ist, treten auch unveränderte Pumpphotonen aus der OPO-Stufe aus

als „Idler“ bezeichnet. Da die Energie erhalten bleibt, muss für die Beziehung zwischen den Frequenzen die Gleichung 2.5 im Vakuum gelten.

$$\frac{1}{\lambda_{\text{Pump}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Idler}}} \quad (2.5)$$

Die einstellbare Wellenlänge des Masteroszillators  $\lambda_{\text{MO}}$  des Signal-Photons liegt bei diesem OPO zwischen 712 und 880 nm, wodurch der Variationsbereich des Idlers des OPOs  $\lambda_{\text{Idler}}$  zwischen 1,35 und 2,1  $\mu\text{m}$  liegt. Die Eigenschaften des OPO-Lasers sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Das Signalphoton ist für die Erzeugung der IR-Photonen nicht weiter wichtig und wird aus dem Strahlverlauf herausgefiltert. Es wird jedoch an anderer Stelle ausgekoppelt und dient zur Kalibrierung (siehe unten). Nur das Idler-Photon wird in einer Verstärkerstufe als Signal verwandt. Diese optisch parametrisierte Verstärkerstufe (OPA) ist die zweite Stufe des OPO-Lasers und wird mit den verbleibenden zwei Dritteln (ca. 400 mJ) des Nd:YAG-Laserstrahls gepumpt. Die daraus hervorgehenden Idler-Photonen besitzen nun eine Wellenlänge  $\lambda_{\text{Idler,OPA}}$  von 2,15 bis 5  $\mu\text{m}$ . Auch hier werden die Signal-Photonen der OPA-Stufe herausgefiltert und die verbleibenden Idler-Photonen besitzen eine Energie von  $\nu_{\text{IR}} \approx 2000\text{--}4600 \text{ cm}^{-1}$ .

Eine weitere Option besteht darin, eine nachträgliche Differenzfrequenzmischung von Signal- und Idler-Photonen der OPA-Stufe durchzuführen. Dies wird mit einem Silbergalliumselenid-Kristall ( $\text{AgGaSe}_2$ ) erreicht, wodurch Photonenenergien von  $\nu_{\text{IR}} \approx 600\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  möglich sind.

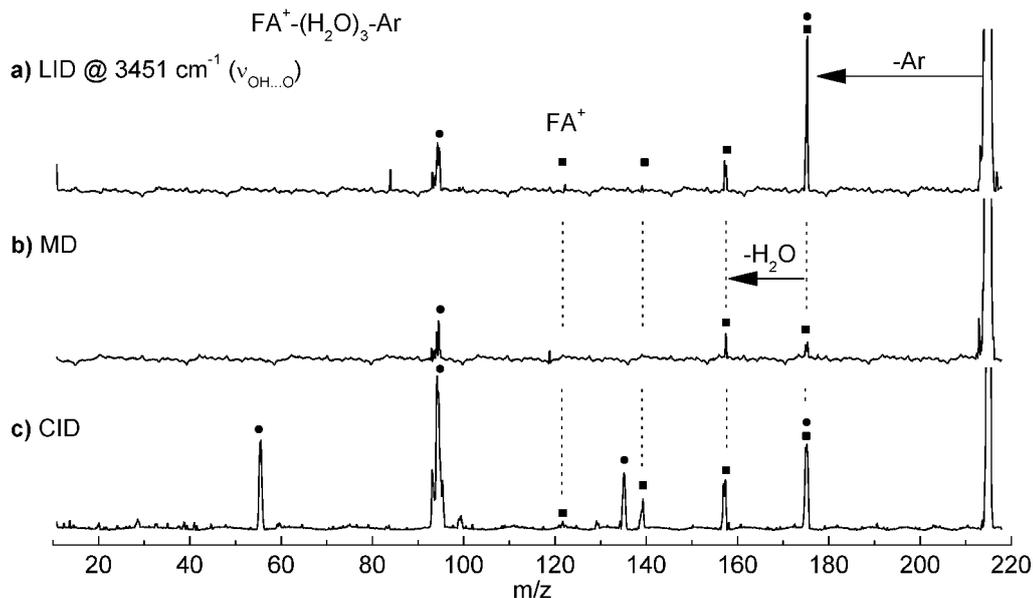
Stufe	Photon	$\lambda$ [nm]	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
OPO	MO (Sig.)	712– 880	11 364–14 045
	Idler	wird zum Sig. des OPAs	
OPA	Signal	1346– 2105	4750– 7431
	Idler	2152– 5085	1966– 4648
	Diff.	4509–16 516	605– 2218

**Tabelle 2.2:** Wichtigste Parameter des OPO-Lasersystems, bestehend aus der OPO- und OPA-Stufe. Das Signal-Photon der OPO-Stufe wird mit MO bezeichnet, der Idler wird zum Signal der OPA-Stufe.

Der OPO und der anschließende Strahlengang werden durch getrocknete Druckluft gespült, um Absorptionen und damit eine Schwächung des IR-Strahls zu vermindern. Auf diese Weise sind im Fingerabdruckbereich ( $\nu_{\text{IR}} = 800\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ ) Pulsenergien von maximal 1 mJ und im Wasserstoffstreckbereich ( $\nu_{\text{IR}} = 2000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) Energien von maximal 10 mJ mit einer Linienbreite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  ohne Seeder möglich. Während eines Scanvorgangs stehen real ca. 0,3–0,5 bzw. 2–5 mJ innerhalb der Apparatur zur Verfügung. Zur Kalibrierung des Lasersystems wird ein Wavemeter (*Bristol*) verwendet. Dieses liest die Vakuumwellenlänge des Signal-Photons des Oszillators ( $\lambda_{\text{MO}}$ ) aus. In den Gleichungen zur Berechnung der Wellenlänge der IR-Photonen kürzt sich der Brechungsindex der Luft heraus. Durch die zusätzliche Kenntnis der exakten Wellenlänge des Nd:YAG-Pumplasers können so alle Frequenzen bis auf eine Wellenzahl genau bestimmt werden.

### 2.2.7 Reinheit des IRPD-Fragmentkanals

Durch die Massenselektion der Cluster kann es vorkommen, dass der Massenkanal durch andere Moleküle oder andere Zusammensetzungen mit gleicher Masse kontaminiert wird.



**Abbildung 2.3:** Das CID-Spektrum (c) des Kanals  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$  ( $m/z$  215) zeigt einen Zerfall in die Clusterserien  $X_1 = \text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_m$  (■) und  $X_2 = (m/z 55)\text{-Ar}_m$  (●) an. Im LID-Spektrum verlieren diese Cluster hauptsächlich ein bzw. 3 Ar (a). Durch die Subtraktion des metastabilen Zerfalls (b) kann gezeigt werden, dass fast das gesamte Messsignal dem  $\text{FA}^+$  Cluster zuzuordnen ist.

Oft besitzen diese Verunreinigungen, sofern sie auftreten, nicht den gleichen Dissoziationskanal wie das zu untersuchende Benzolderivat. Als Beispiel wird hier ein Cluster, bestehend aus einem Formanilid-Kation ( $\text{FA}^+$ ) mit mehreren Wasserliganden und dem Tagging-Liganden Ar angeführt. Bei den IRPD-Messungen besteht eine Kontamination mit einem anderen Cluster der Masse  $m/z$  55 und einer Ar Serie. Abbildung 2.3 zeigt deutlich die Kontamination (●) bei den CID- und LID-Messungen von  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar} \rightarrow X$  (■). Es ist im CID-Spektrum (c) zu erkennen, dass die Kontamination sogar deutlicher als das eigentliche Signal des FA ausgeprägt ist und durch das Stoßgas in die Fragmentkanäle  $X = (m/z 55)\text{-Ar}_n$  (mit  $0 \leq n \leq 4$ ) zerfällt. Im Vergleich dazu verliert das  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$  im LID-Spektrum (a) fast ausschließlich das Ar Atom. Der weitere Verlust eines  $\text{H}_2\text{O}$  ist ebenfalls zu erkennen, jedoch ist dieses Signal nur unwesentlich größer, als das nur durch metastabilen Zerfall (b) der Fall ist. Somit unterscheidet sich der Fragmentkanal deutlich von der Verunreinigung, welche wahrscheinlich auf einen protonierten  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  Wassercluster zurückzuführen ist. Dabei ist die Anregung durch das IR-Photon auf eine O-H-Schwingung abgestimmt, welche in beiden Clustern auftritt.

Neben der Möglichkeit eine Kontamination des Messsignals durch verschiedene Clusterreihen zu erkennen bzw. auszuschließen, kann durch eine alternative Methode nur das gewünschte Isomer untersucht werden. Diese Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI) wird im nächsten Abschnitt (2.3) näher erläutert. Zusätzlich ist es möglich zeitaufgelöste Spektren der aromatischen Cluster mit der REMPI-Messmethode aufzunehmen und somit direkten Einblick in die Dynamik der Cluster zu erhalten.

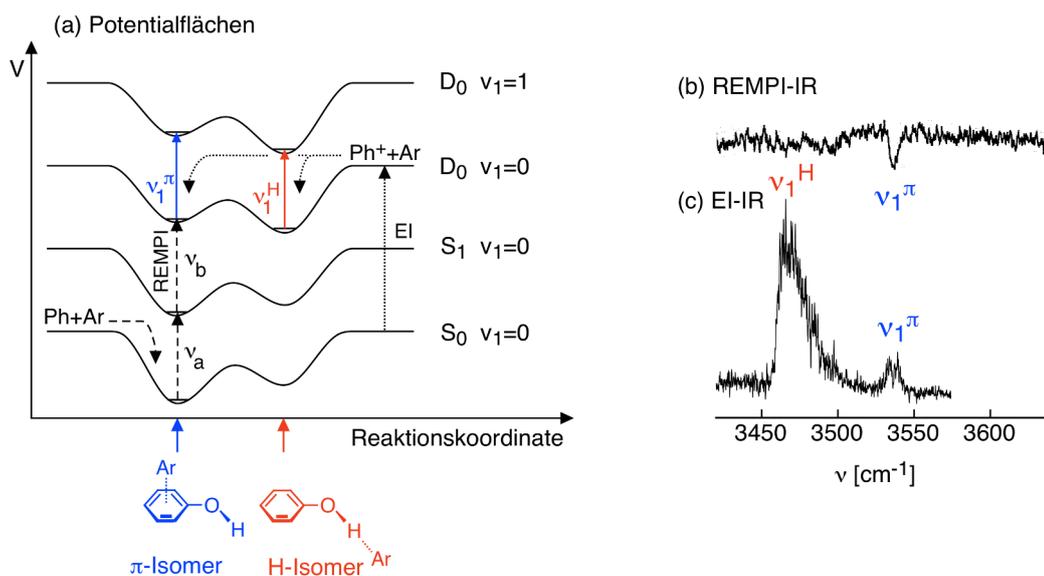
## 2.3 Alternative Clusterionisation

Bei der alternativen Methode handelt es sich um die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) [73] im Molekularstrahl. Bei dieser wird mittels eines UV-Photons das elektrisch neutrale Molekül bzw. der Cluster vom neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  zuerst in den angeregten elektronischen Zustand  $S_1$  überführt, um dann durch ein weiteres UV-Photon in den geladenen Grundzustand  $D_0$  angeregt zu werden. Die beiden UV-Photonen können die selbe (*one-color*) oder zwei unterschiedliche Farben (*two-color*) besitzen. Diese Verfahren werden dann als 1+1- bzw. 1+1'-REMPI bezeichnet. Dadurch, dass die Cluster sich vor der Ionisation bilden nehmen diese typischerweise die günstigste Geometrie des ungeladenen Clusters an. Durch die zusätzliche Verwendung eines IR-Lasers, welcher zu einem variablen Zeitpunkt auf die Cluster trifft, können Schwingungsspektren sowohl des neutralen und geladenen Grundzustandes  $S_0$  und  $D_0$  als auch des angeregten Zwischenzustandes  $S_1$  gemessen werden. Trifft ein IR-Photon zeitlich vor den UV-Photonen auf den Cluster kann ein Schwingungszustand im  $S_0$  angeregt werden. Anschließend können die UV-Photonen den Cluster nicht resonant in den  $S_1$ - und somit nicht in den  $D_0$ -Zustand anregen und ionisieren. Das Messsignal, welches aus der Detektion des Kations besteht, bricht ein (*Dip-Spektrum*). Zur IR-Schwingungsspektroskopie des Kations wird das IR-Photon nach den UV-Photonen absorbiert. Das Messsignal besteht, wie auch bei Messungen mittels IRPD, durch eine Massenänderung des Clusters, welche durch Dissoziation hervorgerufen wird. Es wird jedoch meistens nicht das Auftreten eines Fragments detektiert, sondern ein Dip-Spektrum aufgezeichnet.

Im Gegensatz zur EI-Quelle befindet sich der Cluster zur Zeit der Ionisierung in der, für den neutralen Grundzustand günstigsten Konfiguration. Diese Konfiguration ist in den meisten Fällen nicht die günstigste Konfiguration des Kations. Ist die innere Energie des Clusters nicht ausreichend, um dieses lokale Minimum zu verlassen und in einen günstigeren Potentialmulde oder das globale Minimum zu relaxieren, so kann auch mit beliebiger Verzögerungszeit zwischen dem UV-Puls und dem IR-Photon mit REMPI kein Spektrum der energetisch günstigsten Konfiguration aufgenommen werden.

In Abbildung 2.4a ist dieses exemplarisch am Beispiel des Phenol-Ar Komplexes dargestellt [18]. Im Zustand  $S_0$  ist die günstigste Konfiguration eine Bindung des Ar an das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem des Phenols ( $\text{Ph}-\text{Ar}(\pi)$ ) und im Zustand  $D_0$  eine Wasserstoffbrückenbindung an die Hydroxygruppe ( $\text{Ph}^+-\text{Ar}(\text{H})$ ). Durch die Generierung der kationischen Komplexe mittels REMPI (blau markiert) wird die  $\pi$ -Bindung des  $S_0$  über den  $S_1$  und  $D_0$ -Zustand beibehalten, während mittels EI sowohl das globale, als auch das lokale Minimum bevölkert wird (rot markiert). Die Abbildungen b und c zeigen die IR-Spektren im Streckschwingungsbereich der Hydroxygruppe der Cluster, welche durch REMPI [99] bzw. EI [27] generiert werden (REMPI-IR- bzw. EI-IR-Spektren). Da es durch die Bindung des Ar an die Hydroxygruppe zu einer Rotverschiebung der O-H-Streckschwingung kommt, können die Absorptionen ( $\nu_1^\pi$ ) der freien O-H-Streckschwingung und damit einem Isomer mit  $\pi$ -Bindung und die Absorption ( $\nu_1^{\text{H}}$ ) einem Isomer mit H-gebundenem Ar zugeordnet werden [18].

Durch die REMPI-Methode ist es möglich, ein zeitaufgelöstes ps-UV-UV-IR-Experiment durchzuführen, da bei einigen Clustern, welche mittels REMPI erzeugt werden, nach der Ionisierung ein Umlagerungsprozess des Liganden auftritt. Das liegt daran, dass die interne Energie ausreichend ist, um das lokale Minimum zu verlassen bzw. nach der



**Abbildung 2.4:** (a) Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials von Ph–Ar in verschiedenen elektronischen ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $D_0$ ) und vibratorischen ( $\nu_1 = 0,1$ ) Zuständen [18]. Die gestrichelten Pfeile  $\nu_a$  und  $\nu_b$  veranschaulichen die Erzeugung des Ph<sup>+</sup>–Ar Kations im Zustand  $D_0$  durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI): dabei wird der neutrale Komplex zuvor im Grundzustand  $S_0$  im Molekularstrahl erzeugt und durch einen resonanten Zweiphotonenprozess ( $\nu_a$ ,  $\nu_b$ ) über den Zustand  $S_1$  in den geladenen Kationenzustand  $D_0$  überführt. Die gepunkteten Pfeile veranschaulichen die Erzeugung des Ph<sup>+</sup>–Ar Kations im Zustand  $D_0$  durch Elektronenstoßionisation (EI): dabei werden Phenolmoleküle durch EI ionisiert, anschließend lagert sich das Ar Atom im Gasstrahl an. (b, c) Vergleich der IR-Photodissoziationspektren der durch REMPI (b) [99] und EI (c) [27] erzeugten Ph<sup>+</sup>–Ar Komplexe. Beide Spektren zeigen die Bande  $\nu_1^\pi$  ( $\nu_{OH}$ ) des weniger stabilen  $\pi$ -Isomers (blau), während die Bande  $\nu_1^H$  des stabilsten H-gebundenen globalen Minimums (rot) nur im EI-IR-Spektrum (c) [18] erkennbar ist. (Abbildung aus [35]).

Ionisation diese Position kein Minimum mehr ist. Dieser Umlagerungsprozess findet typischerweise auf Zeitskalen von einigen Pikosekunden statt und kann durch die Beeinflussung durch die Position des Liganden auf die Spektren nachgewiesen werden. Der dafür benötigte Zeitverzug  $\Delta t$  zwischen den UV- und IR-Photonen wird mittels einer Änderung der Wegstrecke realisiert. Somit lassen sich Gangunterschiede auf ca. eine Femtosekunde genau einstellen. So wird z. B in den Kapiteln fünf und sechs der Umlagerungsprozess eines Wasser-Liganden an den Benzolderivaten Aminobenzonitril [100] und Acetanilid [45] gezeigt.

## 2.4 Quantenchemische Rechnung

Neben den experimentellen IR-Spektren von aromatischen Benzolderivaten werden in diese Arbeit ebenso quantenchemischen Rechnungen gezeigt. In diesen quantenchemischen Rechnungen werden durch kommerzielle Programme anhand einer Anfangsgeometrie eines Clusters/Moleküls eine Geometrieoptimierung und somit eine Energieminimierung durchgeführt bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Zur Berechnung der Energie des

Systems müssen eine geeignete Methode und ein Basissatz genutzt werden. Dies wird in den folgenden Abschnitten (2.4.1 und 2.4.2) näher erläutert. Bei dem Programm handelt es sich um *Gaussian 09*. Dieses lag zu Beginn dieser Arbeit in der Version A.02 [101] vor und wurde später durch die neuere Version D.01 [102] ergänzt. Beide Versionen verfügen über ein Programm zur Berechnung der natürlichen Bindungorbitale (NBO - *natural bond orbitals*) in der Version 3.1.

### 2.4.1 Hybridmethode

Die Anforderung an die Methode, welche an die Berechnung der Moleküle und Komplexe gestellt wird, ist, die vielfältigen Bindungen korrekt zu beschreiben. Dabei besitzen die Benzolderivate und auch die Liganden  $N_2$  und  $H_2O$ , welche in dieser Arbeit untersucht werden, intramolekulare Bindungen. Von besonderem Interesse sind aber auch schwache Bindungen zwischen diesen Aromaten und den umgebenden Solvensmolekülen. Diese schwachen Bindungen sind hauptsächlich Wasserstoffbrücken, es können jedoch auch van-der-Waals-Bindungen auftreten. Besonders erwähnenswert ist in diesem Falle die anziehende Wechselwirkung zwischen dem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem des Benzolderivats und unpolaren oder quadrupolaren Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher das Funktional M06-2X [103] benutzt, welches auf der Dichtefunktionaltheorie nach W. Kohn und L. J. Sham [75] beruht. Dieses Meta-Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktional wurde von Y. Zhao und D. G. Truhlar speziell für Nicht-Metalle entwickelt. Im Gegensatz zu M06 wird hier der nicht-lokale Anteil der Austauschwechselwirkung doppelt gewichtet und weist im Vergleich mit anderen Methoden eine sehr gute Übereinstimmung mit zehn schwierigen Fällen (*10 difficult cases: DC10*) auf [103]. M06-2X wird zwar durch die Methode BMK (*Boese-Martin for Kinetics* [104]) in der durchschnittlichen Abweichung unterboten, jedoch schneidet BMK deutlich schlechter bei der Berechnung der Dissoziation von Cyanwasserstoff und Bortrifluorid  $HCN-BF_3 \rightarrow HCN + BF_3$  ab [103]. Gleiches gilt bei der Berechnung von  $\pi$ -Systemen.

Anhand des bereits bekannten Systems  $Ph^{(+)}-Ar_n$  wird die Methode M06-2X überprüft (Kapitel 3). Besonderes Augenmerk wird auf die energetische Sortierung der verschiedenen Isomere, die Ionisationspotentiale und die charakteristischen O-H-Streckschwingungen gelegt.

### 2.4.2 Basissatz

Die benutzten Basissätze beruhen für die gesamte Arbeit auf Dunning-Basissätzen [14, 105–107]. Zur Berechnung der Moleküle und Cluster werden diese mit dem Basissatz cc-pVDZ optimiert und anschließend eine Vorauswahl an günstig erscheinenden Konfigurationen mit der größeren Basis aug-cc-pVTZ erneut berechnet. Dabei wird ebenso mit der größeren Basis eine Geometrieoptimierung durchgeführt.

Die Berechnung der Cluster mit einem endlich großen Basissatz führt durch eine Überlagerung der Basisfunktionen der einzelnen Fragmente zu einem Fehler (BSSE - *basis set superposition error*). Dieser Fehler hat eine systematische Absenkung der Energie zur Folge, da jedes Fragment durch Überlagerung zusätzliche Basisfunktionen von benachbarten Fragmenten erhält. Für unendlich große Basissätze verschwindet dieser Fehler jedoch [21].

### 2.4.3 Spinkontamination des Kations

Andere Methoden und Basissätze wurden ebenso getestet, aber z. B. Rechnungen, welche die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) nutzen, führen zu einer sehr hohen Spinkontamination der offenschaligen Kationen. Beispielsweise liefern Rechnungen des Acetanilid-Kations mit MP2 eine Spinkontamination von  $\langle S^2 \rangle - 3/4 = 0,2940$  vor und  $0,0656$  nach der Annihilation. Die Kontamination bei Rechnungen mit M06-2X vor und nach der Annihilation beträgt nur  $\langle S^2 \rangle - 3/4 = 0,0221$  bzw.  $0,0003$  bei der Verwendung des Basissatzes cc-pVDZ. Es wurden keine weiteren Rechnungen mit MP2 und dem größeren aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt, da sich dadurch die Spinkontaminierung kaum ändert. Mit M06-2X und aug-cc-pVTZ beträgt die Spinkontaminierung des Acetanilid-Kations  $0,0226$  und  $0,0003$ . Diese zu hohe Spinkontamination ist bei der Verwendung von MP2 bei allen untersuchten Benzolderivat-Kationen zu beobachten.

### 2.4.4 Anharmonische Schwingungskorrektur

Neben den optimierten Strukturen und Energien ist die Berechnung der IR-Spektren von zentraler Bedeutung, da diese mit den experimentellen Spektren verglichen werden. Dazu werden alle Frequenzrechnungen auf einem stationären Punkt durchgeführt, welcher durch den Optimierungsprozess auf der Potentialfläche gefunden wird. Dadurch ist nicht nur die Interaktionsenergie  $D_e$  der Moleküle und Cluster, sondern auch eine um die Nullpunktsenergie (ZPE - *zero point energy*) korrigierte Bindungsenergie  $D_0 = D_e - \Delta ZPE$  verfügbar. Zur Berechnung des IR-Spektrums wird die Näherung eines harmonischen Oszillators genutzt, wodurch die Frequenzen der einzelnen Schwingungen systematisch überschätzt werden. Um diese Diskrepanz zu minimieren, werden die gerechneten Frequenzen mit einem Skalierungsfaktor multipliziert. Da die Anharmonizität der Schwingungen unterschiedlich ist, müsste jede einzelne mit einem eigenen Faktor multipliziert werden. Typischerweise wird mit zwei Skalierungsfaktoren gearbeitet, welche oberhalb bzw. unterhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt werden. In diesen zwei Bereichen unterscheiden sich die Anharmonizitäten besonders, da die IR-Spektren oberhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  hauptsächlich von Wasserstoffstreckschwingungen dominiert werden und unterhalb durch einen weiteren Faktor alle anderen Schwingungen skaliert werden. Die intermolekularen Schwingungen werden nur unskaliert angegeben. Diese liegen typischerweise unterhalb von  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Beispielsweise betragen die Skalierungsfaktoren bei Acet- und Formanilid-Kationen  $0,9543$  und  $0,9800$  oberhalb bzw. unterhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Faktoren passen dabei die Frequenzen der gerechneten, harmonischen Oszillatoren und der anharmonischen, freien N-H-Streck- ( $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) und der N-H-Biegeschwingung ( $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) einer sekundären Aminogruppe an. Bei einer primären Aminogruppe beträgt der Skalierungsfaktor der N-H-Streckschwingungen  $f_{\text{NH}} = 0,9566$ . Die jeweiligen Skalierungen der unterschiedlichen Benzolderivate befinden sich in den einzelnen Kapiteln.

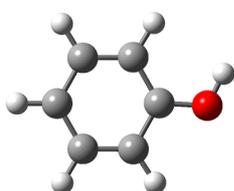
### 2.4.5 Reduzierte Symmetrie

Die hier untersuchten aromatischen Benzolderivat-Kationen sind überwiegend planar und weisen mindestens eine  $C_s$  Symmetrie auf. Durch die Zugabe von Liganden z. B. an einer  $\pi$ -Bindung wird diese Symmetrie jedoch gebrochen. Um störende Effekte, wie z. B.

eine geringe symmetrieabhängige Restspinkontaminierung durch unterschiedliche Symmetriegruppen zu unterbinden, werden die Rechnungen generell ohne Symmetrierestriktion durchgeführt. Alle Symmetrien, sowohl in den Voroptimierungen mit dem Basissatz cc-pVDZ als auch die eigentlichen Rechnungen mit aug-cc-pVTZ werden daher in Symmetrie  $C_1$  durchgeführt. Sind höhere Symmetriegruppen angegeben, so bedeutet dies, dass die Rechnungen die Geometrie dahingehend optimieren bzw. sehr dicht an dieser Symmetrie enden. Für das bereits erwähnte Acetanilid-Kation bedeutet dies, dass durch eine Verschiebung  $\Delta s \leq 0,0001 \text{ \AA}$  der Atome die Endgeometrie  $C_1$  in  $C_s$  überführt werden kann.

# 3 Test der quantenchemischen Methode\*

## 3.1 Einleitung



Ein wichtiger Teil dieser Arbeit ist neben der Messung der IRPD-Spektren die quantenchemische Berechnung der zu untersuchenden Moleküle und Cluster. Zur Berechnung dient die Methode M06-2X mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ (Abschnitt 2.4). Diese Methode wird gewählt, da sie gegenüber anderen nur eine geringe durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung von Molekülen und Clustern aufweist, welche in der *DC10-Database* zusammengefasst sind [103]. Die Daten-

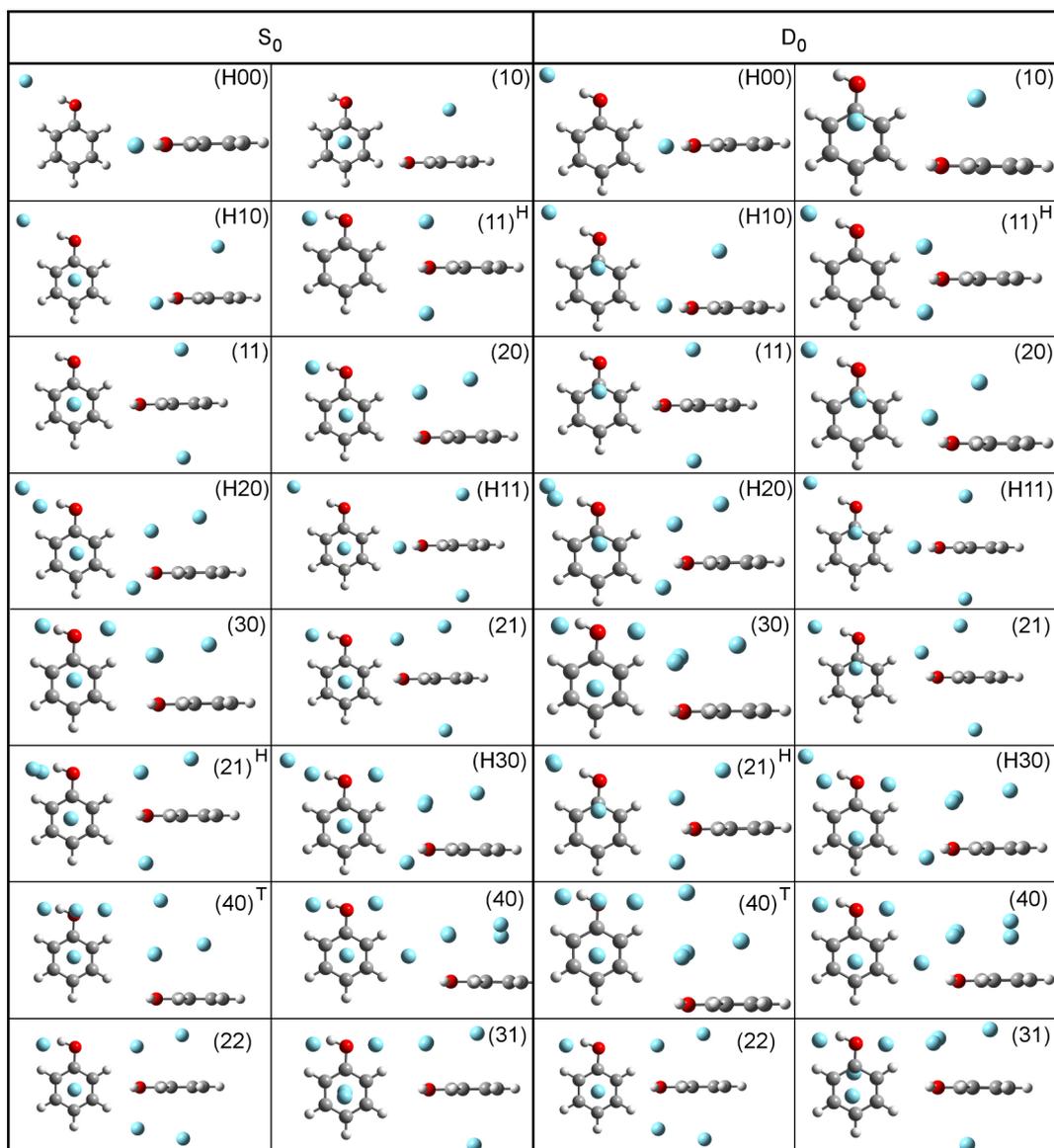
bank umfasst dabei auch Fälle bei denen Dispersionswechselwirkung getestet wird. Diese ist zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem und den Solvensmolekülen entscheidend und ist in dem Funktional M06-2X eingeschlossen. Andere Methoden, welche auf der Störungstheorie beruhen und diese Dispersionswechselwirkung mit einschließen, weisen eine hohe Spinkontaminierung auf. Mit M06-2X beträgt die Spinkontaminierung des  $\text{Ph}^+$   $\langle S^2 \rangle - 3/4 = 0,0002$  nach der Annihilation. Der gewählte Basissatz aug-cc-pVTZ (Abschnitt 2.4.2) ist dabei ausreichend groß, um die intermolekulare Ar–Ar-Wechselwirkung sehr gut zu beschreiben. Trotz des Einbezugs der Dispersion und des großen Basissatzes sind die Berechnungen der Moleküle und Cluster in einer überschaubaren Zeit durchzuführen. Um zu testen, wie exakt diese Methode die hier entscheidenden Benzolderivate und deren intermolekularen Wechselwirkungen mit verschiedenen Solvensmolekülen beschreibt, wird M06-2X/aug-cc-pVTZ mit dem bereits bekannten System Phenol und einer schrittweisen Solvatation mit bis zu vier ( $n \leq 4$ ) Argonatomen ( $\text{Ph}^{(+)}-\text{Ar}_n$ ) untersucht.

## 3.2 Phenol–Ar

Phenol (Ph) besitzt mehrere Positionen, welche für ein Ar-Atom als Bindungsplatz fungieren können. Neben den fünf möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zu den H-Atomen des aromatischen Rings und der Wasserstoffbrücke zu der funktionellen Hydroxygruppe ist ebenfalls noch eine Bindung zum  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Rings möglich. Da sowohl im neutralen und einfach geladenen elektronischen Grundzustand ( $S_0$  und  $D_0$ )

\*Die Daten dieses Kapitels wurden bereits vorher veröffentlicht:

M. Schmies et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13926 (2011) [35]



**Abbildung 3.1:** Strukturen verschiedener  $\text{Ph}^{(+)}-\text{Ar}_n$  Isomere bis zu einer Clustergröße  $n \leq 4$  gerechnet mit  $M06-2X/\text{aug-cc-pVTZ}$  im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  und im geladenen Grundzustand  $D_0$ . (Abbildung aus [35]).

eine H-Bindung zu der Hydroxygruppe oder eine Bindung zum  $\pi$ -Elektronensystem die energetisch günstigste Bindungsposition ist [18, 27, 108], werden nur Isomere mit diesen beiden Bindungsmotiven im weiteren Verlauf aufgeführt. Aufgrund der  $C_s$  Symmetrie des Phenols, ist eine Bindung oberhalb oder unterhalb der Ringebene gleichwertig. Bei mehreren Ar Atomen können diese sich nur auf einer Seite des aromatischen Rings befinden oder auf beide Seiten verteilen. Diese Konfigurationen sind nicht gleichwertig, z. B. durch die Ar–Ar-Wechselwirkung. Daher werden die Isomere mit „ $(km)$ “ bezeichnet, wobei  $k$  und  $m$  die Anzahl der Ar Atome oberhalb und unterhalb der Ringebene ist. Ein zusätzliches „H“ steht für einen Liganden, der eine Wasserstoffbrücke zur Hydroxygruppe ausbildet. Zusätzlich existieren noch zwei gesonderte Konfigurationen, welche durch ein hochgestelltes „<sup>H</sup>“ bzw. „<sup>T</sup>“ gekennzeichnet sind. Durch das „<sup>H</sup>“ werden Isomere gekenn-

zeichnet, welche zwar keinen Liganden besitzen, der direkt mit einer lineare H-Brücke an die Hydroxygruppe bindet, bei denen sich jedoch zwei Liganden in einer verzweigten Konfiguration diese H-Brücke teilen. Da bei diesen Isomeren die Liganden sich immer noch ober- bzw. unterhalb der Ringebene befinden, werden die Liganden gemäß der Notation  $(km)$  dort mitgezählt. Diese Konfiguration tritt erst ab einer Clustergröße von  $n \geq 2$  auf. Der kleinste Cluster ( $n = 2$ ) mit dieser Konfiguration ist  $\text{Ph}^{(+)}-\text{Ar}_2(11)^{\text{H}}$ . Bei vier Ar Atomen besteht die Möglichkeit, dass diese in einem Tetraeder angeordnet sind. Dieser Cluster wird dann mit  $(40)^{\text{T}}$  bezeichnet. Diese stabilen Isomere sind in Abbildung 3.1 für die Zustände  $S_0$  und  $D_0$  dargestellt.

### 3.3 Stabilste Bindungsmotive

Ein wichtiges Argument für die Güte der Methode und des Basissatzes ist eine gute Übereinstimmung der Bindungsenergie mit dem Experiment. Tabelle 3.1 listet die experimentellen [28, 34, 108] und gerechneten Werte [27, 30, 31, 35, 109–113] der Bindungsenergien von  $\text{Ph}^{(+)}-\text{Ar}$  auf. Die Berechnungen mit der Methode M06-2X und den Basissätzen 6-311+G(d,p) und aug-cc-pVTZ wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass sowohl im neutralen als auch im geladenen Grundzustand die Bindungs-

**Tabelle 3.1:** Bindungsenergien ( $D_e$  und  $D_0$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]) der H- (H00) und  $\pi$ -gebundenen (10) Isomere von  $\text{Ph}-\text{Ar}$  im neutralen  $S_0$  und geladenen Grundzustand  $D_0$  berechnet mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen im Vergleich zu experimentell verfügbaren Daten.

		$S_0$		$D_0$	
		(H00)	(10)	(H00)	(10)
Experiment <sup>a</sup>			$364 \pm 13$	$\sim 870$ $650 \pm 150$	$535 \pm 3$
B3LYP/6-311G** <sup>b</sup>	$D_0$			444	
B97-D/def2-TZVP <sup>c</sup>	$D_e$		316		
MP2/6-31G* <sup>d</sup>	$D_e$			332	83
MP2/aug-cc-pVDZ <sup>e</sup>	$D_e$	205	420		
	$D_0$		371		
MP2/6-311G(2df,2pd) <sup>f</sup>	$D_e$			685	415
MP2/6-311++G(3df,2pd) <sup>g</sup>	$D_0$		493	836	
MP2/CBS <sup>g</sup>	$D_0$		577	836	
CCSD(T)/CBS <sup>h</sup>	$D_e$	285	434	946	595
	$D_0$		389		542
M06-2X/6-311+G(d,p)	$D_e$	125	439	562	532
	$D_0$	110	385	557	498
M06-2X/aug-cc-pVTZ	$D_e$	158	382	805	571
	$D_0$	69	317	744	492
RI-CC2/aug-cc-pVDZ <sup>i</sup>	$D_e$	493	675 <sup>j</sup>		
	$D_0$	383	623 <sup>j</sup>		

<sup>a</sup> Mit Daten aus den Referenzen [28, 34, 108], <sup>b</sup> [31], <sup>c</sup> [109], <sup>d</sup> [27], <sup>e</sup> [110], <sup>f</sup> [30], <sup>g</sup> [111], <sup>h</sup> [112, 113], <sup>i</sup> [35] und <sup>j</sup> mit BSSE:  $D_e = 432 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 394 \text{ cm}^{-1}$ .

energien mit M06-2X/aug-cc-pVTZ mit einer Genauigkeit von  $\pm 7\%$  errechnet werden können. Der dabei benötigte Rechenaufwand ist vergleichbar mit z. B. B3LYP/aug-cc-pVTZ, schließt aber die für die  $\pi$ -Bindung benötigte Dispersion mit ein. Daher sind mit B3LYP nur Werte für H-gebundene Ar Liganden verfügbar. Andere Methoden, welche Dispersion mit einschließen, wie z. B. MP2 liefern eine hohe Spinkontamination des offenschaligen Kations. Mit MP2/6-311G(2df,2pd) wird für  $\text{Ph}^+$  eine Spinkontaminierung von  $\langle S^2 \rangle - 3/4 \approx 0,18$  errechnet, während M06-2X/aug-cc-pVTZ eine Kontaminierung von  $\langle S^2 \rangle - 3/4 \approx 0,0003$  aufweist. Des Weiteren zeigen die Bindungsenergien des Clusters  $\text{Ph}-\text{Ar}$ , dass bei kleinen Basissätzen die Rechnungen mit MP2 die  $\pi$ -Bindung stark unterschätzen. Im Gegensatz dazu ist die Bindungsenergie bei der Extrapolation einer kompletten Basissatzes (CBS - *complete basis set*) wesentlich zu hoch. Eine weitere DFT-Methode ist B97-D [114]. Diese schließt Dispersion mit ein. Der einzige verfügbare Literaturwert der Interaktionsenergie [109] weicht jedoch um  $13\%$  vom experimentellen Wert ab. Ein Coupled-Cluster-Ansatz CCSD(T) [115] liefert mit einer Extrapolation zum CBS-Limit die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese aufwendige Kombination aus Methode und Basis ist jedoch sehr zeitintensiv und für die Berechnung vieler Isomere nicht zweckmäßig. Als ein Kompromiss zwischen Exaktheit und Rechenzeit für die Berechnung der elektronisch neutralen Cluster hat sich ein weiterer Coupled-Cluster-Ansatz RI-CC2 [116, 117] mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ und einer BSSE-Korrektur herausgestellt. Der Vergleich aller Bindungsenergien, sofern diese durch die Methoden errechnet werden können, zeigt eindeutig, dass das energetisch günstigste Isomer im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  das Isomer (10) und im geladenen elektronischen  $D_0$  das Isomer (H00) ist.

### 3.4 Energetische Sortierung größerer Cluster

Bei einer sukzessiven Steigerung der Anzahl der Liganden wird für das erste Ar Atom das Bindungsmotiv des jeweiligen elektronischen Zustands beibehalten und weitere Liganden binden an das  $\pi$ -Elektronensystem. Die günstigsten Isomere einer Clustergröße  $n$  ergeben eine Solvatisierungssequenz. Diese leitet sich aus den gerechneten Bindungsenergien für den Zustand  $S_0$  als (10), (11), (30) und (31) und für den Zustand  $D_0$  als (H00), (11)<sup>H</sup>, (H20) und (22)<sup>H</sup> ab. Alle gerechneten Isomere sind in Abbildung 3.1 und deren Interaktions- ( $D_e$ ) und Bindungsenergien ( $D_0$ ) in Tabelle 3.2 gelistet und in Abbildung 3.2 grafisch dargestellt. Die  $D_0$  Werte der M06-2X/aug-cc-pVTZ Rechnungen liegen hier geringfügig aber systematisch unterhalb der experimentellen  $D_0$  Werte. Die Abweichung beträgt sowohl im neutralen als auch im geladenen elektronischen Grundzustand  $10\text{--}20\%$ . Die Unterschiede zwischen den gerechneten Interaktionsenergien  $D_e$  und den experimentellen Bindungsenergien  $D_0$  weisen eine Abweichung von weniger als  $8\%$  auf. Im Fall von  $\text{Ph}^{(+)}-\text{Ar}_n$  wird auf diesem quantenchemischen Niveau durch die Näherung des harmonischen Oszillators die ZPE anscheinend überschätzt. Bei größeren Clustern nimmt dieser Effekt sogar noch zu. Ebenso ist die Ar-Ar-Wechselwirkung mit  $D_e = 82 \text{ cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $D_0 = 99 \text{ cm}^{-1}$  [120]. Aus diesem Grund werden im Folgenden die gerechneten  $D_e$  mit den experimentellen  $D_0$  Werten verglichen.

Die experimentellen Bindungsenergien und Isomerzuordnungen [34, 108, 118, 119] werden sehr gut durch die Methode M06-2X/aug-cc-pVTZ wiedergegeben, wobei experimen-

**Tabelle 3.2:** Interaktions- ( $D_e$ ) und Bindungsenergie ( $D_0$ , in Klammern) für verschiedene  $\text{Ph}-\text{Ar}_n$  Isomere in den elektronischen Grundzuständen  $S_0$  und  $D_0$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ im Vergleich zu verfügbaren experimentellen  $D_0$  Werten (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

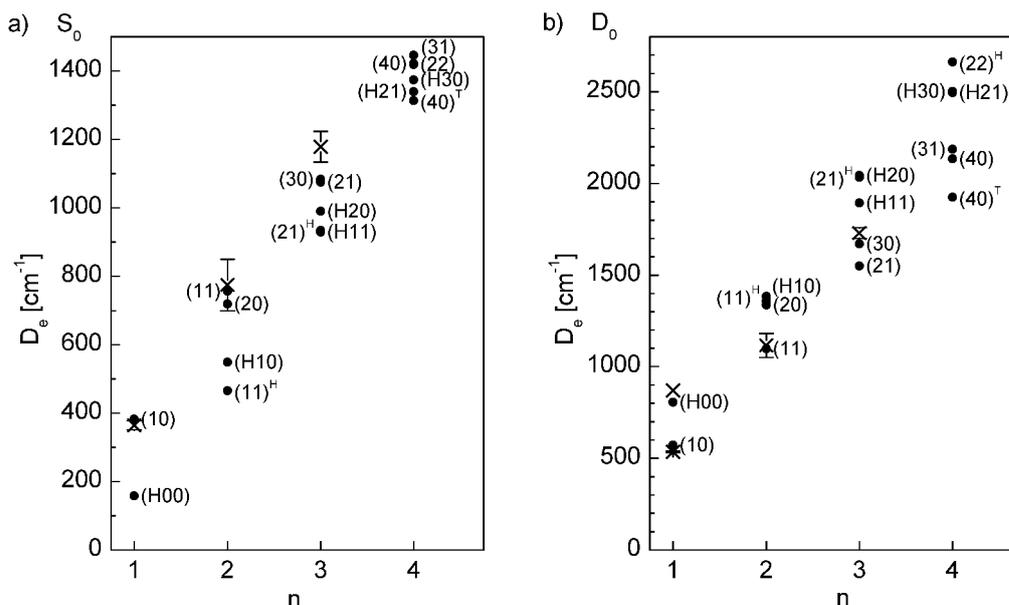
$n$	Isomer	$S_0$		$D_0$		
		M06-2X	Exp. <sup>a</sup>	M06-2X	Exp. <sup>a</sup>	
1	(H00)	158	(69)	805	(744)	$\sim 870$
	(10)	382	(317)	571	(492)	$535 \pm 3$
2	(H10)	548	(415)	1359	(1217)	
	(20)	719	(500)	1338	(1132)	
	(11)	757	(530)	1097	(951)	$1115 \pm 65$
	(11) <sup>H</sup>	465	(257)	1384	(1175)	
3	(H20)	990	(716)	2043	(1697)	
	(H11)	929	(672)	1893	(1632)	
	(30)	1083	(799)	1671	(1378)	$1730 \pm 30$
	(21)	1075	(868)	1850 <sup>b</sup>	(1587)	
	(21) <sup>H</sup>	934 <sup>b</sup>	(678)	2033	(1726)	
	(40)	1374	(977)	2502	(2048)	
4	(H21)	1339	(1045)	2495 <sup>b</sup>	(2194)	
	(40)	1422	(1024)	2134	(1786)	
	(40) <sup>T</sup>	1313	(1035)	1924	(1581)	
	(31)	1446	(1068)	2187	(1888)	
	(22) <sup>H</sup>	1419	(1038)	2663	(2168)	

<sup>a</sup> Daten aus [34, 108, 118, 119]. Experimentelle Bindungsenergien für neutrale Cluster der Größe  $n = 2$  und  $3$  werden unter Verwendung der Bindungsenergien der geladenen Cluster und Verschiebung der Ionisationspotentiale erhoben. <sup>b</sup> Übergangszustand (es wurde kein lokales Minimum gefunden).

telle Bindungsenergien für Cluster der Größe  $n = 2$  und  $3$  im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  durch die Verschiebung der Ionisationspotentiale ( $\Delta IP$ ) und der Bindungsenergien des Zustands  $D_0$  errechnet werden. Im Zustand  $D_0$  sind für die gerechneten günstigsten Isomere keine experimentellen Daten verfügbar. Die experimentellen Daten der Bindungsenergien stammen aus der Ionisation der günstigsten neutralen Isomere, diese sind nach der Ionisation nur noch lokale Minima der Potentialfläche (Abschnitt 2.3).

## 3.5 Ionisationspotentiale

Für die verschiedenen Isomere von  $\text{Ph}-\text{Ar}_n$  sind ebenso die adiabatischen Ionisationspotentiale ( $IP$ ) von Bedeutung, da eine Verschiebung der  $IP$ s bei der Bildung von Ar Komplexen direkt die Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungsenergie bei der Ionisation wiedergibt (Tabelle 3.3 und Abb. 3.3). Das experimentelle  $IP$  ( $68\,628 \text{ cm}^{-1}$ ) von Ph [50] wird sehr gut durch die Rechnung mit M06-2X wiedergegeben ( $68\,426 \text{ cm}^{-1}$ ). Die geringe Abweichung von nur 0,3% ist ein Hinweis auf die korrekte Beschreibung der Ionisierung des aromatischen Moleküls, welche durch das Entfernen eines  $\pi$ -Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital erfolgt.

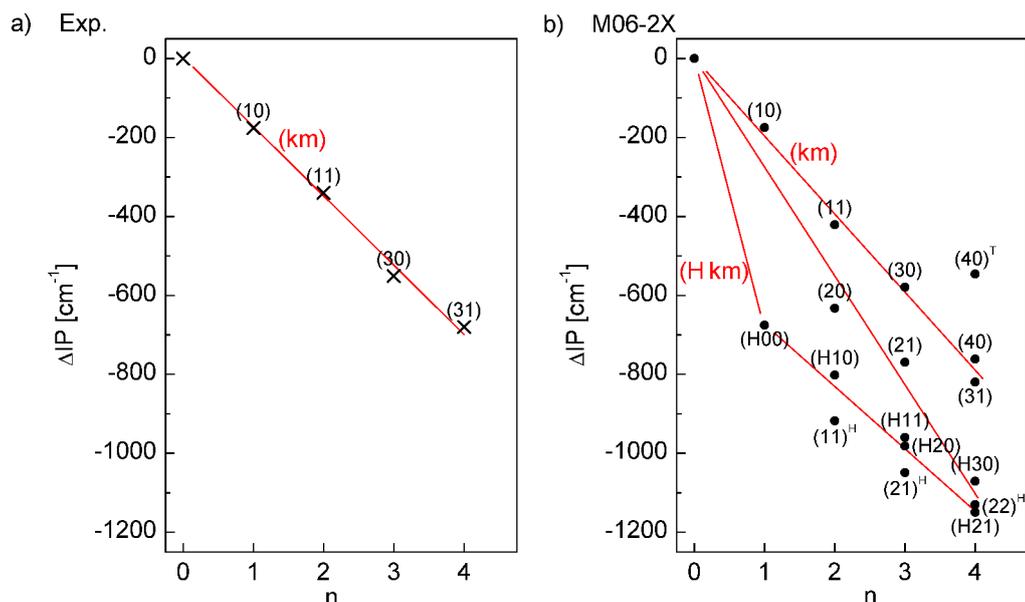


**Abbildung 3.2:** Bindungsenergien ( $D_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) von verschiedenen Isomeren der Cluster  $\text{Ph-Ar}_n$  mit  $n \leq 4$  (s. Abb. 3.1) in den Zuständen  $S_0$  (a) und  $D_0$  (b), gerechnet mit  $M06-2X/aug-cc-pVTZ$ . Die Kreuze beschreiben experimentelle Bindungsenergien  $D_0$  (Tabelle 3.2). (Abbildung basierend auf [35]).

$n$	Isomer	$M06-2X$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Exp. [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0		0 (68 426)	0 (68 628)
1	(H00)	-675	
	(10)	-175	-176
2	(H10)	-802	
	(20)	-632	
	(11)	-421	-340
	(11) <sup>H</sup>	-918	
3	(H20)	-982	
	(H11)	-960	
	(30)	-579	-551
	(21)	-770	
	(21) <sup>H</sup>	-1049	
4	(H30)	-1071	
	(H21)	-1150	
	(40)	-762	
	(40) <sup>T</sup>	-546	
	(31)	-820	-680
	(22) <sup>H</sup>	-1130	

**Tabelle 3.3:** Vergleich der mit  $M06-2X/aug-cc-pVTZ$  berechneten Verschiebung der Ionisationspotentiale  $\Delta IP$  verschiedener Isomere von  $\text{Ph-Ar}_n$  und den verfügbaren experimentellen Werten [34, 50, 51, 118, 121–124] mit der Zuordnung aus Ref. [125].

Durch die zusätzliche ladungsinduzierte Dipolwechselwirkung wird die Bindung des Isomers (10) nach der Ionisation stärker. Diese zusätzliche Wechselwirkung wird durch die Verschiebung  $\Delta IP$  wiedergegeben und ist bei dem Übergang zu größeren Clustern nahezu additiv. Diese Additivität wird ebenfalls von dem Funktional  $M06-2X$  wiedergegeben. Bei dem Isomer (H00) ist die Verschiebung  $\Delta IP$  größer als bei (10) und ist damit ein guter



**Abbildung 3.3:** (a) Experimentelle  $\Delta IP$  Verschiebung verschiedener Ph–Ar<sub>n</sub> Isomere ( $n \leq 4$ ) relativ zum IP von Ph bei 68 628  $\text{cm}^{-1}$  [34, 50, 51, 118, 121–124]. (b) Mit M06-2X/aug-cc-pVTZ gerechnete  $\Delta IP$ -Verschiebung verschiedener Isomere relativ zum IP von Ph bei 68 426  $\text{cm}^{-1}$ . (Abbildung basierend auf [35]).

Indikator für eine starke intermolekulare H-Brücke im Zustand  $D_0$ . Auch hier ist die Verschiebung  $\Delta IP$  des nächstgrößeren Clusters (H10) durch die Addition der gerechneten  $\Delta IP$ s der Isomere (H00) und (10) zu erzielen (Tabelle 3.3 und Abb. 3.3).

Die experimentelle Änderung des IPs pro Ligand für Cluster vom Typ  $(km)$  beträgt  $-174 \text{ cm}^{-1}$  und ist in guter Übereinstimmung mit der gerechneten Steigung pro Ligand von  $-201 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Isomeren mit einem H-gebundenen Liganden ( $Hkm$ ) ist die Steigung mit  $-175 \text{ cm}^{-1}$  pro zusätzlichen  $\pi$ -gebundenen Liganden betragsmäßig etwas geringer als dies bei Clustern der Serie  $(km)$  der Fall ist. Da experimentelle Daten zu den IPs der Cluster ( $Hkm$ ) fehlen, kann der Wert dieser Steigung jedoch nicht bestätigt werden.

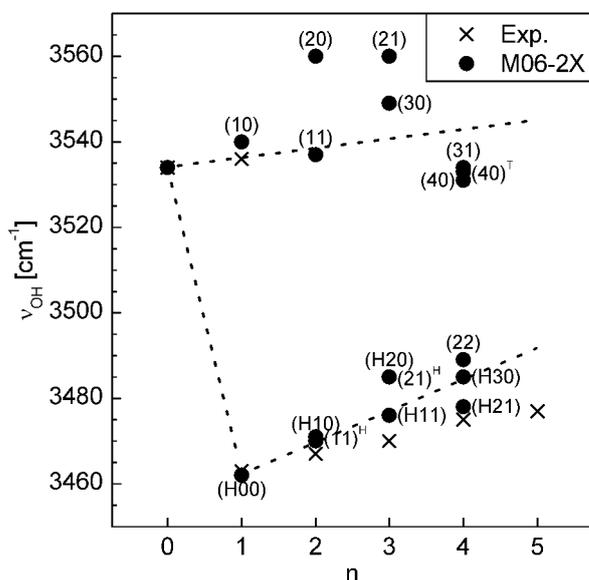
## 3.6 O–H-Streckschwingung

Das wichtigste Kriterium für die Güte einer Methode ist in dieser Arbeit die verlässliche Reproduzierbarkeit der IR-Spektren. Zu diesem Zweck wird die O–H-Streckschwingung untersucht, welche durch eine Rotverschiebung durch einen H-gebundenen Liganden ein Indikator für die Bindungsposition des Liganden ist. Da bei der Berechnung der Frequenzen alle Oszillatoren durch ein harmonisches Potential genähert werden, wird ein Skalierungsfaktor genutzt. Dieser gleicht die O–H-Streckfrequenz des Monomer-Kations an die gemessene an. Die O–H-Streckschwingungsfrequenz von  $\text{Ph}^+$  beträgt  $\nu_{\text{OH}} = 3534 \text{ cm}^{-1}$  [126] und wird durch M06-2X/aug-cc-pVTZ mit  $3738,88 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, was zu einem Skalierungsfaktor  $f_{\text{OH}}$  von 0,945 2 führt.

In Abbildung 3.4 werden die mit M06-2X gerechneten O–H-Streckfrequenzen ( $\nu_{\text{OH}}$ ) der stabilsten Isomere von  $\text{Ph}^+ - \text{Ar}_n$  dargestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Die experimentellen Werte stammen aus IRPD-Spektren von Clustern, welche mittels

$n$	Isomer	$\nu_{\text{OH}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
		Exp.	M06-2X
0		3534	3534
1	(H00)	3463	3462
	(10)	3536	3540
2	(H10)	3467	3470
	(11) <sup>H</sup>		3471
	(11)		3537
	(20)		3560
3	(H11)	3470	3476
	(H20)		3485
	(21) <sup>H</sup>		3485
	(30)		3549
	(21)		3560
4	(H30)	3475	3485
	(22)		3489
	(H21)		3478
	(40)		3531
	(40) <sup>T</sup>		3533
	(31)		3534
5		3477	

**Tabelle 3.4:** O–H-Streckfrequenzen ( $\nu_{\text{OH}}$ ) von ausgewählten  $\text{Ph}^+ - \text{Ar}_n$  Isomeren gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ im Vergleich zu den verfügbaren experimentellen Daten [28]. Die Breite der experimentellen Banden variiert zwischen 10 und 15  $\text{cm}^{-1}$ . Die gerechneten Frequenzen sind mit dem Faktor  $f_{\text{OH}} = 0,9452$  skaliert.



**Abbildung 3.4:** O–H-Streckfrequenzen ( $\nu_{\text{OH}}$ ) der stabilsten Isomere von  $\text{Ph}^+ - \text{Ar}_n$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ im Vergleich mit experimentellen Daten [28] (Tabelle 3.4). (Abbildung basierend auf [35]). Die gerechneten Frequenzen sind mit dem Faktor  $f_{\text{OH}} = 0,9452$  skaliert.

einer EI-Quelle erzeugt worden sind (Tabelle 3.4) [28]. Die Breiten der experimentellen Banden liegen zwischen 10 und 15  $\text{cm}^{-1}$  und geben somit einen Grenzwert für den maximalen Fehler der Frequenzen  $\nu_{\text{OH}}$  vor. Es ist zu erkennen, dass die Verschiebungen der O–H-Streckfrequenzen der beiden Isomere mit einem Ar Atom (H00) und (10) sehr gut wiedergegeben werden. Die gerechnete (und skalierte) Frequenz  $\nu_{\text{OH}}(\text{H00}) = 3462 \text{ cm}^{-1}$  weicht nur um  $-1 \text{ cm}^{-1}$  vom Experiment ab. Die Frequenz des  $\pi$ -Isomers  $\nu_{\text{OH}}(10) = 3540 \text{ cm}^{-1}$  weicht nur um  $+4 \text{ cm}^{-1}$  ab.

Bei Isomeren mit zwei Ar Liganden unterscheiden sich die Bindungsenergien der Isomere (H10) und (11)<sup>H</sup> und ihre O–H-Streckfrequenzen kaum (Tabelle 3.2 und 3.4), daher tragen möglicherweise beide Isomere maßgeblich zum IRPD-Spektrum bei. Gleiches gilt für Isomere mit drei (oder mehr) Ar Atomen. Hier deutet der Vergleich von Messung und Rechnung die Koexistenz der Isomere (H20), (H11) und (21)<sup>H</sup> für  $n = 3$  an.

Die quantenchemischen Rechnungen sind konsistent mit den experimentellen IRPD-Spektren und deuten auf zwei Arten von Isomeren hin. Zum einen auf Isomere mit einer nahezu linearen Wasserstoffbrücke zwischen dem H-Atom der funktionellen Gruppe und dem Liganden oder zum anderen auf eine symmetrische, verzweigte Doppelbrücke wobei das H-Atom der Gruppe auf die Mitte der beiden Ar Atome zeigt. Die Cluster beider Typen werden bei weiterer Solvatation durch  $\pi$ -Bindungen vergrößert.

## 3.7 Zusammenfassung

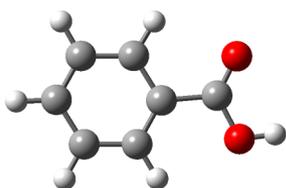
Die Strukturen und Bindungsenergien von  $\text{Ph}^{(+)}\text{-Ar}_n$  mit  $n \leq 4$  wurden in den elektronischen Grundzuständen  $S_0$  und  $D_0$  auf dem Level M06-2X/aug-cc-pVTZ untersucht. Auf diesem Level werden die verschiedenen Arten der intermolekularen Wechselwirkung der Cluster mit einer ausreichend guten Genauigkeit wiedergegeben. Im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  wird die anziehende Wechselwirkung der  $\text{Ph-Ar}_n$  Cluster durch Dispersion dominiert, weshalb das  $\pi$ - stabiler als das H-Bindungsmotiv ist. Für die Solvatisierung kann eine Sequenz für  $n \leq 4$  abgeleitet werden. Diese ist im Grundzustand  $S_0$  gegeben durch (10), (11), (30) und (31) und ist in Übereinstimmung mit den experimentellen REMPI- und IR-Spektren. Die aus MP2/CBS-Rechnungen abgeleitete Solvatisierungssequenz (10), (11), (21) und (31) [121] stimmt nicht mit der hier genannten überein, was vermutlich auf eine Überschätzung der Dispersionskräfte zurückzuführen ist. Bei den  $\text{Ph}^+\text{-Ar}_n$  Kationen ist durch die zusätzliche ladungsinduzierte Wechselwirkung die H- deutlich stärker als eine  $\pi$ -Bindung. Durch die Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ werden zwei verschiedene Solvatisierungssequenzen angedeutet. Diese sind entweder durch ein H-gebundenes (H00) Kern-Dimer oder durch ein (11)<sup>H</sup> Trimer gegeben und werden durch weitere  $\pi$ -gebundene Liganden solvatisiert. Beide Sequenzen sind kompatibel zu den IRPD-Spektren im O–H-Streckbereich. Die  $\Delta IP$  Verschiebungen folgen einfachen Additivitätsregeln, welche für die Isomere vom Typ ( $km$ ) bestätigt werden. Für Isomere vom Typ ( $Hkm$ ) fehlen experimentelle Daten.

M06-2X/aug-cc-pVTZ hat sich als effizientes quantenchemisches Niveau für die Berechnung des  $\text{Ph}^{(+)}\text{-Ar}_n$  Clusters herausgestellt. Daher ist zu erwarten, dass bei den weiteren Berechnungen der Benzolderivate und Liganden durch dieses Niveau ebenfalls gute, mit dem Experiment übereinstimmende Resultate erzielt werden können. Dies wiederum liefert einen Einblick in Parameter, welche alleinig durch die IR-Spektroskopie nicht zu erlangen sind.



# 4 Benzoessäure

## 4.1 Einleitung



Die Benzoessäure (BA, *benzoic acid*) besteht aus einem aromatischen Ring und einer funktionellen Carboxygruppe (-COOH) und ist damit der einfachste Vertreter der aromatischen Carbonsäuren. Carboxygruppen sind ein wichtiger Bestandteil biologisch relevanter Systeme, wie z. B. Acetylsalicylsäure (Aspirin), dem Vitamin B<sub>5</sub> und aller Aminosäuren. Das Zusammenspiel mehrerer dieser Systeme oder eines BA Moleküls und Liganden wird durch die

Bindungsmöglichkeiten und -stärken bestimmt und kann durch interne Rotation der funktionellen Gruppe stark beeinflusst werden. BA weist als Benzolderivat einen aromatischen Ring und damit die Möglichkeit einer  $\pi$ -Bindung auf, durch die Carboxygruppe besteht aber ebenso die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung. Charakteristisch ist dabei die Orientierung des Protons der Carboxygruppe, welche durch den Torsionswinkel  $\theta_{\text{H-O-C=O}}$  gegeben ist. Zeigt die O-H- in die selbe Richtung wie die C=O-Bindung ( $\theta_{\text{H-O-C=O}} = 0^\circ$ ) wird dieses Konformer als *syn*-BA bezeichnet. Ist das Proton der COOH-Gruppe in Richtung des aromatischen Rings orientiert ( $\theta_{\text{H-O-C=O}} \approx 180^\circ$ ) wird dieses Konformer als *anti*-BA bezeichnet.

Durch Mikrowellenspektroskopie wurde bereits das *syn*-BA als stabilstes Konformer benannt [127]. Dieses ist  $1925 \text{ cm}^{-1}$  (5,5 kcal/mol) [128] günstiger als das *anti*-BA, bei dem der Torsionswinkel  $\theta_{\text{H-O-C=O}} = 180^\circ$  beträgt. Bei *anti*-BA verkippen zusätzlich noch die Ebenen des Rings und der Carboxygruppe um  $33,3^\circ$  [129]. Diese Werte stammen von Strukturen, deren Geometrien mit *ab-initio*-Rechnungen auf dem Level MP2/6-31G\* optimiert wurden und deren Energien anschließend mit der größeren Basis 6-311++G\*\* berechnet und mit Spektren von BA in der Ar Matrix verifiziert worden sind.

In der Gasphase existiert BA vermehrt als BA<sub>2</sub> Dimer, weswegen auch vermehrt Untersuchungen am BA<sub>2</sub> Dimeren mit Rechnungen [130] und Methoden, wie der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie [131] und hochauflöser UV-Spektroskopie durchgeführt wurden [132]. Einige Arbeiten behandeln zusätzlich noch das BA Monomer [129, 133–137] und bestätigen im Vergleich zu theoretischen quantenchemischen Untersuchungen [138] die Existenz des *syn*-BA mit der Carboxygruppe und dem aromatischen Ring in der selben Ebene.

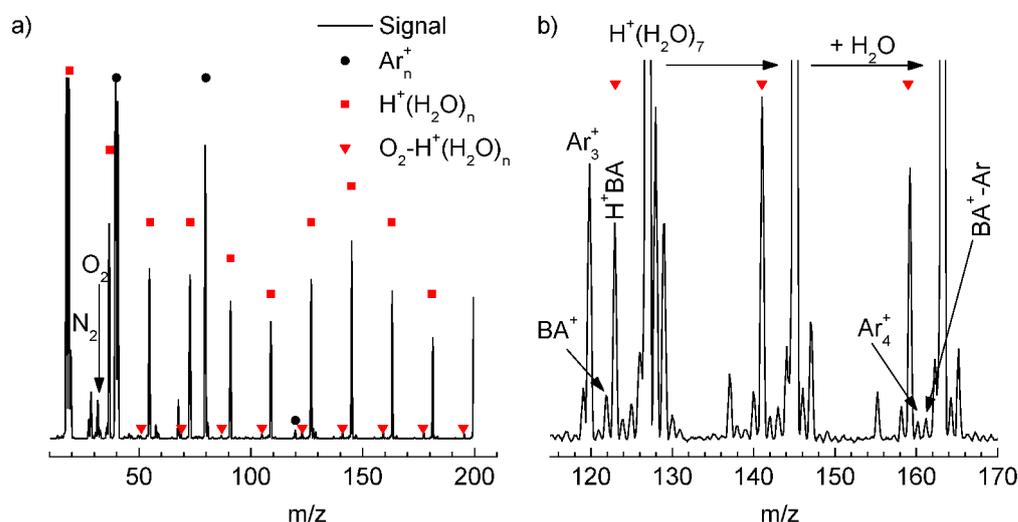
Bei einer vorausgehenden Arbeit von *J. Oomens, et. al.* wurde durch Rechnungen gezeigt, dass das BA<sup>+</sup> nicht planar ist [139]. Bei dieser Struktur sind die Ebenen des Rings und der Carboxygruppe um ca.  $35^\circ$  zueinander verdreht. Die flache Struktur wird dadurch zu einem Übergangszustand, der eine Barriere von  $395 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur stabilsten

Konfiguration besitzt. Diese Rechnungen sind mit B3LYP/D95(d,p) durchgeführt worden [139]. Verschiedene Basissätze und weitere Rechnungen mit MP2 führten zu ähnlichen Ergebnissen. Jedoch wird in dieser Arbeit darauf hingewiesen, dass das effektive REMPI-IR-Spektrum mit dem des gerechneten planaren Kations übereinstimmt [139].

In diesem Kapitel werden die  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  Cluster mit unpolaren Liganden  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 7$  bzw.  $n \leq 12$ ) anhand von IRPD-Spektren und dem Vergleich zu quantenchemischen Rechnungen untersucht, um so einen tieferen Einblick in die stufenweise Solvatisierung einer schwachen Säure zu erhalten. Hierzu existieren keine spektroskopischen Daten.

## 4.2 Experimentelle Randbedingungen

Zur eigenen Untersuchung der IRPD-Spektren von  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  wird der in Abschnitt 2.2 beschriebene Aufbau genutzt. Die Probe liegt in fester Form mit einer Reinheit von  $\geq 99,5\%$  vor, wird auf  $120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und mittels des Trägergases Ar mit einem Druck von 10 bar in das Vakuum expandiert. Bei der Verwendung von  $\text{N}_2$  als Trägergas beträgt die Proben temperatur  $120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 3–5 bar. Abbildung 4.1a zeigt ein Massenspektrum der Quelle mit Ar als Trägergas. Durch Verunreinigungen mit Wasser und Sauerstoff bestehen die produzierten Cluster hauptsächlich aus protonierten Wasserclustern ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ) und dieser Serie in Verbindung mit Sauerstoff ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n - \text{O}_2$ ). Natürlich ist, bedingt durch die Verwendung von Ar als Trägergas die Serie  $\text{Ar}_n^+$  vorhanden, nimmt aber im Gegensatz zu den Wasserclustern schnell ab.



**Abbildung 4.1:** Massenspektrum der EI-Quelle bei der Expansion von BA ( $m/z$  122) ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ), dem Trägergas Ar (10 bar) und einer hohen Wasserkontamination.

(a) Das Übersichtsspektrum im Massenbereich  $m/z$  10–210 zeigt dominante Wasser-serien (rot) basierend auf protoniertem Wasser und molekularem Sauerstoff. Ebenso ist eine Ar Serie zu erkennen (schwarz).

(b) Im vergrößerten Ausschnitt ( $m/z$  115–170) ist  $\text{BA}^+$  und  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  erkennbar. Durch den hohen Wasseranteil ist das Signal der protonierten BA sogar deutlich größer als das von BA selbst.

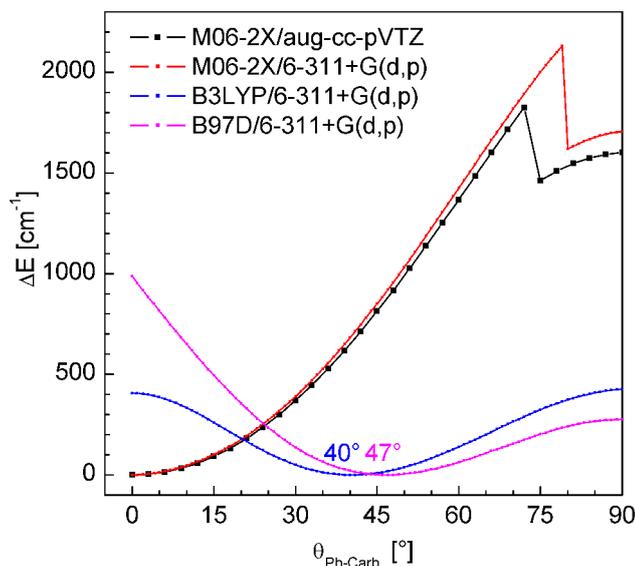
Das Signal bei  $m/z$  122 wird dem  $\text{BA}^+$  Kation zugeordnet und ist im Vergleich zu den anderen Clusterserien nur schwach ausgeprägt und erst in der Vergrößerung (Abb. 4.1b) zu erkennen. Durch den hohen Anteil an Wasser im Gasstrahl tritt zusätzlich noch eine Protonierung der BA auf. Das  $\text{H}^+\text{BA}$ -Signal ist intensiver als das von  $\text{BA}^+$  oder  $\text{BA}^+-\text{Ar}$ . Durch die Auflösung des Tandem-Massen-Filters kann jedoch der zu untersuchende Cluster mit der entsprechenden Anzahl an Liganden aus den restlichen generierten Clustern ausgewählt werden.

## 4.3 Quantenchemische Rechnungen

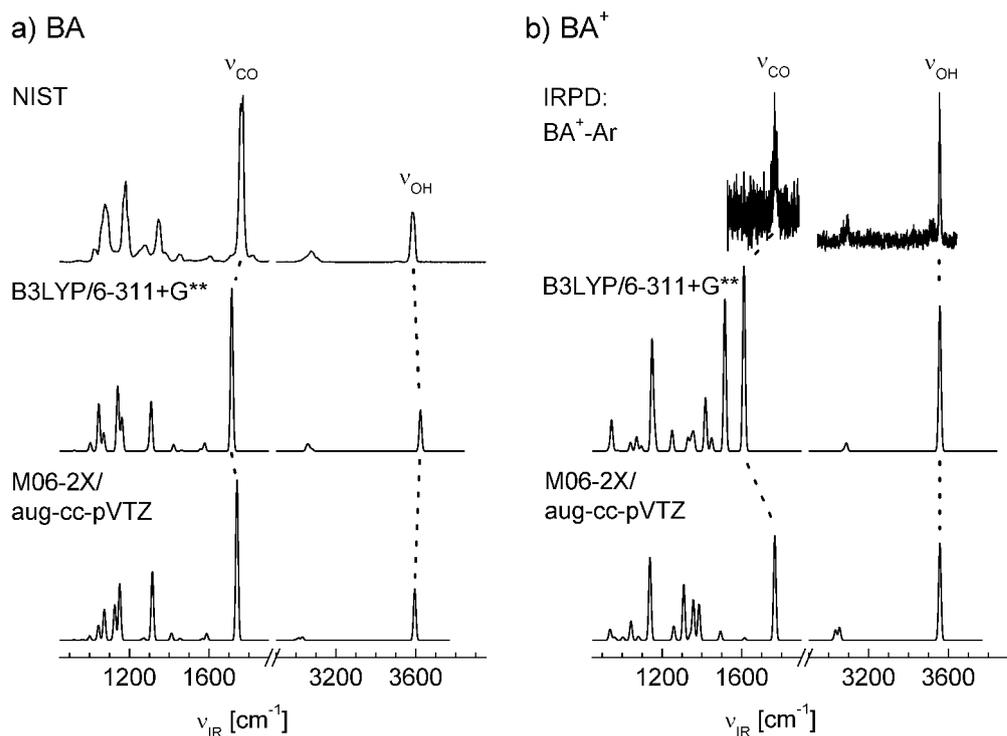
### 4.3.1 $\text{BA}^+$ Monomer

Neben den Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ bestätigen eigene Rechnungen mit B3LYP/6-311+G\*\* die Verdrehung der Phenyl- und Carboxygruppe mit  $\theta_{\text{Ph-Carb.}} = 40^\circ$  und einer Barrierenhöhe von  $406 \text{ cm}^{-1}$ , welche bereits durch *J. Oomens, et. al.* [139] für das  $\text{BA}^+$  errechnet worden ist. Da aber auch Cluster untersucht werden, an denen der Ar Ligand durch Dispersionswechselwirkung gebunden ist, werden auch Rechnungen mit Funktionalen durchgeführt, die diese Dispersionswechselwirkung beschreiben können. Eine Erweiterung des Funktionales B3LYP mit empirischer Dispersionswechselwirkung der Versionen D2 [114] und D3 [140] ändert das Ergebnis nur marginal. Auch der Wechsel zu B97D/6-311+G\*\* gibt eine Struktur aus, bei der die aromatische und Carboxyebene um ca.  $47^\circ$  verdreht ist. Allerdings gibt ein Scan (Abb. 4.2), bei dem die Ebenen rotieren einen Sprung in der berechneten intermolekularen Potentialfläche bei einem Winkel von  $0^\circ$  aus.

Rechnungen mit M06-2X geben für das  $\text{BA}^+$  eine planare Struktur aus. Ein Rotationscan mit diesem Funktional liefert zunächst einen kontinuierlichen Anstieg der inneren Energie. Je nach verwendeten Basissatz findet aber bei  $60\text{--}75^\circ$  eine Reorganisation der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings statt, bei der einige C–C-Bindungen kontrahie-



**Abbildung 4.2:** Rotationsscan des Torsionswinkels  $\theta_{\text{Ph-Carb.}}$  zwischen der Phenyl- und der Carboxyebene des  $\text{BA}^+$  Monomers mit verschiedenen DFT-Funktionalen und Basissätzen.



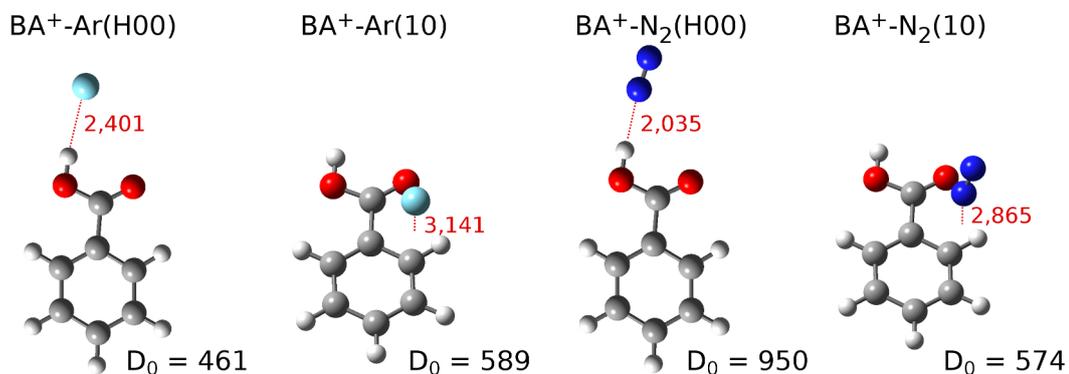
**Abbildung 4.3:** Vergleich der experimentellen und mit B3LYP/6-311+G\*\* und M06-2X/aug-cc-pVTZ gerechneten IR-Spektren von BA (a) und BA<sup>+</sup> (b). Die gerechneten Spektren wurden anhand der O–H-Streckschwingung des BA<sup>+</sup> skaliert (B3LYP: 0,9605 und M06-2X: 0,9419). Das IRPD-Signal des Kations ist das Spektrum von BA<sup>+</sup>–Ar, da im angeführten Bereich nur geringfügige Beeinflussung durch den Liganden besteht. Experimentelles BA Spektrum aus [26].

ren bzw. relaxieren. Daher ist auch bei diesem Scan ein Versatz im Graph zu erkennen. Bei der Berechnung der Spektren des elektrisch neutralen BA, welches sowohl mit B3LYP als auch mit M06-2X planar ist, gibt es eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (Abb. 4.3). Die Spektren des Kations unterscheiden sich jedoch wesentlich im Bereich der C=O-Streckschwingung. Es tritt bei der gedrehten Geometrie eine zweite intensive Schwingung auf, welche ca.  $-100 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu der C=O-Streckschwingung verschoben ist. Diese ist auf eine C=C-Streckschwingung zurückzuführen und wird als  $\nu_{8a}$  (gemäß Ref. [141]) benannt. Die Schwingung  $\nu_{8a}$  existiert auch im Spektrum, welches mit M06-2X gerechnet wird, jedoch ist die Intensität im Verhältnis zur Intensität der C=O-Streckschwingung wesentlich geringer. Das Intensitätsverhältnis beträgt ca. 80% zu 2% bei Rechnungen mit B3LYP und M06-2X. Anzumerken ist, dass in Abbildung 4.3 das IRPD-Spektrum des Kations mit einem Ar Liganden gezeigt wird. Die Beeinflussung im angeführten Bereich ist jedoch zu vernachlässigen.

### 4.3.2 BA<sup>+</sup>–Ar

Es gibt verschiedene Isomere des Clusters BA<sup>+</sup>–Ar, welche mittels quantenchemischer Rechnungen gefunden werden. Diese sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Das globale Minimum stellt hier eine  $\pi$ -Bindung dar, die eine Bindungsstärke von  $D_{e/0}(10) = 741/589 \text{ cm}^{-1}$

besitzt. Die Benennung der Isomere ( $km$ ) deutet dabei die Anzahl der  $\pi$ -gebundenen Liganden oberhalb und unterhalb der Phenylebene an. Ein zusätzliches H ist ein Indikator für einen Liganden, welcher mittels einer H-Brücke an die funktionelle Gruppe gebunden ist (Benennung analog zur Benennung der Ph Cluster, S. 23). Auch ohne Nullpunktkorrektur oder mit anderen Basissätzen, wie z. B. 6-311+G\*\* mit und ohne BSSE-Korrektur, ändert sich das Bindungsmotiv nicht. Der Abstand des Ar zur Phenylebene ist  $R = 3,141 \text{ \AA}$  und die intermolekulare Frequenzen, welche mit dieser Bindung verknüpft sind, betragen  $\beta_x = 25$ ,  $\beta_y = 30$  und  $\sigma_z = 89 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\pi$ -Bindung des Ar Atoms hat nur geringe Auswirkungen auf die geometrischen und vibratorischen Eigenschaften der O–H- und C=O-Bindungen. Die Abweichung beträgt nur  $\Delta\nu_{\text{OH/CO}} \leq 7 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{OH/CO}} < 3\%$ . Gleiches gilt für die O–H-Biegeschwingungen  $\beta_{\text{OH}}$  und  $\gamma_{\text{OH}}$ , welche in der Ebene bzw. aus der Ebene des Moleküls schwingen.



**Abbildung 4.4:** Strukturen der stabilsten Dimere von  $\text{BA}^+-\text{L}$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  berechnet auf dem Niveau  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$  mit den Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungsenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ ). IRPD-Spektren dieser Isomere und deren Vergleich zum Experiment sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Im Gegensatz zu dem globalen Minimum ist bei dem zweitstabilsten Isomer das Ar mit einer H-Brücke mit  $D_{e/0}(\text{H00}) = 509/461 \text{ cm}^{-1}$  an die Carboxygruppe gebunden. Hier beträgt der Abstand zwischen Ar und dem Wasserstoffatom der funktionellen Gruppe  $R = 2,401 \text{ \AA}$  mit einer fast linearen Bindung  $\theta_{\text{OH-Ar}} = 173^\circ$ . Die intermolekulare Frequenzen sind  $\beta' = 14$ ,  $\beta'' = 11$  und  $\sigma = 72 \text{ cm}^{-1}$ . Durch das Anbinden des Ar Atoms vergrößert sich die Länge der O–H-Bindung um  $\Delta r_{\text{OH}} = 2,4 \text{ m\AA}$ , was damit eine Rotverschiebung der O–H-Schwingungsfrequenz zur Folge hat. Diese Verschiebung beträgt  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -43 \text{ cm}^{-1}$  und die IR-Intensität wird um  $\Delta I_{\text{OH}} = 237\%$  durch die Komplexierung gesteigert. Die O–H-Biegeschwingungen erfahren ebenfalls eine Verschiebung der Frequenzen und eine Änderung der Intensitäten. Die in der Molekülebene stattfindende Biegeschwingung  $\beta_{\text{OH}} = 1151 \text{ cm}^{-1}$  erfährt eine Blauverschiebung um  $+12 \text{ cm}^{-1}$  und die Intensität ändert sich von  $I_{\text{OH}} = 173$  auf  $187 \text{ km/mol}$ . Die Biegeschwingung aus der Ebene  $\gamma_{\text{OH}} = 593 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Komplexierung mit Ar um  $+26 \text{ cm}^{-1}$  blau verschoben und die Intensität sinkt von  $I_{\text{OH}} = 73$  auf  $43 \text{ km/mol}$ . Wie schon bei dem  $\pi$ -gebundenen Isomer beschrieben, erfahren auch die Eigenschaften der C=O-Schwingung des H-gebundenen Isomers fast keine Änderungen, was zeigt, dass das in Abbildung 4.3 gezeigte IRPD-Spektrum von  $\text{BA}^+-\text{Ar}$  im C=O-Streckbereich eine gute Approximation für das  $\text{BA}^+$  Monomer ist.

### 4.3.3 $\text{BA}^+ - \text{N}_2$

Typischerweise ist die Bindung eines  $\text{N}_2$  Liganden aufgrund des zusätzlichen quadrupolaren Moments und der höheren Polarisierbarkeit stärker als die Interaktion mit Ar [18]. Daher werden auch die Parameter, wie die Bindungsenergie, die Rotverschiebung und die internen Bindungen und Frequenzen bei der Komplexbildung mit  $\text{N}_2$  stärker beeinflusst. Das globale Minimum für einen  $\text{N}_2$  Liganden ist eine Wasserstoffbrücke zur Carboxygruppe mit der Bindungsenergie  $D_{e/0} = 1239/950 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Isomer wird als  $\text{BA}^+ - \text{N}_2(\text{H00})$  bezeichnet. Der Abstand zwischen  $\text{BA}^+$  und dem Liganden beträgt  $R = 2,035 \text{ \AA}$  und dieser bindet mit einem Winkel von  $\theta_{\text{OH-N}} = 174^\circ$  bzw.  $\theta_{\text{H-NN}} = 175^\circ$  fast linear an. Die intermolekularen Frequenzen sind  $\beta' = 35$ ,  $\beta'' = 30$ ,  $\gamma' = 154$ ,  $\gamma'' = 117$  und  $\sigma = 98 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die Wechselwirkung des Liganden mit der O–H-Bindung wird diese um  $\Delta r_{\text{OH}} = +5,7 \text{ m\AA}$  verlängert, was zu einer Rotverschiebung der O–H-Streckschwingung  $\Delta \nu_{\text{OH}} = -121 \text{ cm}^{-1}$  und einer Verstärkung der Intensität  $\Delta I_{\text{OH}} = 368 \%$  führt. Wie auch durch ein H-gebundenes Ar verschieben die O–H-Biegeschwingungen durch die Komplexbildung mit  $\text{N}_2$  ins Blaue ( $\beta_{\text{OH}} = +34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{\text{OH}} = 126 \%$  und  $\gamma_{\text{OH}} = +135 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{\text{OH}} = 215 \%$ ).

Bei dem  $\pi$ -gebundenen Isomer  $\text{BA}^+ - \text{N}_2(10)$  handelt es sich um ein lokales Minimum. Dieses ist somit weniger stabil als das H-gebundene globale Minimum. Die Bindungsstärke ist hier  $D_{e/0} = 960/574 \text{ cm}^{-1}$  und der Abstand zwischen der Ringebene und dem Liganden beträgt  $R = 2,865 \text{ \AA}$ , wobei der  $\text{N}_2$ -Ligand in *ortho*-Position zur funktionellen Gruppe platziert ist. Die intermolekularen Frequenzen betragen  $\beta_x = 21$ ,  $\beta_y = 33$ ,  $\gamma_x = 134$ ,  $\gamma_y = 115$  und  $\sigma_z = 91 \text{ cm}^{-1}$ . Ähnlich, wie auch beim  $\pi$ -gebundenen Ar, hat die Komplexbildung mit  $\text{N}_2$  an dieser Position nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die O–H-Streckschwingung. Diese schiebt geringfügig ins Rote mit  $\Delta \nu_{\text{OH}} = -13 \text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die Intensität kaum ändert ( $\Delta I_{\text{OH}} = +1 \%$ ).

### 4.3.4 Weitere Bindungsmöglichkeiten

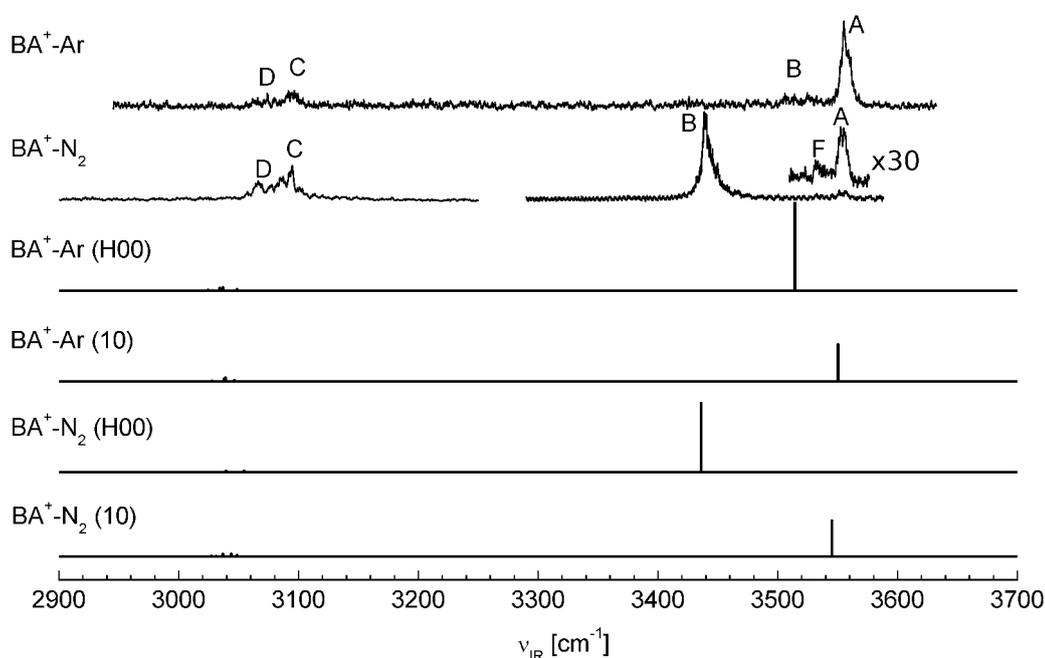
Zusätzlich existieren für die hier untersuchten Liganden Ar und  $\text{N}_2$  noch weitere lokale Minima in der intermolekularen Potentialfläche. Zum einen kann der Ligand oberhalb des aromatischen Rings verschiedene Positionen einnehmen, welche alle durch ihren  $\pi$ -Bindungscharakter zusammengefasst werden können. Diese weiteren  $\pi$ -Bindungen besitzen jedoch eine schwächere Bindungsenergie als die bereits angeführte (10)-Bindung. Ein  $\text{N}_2$  Ligand, welcher in *ipso*-Position an den Ring bindet, besitzt z. B. eine Bindungsenergie  $D_{e/0} = 476/226 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin kann der Ligand durch Wasserstoffbrücken an die verschiedenen Protonen des aromatischen Rings binden. Durch die Asymmetrie der funktionellen Gruppe sind nicht alle C–H $\cdots$ L-Bindungen gleich stark. Im Fall von L = Ar weist die C–H-Bindung in der Nähe der C=O-Seite eine Bindungsenergie von  $D_{e/0}(\text{CHO}) = 347/309 \text{ cm}^{-1}$  auf, während eine Wasserstoffbrücke, welche in *para*-Position zur Carboxygruppe liegt durch eine Bindungsenergie von  $D_{e/0}(\text{CHp}) = 242/212 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert wird. Diese sind wesentlich schwächer gebunden als die vorhergehenden Isomere und werden nicht weiter im Detail beschrieben. Eventuell existieren noch weitere lokale Minima, welche hier nicht identifiziert werden. Spektroskopisch relevant sind nur die beiden Isomere, die mit (H00) und (10) benannt werden.

## 4.4 IRPD-Spektren

In Abbildung 4.5 werden die IRPD-Spektren der Dimere von  $\text{BA}^+ - \text{L}$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  im Spektralbereich von 2900 bis  $3700 \text{ cm}^{-1}$  miteinander verglichen. Dieser Spektralbereich deckt die fundamentalen O–H- und C–H-Streckschwingungen von  $\text{BA}^+$  ab. Die Zuordnung wird abgeleitet durch den Vergleich mit gerechneten Spektren der zwei stabilsten Isomere, bei denen Ar oder  $\text{N}_2$  durch eine Wasserstoffbrücke an die Carboxygruppe oder durch Dispersionswechselwirkung an das  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Rings gebunden ist. Zusätzlich zeigt die Abbildung 4.6 die IRPD-Spektren größerer Cluster vom Typ  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  ( $n \leq 7$ ) und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 12$ ) im O–H-Streckbereich, aufgezeichnet im dominanten Fragmentkanal. Abbildung 4.7 zeigt die IRPD-Spektren dieser Cluster im C–H-Streckbereich mit  $n \leq 2$  bzw.  $n \leq 3$  für Ar und  $\text{N}_2$ . Die Positionen der Übergänge der  $\text{BA}^+ - \text{L}$  Dimere sind zusammen mit ihren Schwingungszuordnungen und den gerechneten Frequenzen in Tabelle 4.1 gelistet. Die Übergänge der größeren Cluster befinden sich in Tabelle 4.2 und die dominanten Fragmentkanäle in Tabelle 4.3.

### 4.4.1 $\text{BA}^+ - \text{N}_2$ Dimer

Das intensivste Merkmal im O–H-Streckschwingungsbereich des IRPD-Spektrum von  $\text{BA}^+ - \text{N}_2$  ist Bande B bei  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , welche im Vergleich zu Bande A ( $3557 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $-117 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist (Abb. 4.5). Durch die Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ wird in diesem Spektralbereich nur die O–H-Streckschwingung  $\nu_{\text{OH}}$  angeführt,



**Abbildung 4.5:** IRPD-Spektren der  $\text{BA}^+ - \text{L}$ -Dimere mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  aufgezeichnet in der C–H- und O–H-Streckregion im Vergleich zu den, mit M06-2X/aug-cc-pVTZ berechneten IR-Absorptionsspektren der stabilsten Isomere. Die Positionen der Übergänge sind mit deren Vibrations- und Isomerzuordnungen in Tabelle 4.1 aufgelistet.

wobei sich die Frequenzen des H- bzw.  $\pi$ -gebundenen Isomers (H00) und (10) um  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -121 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden. Ebenso ist die Kontur der Bande B mit der steilen Flanke auf der roten und einer weicher auslaufenden Flanke auf der blauen Seite ein typisches Indiz für eine Proton-Donor-Streckschwingung [9, 27, 142]. Daher kann mit Sicherheit gesagt werden, dass die Bande B der H-gebundenen O–H-Streckschwingung, also dem Isomer (H00) zugeordnet werden kann. Die Bande A resultiert aus der freien O–H-Streckschwingung und wird dem Isomer (10) zugeordnet. Ob es sich jedoch bei dem Isomer, welches die freie O–H-Schwingung aufweist tatsächlich um einen  $\pi$ -gebundenen Cluster handelt, kann anhand der in Abbildung 4.5 gezeigten Spektren allein nicht exakt bestimmt werden. Der Unterschied der Intensitäten der Banden A und B zeigt jedoch, dass der Großteil der produzierten Cluster einen H-gebundenen Liganden an der funktionellen Gruppe aufweisen bzw. nur ein kleiner Teil nicht über diese Wasserstoffbrückenbindung verfügt. Aufgrund der berechneten Bindungsstärke im Verhältnis zu den noch verbleibenden Bindungspositionen und Messungen an anderen aromatischen Systemen [18] wird hier von einer  $\pi$ -Bindung ausgegangen. Durch einen Vergleich der integrierten Intensitäten der beiden Banden A und B kann, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen berechneten IR-Oszillatorstärke der freien und gebundenen O–H-Streckschwingung, eine Obergrenze für die Population des  $\pi$ -gebundenen Isomers abgeschätzt werden. Diese Obergrenze liegt bei etwa 20 %. Da durch die EI-Quelle hauptsächlich die günstigsten Isomere des Clusters produziert werden, unterstützt dies die Annahme, dass es sich bei dem Isomer (H00) um das globale und bei dem Isomer (10) um ein lokales Minimum handelt.

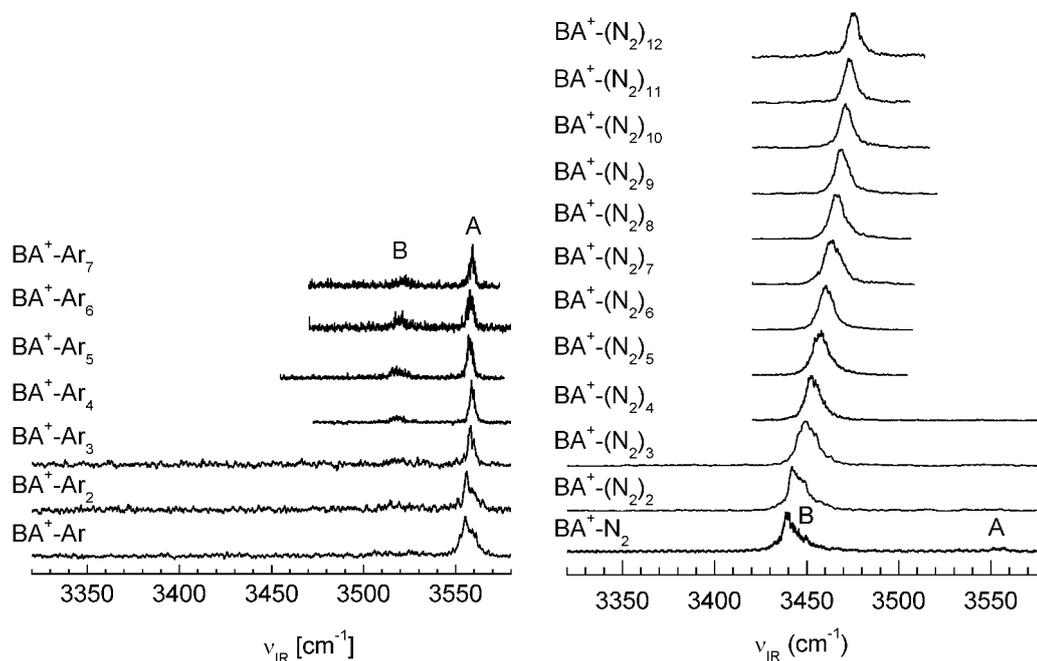
**Tabelle 4.1:** Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Banden der IRPD-Spektren von  $\text{BA}^+-\text{L}$  im Vergleich zu den mit M06-2X/aug-cc-pVTZ berechneten Frequenzen, IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) und den Schwingungszuordnungen. Die Breiten der Banden befinden sich in Tabelle 4.2.

	IRPD		M06-2X/aug-cc-pVTZ				Mode
	Ar	N <sub>2</sub>	Monomer	Ar(H)	Ar( $\pi$ )	N <sub>2</sub> (H)	
A	3558	3557	3557 (236)		3550 (234)		3544 (238) $\nu_{\text{OH}}(\pi)$
B	3519	3440		3514 (559)		3436 (868)	$\nu_{\text{OH}}(\text{H})$
C	3095	3091	3055 (27)	3037 (22)	3039 (25)	3054 (24)	3054 (17) $\nu_{\text{CH}}$
D	3070	3065	3035 (19)	3034 (18)	3038 (16)	3039 (20)	3035 (14) $\nu_{\text{CH}'}$
E	1764		1766 (254)	1758 (230)	1761 (247)	1753 (233)	1760 (233) $\nu_{\text{CO}}$
F		3533					$2\nu_{\text{CO}}$

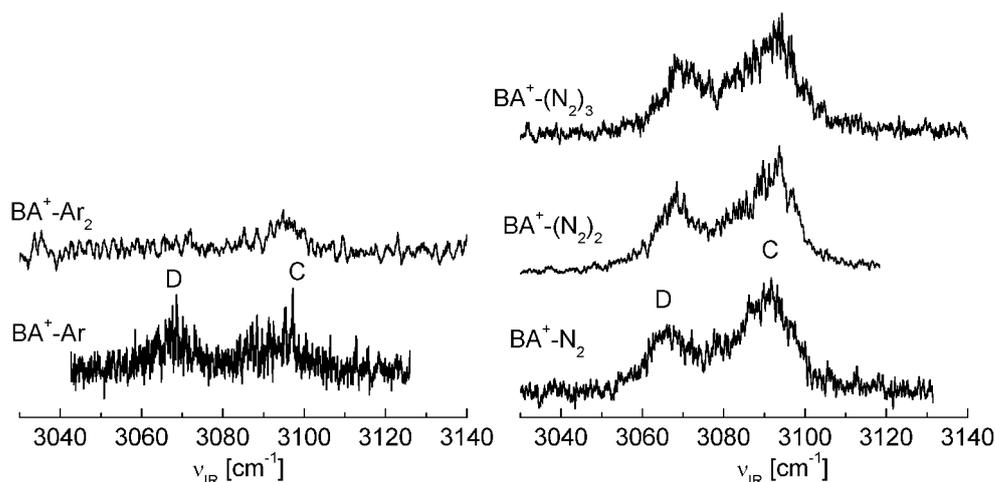
Die Banden bei 3091 (C) und 3065  $\text{cm}^{-1}$  (D) werden den C–H-Streckschwingungen des aromatischen Rings zugeordnet. In diesem IR-Bereich werden durch M06-2X/aug-cc-pVTZ zwei Moden  $\nu_{\text{CH}} = 3054$  und  $\nu_{\text{CH}'} = 3039 \text{ cm}^{-1}$  mit den Intensitäten von  $I = 24$  und 20  $\text{km/mol}$  angegeben. Ferner werden weitere C–H-Streckschwingungen vorhergesagt, diese besitzen Intensitäten zwischen 2 und 7  $\text{km/mol}$ . Die Bande bei 3533  $\text{cm}^{-1}$  (F) kann dem Oberton der C=O-Streckschwingung  $2\nu_{\text{CO}}$  zugeordnet werden. Die fundamentale  $\nu_{\text{CO}}$  wurde bereits durch IRMPD-Messungen zu 1738  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt [139], jedoch ist diese Frequenz durch den IRMPD-Prozess rotverschoben. Die C=O-Schwingung wird ebenfalls bei dem Cluster  $\text{BA}^+-\text{Ar}$  bei 1764  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 4.3) und es wird durch die Rechnungen bestätigt, dass die Beeinflussung des Ar Liganden vernachlässigbar ist.

#### 4.4.2 Größere $\text{BA}^+(\text{N}_2)_n$ Cluster

Bei größeren Clustern von  $\text{BA}^+(\text{N}_2)_n$  mit  $n \geq 2$  taucht der intensivste Übergang in der Nähe der Schwingung  $\nu_{\text{OH}}$  des H-gebundenen Dimers von  $\text{BA}^+-\text{N}_2(\text{H00})$  (Bande B) auf und verschiebt mit zunehmender Anzahl an  $\text{N}_2$  Liganden um ca.  $\Delta\nu_{\text{OH}} = 2\text{--}8\text{ cm}^{-1}$  ins Blaue. Dieser Trend hält bis zur maximal gemessenen Clustergröße von  $n = 12$  an. Die Zuordnung dieses Übergangs ist weiterhin einem Isomer mit einem H-gebundenen  $\text{N}_2$  zugeordnet. Die IRPD-Spektren geben allerdings keinen detaillierten Aufschluss über die Bindungspositionen der verbleibenden Liganden. Aufgrund des Verschwindens der freien  $\nu_{\text{OH}}$  ab einer Clustergröße von  $n \geq 2$  kann jedoch darauf geschlossen werden, dass ab dieser Clustergröße alle Cluster ein H-gebundenes  $\text{N}_2$  an der funktionellen Gruppe aufweisen und alle weiteren auf weniger stabile Bindungsplätze ausweichen. Eine Betrachtung der anderen Übergänge, wie z. B. dem Oberton  $2\nu_{\text{CO}}$  der C=O- oder den C-H-Streckschwingung  $\nu_{\text{CH}}$  und  $\nu_{\text{CH}'}$  liefern ebenfalls keinen weiteren Aufschluss über die Bindungsplätze der verbleibenden  $\text{N}_2$  Liganden, denn der Oberton  $2\nu_{\text{CO}}$  kann nur bei  $\text{BA}^+-\text{N}_2$  beobachtet werden und die  $\nu_{\text{CH}}$ - und  $\nu_{\text{CH}'}$ -zugeordneten Übergänge bis  $n \leq 3$  (Abb. 4.7). Bis zu dieser Clustergröße weisen diese Übergänge fast keine Verschiebung auf. Das lässt nur darauf schließen, dass bis zu einer Größe von  $n \leq 3$  kein  $\text{N}_2$  mit einer Wasserstoffbrücke an den aromatischen Ring gebunden ist. Die im Experiment gemessenen Übergänge sind mit Zuordnung in Tabelle 4.2 gelistet.



**Abbildung 4.6:** Auszug des O–H-Streckschwingungsbereichs der IRPD-Spektren von  $\text{BA}^+-\text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ , aufgezeichnet im dominanten Fragmentkanal (Tabelle 4.3). Die Positionen und Breiten der Banden sind in Tabelle 4.2 gelistet.



**Abbildung 4.7:** Auszug des C-H-Streckschwingungsbereichs der IRPD-Spektren von  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ . Der dominante Fragmentkanal ist hier immer der Kanal des Monomers. Die Positionen und Breiten der Banden sind in Tabelle 4.2 gelistet.

#### 4.4.3 $\text{BA}^+ - \text{Ar}$ Dimer

Das intensivste Merkmal im IRPD-Spektrum von  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  ist Bande A bei  $3558 \text{ cm}^{-1}$ . Da sich an dieser Stelle im  $\text{BA}^+ - \text{N}_2$  Spektrum der Übergang der freien O-H-Streckschwingung befindet und die Beeinflussung dieser Schwingung durch einen  $\pi$ -gebundenen Liganden sowohl bei  $\text{L} = \text{Ar}$  als auch bei  $\text{N}_2$  zu vernachlässigen ist, lässt sich dieser Übergang der freien  $\nu_{\text{OH}}$  des Isomers  $\text{BA}^+ - \text{Ar}(10)$  zuordnen. Durch die Komplexierung mit einem H-gebundenen Ar Atom sagen die Rechnungen eine Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -43 \text{ cm}^{-1}$  voraus. Im IRPD-Spektrum von  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  findet sich an dieser Stelle die breite, wenig intensive Bande B bei  $3519 \text{ cm}^{-1}$ , welche  $-39 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der freien  $\nu_{\text{OH}}$  rotverschoben ist. Die Bande B wird daher der gebundenen O-H-Streckschwingung des Isomers (H00) zugeordnet. Der Vergleich der integrierten Intensitäten der Banden B und A liefert unter Berücksichtigung der berechneten IR-Intensitäten der freien und gebundenen O-H-Schwingung ein Anteil von ca. 7% des Isomers  $\text{BA}^+ - \text{Ar}(\text{H}00)$ . Die Differenz der Gibbs-Energien  $\Delta G_{298} = 270 \text{ cm}^{-1}$  führt zu einem Anteil von ca. 13%. Dabei wird berücksichtigt, dass der  $\pi$ -gebundene Komplex durch die gleichwertigen  $\pi$ -Bindungsplätze oberhalb und unterhalb der aromatischen Ebene zweifach entartet ist.

Die Banden bei  $3095$  (C) und  $3070 \text{ cm}^{-1}$  (D) werden, analog zu den Schwingungszuordnungen des Clusters  $\text{BA}^+ - \text{N}_2$ , den C-H-Streckschwingungen des aromatischen Rings zugeordnet. In diesem Bereich existieren weitere C-H-Schwingungen, deren Intensitäten jedoch kleiner als  $7 \text{ km/mol}$  sind. Die beiden intensivsten gerechneten Schwingungen sind  $\nu_{\text{CH}} = 3039$  und  $\nu_{\text{CH}'} = 3038 \text{ cm}^{-1}$  mit den Intensitäten  $I = 25$  und  $16 \text{ km/mol}$ . Im Gegensatz zu den Übergängen C und D im IRPD-Spektrum des Clusters  $\text{BA}^+ - \text{N}_2$  sind diese nur geringfügig zu höheren Frequenzen verschoben ( $+4$  bzw.  $+5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die C=O-Streckfrequenz des  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  Dimers ist in guter Übereinstimmung mit dem gerechneten Wert. Dieser beträgt  $\nu_{\text{CO}} = 1764 \text{ cm}^{-1}$  im Experiment (Abb. 4.3) und wird durch M06-2X/aug-cc-pVTZ mit  $1761 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.

**Tabelle 4.2:** Liste der experimentellen Bandenpositionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$ . Die IRPD-Spektren finden sich in den Abb. 4.3, 4.6 und 4.7.

L	$n$	A $\nu_{\text{OH}}(\pi)$	B $\nu_{\text{OH}}(\text{H})$	C $\nu_{\text{CH}}$	D $\nu_{\text{CH}'}$	E $\nu_{\text{CO}}$	F $2\nu_{\text{CO}}$
Ar	1	3558 (9)	3519 (16)	3095 (8)	3070 (9)	1764 (24)	
	2	3558 (9)	3519 (14)	3095	3072 (10)		
	3	3558 (7)	3518 (14)				
	4	3558 (4)	3518 (7)				
	5	3557 (5)	3518 (6)				
	6	3558 (6)	3519 (6)				
	7	3559 (6)	3520 (8)				
$\text{N}_2$	1	3557 (8)	3440 (11)	3091 (19)	3065 (16)		3533 (5)
	2		3442 (11)	3093 (14)	3068 (15)		
	3		3450 (13)	3093 (14)	3070 (20)		
	4		3453 (10)				
	5		3458 (8)				
	6		3461 (9)				
	7		3464 (7)				
	8		3466 (8)				
	9		3469 (7)				
	10		3471 (7)				
	11		3473 (7)				
	12		3476 (7)				

#### 4.4.4 Größere $\text{BA}^+ - \text{Ar}_n$ Cluster

In den IRPD-Spektren der größeren  $\text{BA}^+ - \text{Ar}_n$  Cluster mit  $n \geq 2$  ist bis zur maximal gemessenen Clustergröße ( $n = 7$ ) der intensivste Übergang die Bande A. Diese wird weiterhin der freien O–H-Streckschwingung  $\nu_{\text{OH}}$  zugeordnet. Die Frequenz der Schwingung ändert sich dabei nur um  $\Delta\nu_{\text{OH}} = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum tritt ebenfalls die Bande B auf, welche weiterhin der gebundenen  $\nu_{\text{OH}}$  zugeordnet wird. Die relative Intensität dieser Bande wird mit zunehmender Clustergröße größer, eine Blauverschiebung, wie dies in den Spektren von  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_n$  der Fall ist, ist jedoch nicht zu beobachten. Die Frequenz der gebundenen O–H-Schwingung ändert sich bis zur maximal gemessenen Clustergröße  $n = 7$  nur um  $\Delta\nu_{\text{OH}} = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Wie auch bei  $\text{L} = \text{N}_2$  ist bei der Komplexierung mit Ar keine Verschiebung der C–H-Streckschwingungen bei steigender Clustergröße der  $\text{BA}^+ - \text{Ar}_{1/2}$  Cluster zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass bis zu einer Clustergröße  $n \leq 2$  kein Ar Ligand durch eine H-Brücke an den aromatischen Ring bindet. Da die Intensität der Bande B weiterhin geringer ist als die der Bande A, ist davon auszugehen, dass bis zu der maximal gemessenen Clustergröße immer noch das  $\pi$ -Bindungsmotiv dominiert.

## 4.5 Bindungsenergien

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Bindungsenergien  $D_0$  anhand der beobachteten Verhältnisse der Photofragmentation der Cluster abgeleitet und mit den ge-

rechneten Werten ( $D_e$ ) verglichen. Die Fragmentkanäle der Cluster  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  im IRPD-Prozess, beschrieben in Gleichung 2.1, sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Der Vergleich der Photofragmentationskanäle zeigt für die Cluster  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_n$  ab einer Clustergröße  $n \geq 7$  immer einen Verlust von vier bis fünf  $\text{N}_2$  Liganden an. Dabei ist zu Beginn der Verlust von vier  $\text{N}_2$  häufiger, was sich mit zunehmender Clustergröße ändert. Da eine H-Bindung für  $\text{N}_2$  bereits als stabilstes Bindungsmotiv identifiziert ist, werden ab dem Zerfallskanal  $7 \rightarrow 2$  bzw.  $7 \rightarrow 3$  nur  $\pi$ -Bindungen gebrochen. Die  $\pi$ -Bindungsenergie kann so für  $\text{N}_2$  auf  $D_0(\pi) \approx 700\text{--}870 \text{ cm}^{-1}$  eingegrenzt werden. Die LID-Spektren von  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_n$  mit einer Clustergröße  $n \leq 4$  zeigen einen Zerfall in den Kanal  $n \rightarrow 0$ . Es wird bei diesen also ebenfalls eine H-Bindung gebrochen. Mit einem Übergang bei  $\nu_{\text{IR}} = 3453 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich so auf die Bindungsenergie eines H-gebundenen  $\text{N}_2$  schließen. Die Bindungsenergie beträgt  $D_0(\text{H}) = 850\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit den berechneten Bindungsenergien überein. Durch M06-2X/aug-cc-pVTZ werden diese bei einer  $\pi$ - und H-Bindung mit  $D_{e/0}(\pi) = 960/574 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\text{H}) = 1239/950 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Unter gleichen Bedingungen, nur mit geringfügiger Änderung der Anfangsgeometrie liefern die Rechnungen auch andere  $\pi$ -Strukturen, welche ebenfalls lokale Minima der intermolekularen Potentialfläche sind. Eine  $\pi$ -Bindung in *ipso*-Position wird z. B. mit  $D_{e/0}(\pi \text{ ipso}) = 476/226 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Mit dem Basissatz 6-311+G\*\* liefert die Methode M06-2X eine Bindungsenergie von  $D_{e/0}(\pi) = 1188/877 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $D_{e/0}(\pi \text{ ipso}) = 738/569 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\text{H}) = 1331/1086 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 4.3:** Photofragmentationsverhältnisse (in %) der Komplexe  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  (s. Gleichung 2.1) gemessen auf der freien bzw. gebundenen O–H-Schwingung  $\nu_{\text{OH}}$  (Bande A oder B). Nur Kanäle mit einem Anteil von  $\geq 5\%$  sind angeführt. Alle Angaben sind auf 5% gerundet.

L	$n$	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$	$m = 7$
Ar	1–5	100							
	6	60	40						
	7		60	40					
$\text{N}_2$	1–3	100							
	4	40	60						
	5	5	90	5					
	6		25	75					
	7			30	70				
	8				60	40			
	9					70	30		
	10						75	25	
	11							80	20
	12								100

Die IRPD-Spektren zeigen, dass bei den  $\text{BA}^+ - \text{Ar}_n$  Clustern das  $\pi$ -Bindungsmotiv stabiler als das H-Motiv ist. Da auch bei einer Clustergröße von  $n = 7$  der Übergang der gebundenen O–H-Streckschwingung nur schwach ausgeprägt ist, ist davon auszugehen, dass der Anteil der H-gebundenen Isomere sehr gering ist. Daher ist in dem Dissoziationskanal  $7 \rightarrow 1$  bzw.  $7 \rightarrow 2$  fast ausschließlich der Bruch von sechs bzw. fünf  $\pi$ -Bindungen zu beobachten. Durch die Energie  $h\nu_{\text{IR}} = 3558 \text{ cm}^{-1}$  des absorbierten Photons lässt

sich somit auf eine  $\pi$ -Bindungsenergie von  $D_0 = 590\text{-}710\text{ cm}^{-1}$  schließen. Die gerechnete Bindungsenergie des stabilsten  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden beträgt  $D_{e/0} = 741/589\text{ cm}^{-1}$  und ist damit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Da bei diesen Clustern nicht sichergestellt ist, dass eine H-Bindung gebrochen wird, kann keine H-Bindungsenergie abgeschätzt werden. Aus den IRPD-Spektren geht jedoch hervor, dass die H-Bindungsenergie kleiner als die  $\pi$ -Bindungsenergie ist. Durch die Rechnung mit M06-2X/aug-cc-pVTZ wird die H-Bindungsenergie mit  $D_{e/0} = 509/461\text{ cm}^{-1}$  angegeben.

## 4.6 Zusammenfassung

Es wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten durch Mikrowellenspektroskopie gezeigt, dass BA ausschließlich als *syn*-Konformer vorliegt [127]. Die IRPD-Spektren an masseselektierten  $\text{BA}^+ - \text{L}_n$  Clustern stimmen sehr gut mit den mit M06-2X/aug-cc-pVTZ gerechneten Spektren des planaren *syn*- $\text{BA}^+$  überein. Diese  $C_s$  Struktur wird nicht durch Rechnungen mit anderen DFT-Methoden, wie z. B. B3LYP oder B97D wiedergegeben. Allerdings wurde bereits in anderen Arbeiten angemerkt, dass es sich bei dem effektiven REMPI-Spektrum von  $\text{BA}^+$  um das eines planaren Moleküls handelt [139].

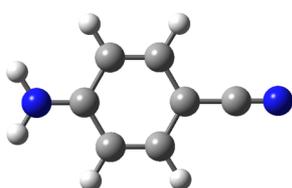
Das IRPD-Spektren des Clusters  $\text{BA}^+ - \text{N}_2$  zeigt eine Dominanz des H-Bindungsmotivs und es binden weniger als 20% der Liganden an das  $\pi$ -Elektronensystem. In größeren  $\text{BA}^+ - (\text{N}_2)_n$  Clustern ( $n \geq 2$ ) binden weitere Liganden an das  $\pi$ -Elektronensystem. Durch die Wechselwirkung mit einem H-gebundenen  $\text{N}_2$  Liganden verschiebt sich die O–H-Streckschwingung der Carboxygruppe um  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -117\text{ cm}^{-1}$ . Durch jeden weiteren  $\text{N}_2$  Liganden verschiebt dieser Übergang wieder um ca.  $\Delta\nu_{\text{OH}} = +4\text{ cm}^{-1}$  zurück ins Blaue.

Die Interaktion von  $\text{BA}^+$  mit einem unpolaren Ar Liganden zeigt, dass hier das  $\pi$ -Bindungsmotiv stärker als die H-Bindung zur funktionellen Carboxygruppe ist. Bei dem  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  Cluster kann das Auftreten des Isomers (H00) auf ca. 7% abgeschätzt werden. Bis zur maximal gemessenen Clustergröße von  $n = 7$  Ar Liganden kann das Verhältnis von Isomeren mit einem H-gebundenen Ar Liganden gegenüber den Isomeren ohne auf ca. 13% eingegrenzt werden. Die O–H-Streckschwingung der Carboxygruppe verschiebt um  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -39\text{ cm}^{-1}$  durch die Komplexierung mit einem H-gebundenen Ar Liganden. Ein weiteres Verschieben der Übergänge der freien oder gebundenen O–H-Schwingung ( $\Delta\nu_{\text{OH}} = \pm 1\text{ cm}^{-1}$ ) ist bis zur maximal gemessenen Clustergröße nicht zu beobachten. Die Benzoesäure als Vertreter der schwachen Säuren stellt im Rahmen dieser Arbeit das einzige Molekül dar, dessen kationischer Komplex mit Ar keine Wasserstoffbrückenbindung als günstigste Bindungsposition aufweist.



# 5 Aminobenzonitril\*

## 5.1 Einleitung



In diesem Kapitel wird die Interaktion zwischen 4-Aminobenzonitril (ABN) und unpolaren Liganden Ar und N<sub>2</sub> und polaren Liganden H<sub>2</sub>O untersucht. Die Größenordnung der kationischen Cluster wird dabei auf bis zu vier Liganden gesteigert ( $n \leq 4$ ), um die sukzessive Solvatisierung mit diesen Liganden zu sondieren. ABN besteht aus Anilin, welches in *para*-Position eine funktionale Cyanogruppe (N≡C-) aufweist. Anilin und dessen Derivate sind einfache, aromatische Amine und dienen häufig als Modellsystem um biophysikalisch relevante Prozesse zu charakterisieren, bei denen Aminogruppen mit ihrer Umgebung interagieren.

Zu ABN<sup>+</sup> existieren nur wenige spektroskopische und quantenchemische Informationen. Schwingungsanalysen mittels MATI- [147] und ZEKE-Spektroskopie [148] bestätigen eine planare C<sub>2v</sub> Symmetrie des Kations im elektronischen Grundzustand D<sub>0</sub>, welche mit quantenchemischen Rechnungen vorhergesagt wird [147–151]. Durch die Photoionisationspektren sind einige niederfrequente Schwingungen identifiziert worden, jedoch existierten keine Daten über die Biege- und Streckschwingungen der aciden Aminogruppe. Da bei der Ionisation ein Elektron aus dem aromatischen π-Elektronenorbital entfernt wird, welches auch auf die Aminogruppe ausgedehnt ist, kann mit einer Schwächung der N–H-Bindungen der Gruppe gerechnet werden. Das erhöht die Acidität und führt damit zur Verbesserung als Donator einer Wasserstoffbrücke für Komplexe des Typs ABN<sup>+</sup>–L<sub>n</sub>. Über ABN<sup>+</sup>–L<sub>n</sub> Cluster existierten bis vor dieser Dissertation noch keine spektroskopischen Informationen mit unpolaren Liganden. Nur Cluster mit einem polaren Liganden wurden bereits mittels ZEKE [148], PIE [151] bzw. elektronischer Photodissoziationsspektroskopie [150] charakterisiert.

Bei weiteren parallelen Studien wurde ABN<sup>(+)</sup>–Ar in den elektronischen Zuständen S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub> mittels IR-Spektroskopie charakterisiert, wobei die Ionisation durch REMPI erfolgte [144]. Der Vergleich der neutralen und geladenen ABN<sup>(+)</sup>–Ar<sub>n</sub> Cluster zeigte den Einfluss der Ionisation auf den Mikrosolvatisierungsprozess. Zusätzlich zeigte eine Analyse der S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>-Übergänge von ABN–Ar<sub>n</sub> mit  $n = 1$  und 2 bei der Anregung durch laserinduzierte Fluoreszenz, dass diese Cluster ein π-gebundenes Bindungsmotiv einnehmen. Zwei

\*Die Daten dieses Kapitels wurde bereits vorveröffentlicht:

M. Schmies et al., *Chem. Phys. Chem.* **14**, 728 (2013) [143]

T. Nakamura et al., *Chem. Phys. Chem.* **14**, 741 (2013) [144]

T. Nakamura et al., *Chem. Eur. J.* **20**, 2031 (2014) [145]

M. Schmies et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 214301 (2014) [146]

Ar Liganden sind dabei an die gegenüberliegenden Seiten des aromatischen Rings gebunden [152]. Diese Ergebnisse werden auch durch die bereits genannten IR-Spektren gedeckt [144].

Ferner sind keine spektroskopischen oder quantenchemischen Daten zum neutralen  $\text{ABN}-(\text{N}_2)_n$  verfügbar, jedoch wird auch hier eine Bevorzugung der  $\pi$ -Bindung erwartet, da Komplexe mit  $\text{N}_2$  mit dem verwandten Anilin (AN) ebenfalls ein  $\pi$ -Bindungsmotiv annehmen [153]. Die EI-IR-Spektren von  $\text{AN}^+-\text{L}_n$  [37, 38] mit  $\text{L} = \text{Ar}$  oder  $\text{N}_2$  haben bereits gezeigt, dass in diesem ähnlichen Kation eine Wasserstoffbrückenbindung bevorzugt wird und auch daher ein ionisationsinduzierter Wechsel des Bindungsmotivs ( $\pi \rightarrow \text{H}$ -Wechsel) in den vergleichbaren  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  Clustern zu erwarten ist.

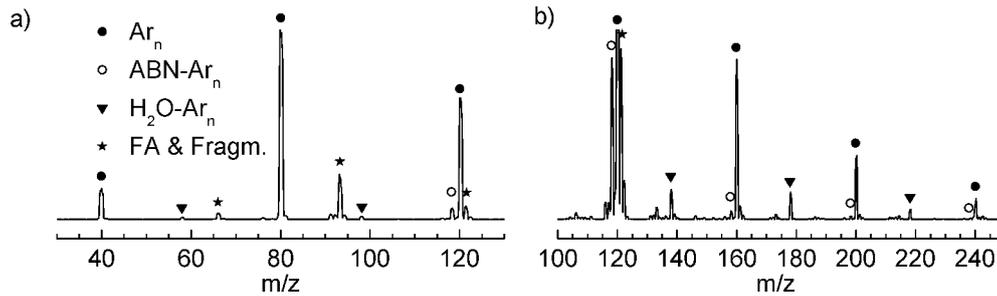
Durch die zweite funktionelle Gruppe bietet sich ein weiteres Bindungsmotiv für die Bindung der Liganden an. Da un- bzw. quadrupolare Liganden, wie z. B. Ar und  $\text{N}_2$  H- und  $\pi$ -Bindungen eingehen, wird auch die Anbindung des polaren Liganden  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Es wurde durch vorausgehende Untersuchungen [154, 155] bereits gezeigt, dass an  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls im neutralen Grundzustand  $\text{S}_0$  eine  $\pi$ -Bindung bzw. eine  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücke des Liganden zum Stickstoffatom der Aminogruppe vorliegt. Im geladenen Grundzustand  $\text{D}_0$  bindet der Ligand an ein Proton der Aminogruppe (H-Bindung). Bei größeren  $\text{AN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Clustern bildet sich bei den polaren Liganden ein Netzwerk aus. Bei  $\text{ABN}-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{An}-\text{H}_2\text{O}$  bestehen prinzipiell ähnliche Bindungsmöglichkeiten, durch die zusätzliche Cyanogruppe existieren zusätzliche  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ -gebundene Isomere im  $\text{S}_0$  [151, 156]. Durch die zusätzlichen Bindungsmöglichkeiten ist eine Änderung des Bindungsmotivs möglich oder, wenn sich das Motiv nicht initial ändert, eine Veränderung des Wassernetzwerks.

Schlussendlich liefert der Vergleich zwischen  $\text{AN}^{(+)}-\text{L}_n$  und  $\text{ABN}^{(+)}-\text{L}_n$  die Auswirkung der  $\text{H} \rightarrow \text{CN}$ -Substitution in *para*-Position auf die Elektronendichte im aromatischen Ring und auf die Acidität der Aminogruppe.

## 5.2 Experimentelle Randbedingungen

### 5.2.1 Experimentelle Parameter

Die IRPD-Spektren der gröÙenselektierten  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  Cluster mit  $\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n-\text{T}$  mit  $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  werden im Größenbereich  $n \leq 4$  gemessen (Apparatur s. Kapitel 2.2). Parameter, welche speziell für ABN eingestellt wurden, sind im Folgenden aufgeführt. Das Trägergas ist dabei Ar oder  $\text{N}_2$  und wird bei 6–10 bar zur Bildung der  $\text{ABN}^+-\text{Ar}_n$  bzw.  $\text{ABN}^+(\text{N}_2)_n$  Cluster durch ein Reservoir gepresst. Das ABN in diesem Reservoir wird auf 115–145 °C geheizt und reichert auf diese Weise das Trägergas an, um dann in das Vakuum expandiert zu werden. Das Wasser wird in einem zusätzlichen Reservoir bei Raumtemperatur bereitgestellt. Der Druck des Trägergases beträgt für die Generierung der  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster 4 bar und 12 bar für die Generierung von Clustern, welche mit den zusätzlichen Tagging-Liganden Ar oder  $\text{N}_2$  versehen sind. Ein typisches Massenspektrum der Quelle im Bereich von  $m/z$  30–250 mit Ar als Trägergas ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Das Quellspektrum wird dominiert durch Clusterserien vom Typ  $X^+-\text{Ar}_n$ . Diese fuÙen auf  $X = \text{Ar}$  ( $m/z$  40) und ABN ( $m/z$  118). Zusätzlich existieren noch weitere Serien mit  $X = \text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  18), Formanilid (FA,  $m/z$  121) und



**Abbildung 5.1:** Massenspektrum der El-Clusterquelle für die Expansion des Trägergases Ar und der Probe ABN, aufgenommen in unterschiedlichen Massenbereichen: **a)**  $m/z$  30–130 **b)**  $m/z$  100–250 (optimiert auf höhere Massen). Die Sensitivität in **b)** ist ca. zehnfach größer als in **a)**. Das Massenspektrum wird dominiert durch  $X^+ - Ar_n$  Cluster-serien, welche auf  $X = Ar$  (•), ABN ( $m/z$  118, ◦),  $H_2O$  (▼), Formanilid ( $m/z$  121, \*) und dessen Fragmenten (z. B.  $m/z$  66 und 93, ebenfalls \*) basieren. Formanilid liegt dabei als Verunreinigung im Gaseinlasssystem vor.

Fragmente von FA (z. B.  $m/z$  66 und  $m/z$  93 [26]), welche durch eine Verunreinigung im Gaseinlasssystem dem Prozess der Clusterbildung zur Verfügung standen. Das Reservoir mit zusätzlichem Wasser wurde erst später dem Gaseinlasssystem hinzugefügt. Hierdurch tauchen natürlich neben den bereits erwähnten Clusterserien zusätzliche Wasserserien auf und durch den erhöhten Anteil an Wasser werden die übrigen Bestandteile protoniert, z. B. tritt protoniertes FA auf ( $H^+FA$ ,  $m/z$  122).

## 5.2.2 Quantenchemische Parameter

Im Kapitel 3 und in einer Vorveröffentlichung [35] wurde bereits gezeigt, dass eine Kombination der Methode M06-2X und des Basissatzes aug-cc-pVTZ umfassend sehr verlässliche Ergebnisse für die Berechnung der Cluster liefert. Wie auch in den vorhergehenden Kapiteln werden die intermolekularen Koordinaten nach einer Geometrieoptimierung angegeben und Frequenzrechnungen werden auf einem stationären Punkt durchgeführt. Die Interaktionsenergien ( $D_e$ ) können so um die Energie der Nullpunktschwingungen (ZPE) korrigiert und die Bindungsenergien ( $D_0$ ) angegeben werden. Die gerechneten Frequenzen der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der Aminogruppe ( $\nu_{s/a} = 3533,32/3651,78 \text{ cm}^{-1}$ ) werden mit dem Faktor  $f_{NH} = 0,9566$  multipliziert, um so die Übereinstimmung der gerechneten N–H-Streckschwingungsfrequenzen des Monomers  $ABN^+$  ( $\nu_{s/a} = 3390/3482 \text{ cm}^{-1}$ ) [144] zu optimieren. Die Frequenzen des  $ABN^+$  Monomers stammen von den Übergängen des  $ABN^+ - Ar(\pi)$  Clusters. Da bei der Generierung des  $ABN^+ - Ar$  Clusters durch REMPI im Gegensatz zu EI hauptsächlich das  $\pi$ -Isomer generiert wird und die Übergänge schmalbandiger sind, wurden die Übergänge des REMPI-IR-Spektrums zur Berechnung des Skalierungsfaktors genutzt. Die intermolekularen Schwingungen werden nicht skaliert. Da die Potentiale der O–H-Streckschwingungen sich in ihrer Anharmonizität von den N–H-Schwingungen unterscheiden, werden die gerechneten Wasserschwingungen ( $\nu_{s/a}^{OH} = 3873,17/3977,25 \text{ cm}^{-1}$ ) mit einem anderen Faktor  $f_{OH} = 0,9443$  skaliert. Dieser gleicht die Frequenzen  $\nu_3$  und  $\nu_1$  ( $\nu_{s/a}^{OH} = 3657/3756 \text{ cm}^{-1}$ ) [157] des neutralen Wassers an.

Die bereits erwähnte Spinkontaminierung bei Rechnungen von aromatischen Kationen mittels Störungstheorie ist bei  $\text{ABN}^+$  mit MP2/cc-pVDZ ebenfalls sehr hoch ( $\langle S^2 \rangle - 3/4 \approx 0,28$ ). Daher ist die MP2-Methode nicht geeignet, um das offenschalige  $\text{ABN}^+$  oder dessen schwache Wechselwirkungen mit den Liganden ausreichend zu beschreiben. Für die Berechnung wird daher M06-2X/aug-cc-pVTZ weiterhin verwandt, bei der die Spinkontaminierung  $\langle S^2 \rangle - 3/4 \approx 0,03$  bzw. 0,000 6 vor und nach der Annihilation beträgt.

Ebenso wird die Ladungsverteilung durch die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) angegeben. Zum Vergleich mit Anilin wird auch dieses auf dem gleichen quantenmechanischen Niveau gerechnet, um so Rückschlüsse auf die H→CN-Substitution zu erhalten.

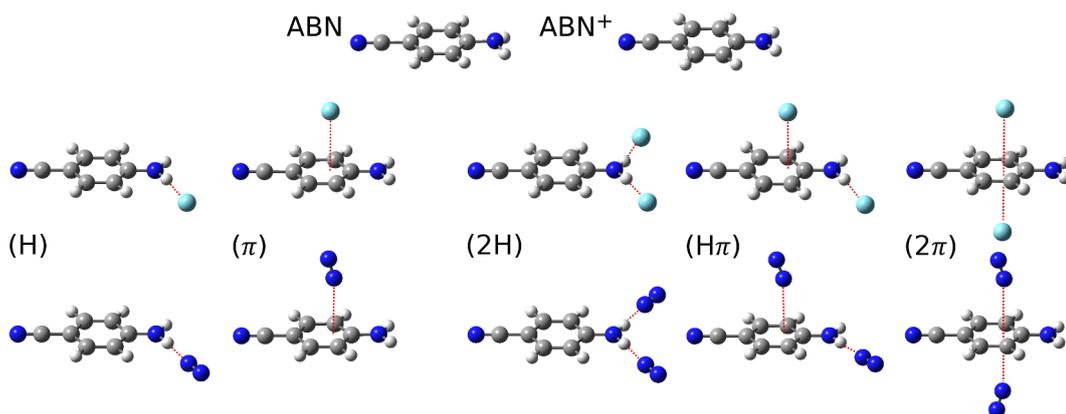
## 5.3 Quantenchemische Rechnungen

### 5.3.1 $\text{ABN}^{(+)}$ Monomer

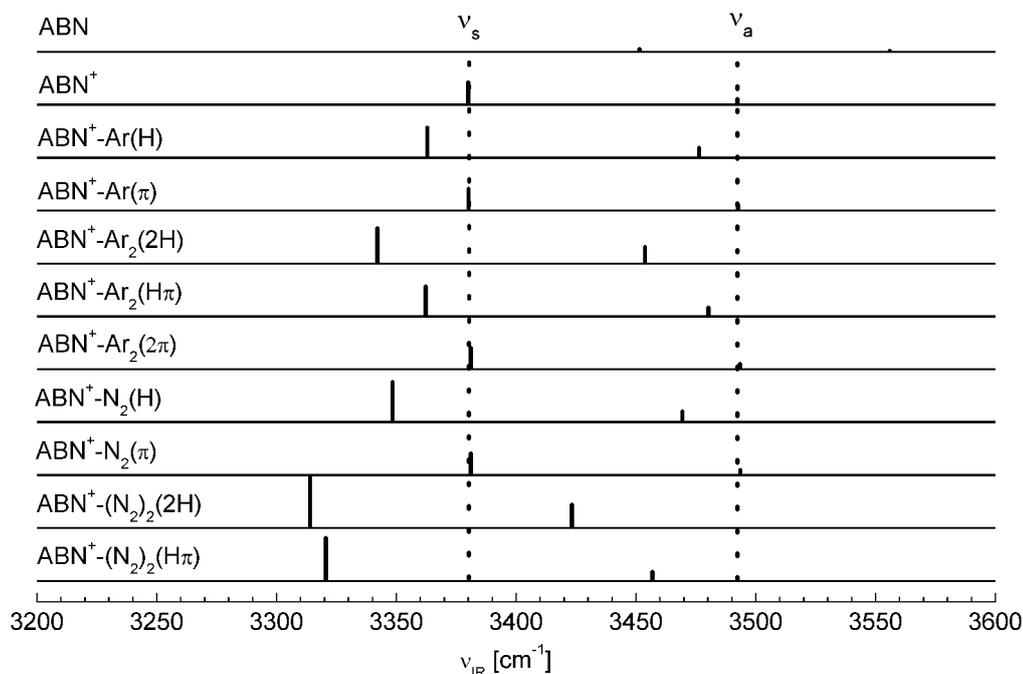
Abbildung 5.2 zeigt die gerechneten Strukturen von  $\text{ABN}^{(+)}$  und  $\text{ABN}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  bis zu einer Clustergröße  $n \leq 2$ . Die dazugehörigen Struktur- und Schwingungsdaten, welche im Folgenden von Relevanz sind, sowie Bindungsenergien werden in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Diese wichtigen Parameter sind, neben der Benennung der wichtigsten Isomere, die Bindungslängen und -winkel der Aminogruppe ( $r_{\text{NH}}$ ,  $\theta_{\text{NH}_2}$ ), die Frequenzen und IR-Intensitäten der symmetrischen und antisymmetrischen N–H-Streckschwingung ( $\nu_{\text{s/a}}$ ,  $I_{\text{s/a}}$ ) und der, in der Ebene stattfindenden Scherenschwingung ( $\nu_{\text{b}}$ ,  $I_{\text{b}}$ ) der Aminogruppe. Es wird außerdem die Schwingung  $\nu_{\text{8a}}^\dagger$  ( $I_{\text{8a}}$ ) des aromatischen Rings angegeben. Weiterhin werden in der Tabelle die intermolekularen Bindungslängen ( $R$ ) und Winkel ( $\theta_{\text{NH-L}}$ ,  $\theta_{\text{H-NN}}$ ) zwischen  $\text{ABN}^+$  und den Liganden  $\text{L}$  und die Bindungsenergien ( $D_{e/0}$ ) angegeben. Bei dieser Notation der Isomere  $\text{ABN}^{(+)} - \text{L}_n(x\text{H}y\pi)$  gibt  $x$  die Anzahl der H- und  $y$  die Anzahl der  $\pi$ -gebundenen Liganden  $\text{L}_n$  an. Es gilt:  $x + y = n$ . Die Änderungen der IR-Strichspektren im N–H-Streckbereich durch das Anbinden von Liganden ist in Abbildung 5.3 für die Clustergröße  $n \leq 2$  dargestellt.

Die Struktur des neutralen ABN im Grundzustand  $\text{S}_0$  weist eine  $C_s$  Symmetrie auf, wobei die Cyanogruppe und der Phenylring eine Ebene bilden, während die Aminogruppe pyramidenförmig ist. Dies wurde bereits durch mehrere Arbeiten bestätigt [147, 149, 152, 156, 158]. Die gerechneten Werte der symmetrischen und antisymmetrischen N–H-Streckschwingungen der Aminogruppe ( $\nu_{\text{s/a}} = 3452$  und  $3556 \text{ cm}^{-1}$ ) sind dabei in guter Übereinstimmung mit den gemessenen ( $\nu_{\text{s/a}} = 3445$  und  $3538 \text{ cm}^{-1}$ ) [156]. Im elektronischen Grundzustand  $\text{D}_0$  nimmt  $\text{ABN}^+$ -Kation eine planare  $C_{2v}$ -Symmetrie an [149]. Dieses wird durch das Entfernen eines Elektrons aus einem  $\pi$ -Orbital erzielt, welches nicht nur Elektronendichte auf dem aromatischen Ring, sondern auch auf der  $\text{NH}_2$ -Gruppe aufweist (Abb. 5.4). Daher wird diese planar und die N–H-Bindungen werden geringfügig geschwächt. Dies ist erkennbar an der Verlängerung der Bindungen von  $\Delta r_{\text{NH}} = 6 \text{ mÅ}$ , einer Rotverschiebung der Streckschwingungen  $\Delta \nu_{\text{s/a}} = -72/-64 \text{ cm}^{-1}$  und einer Verstärkung der IR-Intensitäten um den Faktor 6 bzw. 3. Zusätzlich vergrößert sich der  $\text{NH}_2$ -Winkel um ca.  $3^\circ$  und die Frequenz der Scherenschwingung  $\nu_{\text{b}}$  wächst von 1582 auf

<sup>†</sup>Benennung nach Wilson [141]



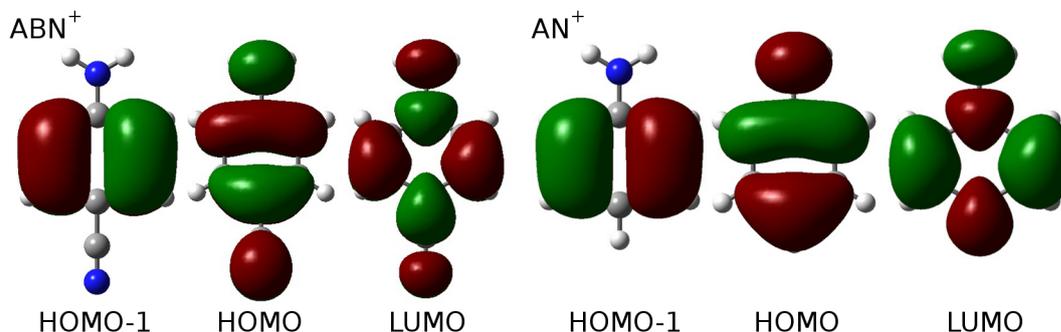
**Abbildung 5.2:** Stabileste  $\text{ABN}^{(+)}$  Struktur und Isomere der  $\text{ABN}^+ - \text{L}_n$  Cluster mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 2$ ) gerechnet auf dem Niveau  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$ . Die Notation ( $xHy\pi$ ) gibt mit  $x$  die Anzahl der H-gebundenen und  $y$  die Anzahl der  $\pi$ -gebundenen Liganden an ( $x + y = n$ ). Parameter, wie z. B. Bindungslängen, -energien oder Schwingungen dieser relevanten Strukturen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.



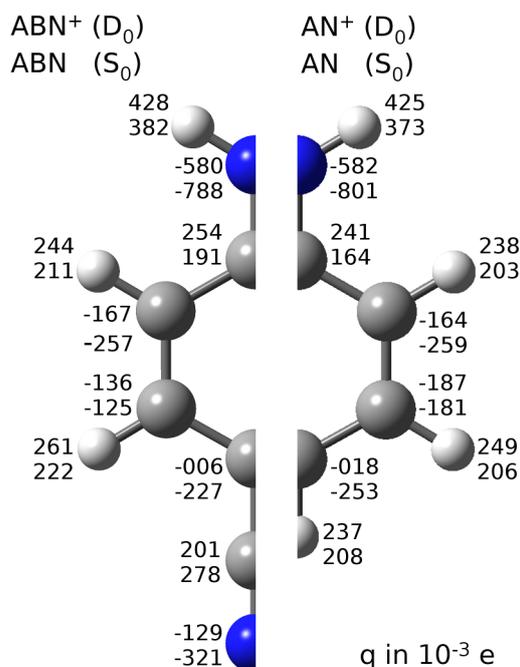
**Abbildung 5.3:** IR-Strichspektren von  $\text{ABN}$ ,  $\text{ABN}^+$  und der  $\text{ABN}^+ - \text{L}_n$  Cluster mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 2$ ) im Bereich der N-H-Streckschwingungen gerechnet mit  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$ . Daten und Strukturen befinden sich in Tabelle 5.1 und Abb. 5.2.

$1612 \text{ cm}^{-1}$  an. Die NBO-Ladungsverteilungen in den neutralen und geladenen elektronischen Grundzuständen  $\text{S}_0$  und  $\text{D}_0$  sind in Abbildung 5.5 gegenübergestellt. Die zusätzliche Ladung befindet sich hauptsächlich auf dem aromatischen Ring ( $0,65 e$ ) und der Aminogruppe ( $0,28 e$ ), während nur eine geringe Elektronendichte auf die Cyanogruppe ( $0,07 e$ ) entfällt. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Protonen der Aminogruppe in  $\text{ABN}^+$  stärker geladen sind ( $0,43 e$ ) und somit eine attraktive Bindungsposition, zusätzlich zur  $\pi$ -Bindung, für ungeladene Liganden darstellen. Die gerechnete adiabatische Ionisations-

energie  $IE = 66\,877\text{ cm}^{-1}$  stimmt ausgezeichnet mit den durch MATI- ( $IE = 66\,493$ ) [147] und ZEKE-Spektroskopie ( $IE = 66\,481\text{ cm}^{-1}$ ) [148] gemessenen Werten überein. Das ist ein erneuter Hinweis, dass durch M06-2X/aug-cc-pVTZ die elektronische Struktur von  $ABN^{(+)}$  verlässlich beschrieben wird.



**Abbildung 5.4:** Höchste besetzte (HOMO, HOMO-1) und niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbitale der  $ABN^{+}$  und  $AN^{+}$  Monomer-Kationen



**Abbildung 5.5:** NBO-Ladungsverteilung (in  $10^{-3} e$ ) von  $ABN^{(+)}$  (links) und  $AN^{(+)}$  (rechts) in den elektronischen Grundzuständen  $D_0$  und  $S_0$  berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

### 5.3.2 $ABN^{+} - Ar$

Das stabilste Isomer ist das wasserstoffbrückengebundene  $ABN^{+} - Ar(H)$  (Abb. 5.2). Dieses globale Minimum zeichnet sich durch eine Bindungsstärke von  $D_0 = 532\text{ cm}^{-1}$  und einer annähernd linearen Bindung von  $R = 2,52\text{ \AA}$  und  $\theta_{NH-Ar} = 170^\circ$  aus. Die dazu gehörenden intermolekularen Frequenzen sind  $\beta' = 36$ ,  $\beta'' = 46$  und  $\sigma = 72\text{ cm}^{-1}$ . Der unpolare Ligand Ar hat nur geringfügige Auswirkungen auf das  $ABN^{+}$  Monomer. Die N-H-Bindung verlängert sich um  $\Delta r_{NH} = 2,1\text{ m\AA}$ , was eine Rotverschiebung der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung der  $NH_2$ -Gruppe von  $\Delta \nu_{s/a} = -17/-16\text{ cm}^{-1}$  zur Folge hat. Die IR-Intensitäten erfahren dadurch eine Steigerung um 33 bzw. 72 %.

Das  $\pi$ -gebundene Isomer  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\pi)$  ist geringfügig schwächer gebunden und damit ein lokales Minimum ( $D_0 = 512 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Abstand zwischen Ar und dem Ring beträgt  $R = 3,33 \text{ \AA}$  und die intermolekularen Schwingungen sind  $\beta_x = 21$ ,  $\beta_y = 54$  und  $\sigma_z = 57 \text{ cm}^{-1}$ . Wie z. B. auch bei  $\text{BA}^+ - \text{Ar}$  (Abschnitt 4.4.3), beeinflusst das  $\pi$ -gebundene Ar Atom die geometrischen und vibratorischen Eigenschaften der Aminogruppe gegenüber dem Monomer-Kation fast nicht ( $\Delta\nu_{s/a} < 1 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{s/a} < 3\%$ ).

Beide Isomere werden durch eine relativ hohe Barriere  $V_b$  voneinander getrennt. Diese besitzt einen Unterschied der Bindungsenergien von  $\Delta D_e(V_b \rightarrow \pi) = 124 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta D_e(V_b \rightarrow \text{H}) = 163 \text{ cm}^{-1}$ . Das lässt vermuten, dass beide Isomere durch die EI-Quelle im Gasstrahl erzeugt werden können. Weitere Isomere besitzen eine wesentlich geringere Bindungsenergie. Hier sind als weitere Bindungsstellen die C–H- und C $\equiv$ N-Bindungen zu nennen, jedoch beträgt die Bindungsenergie eines Ar Liganden bei einer Kombination aus C $\equiv$ N- und C–H-Bindung nur  $D_0 = 250 \text{ cm}^{-1}$ , die alleinige Bindung an die Cyanogruppe sogar nur  $D_0 = 56 \text{ cm}^{-1}$ . Daher wird im weiteren Verlauf nur die H- und  $\pi$ -Bindung betrachtet.

### 5.3.3 $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2$

Bei zwei Ar Atomen besteht die Möglichkeit, dass jedes an jeweils einen der beiden äquivalenten Donatoren der Aminogruppe bindet. Dieses Möglichkeit stellt die stabilste Konfiguration dar. Dabei bildet sich bei dem  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(2\text{H})$  Trimer eine  $C_{2v}$  Symmetrie aus (Abb. 5.2). Die Bindungsenergie  $D_0 = 1102 \text{ cm}^{-1}$  ist etwas größer als die doppelte Bindungsenergie des Dimers ( $D_0 = 532 \text{ cm}^{-1}$ ). Ähnlich verhält es sich bei den geometrischen Eigenschaften der Aminogruppe und den Abständen der Liganden zum Monomer. Der Abstand zwischen  $\text{ABN}^+$  und den Ar Atomen beträgt jeweils  $R = 2,52 \text{ \AA}$  mit einem Bindungswinkel  $\theta_{\text{NH}-\text{Ar}} = 170^\circ$ . Die Änderungen gegenüber  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  sind damit kleiner als  $1 \text{ m\AA}$  bzw. kleiner als  $0,1^\circ$ . Größere Auswirkungen hat ein zusätzliches Ar auf die N–H-Streckschwingungen. Diese sind, im Verhältnis zum Monomer stärker rotverschoben ( $\Delta\nu_{a/s} = -38/-38 \text{ cm}^{-1}$ ) als mit nur einem Ar Liganden. Ebenso ist die Verstärkung der IR-Intensitäten ( $\Delta I_{s/a} = 46/183\%$ ) größer als bei  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$ .

Eine Mischung des H- und  $\pi$ -Bindungsmotivs des Clusters  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(\text{H}\pi)$  führt zu einem Spektrum, welches vergleichbar mit dem von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  ist, da die zusätzliche  $\pi$ -Bindung nur geringe Einflüsse auf die Aminogruppe hat. Wie auch schon bei dem  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\pi)$  Dimer ist die Beeinflussung der N–H-Bindungseigenschaften bei dem  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(2\pi)$  Trimer sehr gering und mit der Beeinflussung des  $\pi$ -gebundenen Dimers auf die spektroskopischen Eigenschaften der Aminogruppe zu vergleichen. Der Vollständigkeit halber muss noch erwähnt werden, dass es durch mehrere lokale Minima in der Potentialfläche oberhalb des Rings eine Vielzahl an ( $2\pi$ ) Isomeren gibt, bei denen die beiden Ar Liganden auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite des Rings positioniert sind. Diese Positionen wurden bereits ausführlich an neutralem Anilin ausgewertet [159]. Es ist allerdings nur das stabilste Isomer in Abbildung 5.2 dargestellt. Alle weiteren Isomere werden nicht weiter betrachtet, da diese nicht durch die IRPD-Experimente unterschieden werden können.

**Tabelle 5.1:** Ausgewählte geometrische Parameter (in Å, °), Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) mit IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) und Bindungsenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{ABN}^{(+)}$  und  $\text{ABN}^{(+)}-\text{L}_n$  (Abb. 5.2) gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ und als Vergleich Werte von  $\text{AN}^{(+)}-\text{L}$ . Die Frequenzen der Obertöne vernachlässigen Anharmonizitäten, die IR-Intensitäten stammen von der fundamentalen Schwingung.

Isomer	Symm.	$r_{\text{NH}}$	$\theta_{\text{NH}_2}$	$\nu_s$	$\nu_a$	$2\nu_b$	$2\nu_{8a}$	$D_e$	$D_0$	$R$	$\theta_{\text{NH-L}}$
ABN	$C_s$	1,0056	114,0	3452 (67)	3556 (34)	3464 (53)	3236 (253)				
ABN <sup>+</sup>	$C_{2v}$	1,0115	117,1	3380 (420)	3492 (112)	3223 (146)	3174 (95)				
ABN <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0136/1,0115	117,4	3363 (559)	3476 (193)	3222 (117)	3173 (85)	651	532	2,522	170,1
ABN <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_s$	1,0115	117,1	3380 (409)	3493 (110)	3224 (145)	3173 (93)	612	512	3,327	
ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>2</sub> (2H)	$C_{2v}$	1,0135	117,6	3342 (654)	3454 (317)	3213 (91)	3168 (86)	1268	1102	2,523	170,0
ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>2</sub> (H $\pi$ )	$C_1$	1,0136/1,0115	117,4	3362 (559)	3480 (157)	3227 (114)	3175 (87)	1268	1037	2,527	167,6
ABN <sup>+</sup> -Ar <sub>2</sub> (2 $\pi$ )	$C_{2v}$	1,0114	117,1	3381 (400)	3493 (108)	3224 (144)	3170 (91)	1206	1071	3,298	
ABN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0155/1,0114	117,6	3348 (740)	3469 (207)	3237 (124)	3177 (73)	1252	895	2,191	173,8
ABN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_s$	1,0114	117,1	3381 (405)	3494 (110)	3225 (147)	3172 (94)	765	530	3,186	
ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2H)	$C_{2v}$	1,0152	118,0	3314 (920)	3423 (435)	3238 (107)	3165 (57)	2452	1872	2,196	176,6
ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H $\pi$ )	$C_1$	1,0155/1,0114	117,5	3269 (790)	3457 (181)	3234 (135)	3161 (65)	2001	1593	2,183	117,9
ABN <sup>+</sup> -(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2 $\pi$ )	$C_{2v}$	1,0112	117,2	3383 (391)	3495 (107)	3226 (147)	3170 (93)	1507	1094	3,130	
ABN-Ar(H)	$C_1$	1,0057	114,0	3449 (78)	3554 (51)	3463 (44)	3241 (261)	201	107	2,857	162,7
ABN-Ar( $\pi$ )	$C_s$	1,0056	113,9	3451 (67)	3555 (34)	3165 (52)	3235 (246)	450	334	3,410	
ABN-N <sub>2</sub> (H)	$C_1$	1,0059/1,0054	114,3	3449 (107)	3554 (66)	3170 (38)	3241 (277)	396	113	2,519	170,0
ABN-N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_s$	1,0057	113,9	3452 (67)	3556 (34)	3165 (47)	3231 (245)	624	417	3,155	
AN	$C_s$	1,0069	112,1	3436 (27)	3533 (23)	3159 (37)	3228 (134)				
AN <sup>+</sup>	$C_{2v}$	1,0111	117,2	3385 (295)	3498 (107)	3222 (92)	3170 (87)				
AN <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0129/1,0110	117,5	3357 (415)	3474 (172)	3220 (67)	3168 (84)	579	505	2,535	169,7
AN <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_s$	1,0110	117,2	3377 (289)	3499 (105)	3222 (91)	3169 (85)	571	389	3,323	
AN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0147/1,0110	117,7	3353 (536)	3470 (216)	3230 (81)	3171 (61)	1175	868	2,204	174,9
AN <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_s$	1,0109	117,2	3385 (294)	3497 (105)	3222 (86)	3166 (95)	694	423	3,096	

### 5.3.4 ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>

Aufgrund des Quadrupolmoments des N<sub>2</sub> Liganden ist die Wechselwirkung zwischen ABN<sup>+</sup> und N<sub>2</sub> stärker im Vergleich zu Ar, wodurch die geometrischen und vibratorischen Eigenschaften der Aminogruppe stärker beeinflusst werden. Die ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub> Isomere sind in Analogie zu denen mit L = Ar in Abbildung 5.2 dargestellt. Das globale Minimum ist, wie auch bei der Solvatisierung mit Ar, das planare wasserstoffbrückegebundene Isomer ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>(H) mit einer Bindungsenergie  $D_0 = 895 \text{ cm}^{-1}$ . Der Abstand zwischen den beiden Molekülen beträgt  $R = 2,19 \text{ \AA}$  mit dem Winkel  $\theta_{\text{NH-N}} = 174^\circ$ . Dies wird durch die intermolekularen Schwingungen  $\beta' = 32$ ,  $\beta'' = 44$ ,  $\gamma' = 147$ ,  $\gamma'' = 149$  und  $\sigma = 99 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Der N<sub>2</sub> Ligand positioniert sich dabei nahezu parallel ( $\theta_{\text{H-NN}} = 174^\circ$ ) zu dem Donator. Dieses Verhalten wurde bereits bei mehreren Molekülen aufgrund der Richtungsabhängigkeit der Ladung mit den ladungsinduzierten Dipol- und Quadrupolmomenten beobachtet [9, 160, 161]. Die Interaktion mit dem N<sub>2</sub> hat zur Folge, dass die N–H-Bindungslänge um  $\Delta r_{\text{NH}} = 4 \text{ m\AA}$  gedehnt wird. Damit verbunden sind Rotverschiebungen der N–H-Schwingungen von  $\Delta\nu_{\text{s/a}} = -32/-23 \text{ cm}^{-1}$  und eine Verstärkung der IR-Intensitäten um  $\Delta I_{\text{s/a}} = 76/85 \%$ .

Auch bei L = N<sub>2</sub> handelt es sich bei dem Isomer ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>( $\pi$ ) um ein lokales Minimum mit  $D_0 = 530 \text{ cm}^{-1}$ , einem N<sub>2</sub>-Ringabstand  $R = 3,19 \text{ \AA}$  und den intermolekularen Frequenzen  $\beta_x = 24$ ,  $\beta_y = 55$ ,  $\gamma_x = 109$ ,  $\gamma_y = 123$  und  $\sigma_z = 69 \text{ cm}^{-1}$ . Ebenso, wie auch das Ar, steht das N<sub>2</sub> in *ipso*-Position zur NH<sub>2</sub>-Gruppe über einem C-Atom des Rings, da dort die größte Partialladung lokalisiert ist (Abb. 5.5). Die Einflüsse auf die geometrischen und vibratorischen Eigenschaften der N–H-Bindungen sind zu vernachlässigen ( $\Delta\nu_{\text{s/a}} < 2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{\text{s/a}} < 4 \%$ ) jedoch geringfügig größer als durch einen  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden.

### 5.3.5 ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Das globale Minimum des ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2H) Trimers besitzt die Symmetrie  $C_{2v}$  (Abb. 5.2) und eine Bindungsenergie von  $D_0 = 1872 \text{ cm}^{-1}$ . Wie auch bei ABN<sup>+</sup>–Ar<sub>2</sub>(2H) ist die Bindungsenergie ca. doppelt so hoch wie die des Dimers ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>(H) ( $D_0 = 1102 \text{ cm}^{-1}$ ). Die beiden äquivalenten H-Brücken sind charakterisiert durch die Parameter  $R = 2,20 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{NH-N}} = 176^\circ$  und  $\theta_{\text{H-NN}} = 174^\circ$ . Die N–H-Bindung verlängert sich um  $\Delta r_{\text{NH}} = 4 \text{ m\AA}$ , was in einer Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{\text{s/a}} = -66/-69 \text{ cm}^{-1}$  und einer Verstärkung um  $\Delta I_{\text{s/a}} = 119/288 \%$  der N–H-Schwingungen mündet.

Das Trimer ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2 $\pi$ ), welches zwei gegenüberliegende  $\pi$ -gebundene Liganden und damit ebenfalls die Symmetrie  $C_{2v}$  aufweist, ist mit  $D_0 = 1094 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich schwächer gebunden als das globale Minimum. Wie auch bei der Komplexbildung mit Ar gleichen die Eigenschaften der N–H-Bindungen des ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2 $\pi$ ) Trimers denen des ABN<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>( $\pi$ ) Dimers. Das Isomer ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H $\pi$ ) hat eine Bindungsenergie von  $D_0 = 1593 \text{ cm}^{-1}$ , welche etwas höher als die Summe der Bindungsenergien der H- und  $\pi$ -gebundenen Isomere ist. Diese liegt damit zwischen den Bindungsenergien der Isomere ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2H) und ABN<sup>+</sup>–(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2 $\pi$ ). Der energetische Abstand dieser drei Isomere ist sehr groß und es ist zu erwarten, dass nur das stabilste (2H) Isomer im Gasstrahl zu beobachten ist, da von der EI-Quelle hauptsächlich das stabilste Isomer gebildet wird [18, 64].

### 5.3.6 Weitere Isomere der $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$ und $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$ Cluster

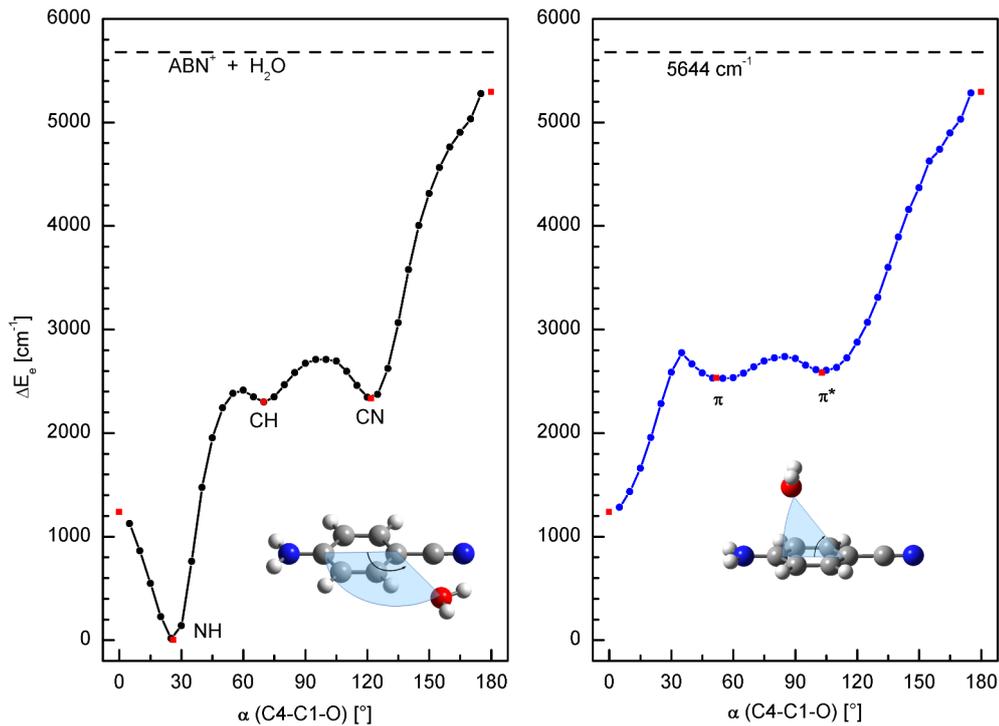
Neben den hier genannten Minima existieren noch weitere auf der intermolekularen Potentialfläche. Hier wäre ein Isomer mit einer Wechselwirkung des  $\text{N}_2$  Liganden und mit einer H-Brücke zum aromatischen Ring und einer *ortho*-Position zur Cyanogruppe zu nennen. Diese Konfiguration ist geringfügig weniger stabil ( $D_0 = 466 \text{ cm}^{-1}$ ) als eine  $\pi$ -Bindung. Aufgrund der geringen Bindungsenergien der weiteren Isomere, dem damit verbundenen, spärlichen Auftreten im Gasstrahl und der Ununterscheidbarkeit dieser nicht-H-gebundenen Isomere, werden diese nicht weiter betrachtet.

### 5.3.7 $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$

Abbildung 5.6 zeigt die Rotationscans bei denen zur Untersuchung der Potentialfläche des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Clusters der Winkel zwischen dem  $\text{ABN}^+$  Kation und dem Wasserliganden in der Phenylebene und senkrecht dazu variiert wird. Der Winkel  $\alpha_{\text{C}_4-\text{C}_1-\text{O}}$  wird dabei in Schritten von  $5^\circ$  variiert, während alle anderen Koordinaten frei relaxieren können, nur das O-Atom ist auf der aromatischen Ebene bzw. senkrecht dazu fixiert. Zusätzlich sind die relativen Bindungsenergien verschiedener Isomere angegeben, bei denen die gefundenen Extrema des Potentialverlaufs ohne Restriktionen zu einem Minimum oder einem Übergangszustand optimiert wurden. In der Phenylebene werden dadurch drei verschiedene Minima bei  $\alpha \approx 26, 70$  und  $122^\circ$  gefunden. Diese  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Isomere werden mit  $(\text{NH})^\ddagger$ ,  $(\text{CH})$  und  $(\text{CN})$  bezeichnet. Über der Ebene existieren zwei flache Minima bei  $\alpha \approx 52$  und  $103^\circ$ , welche mit  $(\pi)$  und  $(\pi^*)$  bezeichnet werden.

Die Strukturen dieser fünf Minima sind in Abbildung 5.7 zusammen mit relevanten Parametern und Bindungsenergien dargestellt. Ebenso wie bei Ar und  $\text{N}_2$ , ist bei  $\text{H}_2\text{O}$  das globale Minimum auf der intermolekularen Potentialfläche eine Wasserstoffbrückenbindung an die Aminogruppe in  $C_s$  Symmetrie. Ein H-Atom der  $\text{NH}_2$ -Gruppe fungiert dabei als Donator, während das Sauerstoffatom des Wassers der Akzeptor ist. Dieses Isomer besitzt eine Bindungsenergie von  $D_0 = 4992 \text{ cm}^{-1}$  und eine annähernd lineare Bindung ( $R = 1,77 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{NH}-\text{O}} = 170^\circ$ ) mit den intermolekularen Frequenzen  $\beta' = 65$ ,  $\beta'' = 56$ ,  $\gamma' = 345$ ,  $\gamma'' = 334$ ,  $\sigma = 204$  und  $\tau = 203 \text{ cm}^{-1}$ . Die durch das Wasser aufgespannte Ebene ist um  $\theta_{\text{H}-\text{OH}_2} = 158^\circ$  gegenüber der intermolekularen Bindung verkippt. Durch die Komplexierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  verlängert sich die N-H-Bindung um  $\Delta r_{\text{NH}} = 19,5 \text{ m\AA}$ . Da die Längenänderung größer ist als durch die Komplexierung mit Ar/ $\text{N}_2$ , ist auch die Änderung der Frequenz bzw. der Intensität der N-H-Schwingungen größer ( $\Delta \nu_{\text{s/a}} = -296/-39 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{s/a}} = 265/49 \%$ ). Durch einen geringfügigen Ladungstransfer ( $\Delta q = 38 \text{ me}$ ) vom  $\text{ABN}^+$  zum  $\text{H}_2\text{O}$  Liganden werden im  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Cluster die O-H-Bindungen geringfügig geschwächt und daher die O-H-Bindungslängen vergrößert ( $\Delta r_{\text{OH}} = 3,2 \text{ m\AA}$ ). Dieses führt zu einer Rotverschiebung der Streckfrequenzen von  $\Delta \nu_{\text{s/a}}^{\text{OH}} = -34/-49 \text{ cm}^{-1}$  durch die Komplexierung. Die Barriere zwischen den beiden äquivalenten NH-gebundenen globalen Minima wird durch eine Übergangszustand mit  $C_{2v}$  Symmetrie gegeben und ist mit  $D_e = 1237 \text{ cm}^{-1}$  relativ hoch. Dies verhindert die leichte Interkonversion durch thermale Anregung oder Tunneln. Vorausgehende Rechnungen des  $(\text{NH})$  Isomers

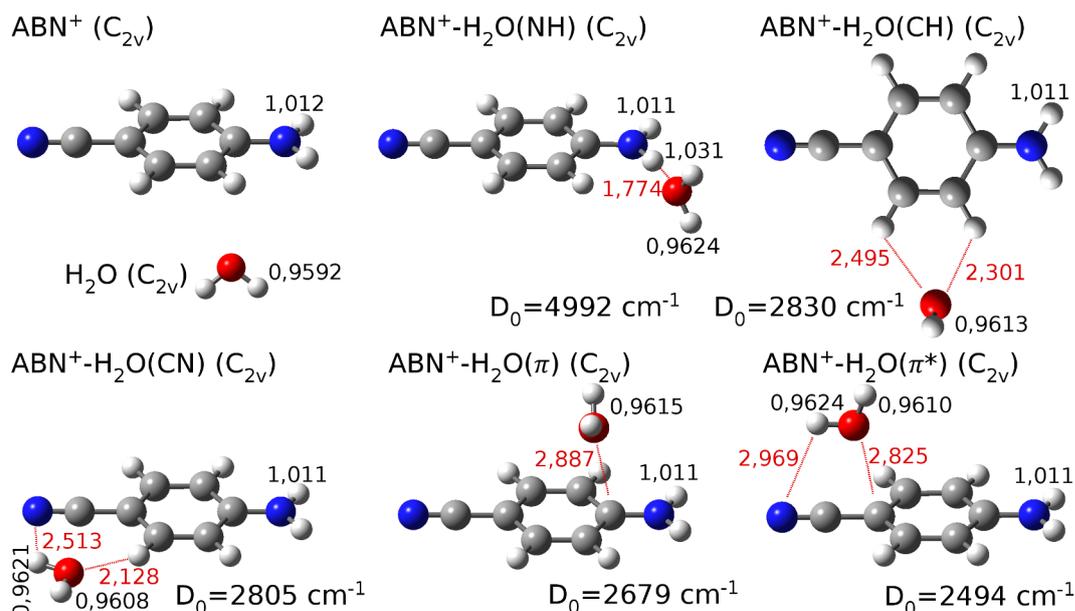
<sup>‡</sup>bei L=Ar und  $\text{N}_2$  wurde dieses Isomer mit  $(\text{H})$  bezeichnet, da bei  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  mehrere Isomere mit einer H-Brücke existieren, wird hier die Bezeichnung  $(\text{NH})$  verwandt.



**Abbildung 5.6:** Potential des Clusters  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  entlang eines energieminierten Pfades berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Das  $\text{H}_2\text{O}$  wird um das  $\text{ABN}^+$  Kation in der Molekülebene (links) und rechtwinklig dazu (rechts) bewegt. Der Winkel  $\alpha_{\text{C4-C1-O}}$  wird in Schritten von  $5^\circ$  variiert wobei alle Koordinaten relaxieren können. Alle Energien werden relativ zur NH-Bindung angegeben, welche das globale Minimum darstellt. Die gestichelte Linie stellt das Dissoziationslimit für  $\text{ABN}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\Delta E_e = 5644 \text{ cm}^{-1}$  dar. Rote Punkte entsprechen optimierten Minimums- oder Übergangsstrukturen.

mit B3LYP/cc-pVDZ geben eine Bindungsenergie von  $D_0 = 6876 \text{ cm}^{-1}$  an [150], welche die Wechselwirkung der H-Bindung drastisch überschätzt und zu unglaublichen Voraussagen für die Strukturen größerer Cluster mit diesem quantenchemischen Niveau führt.

Bei dem zweitstabilsten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CH})$  Isomer fungiert das O-Atom des Wassers als doppelter Protonakzeptor zu zwei H-Atomen des aromatischen Rings. Diese Konfiguration in  $C_s$  Symmetrie hat eine Bindungsstärke von  $D_0 = 2830 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der kürzeste Abstand  $R$  zu einem Proton  $2,301 \text{ \AA}$  beträgt. Die dazugehörigen intermolekularen Schwingungen sind  $\beta' = 40$ ,  $\beta'' = 52$ ,  $\gamma' = 342$ ,  $\gamma'' = 271$ ,  $\sigma = 132$  und  $\tau = 217 \text{ cm}^{-1}$ . Der Einfluss auf die Eigenschaften der Aminogruppe ist zu vernachlässigen ( $\Delta r_{\text{NH}} = -0,3 \text{ m\AA}$ ,  $\Delta \nu_{\text{s/a}} = 0/3 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{s/a}} = -5/0 \%$ ). Eine weitere Bindungsmöglichkeit, ebenfalls mit Beteiligung einer H-Brücke zum Ring, ist eine zusätzliche Interaktion zwischen einem H-Atom des Wasser und der Cyanogruppe. Dieses  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CN})$  ist nur geringfügig schwächer gebunden als das (CH) Isomer ( $D_0 = 2805 \text{ cm}^{-1}$ ) und der kürzeste Abstand besteht auch hier zwischen dem Sauerstoff und einem H-Atom des Rings ( $R = 2,128 \text{ \AA}$ ). Im Gegensatz zu den Isomeren (NH) und (CH) dreht sich das  $\text{H}_2\text{O}$  durch den Einfluss der Cyanogruppe in die aromatische Ebene. Diese Konfiguration besitzt die intermolekularen Schwingungen  $\beta' = 94$ ,  $\beta'' = 22$ ,  $\gamma' = 329$ ,  $\gamma'' = 264$ ,  $\sigma = 140$  und  $\tau = 171 \text{ cm}^{-1}$ . Außer-



**Abbildung 5.7:** Energetische Minimumstrukturen von  $\text{ABN}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und verschiedenen  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Isomeren berechnet mit  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$  und wichtige Bindungslängen (in Å) und -energien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

dem ist dieses Isomer durch den geringfügigen Einfluss der Komplexierung auf die Aminogruppe nicht vom (CH) Isomer zu unterscheiden ( $\Delta r_{\text{NH}} = -0,2 \text{ mÅ}$ ,  $\Delta \nu_{\text{s/a}} = -1/1 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{s/a}} = -2/-1 \%$ ). Das neutrale  $\text{ABN} - \text{H}_2\text{O}(\text{CN})$  wurde jedoch durch Analysen mittels REMPI-Spektren nachgewiesen [145] und ist daher für die Messung eines ionisationsinduzierten Übergangs des Bindungsmotivs von Interesse.

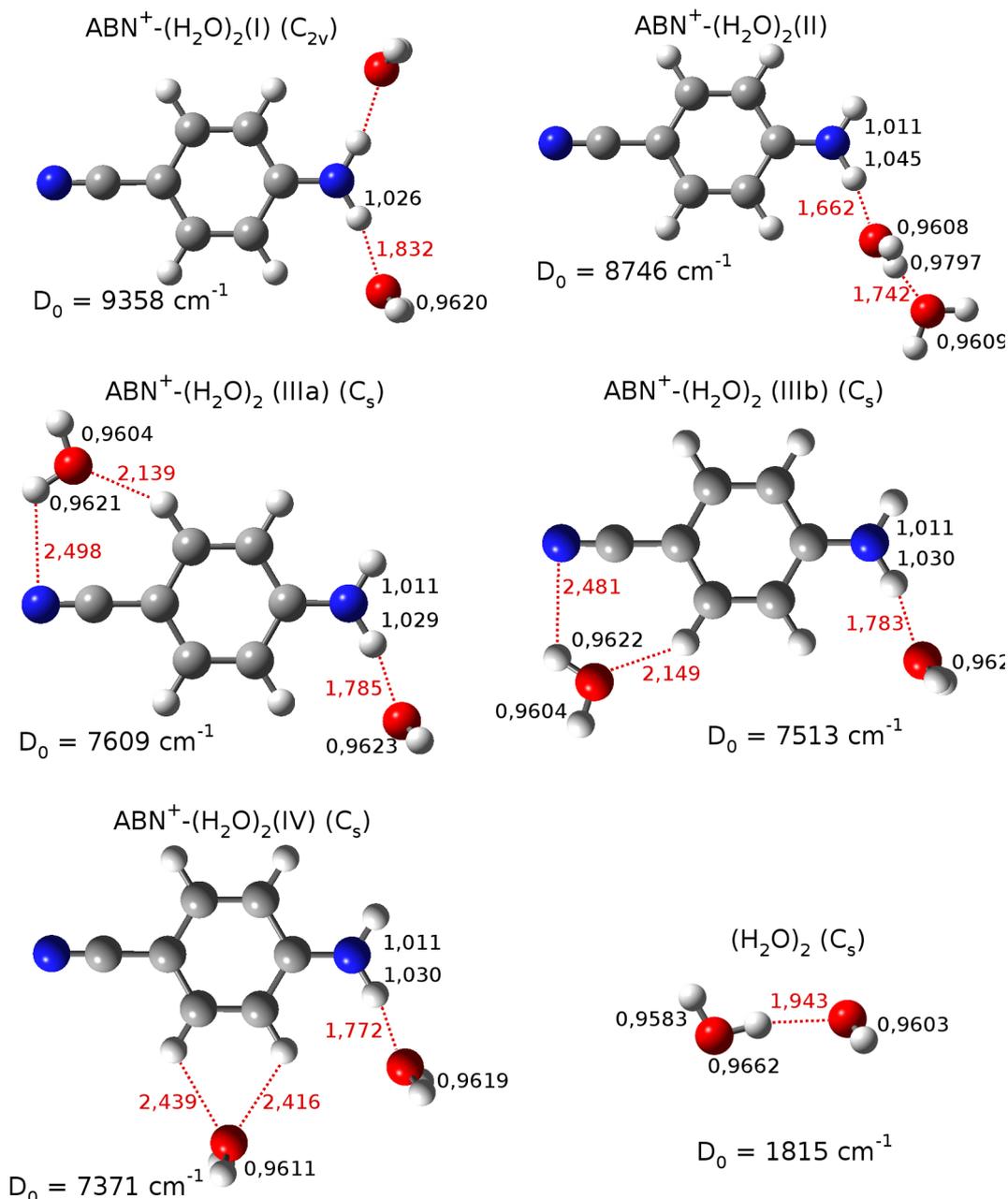
Oberhalb der aromatischen Ebene existieren die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bindungsmöglichkeiten. Da sich diese Isomere jedoch kaum in ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden wird hier nur das  $\pi$ -Isomer diskutiert. Die Bindungsenergie  $D_0 = 2679 \text{ cm}^{-1}$  ist geringfügig kleiner als bei beiden vorher genannten Isomeren (CH) und (CN). Dieses Isomer besitzt die Parameter  $R = 2,837 \text{ Å}$ ,  $\beta_x = 20$ ,  $\beta_y = 59$ ,  $\gamma_x = 320$ ,  $\gamma_y = 233$ ,  $\sigma_z = 123$  und  $\tau = 156 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die, ebenfalls sehr geringe Beeinflussung der Eigenschaften der Aminogruppe ( $\Delta r_{\text{NH}} = -0,8 \text{ mÅ}$ ,  $\Delta \nu_{\text{s/a}} = 4/5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{s/a}} = -9/-6 \%$ ) kann jedoch durch die Spektroskopie in der N-H-Streckregion nicht zwischen den Isomeren unterschieden werden, welche nicht an die Aminogruppe binden. Zwischen den beiden stabilsten Isomeren  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{H})$  und (CH) beträgt die Höhe der Barriere nur  $D_e(V_b) = 117 \text{ cm}^{-1}$  in Relation zum (CH) Isomer. Die Barriere für einen Übergang vom Isomer (CN) zu (CH) ist nur  $377 \text{ cm}^{-1}$  hoch. Aufgrund dieser flachen Barrieren ist es unwahrscheinlich, dass nach der Produktion der  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster in der EI-Quelle anschließend ein signifikanter Anteil dieser Isomere spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

### 5.3.8 $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$

Für die Benennung der Isomere von  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \geq 2$  muss ein neues System eingeführt werden. Zwar ist es möglich, dass sich die einzelnen Bindungsmotive addieren, welche auch schon anhand der Isomere von  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  diskutiert wurden, aufgrund

der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten werden im Folgenden die Isomere mit römischen Zahlen nummeriert. Die Isomere sind in Abbildung 5.8 zusammen mit relevanten Parametern und Bindungsenergien abgebildet.

Ebenso, wie bei den Liganden  $L = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ , ist bei dem Trimer  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  das globale Minimum eine symmetrische Komplexierung ( $C_{2v}$ ) der beiden äquivalenten Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Dieses Isomer (I), vormals (2H), weist die Bindungsenergie  $D_0 = 9358 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese ist damit etwas geringer als die doppelte Bindungsenergie eines einzelnen H-gebundenen Liganden. Dies spiegelt sich auch in dem etwas größeren



**Abbildung 5.8:** Energetische Minimumstrukturen von verschiedenen  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  Isomeren und des Wasserdimers  $(\text{H}_2\text{O})_2$  berechnet mit  $M06-2X/aug-cc-pVTZ$  mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Bindungsabstand  $R = 1,832 \text{ \AA}$  wider. Ebenso wird das  $\text{H}_2\text{O}$  etwas stärker in Richtung des aromatischen Rings gezogen, wodurch der Winkel  $\theta_{\text{NH-O}} = 168^\circ$  etwas kleiner wird. Durch die zweite Komplexierung an der Aminogruppe ändern sich die Bindungslängen ( $r_{\text{NH}} = 1,0262 \text{ \AA}$ ) und damit die Schwingungen stark ( $\Delta\nu_{\text{s/a}} = -266/-276 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta I_{\text{s/a}} = 249/747\%$ ).

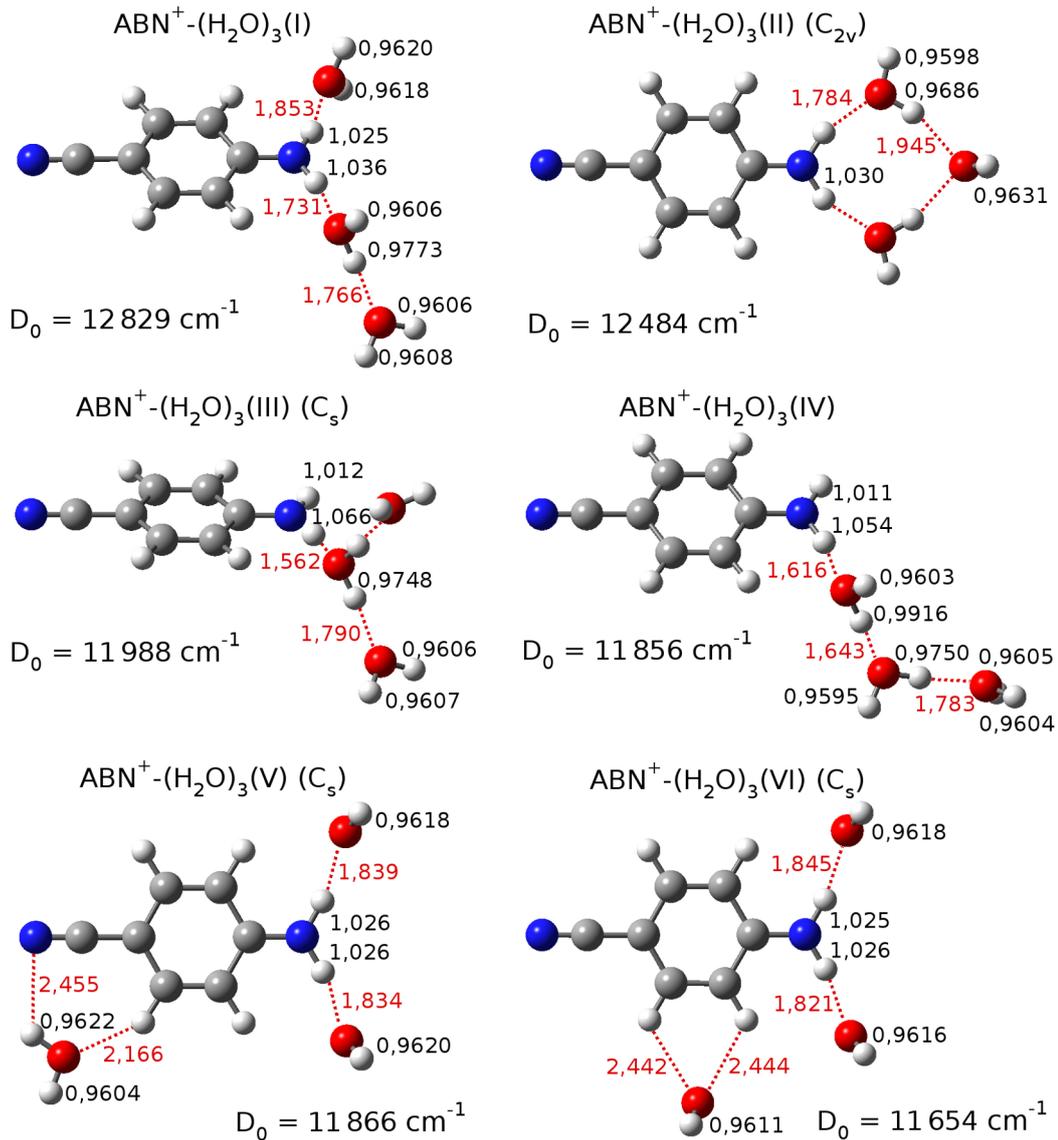
Durch das Auftreten des ersten Wassers besteht für weitere Liganden die Möglichkeit, an den ersten anzubinden. Dieses neue Isomer wird mit (II) benannt. Die Bindungsenergie dieses  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{II})$  Clusters beträgt  $D_0 = 8746 \text{ cm}^{-1}$  und ist mehr als  $1100 \text{ cm}^{-1}$  stärker gebunden als jedes weitere Isomer bei dem ein Ligand nicht mit der Aminogruppe oder dem Wasser interagiert. Dadurch, dass an einem Proton der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zwei Liganden angebunden sind, ändert sich die Bindungslänge  $\Delta r_{\text{NH}} = 33,7 \text{ m\AA}$  im Verhältnis zu  $\text{ABN}^+$  sehr stark. Durch diese Asymmetrie zwischen den beiden Protonen der Aminogruppe gehen die beiden Schwingungen  $\nu_{\text{s/a}}$  in eine gebundene und eine freie N-H-Schwingung über, diese werden allerdings weiter mit  $\nu_{\text{s/a}}$  bezeichnet. Diese Aufspaltung ist deutlich an den Unterschieden der Rotverschiebungen ( $\Delta\nu_{\text{s/a}} = -575/-58 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Intensitätsänderungen ( $\Delta I_{\text{s/a}} = 535/45\%$ ) zu erkennen. Dieses Isomer (II) ist das erste, an dem ein weiteres gewichtiges Merkmal zur Unterscheidung der weiteren Isomere auftritt. Dabei handelt es sich um die symmetrische und antisymmetrische  $\nu_{\text{s/a}}^{\text{OH}}$  bzw. freie und gebundene  $\nu_{\text{f/g}}^{\text{OH}}$  O-H-Schwingung des Wassers.

Die Änderung der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung des Wassers beträgt bei dem Isomer  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{II})$   $\Delta\nu_{\text{s/a}}^{\text{OH}} = -26/-39 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Steigerung der Intensität um  $\Delta I_{\text{s/a}}^{\text{OH}} = 78/86\%$ . Dabei ist zu beachten, dass die symmetrische und antisymmetrische Normalmode der beiden Liganden in Phase oder gegenphasig sein können. Bei einer Schwingung in Phase kontrahieren alle vier O-H-Bindungen gleichzeitig, während bei einer gegenphasigen Schwingung die Bindungen des ersten Wassers verkürzen und des zweiten verlängern. Der Unterschied der berechneten Frequenzen dieser Moden beträgt weniger als eine halbe Wellenzahl. Die Intensitäten sind jedoch entweder gleichmäßig auf beide Moden verteilt oder eine Mode besitzt die volle Intensität, während die andere nicht IR-aktiv ist. In beiden Fällen wird der Mittelwert der Frequenzen und die Summe der Intensitäten angegeben, was jedoch nach der Rundung auf eine Wellenzahl nicht zu einer Frequenzverschiebung führt. Bei dem Isomer  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{II})$  tragen nur noch die Moden des äußeren Wassers zu  $\nu_{\text{s/a}}^{\text{OH}}$  bei, während die Moden des Liganden, welcher zwischen diesem äußeren Wasser und  $\text{ABN}^+$  positioniert ist, als zusätzliche Merkmale  $\nu_{\text{f/g}}^{\text{OH}}$  im Spektrum auftauchen.

Weitere Isomere des Trimers sind natürlich durch eine Kombination der Bindungsmotive zu erzielen, welche bereits für das Dimer aufgeführt sind. Die Isomere (IIIa) und (IIIb), welche durch die Kombination des (NH)- und (CN)-Bindungsmotivs erzeugt werden, besitzen hier die größten Bindungsenergien  $D_0 = 7609$  bzw.  $7513 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.9 $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$

Von den  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  Clustern werden sechs Isomere näher beschrieben. Diese sind in Abbildung 5.9 abgebildet. Die Isomere  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  und (II) weisen ein Wassernetzwerk auf, welches an beide aciden Protonen der Aminogruppe gebunden ist, während die Isomere (III) und (IV) über ein Netzwerk verfügen, welches nur an ein Proton gebunden



**Abbildung 5.9:** Energetische Minimumstrukturen von verschiedenen  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  Isomeren berechnet mit  $M06-2X/\text{aug-cc-pVTZ}$  mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

ist. Bei den Isomeren (V) und (VI) binden die drei Wasser-Liganden durch Ladungs-Dipol-Kräfte einzeln an das  $\text{ABN}^+$  Kation. Das globale Minimum  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (I) besitzt eine verzweigte Struktur mit  $C_1$  Symmetrie, bei der die beiden NH-Protonen durch einen einzelnen Wasserliganden und durch ein  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Dimer solvatisiert sind. Dieses Isomer besitzt die Bindungsenergie  $D_0 = 12\,829\text{ cm}^{-1}$ , welche sogar  $1656\text{ cm}^{-1}$  größer als die Summe der Bindungsenergien der beiden Untereinheiten des  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (I) Trimers ( $D_0 = 9358\text{ cm}^{-1}$ ) und des  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Dimers ( $D_0 = 1815\text{ cm}^{-1}$ ) ist. In  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (I) sind die intermolekularen Bindungen des  $\text{H}_2\text{O}$  und des  $(\text{H}_2\text{O})_2$  zu den Protonen der Aminogruppe länger und schwächer als die der vergleichbaren  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (I) oder (II) Trimere. Die Wasserstoffbrücke der  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Untereinheit ist kürzer und stärker als bei dem Wasserdimer, jedoch länger und schwächer als bei dem Isomer  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (II).

Das zweite Isomer  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{II})$  weist eine  $C_{2v}$  Symmetrie auf. Dies wird durch eine vierteilige Ringstruktur erreicht, welche sich aus der Aminogruppe und den drei Liganden zusammensetzt. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe bindet dabei als Doppeldonator zu den terminalen Liganden einer  $(\text{H}_2\text{O})_3$  Kette. Die beiden Wasserliganden, welche an die Aminogruppe anbinden, besitzen eine einfache Akzeptor- und einfache Donator-Konfiguration. Das Wasser, welches der Aminogruppe gegenüberliegt, ist der Terminator dieses Rings, indem es als doppelter Akzeptor fungiert. Dieses Isomer mit der Bindungsenergie  $D_0 = 12\,484\text{ cm}^{-1}$  ist nur  $345\text{ cm}^{-1}$  weniger stabil als das globale Minimum. Die Bindungen dieses Isomers sind relativ lang, jedoch verstärkt die zusätzliche vierte Wasserstoffbrücke die Stabilität.

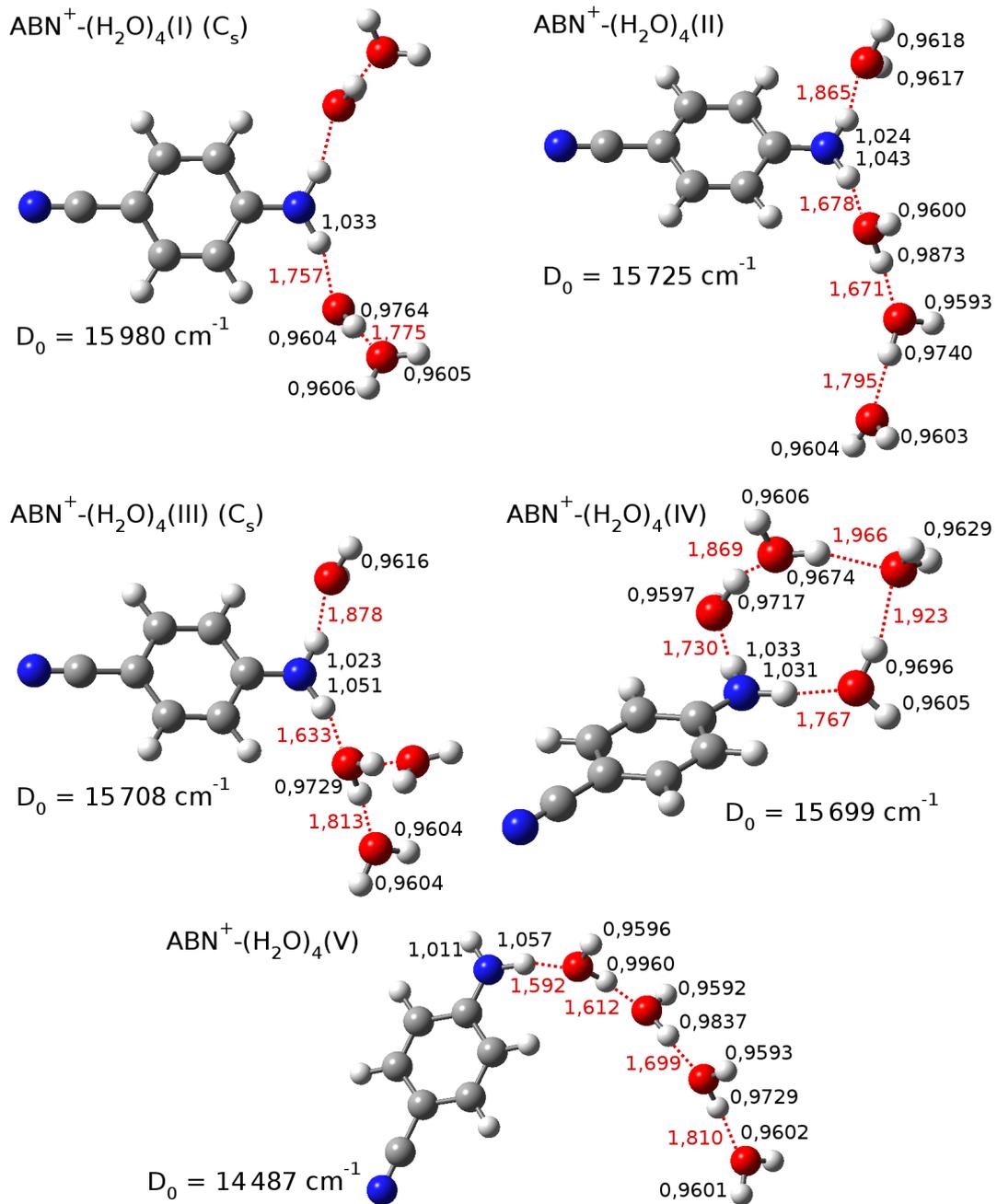
Die Isomere (III) und (IV) mit  $D_0 = 11\,988$  und  $11\,856\text{ cm}^{-1}$  besitzen eine offene  $(\text{H}_2\text{O})_3$  Kette, welche mit einem Sauerstoffatom des zentralen oder terminalen Wassermoleküls an nur einen NH-Donator der Aminogruppe mit einer Wasserstoffbrücke anbinden und die zweite N-H-Bindung frei bleibt. Trotz der kurzen H-Bindungen innerhalb des Wassernetzwerks sind die Bindungsenergien  $841$  und  $973\text{ cm}^{-1}$  kleiner als die des Isomers (I). Zwei weitere  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  Isomere, welche sich durch eine innere Solvatisierung des Ions auszeichnen, also jeweils ein  $\text{H}_2\text{O}$  die beiden  $\text{NH}_2$ -Protonen solvatisiert und der dritte Ligand entweder ein (CN) oder (CH) Bindungsmotiv einnimmt, sind ebenfalls weniger stabil ( $D_0(\text{V}) = 11\,866$  und  $D_0(\text{VI}) = 11\,654\text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.3.10 $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_4$

Ausgewählte Isomere von  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_4$  werden in Abbildung 5.10 gezeigt. Das stabilste Isomer (I) besitzt eine symmetrische  $C_s$  Struktur, bei der jedes NH-Proton durch ein Wasser-Dimer solvatisiert ist. Die Bindungsenergie dieses Isomers beträgt  $D_0 = 15\,980\text{ cm}^{-1}$  und diese ist damit wesentlich geringer als die doppelte Bindungsenergie des Clusters  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{II})$  ( $2D_0 = 17\,492\text{ cm}^{-1}$ ) bei dem nur ein Wasser-Dimer an ein NH-Proton gebunden ist. Die schwächeren intermolekularen N-H...O-Bindungen sind daher auch etwas länger ( $1,757$  bzw.  $1,662\text{ \AA}$ ). Da jedoch die Protonenaffinität eines Wasser-Dimers größer ist als die von  $\text{H}_2\text{O}$ , sind die N-H...O-Bindungen des  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{I})$  Clusters stärker und kürzer als die des  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{I})$  Clusters ( $1,757$  bzw.  $1,832\text{ \AA}$ ). Die Isomere  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{II})$  und (III) besitzen eine asymmetrische Solvatisierung der Aminogruppe. Dabei sitzt an einem NH-Proton nur ein Wasser-Ligand, während an dem zweiten Proton ein  $(\text{H}_2\text{O})_3$  Trimer mit einem O-Atom anbindet. Dies bindet bei dem Isomer (II) mit dem terminalen Wasser an und ist  $255\text{ cm}^{-1}$  schwächer gebunden als das globale Minimum. Bei dem Isomer (III) bindet das O-Atom des zentralen Wassers an und ist  $272\text{ cm}^{-1}$  schwächer gebunden. Das Isomer  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{IV})$  ist ein Beispiel für eine niederenergetische Ringstruktur. Diese ist  $281\text{ cm}^{-1}$  weniger stabil als das Isomer (I). Das letzte Isomer (V) weist ein  $(\text{H}_2\text{O})_4$  Tetramer auf, welches mit dem terminalen Wasser an eine N-H-Seite der Aminogruppe bindet. Diese Konfiguration ist  $1493\text{ cm}^{-1}$  weniger stabil als das Isomer (I).

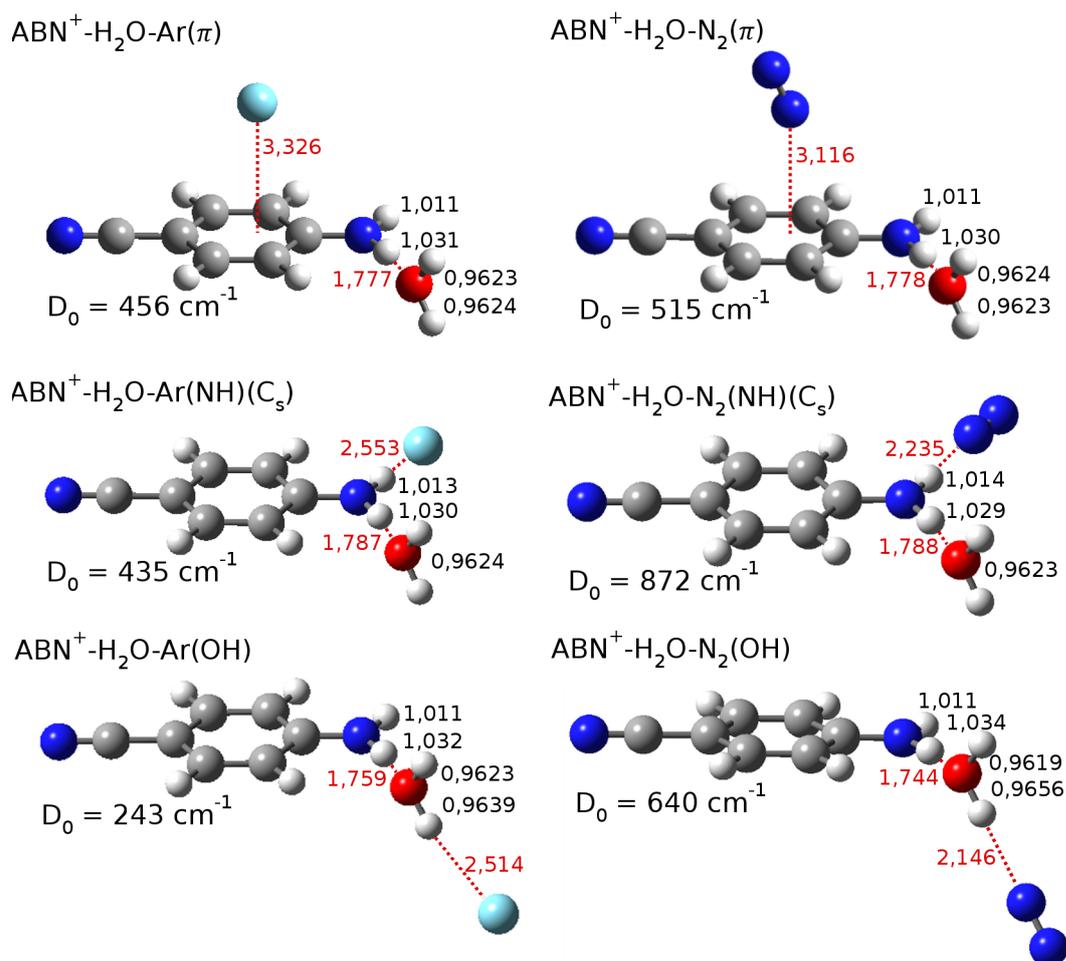
### 5.3.11 Tagging des $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}$ Dimers mit Ar oder $\text{N}_2$

Um IR-Spektren von kälteren Clustern zu erlangen, werden ebenso Spektren von getaggenen  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n-\text{T}$  Clustern mit  $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  aufgenommen. Diese besitzen aufgrund der geringeren Bindungsenergie des Tagging-Liganden eine geringere innere Ener-



**Abbildung 5.10:** Energetische Minimumsstrukturen von verschiedenen  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Isomeren berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

gie, woraus in den Spektren insgesamt schmalere Übergänge resultieren. Dies führt zu einer besseren Unterscheidbarkeit der einzelnen Übergänge der verschiedenen Isomere. Als mögliche Bindungspositionen des Tagging-Liganden werden die beiden Bindungsmotive (H) und ( $\pi$ ) untersucht, welche bereits durch Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ (Abb. 5.2) als stabilste Konfigurationen des Clusters  $\text{ABN}^+-\text{Ar}/\text{N}_2$  identifiziert wurden. Zusätzlich ist an dem  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}$  Dimer noch eine Bindung des Tagging-Liganden an das  $\text{H}_2\text{O}$  möglich. Zur Untersuchung der Auswirkungen des Tagging-Liganden auf die



**Abbildung 5.11:** Energetische Minimumstrukturen von verschiedenen getaggten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{T}$  Isomeren mit  $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  berechnet mit  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$  mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Spektren wird das stabilste  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Isomer mit  $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  untersucht. Die drei verschiedenen Arten von Isomeren sind in Abbildung 5.11 zusammen mit relevanten strukturellen und energetischen Parametern aufgeführt.

Die stabilste Bindungsposition für  $\text{T} = \text{Ar}$  ist eine  $\pi$ -Bindung an ungefähr dem selben  $\pi$ -Bindungsplatz, der auch ohne den Wasserliganden eingenommen werden kann. Dieser zeichnet sich durch eine Bindungsenergie  $\Delta D_0 = 456 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Cluster aus. Der intermolekulare Abstand  $R = 3,33 \text{ \AA}$  zwischen dem Tagging-Ligand  $\text{Ar}$  und dem aromatischen Ring ist dabei fast unverändert. Wie auch durch die Komplexbildung von  $\text{ABN}^+$  mit einem  $\text{Ar}$  Atom an  $\pi$ -Position, findet auch bei dem  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  fast keine Beeinflussung der Schwingungseigenschaften der Aminogruppe statt. Die größte Beeinflussung erfährt die symmetrische N–H-Schwingung mit  $\Delta\nu_s = -4 \text{ cm}^{-1}$ , während die antisymmetrische und die Frequenzen des Wassers eine Blauverschiebung von  $\Delta\nu$  von weniger als  $2 \text{ cm}^{-1}$  erfahren. Die Intensitäten bleiben mit  $\Delta I \leq \pm 2\%$  fast unverändert.

Das zweitstabilste Bindungsmotiv ist eine H-Bindung an das freie Proton der Aminogruppe. Mit  $\Delta D_0 = 435 \text{ cm}^{-1}$  ist dieser Bindungsplatz nur geringfügig instabiler als das globale Minimum. Diese Konfiguration ist um  $\Delta D_0 = -97 \text{ cm}^{-1}$  weniger stark gebunden

als das  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  Isomer, was auch anhand des etwas größeren intermolekularen Abstands  $\Delta R = 0,03 \text{ \AA}$  und einem etwas weniger linearen Bindungswinkels  $\theta_{\text{NH}-\text{Ar}} = 165^\circ$  zu erkennen ist. Durch diese Komplexierung verschieben die Schwingungen der Aminogruppe um  $\Delta\nu_{s/a} = 14/-33 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der symmetrischen N–H-Schwingung bleibt fast unverändert ( $\Delta I_s = -4 \%$ ), während die der antisymmetrischen zunimmt ( $\Delta\nu_a = +111 \%$ ). Der Einfluss auf den Wasserliganden ist gering. Die Normalmoden des Wassers weisen eine geringe Blauverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = 3 \text{ cm}^{-1}$  auf, nur die Intensitätsverhältnisse verlagern sich ( $\Delta I_{s/a}^{\text{OH}} = -76/-2 \%$ ).

Eine weitere Bindungsmöglichkeit eines zusätzlichen Ar Atoms ist die Komplexierung des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{H})$  Dimers an einem Proton des Wassers. An dieser Seite ist ein Ar allerdings nur mit  $\Delta D_0 = 243 \text{ cm}^{-1}$  an den Cluster gebunden. Bei dieser Konfiguration ändern sich zwar die Schwingungseigenschaften der Aminogruppe durch die etwas größere Protonenaffinität von  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  im Verhältnis zu  $\text{H}_2\text{O}$ , was hauptsächlich in einer Rotverschiebung der Schwingung  $\Delta\nu_s = -30 \text{ cm}^{-1}$  mündet, das Hauptmerkmal für eine Komplexierung an dieser Stelle sind jedoch die Rotverschiebungen der Wasserschwingungen ( $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = -11/-10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Für den Tagging-Ligand  $\text{T} = \text{N}_2$  ist eine Bindung zu dem freien Proton der Aminogruppe das globale Minimum in der intermolekularen Potentialfläche. Die Bindungsenergie relativ zu  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{H})$  beträgt  $\Delta D_0 = 872 \text{ cm}^{-1}$  und weist damit nur einen geringen Unterschied zu der Bindungsenergie des Isomers  $\text{ABN}^+ - \text{N}_2(\text{H})$  auf. Damit verbunden ist eine starke Beeinflussung der N–H-Schwingungen  $\Delta\nu_{s/a} = 23/-76 \text{ cm}^{-1}$  und Intensitäten  $\Delta I_{s/a} = 1/205 \%$ . Die O–H-Schwingungen werden durch den zusätzlichen  $\text{N}_2$  Ligand nur wenig beeinflusst ( $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{s/a}^{\text{OH}} \leq -3 \%$ ).

Die zweitgünstigste Bindungsposition für ein  $\text{N}_2$  ist eine Bindung an das  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\Delta D_0 = 640 \text{ cm}^{-1}$  Bindungsenergie. Durch diesen zusätzlichen quadrupolaren Liganden, welcher linear ( $\theta_{\text{OH}-\text{N}} = 180^\circ$ ) an ein Proton des Wassers anbindet, werden sowohl die Schwingungen des Wassers ( $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = -39/-15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{s/a}^{\text{OH}} = 315/35 \%$ ), als auch der Aminogruppe ( $\Delta\nu_{s/a} = -69/-12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{s/a} = 25/-1 \%$ ) beeinflusst.

Ein weiteres Isomer ist ein  $\pi$ -gebundener Cluster mit  $\Delta D_0 = 515 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bindungsposition des zusätzlichen Tagging-Ligands ist, ähnlich wie bei  $\text{T} = \text{Ar}$ , eine Bindung an fast der gleichen Position, an der auch der Ligand des Clusters  $\text{ABN}^+ - \text{N}_2(\pi)$  angebunden ist. Durch die zusätzliche  $\pi$ -Bindung werden die Eigenschaften der Aminogruppe und des Wassers nur geringfügig geändert ( $\Delta\nu_{s/a} = 3/-17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta I \leq \pm 3 \%$ ).

Natürlich besteht die Möglichkeit, dass die Tagging-Liganden an weiteren Positionen Bindungen zu dem  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{H})$  Cluster eingehen, jedoch sind diese Isomere wesentlich weniger stabil und werden nicht im Gasstrahl beobachtet.

## 5.4 IRPD-Spektren

In Abbildung 5.12 werden die IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 4$ ) im Spektralbereich zwischen  $3200\text{--}3550 \text{ cm}^{-1}$  miteinander verglichen. Alle Spektren wurden im Fragmentkanal des Monomers  $\text{ABN}^+$  aufgezeichnet, bis auf das Spektrum von  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_4$ , bei dem nicht alle Liganden dissoziieren. Dieses Spektrum wurde im Fragmentkanal  $\text{ABN}^+ - \text{N}_2$  aufgenommen. Die Positionen und Breiten der Übergänge sind



**Tabelle 5.2:** Bandenmaxima und -breiten (FWHM in Klammern) und Zuordnung der Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+ - \text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  (Spektren s. Abb. 5.12). Die Breite ist nur bei intensiven und isolierten Banden angegeben.

L	$n$	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Mode	Isomer	L	$n$	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Mode	Isomer		
Ar	1	3482	$\nu_a$	$\pi$	N <sub>2</sub>	1					
		3466 (7)	$\nu_a$	H			3455 (10)	$\nu_a$	H		
		3390	$\nu_s$	$\pi$							
		3372 (8)	$\nu_s$	H			3358 (17)	$\nu_s$	H		
		3273 (5)	$2\nu_b$	H/ $\pi$			3276 (8)	$2\nu_b$	H		
	2	3242 (4)	$\nu_X$	H/ $\pi$		3245	$\nu_X$	H			
		3467 (7)	$\nu_a$	H $\pi$		2					
		3449 (10)	$\nu_a$	2H			3418 (15)	$\nu_a$	2H		
		3375 (5)	$\nu_s$	H $\pi$							
		3365 (9)	$\nu_s$	2H			3361 (12)	$\nu_s$	2H		
		3273 (4)	$2\nu_b$	2H/H $\pi$			3281 (10)	$2\nu_b$	2H		
		3243	$\nu_X$	2H/H $\pi$			3253	$\nu_X$	2H		
		3	3469	$\nu_a$			H 2 $\pi$	3			
			3451 (6)	$\nu_a$			2H $\pi$		3424 (13)	$\nu_a$	2H $\pi$
			3373	$\nu_s$			H 2 $\pi$				
	3365 (9)		$\nu_s$	2H $\pi$			3356 (17)		$\nu_s$	2H $\pi$	
	3271 (6)		$2\nu_b$	2H $\pi$ /H 2 $\pi$		3282 (13)	$2\nu_b$		2H $\pi$		
	4	3238 (5)	$\nu_X$	2H $\pi$ /H 2 $\pi$		3247	$\nu_X$	2H $\pi$			
		3465	$\nu_a$	H 3 $\pi$		4					
		3451 (5)	$\nu_a$	2H 2 $\pi$			3426 (10)	$\nu_a$	2H 2 $\pi$		
3372		$\nu_s$	H 3 $\pi$								
3364 (8)		$\nu_s$	2H 2 $\pi$	3352 (10)	$\nu_s$		2H 2 $\pi$				
3268 (9)		$2\nu_b$	2H 2 $\pi$ /H 3 $\pi$	3283 (7)	$2\nu_b$		2H 2 $\pi$				
3235		$\nu_X$	2H 2 $\pi$ /H 3 $\pi$								

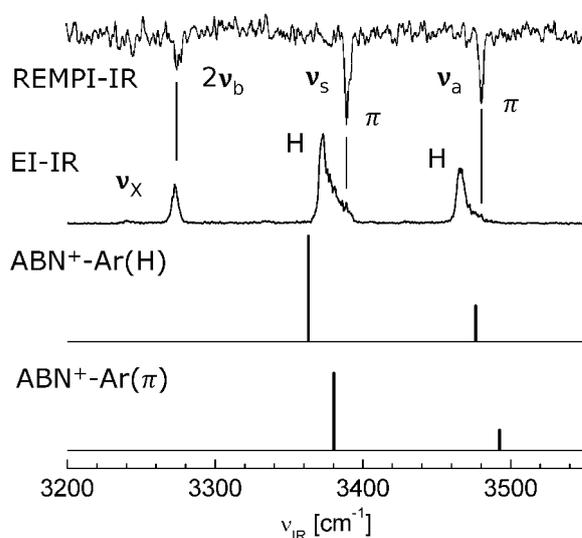
ABN–Ar( $\pi$ ) Isomer generiert wurden [144]. Da ein  $\pi$ -gebundenes Ar nur einen geringen Einfluss auf die Schwingungen ( $\Delta\nu < 2 \text{ cm}^{-1}$ ) und Intensitäten der Aminogruppe hat (Tabelle 5.1 und Abb. 5.3), geben diese beiden Übergänge in guter Näherung die Frequenzen des Monomer-Kations wieder [18]. Aus diesem Grund werden die Werte dieser Schwingungen genutzt, um den Skalierungsfaktor anzupassen und um die Frequenzverschiebungen, welche bei der Komplexierung auftreten, zu erheben. Wie bereits beschrieben, kann anhand des experimentellen Spektrums (Abb. 5.12) nicht auf die exakte Position des Ar Liganden geschlossen werden. Die minimalen Verschiebungen der Frequenzen deuten nur auf eine Bindungsposition hin, welche sich nicht in der Nähe der  $\text{NH}_2$ -Gruppe befindet. Der Vergleich mit den Rechnungen und anderen Molekülen [18, 111] zeigt, dass das stabilste Bindungsmotiv, welches keine Bindung zur funktionellen Gruppe aufweist, eine  $\pi$ -Bindung ist. Daher werden die Übergänge, welche bei der Komplexierung mit neuen Liganden keine oder nur eine geringe Verschiebung aufweisen, Isomeren mit zusätzlichen  $\pi$ -gebundenen Liganden zugeordnet.

Die Komponenten der Übergänge im Spektrum des Clusters  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}$  bei  $\nu_s = 3372$  und  $\nu_a = 3466 \text{ cm}^{-1}$ , welche eine geringere Frequenz aber eine deutlich höhere Intensität aufweisen, können dem H-gebundenen Isomer  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  zugeordnet werden. Diese

verschoben durch den H-gebundenen Liganden um  $\Delta\nu_s = -18$  und  $\Delta\nu_a = -16$   $\text{cm}^{-1}$  und stimmen mit der errechneten Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a} = -17/-16$   $\text{cm}^{-1}$  sehr gut überein. Außerdem weisen die  $\nu_{s/a}$  Banden einen ausgeprägten Bandenkopf im P-Zweig auf, was typisch für die Anregung der Streckschwingung eines Protondonators ist, welcher mit einer Wasserstoffbrücke zusätzlich gebunden ist [9, 27, 142]. Dies bestätigt die Zuordnung der Banden zu dem Isomer  $\text{ABN}^+-\text{Ar}(\text{H})$  [18]. Da die beiden experimentellen Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{s/a}$  von der gleichen Größenordnung sind, gibt dies Aufschluss über die starke Kopplung der beiden lokalen Moden der N–H-Streckschwingungen, obwohl nur ein Ligand asymmetrisch anbindet. Die Anregung einer Streckschwingung des Protondonators führt zu einer kürzeren und stärkeren intermolekularen Bindung [9, 161], was bei einer durchschnittlichen Rotverschiebung  $\Delta\nu_{s/a} \approx -17$   $\text{cm}^{-1}$  und einer gerechneten Bindungsenergie  $D_0 = 532$   $\text{cm}^{-1}$  bedeutet, dass die Bindung der Wasserstoffbrücke um 3,2 % durch die Anregung einer Streckschwingung zunimmt.

Durch einen Vergleich der integrierten Intensitäten der Banden mit den gerechneten Intensitäten der Schwingungen  $\nu_{s/a}$  der beiden Isomere, lässt sich deren relative Häufigkeit im Gasstrahl ermitteln. Für Häufigkeit des Isomers  $\text{ABN}^+-\text{Ar}(\pi)$  kann somit eine obere Grenze von ca. 15 % abgeschätzt werden. Da die EI-Quelle hauptsächlich das am stärksten gebundene Isomer produziert, handelt es sich bei dem Isomer  $\text{ABN}^+-\text{Ar}(\text{H})$  um das globale, und bei dem Isomer  $\text{ABN}^+-\text{Ar}(\pi)$  um ein lokales Minimum. Diese Schlussfolgerung wird auch durch IRPD-Spektren von größeren  $\text{ABN}^+-\text{Ar}_n$  Cluster und quantenchemischen Rechnungen unterstützt.

Im Rahmen der Kooperation wurden  $\text{ABN}^+-\text{Ar}$  Cluster untersucht, welche mittels REMPI aus dem neutralen  $\text{ABN}-\text{Ar}(\pi)$  erzeugt wurden. Das REMPI-IR-Spektrum wurde nach der isomeraselektiven Anregung über den Zustand  $S_1$  mit einer Zeitverzögerung von 50 ns aufgenommen [144]. Die REMPI-IR- und EI-IR-Spektren werden in Abbildung 5.13 mit den gerechneten Strichspektren der Isomere  $\text{ABN}^+-\text{Ar}(\text{H})$  und  $(\pi)$  verglichen. Das REMPI-IR-Spektrum zeigte nur die Banden  $\nu_{s/a}$  des  $(\pi)$  Isomers, was bedeutet, dass innerhalb der 50 ns keine  $\pi \rightarrow \text{H}$ -Isomerisierung stattgefunden hat. Dieses Ergebnis ist un-



**Abbildung 5.13:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+-\text{Ar}$  wobei die Clusterionen durch REMPI oder EI produziert werden. Das REMPI-IR-Spektrum wird durch die isomeraselektive resonante Ionisation von  $\text{ABN}-\text{Ar}(\pi)$  über dessen  $S_1$  Zustand und einem anschließenden IRPD-Prozess mit 50 ns Zeitverzögerung erzielt [144]. Der Vergleich mit den gerechneten Strichspektren des H- und  $\pi$ -Isomers zeigt, dass die Übergänge des H-gebundenen globalen Minimums im REMPI-IR-Spektrum gänzlich fehlen, während diese das EI-IR-Spektrum dominieren.

abhängig von der Überschussenergie, welche zwischen 18 und  $326\text{ cm}^{-1}$  variiert wurde und somit größer als die gerechnete  $\pi\rightarrow\text{H}$ -Barriere von  $124\text{ cm}^{-1}$  ist.

### 5.4.2 $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2$

Die intensivsten Übergänge im IRPD-Spektrum von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2$  (Abb. 5.12) werden  $\nu_s = 3365$  und  $\nu_a = 3449\text{ cm}^{-1}$  des Isomers  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(2\text{H})$  zugeordnet. Die Rotverschiebung  $\Delta\nu_s = -25$  und  $\Delta\nu_a = -33\text{ cm}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit den gerechneten ( $\Delta\nu_{s/a} = -38\text{ cm}^{-1}$ ). Im Verhältnis zu  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  weisen diese Schwingungen eine zusätzliche Rotverschiebung von  $-7$  und  $-17\text{ cm}^{-1}$  durch die Komplexbildung mit einem weiteren Ar auf, was ebenfalls darauf hindeutet, dass der weitere Ar Ligand im  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2$  Cluster ebenfalls eine H-Brücke zu dem verbleibenden Proton der  $\text{NH}_2$ -Gruppe eingeht. Die stufenweise Rotverschiebung von durchschnittlich  $17$  und  $12\text{ cm}^{-1}$ , welche durch die stufenweise Ar Komplexbildung hervorgerufen wird, ist dabei ein Indikator für die äquivalenten Wasserstoffbrückenbindungen.

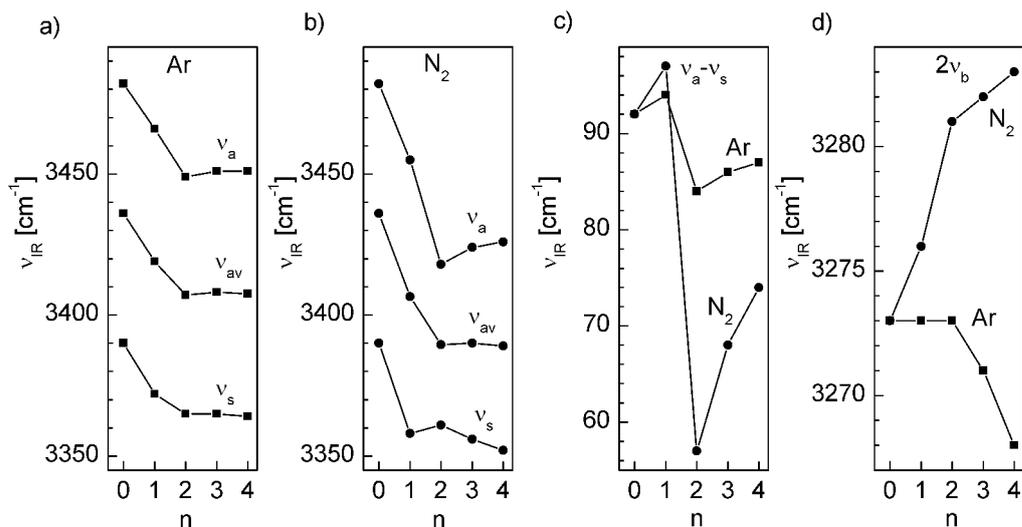
Im  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2$  Spektrum tauchen weiterhin noch zwei weniger intensive Nebenmaxima zu  $\nu_{s/a}$  auf der blauen Seite bei  $3375$  und  $3467\text{ cm}^{-1}$  auf und verschieben dabei nur um weniger als  $3\text{ cm}^{-1}$  bezüglich der Übergänge  $\nu_{s/a}$  von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}(\text{H})$ . Das lässt darauf schließen, dass das zweite Ar  $\pi$ -gebunden ist und somit ein wesentlich schwächer gebundenes  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(\text{H}\pi)$  Trimer vorliegt. Weiterhin ist im Bereich der freien  $\nu_{s/a}$  des isolierten  $\text{ABN}^+$  kein messbares Signal zu erkennen, was bedeutet, dass die Häufigkeit des nochmals schwächer gebundenen Isomers  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(2\pi)$  unterhalb der Detektionsschwelle liegt. Ebenso bestätigt dieses Verhalten, dass es sich bei der Wasserstoffbrückenbindung zur funktionellen Aminogruppe um das stärkste Bindungsmotiv der Cluster  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$  handelt.

### 5.4.3 Größere $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$ Cluster

Die IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_{3/4}$  werden dominiert von den Übergängen  $\nu_{s/a}$  des Isomers, bei dem das stabilste  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_2(2\text{H})$  Trimer mit einem bzw. zwei weiteren Liganden solvatisiert wird. Dabei bildet sich das  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_3(2\text{H}\pi)$  bzw.  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_4(2\text{H}2\pi)$  Isomer. Durch den oder die zusätzlichen Liganden wird eine stufenweise Verschiebung der Frequenzen  $\Delta\nu_{s/a}$  von weniger als  $2\text{ cm}^{-1}$  hervorgerufen. Relativ schwache Nebenmaxima der Übergänge  $\nu_{s/a}$  werden den weniger stabilen Isomeren  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_3(\text{H}2\pi)$  bzw.  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_4(\text{H}3\pi)$  zugeordnet. Die geringe Intensität der Banden der Isomere von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$  mit  $n > 3$ , welche nur einen H-gebundenen Liganden aufweisen, deuten klar auf eine Bevorzugung der H- gegenüber der  $\pi$ -Bindung in diesen Clustern hin. Daher lässt sich anhand der Analyse der Schwingungen  $\nu_{s/a}$  der Aminogruppe von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$  mit  $n \leq 4$  deutlich erkennen, dass bei dem stufenweisen Solvatisierungsprozess zuerst Wasserstoffbrücken zu den beiden Protonendonatoren der aciden Aminogruppe eingegangen werden und anschließend die weniger starken  $\pi$ -Bindungsplätze besetzt werden.

### 5.4.4 Weitere Banden der $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$ Spektren

Zusätzlich zu den intensiven Grundschwingungen  $\nu_{s/a}$  weist das IRPD-Spektrum von  $\text{ABN}^+ - \text{Ar}_n$  einen dritten, intensiven Übergang auf. Dieser Übergang bei ca.  $3270\text{ cm}^{-1}$



**Abbildung 5.14:** Graphische Darstellung verschiedener Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  ( $n \leq 4$ ) als Funktion der Clustergröße  $n$ : **a)**  $\nu_{a/s}$  und der Mittelwert  $\nu_{av} = 1/2 (\nu_s + \nu_a)$  für  $\text{L} = \text{Ar}$ ; **b)**  $\nu_{a/s}$  und der Mittelwert  $\nu_{av}$  für  $\text{L} = \text{N}_2$ ; **c)** Differenzfrequenzen  $\nu_a - \nu_s$  für  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ ; **d)** Oberton  $2\nu_b$  für  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$

wird dem ersten Oberton der  $\text{NH}_2$ -Scherenschwingung  $2\nu_b$  zugeordnet, was durch die DFT-Rechnung unterstützt wird, welche eine hohe IR-Intensität der fundamentalen Schwingung vorhersagt (Tabelle 5.1). Ebenso wird diese Zuordnung durch einen intensiven Übergang bei  $3270 \text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der ähnlichen  $\text{AN}^+-\text{Ar}_n$  Cluster unterstützt [37]. Dieser Oberton unterliegt nur einer geringen Rotverschiebung durch die Ar-Komplexierung von  $2\nu_b = 3272$  ( $n = 1$ ) zu  $3268 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 4$ ) (Abb. 5.14). Eine weiterer, sehr schwacher Übergang ist in den IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+-\text{Ar}_n$  bei  $\nu_X \approx 3240 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (Abb. 5.12 und Tabelle 5.2). Die Bande  $\nu_X$  wird ebenfalls in den Clustern  $\text{AN}^+-\text{L}_n$  und  $\text{ABN}^+-\text{(N}_2)_n$  beobachtet und wird dem ersten Oberton  $2\nu_{8a}$  der C-C-Streckschwingung des aromatischen Rings zugeordnet (Tabelle 5.1).

#### 5.4.5 $\text{ABN}^+-\text{N}_2$

Verglichen mit  $\text{ABN}^+-\text{Ar}_n$  sind die IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+-\text{(N}_2)_n$  (Abb. 5.12) einfacher strukturiert, da diese keine Verdopplung der Übergänge  $\nu_{s/a}$  und damit keinen Hinweis für die Koexistenz mehrerer Isomere der Clustergröße  $n \leq 4$  aufweisen. Die Banden der  $\text{NH}_2$ -Streckschwingungen tauchen im IRPD-Spektrum von  $\text{ABN}^+-\text{N}_2$  einzeln bei  $\nu_s = 3358$  und  $\nu_a = 3455 \text{ cm}^{-1}$  auf. Das entspricht einer Rotverschiebung von  $\Delta\nu_s = -32$  und  $\Delta\nu_a = -27 \text{ cm}^{-1}$  durch die Komplexierung mit  $\text{N}_2$  und führt, wie auch bei der Komplexierung mit Ar, zu einer Zuordnung zu einem H-gebundenen  $\text{ABN}^+-\text{N}_2(\text{H})$  Isomer, für welches die gerechnete Rotverschiebung bei  $\Delta\nu_{s/a} = -32/-23 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Durch die stärkere Wechselwirkung der  $\text{N}_2$  Komplexe, welche die größere Rotverschiebung hervorruft, ist ebenfalls die Ausprägung des Bandenkopfes im P-Zweig deutlicher als bei der Komplexierung mit Ar. Die Doppelspitzen der Bande  $\nu_s$  resultiert aus einer ausgeprägten Substruktur der P- und R-Rotationszweige [142, 161, 162]. Das Fehlen des Signals der freien Schwingungsmoden  $\nu_{s/a}$  von  $\text{ABN}^+$  bedeutet, dass die Häufigkeit des weniger stabili-

len Isomers  $\text{ABN}^+ - \text{N}_2(\pi)$  unterhalb der Detektionsschwelle liegt. Unter Verwendung des Signal-Rausch-Verhältnisses (50 : 1) und dem Verhältnis der Oszillatorstärke des (H) und ( $\pi$ ) Isomers ( $\approx 2 : 1$ ) kann so eine Obergrenze für das Auftreten von  $\text{ABN}^+ - \text{N}_2(\pi)$  von weniger als 5% angegeben werden.

### 5.4.6 Größere $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$ Cluster

Die Übergänge  $\nu_s$  und  $\nu_a$  liegen im Spektrum von  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_2$  bei 3361 und 3418  $\text{cm}^{-1}$  und werden dem Isomer  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_2(2\text{H})$  zugeordnet. Die Verschiebungen  $\Delta\nu_s = -29$  und  $\Delta\nu_a = -64 \text{ cm}^{-1}$  sind dabei mit den gerechneten  $\Delta\nu_{s/a} = -66/-69 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar. Weiterhin existiert auch bei  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_2$  Spektren kein Hinweis auf die Isomere  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_2(\text{H}\pi)$  oder  $(2\pi)$ . Die IRPD-Spektren der  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_3$  und  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_4$  Cluster zeigen ebenfalls keine Aufspaltung der Banden  $\nu_{s/a}$ . Die Frequenzen weisen durch die Komplexierung mit  $\text{N}_2$  nur geringe Verschiebungen von weniger als 6  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Übergängen des Isomers  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_2(2\text{H})$  auf. Dies legt nahe, dass es sich hier um die Isomere  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_3(2\text{H}\pi)$  bzw.  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_4(2\text{H}2\pi)$  handelt. Das bedeutet, dass die Banden  $\nu_{s/a}$  in den Spektren der Cluster  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$  mit  $n \leq 4$  auf ein stufenweises Clusterwachstum hindeuten, wobei zuerst die beiden äquivalenten H-Bindungen der Aminogruppe von  $\text{ABN}^+$  mit zwei  $\text{N}_2$  Liganden aufgefüllt werden und anschließend weitere an den aromatischen Ring anbinden.

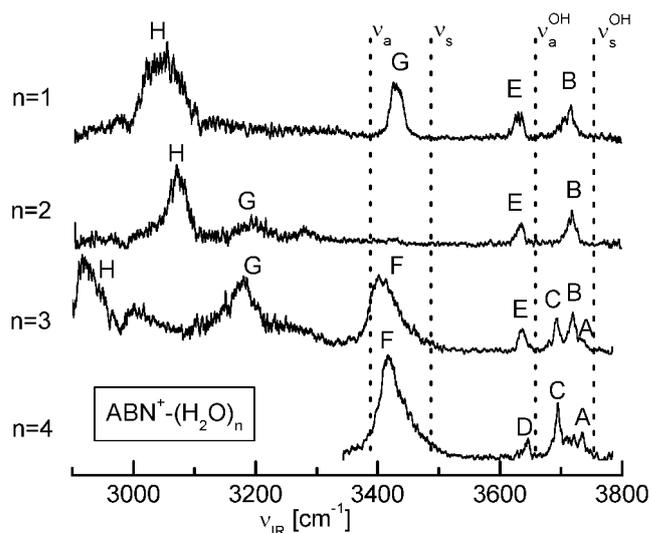
### 5.4.7 Weitere Banden der $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$ Spektren

In den Spektren von  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$  existiert, wie auch bei den Spektren mit Ar, ein intensiver Oberton  $2\nu_b$  der  $\text{N}_2$ -Scherenschwingung. Dieser erfährt durch die Komplexierung mit  $\text{N}_2$  eine Blauverschiebung, welche konsistent zu denen von  $\text{AN}^+ - (\text{N}_2)_n$  [38] und den DFT-Rechnungen ist (Tabelle 5.1). Aufgrund der Zunahme der zurücktreibenden Kraft durch einen oder zwei H-gebundenen Liganden ist diese Blauverschiebung bei  $n = 1$  bzw.  $n = 2$  größer als bei  $n > 2$ . Die stufenweise Blauverschiebung  $\Delta 2\nu_b$  beträgt bei den  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$  Clustern +3, +5, +1 und +1  $\text{cm}^{-1}$ . Einige Spektren von  $\text{ABN}^+ - (\text{N}_2)_n$  weisen die Bande  $\nu_X \approx 3250 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche der Mode  $2\nu_{8a}$  zugeordnet wird.

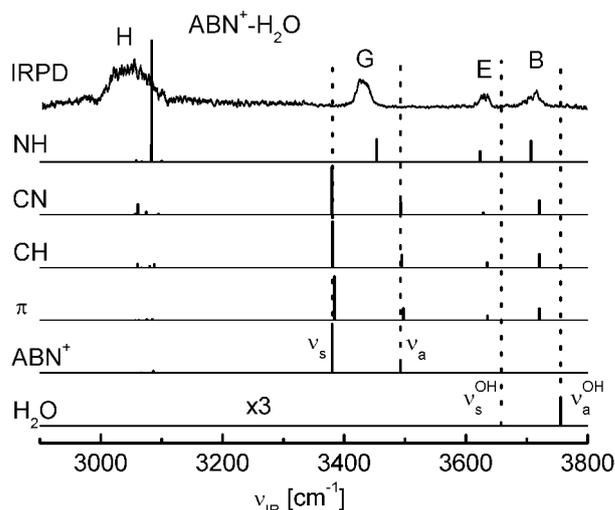
### 5.4.8 $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 5.15 werden die Spektren von  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 4$ ) im Spektralbereich von 2900–3800  $\text{cm}^{-1}$  miteinander verglichen. Dieser Bereich deckt sowohl die Frequenzen der N–H- als auch der O–H-Normalmoden ab. Ebenso befinden sich in diesem Bereich die C–H-Streckschwingungen. Diese sind jedoch zu schwach und können nicht beobachtet werden. Die Spektren von  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  sind im Fragmentkanal  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  aufgenommen worden (Gleichung 2.1). Die Frequenzen und Zuordnungen der Banden werden in Tabelle 5.3 aufgeführt. Da gerade bei größeren Clustern die Benennung der Banden unübersichtlich wird, sind die Übergänge der O–H-Moden mit den Buchstaben A–F und der N–H-Moden mit G–H benannt.

Der Vergleich der gemessenen IRPD-Spektren der  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster mit IR-Strichspektren der gerechneten Isomere in Abbildung 5.16 macht deutlich, dass das experimentelle Spektrum in sehr guter Übereinstimmung mit dem gerechneten Spektrum des



**Abbildung 5.15:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \leq 4$  aufgezeichnet im dominanten Fragmentkanal  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ . Die jeweiligen Positionen, Breiten, Schwingungs- und Isomerzuordnungen der Übergänge sind in Tabelle 5.3 gelistet. Die gepunkteten Linien zeigen die freien O-H- und N-H-Streckschwingungen von  $\text{ABN}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an ( $\nu_s = 3390$ ,  $\nu_a = 3482$ ,  $\nu_s^{\text{OH}} = 3657$  und  $\nu_a^{\text{OH}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 5.16:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}$  im Vergleich zu IR-Strichspektren der  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}$  Isomere mit NH-, CN-, CH- und  $\pi$ -gebundenen Liganden und den Monomeren  $\text{ABN}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ (Abb. 5.7). Die Positionen, Breiten, Schwingungs- und Isomerzuordnungen der Übergänge sind in Tabelle 5.3 gelistet.

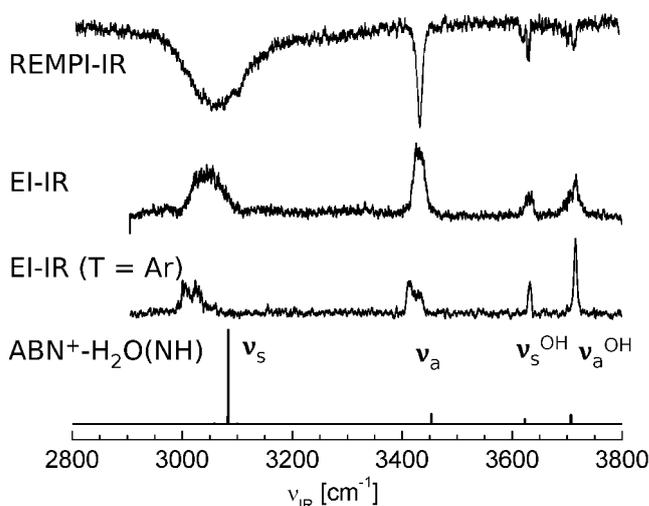
NH-gebundenen globalen Minimums ist. Das Spektrum von  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}$  weist nur die Banden B, E, G und H auf. Die Banden H und G werden den Normalmoden  $\nu_s = 3040$  und  $\nu_a = 3433 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{NH}_2$ -Schwingungen zugeordnet und verschieben gegenüber den Normalmoden von  $\text{ABN}^+$  um  $\Delta\nu_s = -350$  bzw. um  $\Delta\nu_a = -49 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses ist in guter Übereinstimmung mit der Rechnung, welche eine Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a} = -296/-39 \text{ cm}^{-1}$  vorhersagt. Da hier die beiden Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{s/a}$  nicht von der gleichen Größenordnung sind, wie dies z. B. bei der Komplexierung mit Ar der Fall ist, ist davon auszugehen, dass die Kopplung dieser beiden Oszillatoren durch die Komplexierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  stark geschwächt wird. Dieses bedeutet jedoch auch, dass es sich bei dem im Gasstrahl vorliegenden Isomer um  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}(\text{H})$  handelt. Weiterhin zeigt das Spektrum von  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}$  die freie symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung des Wassers, welches mit dem O-Atom als Protonakzeptor an ein Proton der Aminogruppe gebunden ist. Die Banden dieses Wassers werden mit E und B gekennzeichnet und liegen bei  $\nu_s^{\text{OH}} = 3630$  und  $\nu_a^{\text{OH}} = 3713 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu einem isolierten, neutralen  $\text{H}_2\text{O}$  [157] verschieben die Normalmoden um  $\Delta\nu_s^{\text{OH}} = -27$  und  $\Delta\nu_a^{\text{OH}} = -43 \text{ cm}^{-1}$ , was

**Tabelle 5.3:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM, in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Cluster	Isomer	Exp. (FWHM)	M06-2X (Int.)	Mode
$\text{H}_2\text{O}$		3756	3756 (83)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}$
		3657	3657 (10)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}$
$(\text{H}_2\text{O})_2$		3746	3747 (107)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}$
		3735	3733 (108)	$\nu_{\text{f}}^{\text{OH}}$
		3654	3651 (17)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}$
		3601	3562 (329)	$\nu_{\text{g}}^{\text{OH}}$
$\text{ABN}^+$		3482	3492 (112)	$\nu_{\text{a}}$
		3390	3380 (420)	$\nu_{\text{s}}$
$\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}$	NH	B 3713 (17)	3707 (158)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}$
	NH	E 3630 (18)	3623 (81)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}$
	NH	G 3433 (25)	3453 (167)	$\nu_{\text{a}}$
	NH	H 3040 (55)	3084 (1532)	$\nu_{\text{s}}$
$\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	I (2H)	B 3718 (11)	3717 (294)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}$
	I (2H)	E 3635 (12)	3631 (144)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}$
	I (2H)		3274 (40)	$2\nu_{\text{b}}$
	I (2H)	G 3195 (40)	3216 (949)	$\nu_{\text{a}}$
	I (2H)	H 3073 (35)	3114 (1466)	$\nu_{\text{s}}$
$\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	I	A 3734 (11)	3734 (137)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I	B 3720 (15)	3718 (144)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}(\text{W})$
	I	C 3693 (13)	3693 (118)	$\nu_{\text{f}}^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I	E 3635 (16)	3645 (42)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I		3633 (69)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}(\text{W})$
	I	F 3402 (50)	3370 (885)	$\nu_{\text{g}}^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I		3250	$2\nu_{\text{b}}$
	I	G 3180 (45)	3209 (1017)	$\nu_{\text{a}}$
	I		3001 (32)	
	I	H 2919 (34)	2985 (1977)	$\nu_{\text{s}}$
$\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_4$	I	A 3735 (6)	3739 (269)	$\nu_{\text{a}}^{\text{OH}}$
	I		3721 (5)	
	I		3740	
	I	C 3794 (9)	3699 (229)	$\nu_{\text{f}}^{\text{OH}}$
	I	D 3646 (9)	3649 (81)	$\nu_{\text{s}}^{\text{OH}}$
	I	F 3418 (40)	3373 (1685)	$\nu_{\text{g}}^{\text{OH}}$
	I		3094 (1520)	$\nu_{\text{a}}$
	I		3000 (1909)	$\nu_{\text{s}}$

durch die gerechneten Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{\text{s/a}}^{\text{OH}} = -34/-49 \text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben wird. Weitere Banden im Bereich der freien N-H-Streckschwingungen fehlen im IRPD-Spektrum von  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}$ . Das deutete darauf hin, dass die übrigen CN-, CH- und  $\pi^{(*)}$ -Isomere unterhalb der Detektionsschwelle liegen. Die gerechnete Bindungsenergie des stabilsten NH-Isomers ( $D_0 = 4992 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt deutlich über der IR-Photonenenergie, weshalb nur

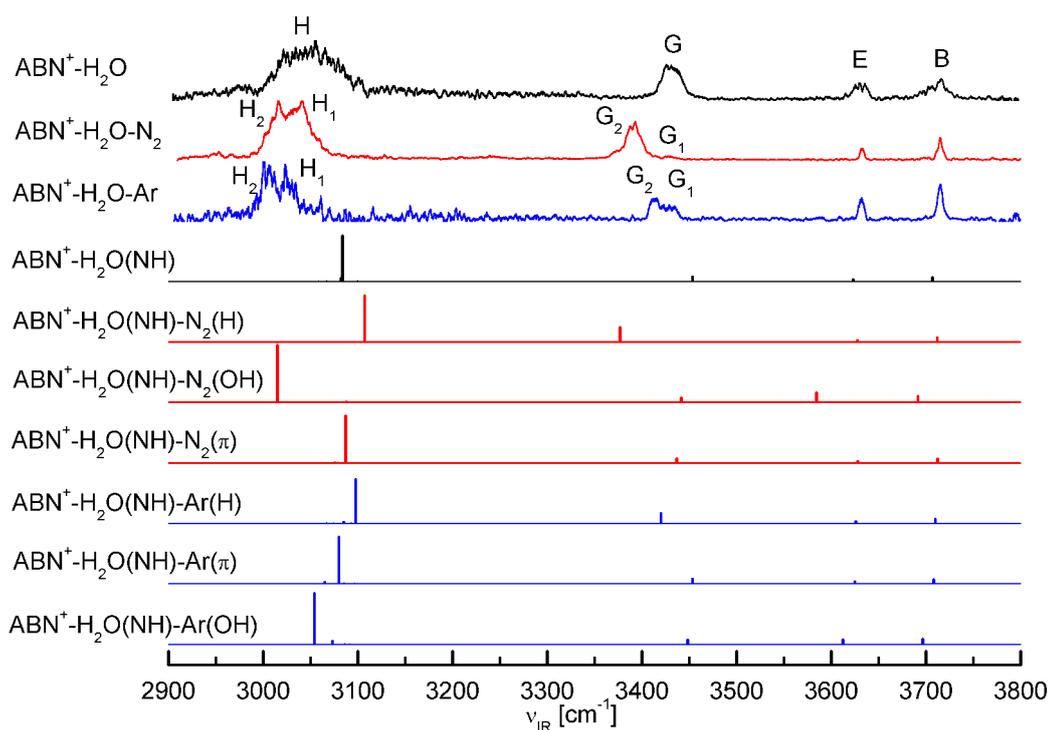
$\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster mit einer gewissen inneren Energie ( $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) dissoziiert werden können. Daher sind die beobachteten Übergänge des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Clusters im IRPD-Spektrum relativ breit. Die Halbwertsbreiten betragen  $17/18 \text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische bzw. antisymmetrische O–H-Streckschwingung und  $25/55 \text{ cm}^{-1}$  für die beiden N–H-Schwingungen. Nach der Generierung durch REMPI ähneln sich die IR-Dip- [145] und EI-Spektren der  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster (Abb. 5.17). Das IR-Dip-Spektrum, welches dem globalen Minimum zuzuordnen ist, wird dabei nicht nur nach der Generierung der ionischen Cluster aus dem neutralen  $\text{ABN} - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  erzielt, sondern auch aus dem (CN)-Isomer.



**Abbildung 5.17:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  wobei die Cluster-Ionen durch REMPI oder EI produziert werden. Das REMPI-IR-Spektrum wird durch die isomeraselektive resonante Ionisation von  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CN})$  über dessen  $S_1$ -Zustand und einem anschließenden IRPD-Prozess mit  $50 \text{ ns}$  Zeitverzögerung erzielt [145]. Der Vergleich mit dem gerechneten Strichspektrum des H-gebundenen globalen Minimums und den EI-IR-Spektren zeigt, dass sowohl durch 1+1-REMPI durch EI das stabilste  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Isomer produziert wird.

#### 5.4.9 $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{T}$

Zur Reduktion der inneren Energie der  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster werden ebenso Spektren von „getaggt“ Clustern aufgenommen. Diese weisen durch die geringere innere Energie weniger breite Banden in ihren Spektren auf, wodurch die Unterscheidung der einzelnen Isomere einfacher wird bzw. energetisch ungünstige Isomere nicht mehr gebildet werden und daher nicht zu den IRPD-Spektren beitragen. Wünschenswert ist dabei, dass die Spektren durch den Einfluss des zusätzlichen Tagging-Liganden nicht bzw. nur geringfügig geändert werden. Abbildung 5.18 zeigt den Vergleich des IRPD-Spektrums des ungetaggtten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Clusters mit denen des getaggtten Komplexes und den gerechneten Strichspektren für die Tagging-Liganden  $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  an unterschiedlichen Positionen des stabilsten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Isomers. Die experimentellen Positionen dieser Übergänge sind in Tabelle 5.4 gelistet.



**Abbildung 5.18:** IRPD-Spektren des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Dimers und  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{T}$  mit  $\text{T} = \text{Ar}$  bzw.  $\text{N}_2$  aufgenommen in der N–H- und O–H-Streckregion im Vergleich zu linearen Absorptionsspektren gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen der Banden sind in Tabelle 5.3 bzw. 5.4 aufgeführt.

### T = N<sub>2</sub>

Sowohl durch den Vergleich mit den Rechnungen als auch mit dem  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  IRPD-Spektrum können die Übergänge des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  Spektrums eindeutig dem stabilsten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  (H) Isomer zugeordnet werden. Die große Rotverschiebung von  $\Delta\nu_a = -42 \text{ cm}^{-1}$  der intensiven Bande  $G_2$  ( $\nu_a = 3391 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nur mit einem  $\text{N}_2$  Liganden konsistent, welcher an die NH-Seite anbindet, obwohl die gerechnete Verschiebung etwas größer ist ( $\Delta\nu_a = -77 \text{ cm}^{-1}$ ). Die dazugehörige Bande  $H_1$  ( $\nu_s$ ) tritt bei  $3042 \text{ cm}^{-1}$  auf. Auch mit dem zusätzlichen Tagging-Liganden  $\text{N}_2$  tritt im Spektrum von  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  keine Aufspaltung der Wasserabsorptionen auf. Diese schmalen Banden befinden sich bei  $3716$  und  $3633 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Breite von  $6\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$  und verschieben sich nur um  $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} \leq 3 \text{ cm}^{-1}$  durch das zusätzliche  $\text{N}_2$  gegenüber dem  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Zuordnung des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  (NH) Isomers und schließt gleichzeitig eine Beteiligung des zweitstabilsten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  (OH) Isomers aus, da für dieses Isomer größere Verschiebungen der O–H-Schwingungen berechnet werden ( $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = -38/-15 \text{ cm}^{-1}$ ). Die verbleibenden schwächeren N–H-Streckschwingungsbanden ( $G_1, H_2$ ) bei  $3429$  und  $3017 \text{ cm}^{-1}$  werden den N–H-Streckschwingungen  $\nu_{a/s}$  des  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  ( $\pi$ ) Isomers zugeordnet, dessen O–H-Streckschwingungen mit denen des stabilsten  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  (NH) überlappen. Die Schwingungen der Aminogruppe treten als Doppelspitze mit einem Abstand von  $|\Delta\nu_{s/a}| = 38/25 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Aufspaltung wird durch die Rechnungen mit  $60$  und  $20 \text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben. Ein Vergleich der

**Tabelle 5.4:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM, in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n-\text{T}$  ( $\text{T} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ ) im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Cluster	Isomer	Exp. (FWHM)	M06-2X (Int.)	Mode
$\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	NH- $\pi$	B 3715 (6)	3708 (155)	$\nu_a^{\text{OH}}$
	NH-H		3710 (155)	$\nu_a^{\text{OH}}$
	NH- $\pi$	E 3632 (7)	3625 (80)	$\nu_s^{\text{OH}}$
	NH-H		3626 (80)	$\nu_s^{\text{OH}}$
	NH- $\pi$	G 3429 (15)	3453 (166)	$\nu_a$
	NH-H	G 3413 (10)	3420 (353)	$\nu_a$
	NH-H	H 3029 (15)	3098 (1472)	$\nu_s$
	NH- $\pi$	H 3006 (17)	3080 (1558)	$\nu_s$
$\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	NH-H	B 3716 (6)	3712 (154)	$\nu_a^{\text{OH}}$
	NH- $\pi$		3712 (155)	$\nu_a^{\text{OH}}$
	NH-H	E 3633 (7)	3628 (79)	$\nu_s^{\text{OH}}$
	NH- $\pi$		3628 (79)	$\nu_s^{\text{OH}}$
	NH- $\pi$	G 3429 (15)	3437 (164)	$\nu_a$
	NH-H	G 3391 (17)	3377 (510)	$\nu_a$
	NH-H	H 3042 (25)	3107 (1545)	$\nu_s$
	NH- $\pi$	H 3017 (20)	3087 (1573)	$\nu_s$
$\text{ABN}^+-\text{(H}_2\text{O)}_2-\text{Ar}$	I- $\pi$	B 3718 (6)		$\nu_a^{\text{OH}}$
	I- $\pi$	E 3635 (5)		$\nu_s^{\text{OH}}$
	I- $\pi$	3262 (10)		$2\nu_b$
	I- $\pi$	G 3180 (10)		$\nu_a$
	I- $\pi$	H 3056 (13)		$\nu_s$
$\text{ABN}^+-\text{(H}_2\text{O)}_3-\text{Ar}$	I- $\pi$	A 3736 (4)		$\nu_a^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I- $\pi$	B 3721 (4)		$\nu_a^{\text{OH}}(\text{W})$
	I- $\pi$	C 3693 (5)		$\nu_f^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I- $\pi$	D 3648 (3)		$\nu_s^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I- $\pi$	E 3636 (3)		$\nu_s^{\text{OH}}(\text{W})$
	I- $\pi$	F 3389 (7)		$\nu_g^{\text{OH}}(\text{W}_2)$
	I- $\pi$	G 3247 (7)		$2\nu_b$
	I- $\pi$	H $\approx 3170$		$\nu_a$

Intensitäten der Übergänge  $G_1/G_2$  ( $> 10$ ), normiert mit der gerechneten Oszillatorstärke der Moden (164/510  $\text{km/mol}$ ), liefert in diesem Fall ein  $\pi/\text{H}$ -Verhältnis von ca. 30 % und ist konsistent mit den gerechneten Bindungsenergien.

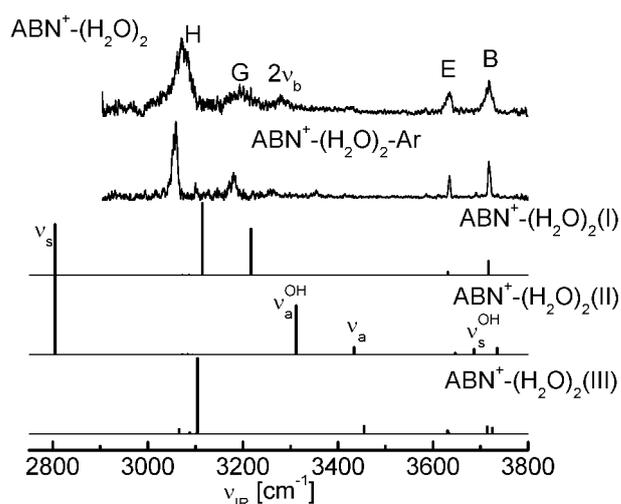
### T = Ar

Ebenso wie in dem  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  Spektrum werden auch dem  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  Spektrum zwei Isomere zugeordnet. Dies sind auch hier die Isomere ( $\pi$ ) und (H). Die Banden  $G_1$  und  $H_2$  bei 3429 und 3006  $\text{cm}^{-1}$  werden wieder den N-H-Streckschwingungen  $\nu_a$  und  $\nu_s$  des stabilsten  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}(\pi)$  Isomers zugeordnet. Dementsprechend gehören die

Banden  $G_2$  und  $H_1$  bei  $3413$  und  $3024\text{ cm}^{-1}$  zu den N–H-Streckschwingungen des Isomers (H). Die Aufspaltungen der Banden  $G_2/G_1$  und  $H_1/H_2$  von  $16$  und  $18\text{ cm}^{-1}$  werden gut durch die Rechnungen mit  $18$  und  $33\text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben und sind durch die geringere Wechselwirkung des Ar Liganden geringer als die Aufspaltungen des  $ABN^+ - H_2O - N_2$  Clusters. Die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen des Wassers  $\nu_{s/a}^{OH}$  (E:  $3631$  und B:  $3715\text{ cm}^{-1}$ ) verschieben durch die zusätzliche Komplexierung mit Ar nur wenig ( $\Delta\nu_{s/a}^{OH} \leq \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ) und können den überlappenden Schwingungen des ( $\pi$ ) und (H) Isomers zugeordnet werden. Außerdem tritt, wie auch schon bei  $T = N_2$ , keine Aufspaltung der Banden auf, weshalb die Anbindung des Ar Atoms an das Wasser ausgeschlossen werden kann. Die beiden Bindungsmotive, bei denen das Ar an das freie Proton der Aminogruppe bzw. an das  $\pi$ -System bindet, weisen eine Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a}^{OH} \leq 3\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine Abwägung der relativen Intensitäten der Übergänge  $G_1/G_2$  und  $H_2/H_1$  lässt darauf schließen, dass die ( $\pi$ ) und (H) Isomere ungefähr zu gleichen Teilen im Gasstrahl vorliegen. Auch dieses Verhältnis wird durch M06-2X/aug-cc-pVTZ sehr gut wiedergegeben, denn die Bindungsenergien dieser beiden Isomere unterscheidet sich nur um weniger als  $5\%$ . Anhand des  $ABN^+ - H_2O - Ar(\pi)$  Spektrums können die genauesten Werte der N–H- und O–H-Streckfrequenzen des kalten  $ABN^+ - H_2O(NH)$  Clusters abgeleitet werden. Diese Frequenzen sind:  $\nu_s = 3006$ ,  $\nu_a = 3429$ ,  $\nu_s^{OH} = 3631$  und  $\nu_a^{OH} = 3715\text{ cm}^{-1}$ . Diese können mit den Frequenzen des  $ABN^+ - H_2O(NH)$  Clusters des 1+1-REMPI-Experiments ( $3030$ ,  $3435$ ,  $3635$ ,  $3717\text{ cm}^{-1}$ ) verglichen werden. Interessanterweise verschieben sich die Übergänge des EI-IR-Spektrums von  $ABN^+ - H_2O - T$  nach der Komplexierung mit Ar und  $N_2$  zu höheren Frequenzen. Diese Entwicklung wird durch die Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ gegenteilig wiedergegeben, kann jedoch durch die Zunahme der inneren Energie  $U$  der Cluster erklärt werden. Die Abfolge ist hier:  $U(ABN^+ - H_2O - Ar) < U(ABN^+ - H_2O - N_2) < U(ABN^+ - H_2O)$ . Die heißen Banden der Protondonator-Streckschwingungen erscheinen bei geringeren Frequenzen als die Fundamentalschwingung [18, 142, 161], während die gebundenen Protondonator-Streckschwingungen sich in der selben Größenordnung zu Blau verschieben.

#### 5.4.10 $ABN^+ - (H_2O)_2$

Die IRPD-Spektren der Cluster  $ABN^+ - (H_2O)_2$  und  $ABN^+ - (H_2O)_2 - Ar$  sind ähnlich. Die Übergänge des getaggtten Clusters weisen schmalere Übergänge auf (Abb. 5.19, Tabelle 5.3 und 5.4). Ein Vergleich beider experimenteller Spektren mit den gerechneten führt ausschließlich zu einer Zuordnung zu dem stabilsten Isomer (I). Im Gegensatz zu Spektren des  $ABN^+ - H_2O - T$  weisen die getaggtten  $ABN^+ - (H_2O)_2$  Cluster keine Aufspaltung der N–H-Banden auf. Dies ist vereinbar mit einem  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden und deshalb werden im Folgenden die Zuordnungen des  $ABN^+ - (H_2O)_2 - Ar$  Spektrums diskutiert. Die Banden H und G werden dabei auf die Moden  $\nu_s = 3056$  und  $\nu_a = 3180\text{ cm}^{-1}$  zurückgeführt, welche gegenüber  $ABN^+$  eine Rotverschiebung von  $\Delta\nu_s = -334$  und  $\Delta\nu_a = -302\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Die gerechneten Werte der Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{s/a} = -266/-276\text{ cm}^{-1}$  weisen weiterhin das richtige Verhalten dieser Frequenzverschiebungen auf. Das Fehlen eines Übergangs im IR-Bereich der freien N–H-Streckschwingung ( $\approx 3440\text{ cm}^{-1}$ ) legen nahe, dass beide N–H-Seiten der Aminogruppe mit einem Wasserliganden belegt sind und somit liegt die Population aller weiteren Isomere (II–IV) (Abb. 5.8) unterhalb der Detektionsschwelle. Das deutlichste Merkmal des Spektrums, was auf die Dominanz des Isomers

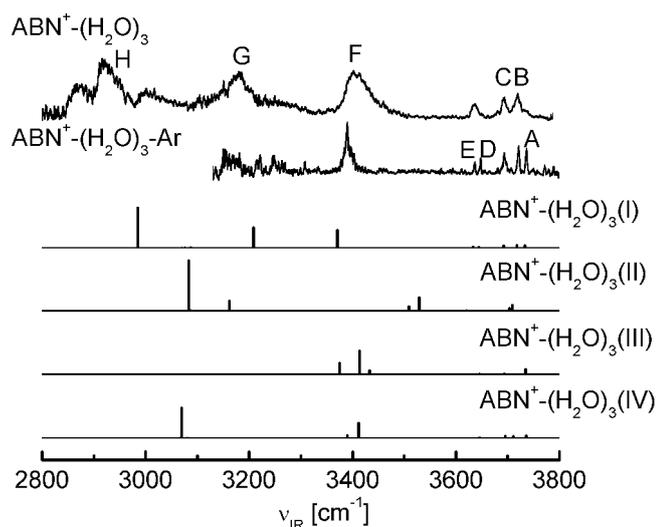


**Abbildung 5.19:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  und  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$  im Vergleich zu IR-Strichspektren verschiedener  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Isomere berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ (Abb. 5.8). Die Positionen, Breiten, Schwingungs- und Isomerzuordnungen der Übergänge sind in Tabelle 5.3 bzw. 5.4 gelistet.

$\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{I})$  hindeutet, ist das Auftreten von nur zwei Übergängen im O–H-Streckbereich, welche gegenüber den Wasserabsorptionen des  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O}(\text{H})$  Spektrums nur um wenige Wellenzahlen verschoben sind. Die beiden Wassermoden  $\nu_s^{\text{OH}} = 3635$  (E) und  $\nu_a^{\text{OH}} = 3718 \text{ cm}^{-1}$  (B) treten mit einer Rotverschiebung von  $\Delta\nu_s^{\text{OH}} = -22$  und  $\Delta\nu_a^{\text{OH}} = -38 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Wassermonomer auf, was sehr gut mit der Rechnung übereinstimmt ( $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}} = -26/-39 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebungen  $\Delta\nu_{s/a}^{\text{OH}}$  fallen etwas geringer als die gemessenen des  $\text{ABN}^+\text{-H}_2\text{O-Ar}$  Clusters aus ( $25/41 \text{ cm}^{-1}$ ), was auf eine etwas schwächere N–H···O-Wasserstoffbrücke zurückzuführen ist. Ein weiterer Übergang kann in den beiden IRPD-Spektren bei ca.  $3260 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dieser wird ebenfalls in den REMPI-IR- [144] und EI-IR-Spektren des Clusters  $\text{ABN}^+\text{-Ar}_n$  beobachtet und wird dem ersten Oberton der Scherenschwingung der Aminogruppe  $2\nu_b$  zugeordnet.

### 5.4.11 $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$

Wie bereits bei den Clustern  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \leq 2$  gezeigt worden ist, erfolgt auch in den IRPD-Spektren der Cluster  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$  und  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ , abgesehen von den Breiten der Übergänge, keine fundamentale Änderung des IRPD-Spektrums (Abb. 5.20, Tabelle 5.3 und 5.4). Ein Vergleich mit den gerechneten Spektren liefert eine gute Übereinstimmung der beiden experimentellen Spektren mit dem gerechneten des Isomers (I). Das  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$  Spektrum weist fünf schmale isolierte Banden im Bereich der freien O–H-Streckschwingungen (A–E) bei  $3736$ ,  $3721$ ,  $3693$ ,  $3648$  und  $3636 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Frequenzen sind mit  $0\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$  systematisch höher als die gerechneten des Clusters  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$ . Die Banden A und B werden dabei der freien  $\nu_a^{\text{OH}}$  der  $(\text{H}_2\text{O})_2$  und der  $\text{H}_2\text{O}$  Untereinheit zugeordnet. Gleiches gilt für die symmetrische O–H-Streckschwingungen. Hier wird ebenfalls die höherfrequente Schwingung D der  $\nu_s^{\text{OH}}$  Schwingung der  $(\text{H}_2\text{O})_2$  und die Bande E der  $\nu_s^{\text{OH}}$  Schwingung der  $\text{H}_2\text{O}$  Untereinheit zugeordnet. Die Schwingungen des terminalen Wassers der  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Einheit sind etwas höher in der Frequenz, da die Bindung des Wassers, welches direkt an die Aminogruppe bindet etwas stärker ist. Die verbleibende Bande C bei  $3693 \text{ cm}^{-1}$  kann der freien O–H-Streckschwingung  $\nu_f^{\text{OH}}$  der  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Untereinheit zugeordnet werden. Die dazugehörige gebundene Streckschwingung  $\nu_g^{\text{OH}}$  wird bei  $3389 \text{ cm}^{-1}$  (F) im  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{···Ar}$  Spektrum gemessen. Die starken Ko-



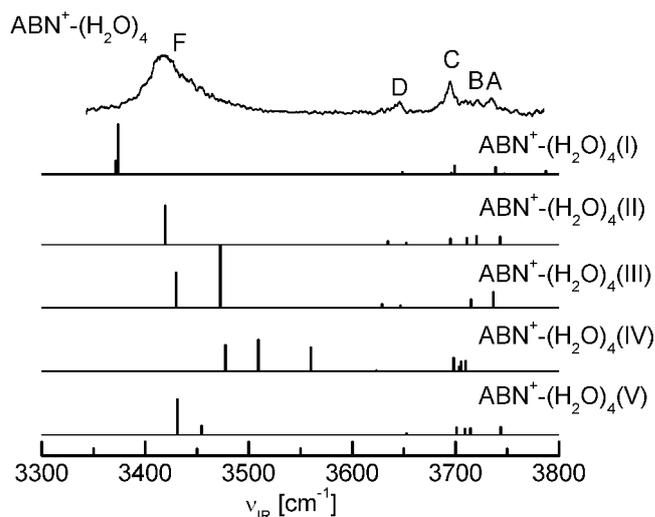
**Abbildung 5.20:** IRPD-Spektren von  $ABN^+-(H_2O)_3$  und  $ABN^+-(H_2O)_3-Ar$  im Vergleich zu IR-Strichspektren verschiedener  $ABN^+-(H_2O)_3$  Isomere berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ (Abb. 5.9). Die Positionen, Breiten, Schwingungs- und Isomerzuordnungen der Übergänge sind in Tabelle 5.3 bzw. 5.4 gelistet.

operationseffekte, welche durch die Rechnung vorhergesagt werden, spiegeln sich in der großen Rotverschiebung der gebundenen O–H···O-Schwingung wider. Diese verschiebt sich in dem  $ABN^+-(H_2O)_3-Ar$  Spektrum um  $\Delta\nu_b^{OH} = -212 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem ungestörten  $(H_2O)_2$  Dimer und stimmt exzellent mit der gerechneten Verschiebung überein ( $\Delta\nu_b^{OH} = -192 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Banden H und G bei 2920 und 3180  $cm^{-1}$  werden, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen (2985 und 3209  $cm^{-1}$ ), den Streckschwingungen der Aminogruppe  $\nu_{s/a}$  zugeordnet. Durch die etwas stärkere N–H···O-Brücke zu  $(H_2O)_2$  im Vergleich zur H-Brücke zu  $H_2O$  (1,731 bzw. 1,853 Å) besitzt die Bande H ( $\nu_s$ ) einen stärkeren N–H-Streckcharakter, während die Bande G ( $\nu_a$ ) eine größere Intensität und mehr den Charakter einer lokalen N–H-Streckmode aufweist.

Der Vergleich der experimentellen und der gerechneten Spektren der weiteren Isomere (II–VI) zeigt keine deutlichen Indikatoren für die Beteiligung dieser Isomere. Daher sind die Populationen unterhalb des Detektionslimit. Hier würde z. B. das ringförmige Isomer (II) intensive O–H-Streckschwingungsbanden bei 3509 und 3529  $cm^{-1}$  aufweisen, welche in den experimentellen Spektren nicht zu erkennen sind. Weiterhin ist keine Bande im freien N–H-Streckbereich (3440  $cm^{-1}$ ) zu erkennen, was daher die Isomere (III–IV) mit nur einer gebundenen N–H-Bindung ausschließt. Ebenso enthalten die IR-Spektren keinen Hinweis auf Isomere, welche neben einer Bindung zur  $NH_2$ -Gruppe eine innere Solvatisierung an der CN- (V), CH- (VI) oder  $\pi^{(*)}$ -Seite aufweisen.

#### 5.4.12 $ABN^+-(H_2O)_4$

Abbildung 5.21 zeigt den Vergleich des IRPD-Spektrums des Clusters  $ABN^+-(H_2O)_4$  mit gerechneten Strichspektren. Das Signal der  $ABN^+-(H_2O)_4-Ar$  Cluster war zu gering, um ein strukturiertes Spektrum aufzunehmen. Die intensiven Banden A–D bei 3735, 3694, 3646 und 3418  $cm^{-1}$  werden sowohl gut durch die Positionen als auch durch die relativen Intensitäten des gerechneten Strichspektrums des Isomers (I) wiedergegeben. Dieses Isomer besitzt zwei  $H_2O$  Dimere, welche die N–H-Bindungen solvatisieren. Die gerechneten O–H-Frequenzen betragen  $\nu_a^{OH} = 3739$ ,  $\nu_f^{OH} = 3699$ ,  $\nu_s^{OH} = 3649$  und  $\nu_g^{OH} = 3374 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist ein geringes Signal zwischen den Banden A–C zu erkennen. Dieses könnte darauf hindeuten, dass eine geringe Population schwächer gebundener Isomere vorliegt.



**Abbildung 5.21:** IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  im Vergleich zu IR-Strichspektren verschiedener  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Isomere berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ (Abb. 5.10). Die Positionen, Breiten, Schwingungs- und Isomerzuordnungen der Übergänge sind in Tabelle 5.3 gelistet.

## 5.5 Bindungsenergien

In Tabelle 5.5 werden die Photofragmentationsverhältnisse des IRPD-Prozesses der Cluster  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  zusammengefasst (Gleichung 2.1). Dabei werden diese auf der Absorption der symmetrischen Streckschwingung der Aminogruppe  $\nu_s$  der jeweiligen stabilsten Isomere erzielt. Die eingestrahlte Photonenenergie liegt also ca. bei  $3350$  bis  $3370 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den untersuchten Größen ( $n$ ) der  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  Cluster liegen die Fragmentationskanäle ( $m$ ) dicht beieinander. Durch die in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Annahmen kann somit die ungefähre Bindungsenergie der Liganden abgeschätzt werden.

Eine Analyse der Photofragmentationsverhältnisse mit  $\text{L} = \text{Ar}$  führt auf die Bindungsenergien  $D_0(\pi) < 560$  und  $D_0(\text{H}) > 480 \text{ cm}^{-1}$ . Unter der Annahme, dass die Bindungsenergie des H-gebundenen Isomers nur geringfügig größer ist ( $D_0(\text{H}) \approx D_0(\pi)$ ), lassen sich diese Werte auf  $480 < D_0(\text{H}/\pi) < 560 \text{ cm}^{-1}$  eingrenzen. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen, welche für die beiden Isomere eine Bindungsenergie von  $D_0(\text{H}) = 532$  und  $D_0(\pi) = 512 \text{ cm}^{-1}$  ausgegeben. Die Photofragmentationsverhältnisse der LID-Spektren von  $\text{ABN}^+(\text{N}_2)_n$  grenzen die Werte der Bindungsenergien eines  $\text{N}_2$  Liganden auf  $800 < D_0(\text{H}) < 1700$  und  $D_0(\pi) < 1100 \text{ cm}^{-1}$  ein, was ebenfalls konsistent zu den gerechneten Bindungsenergien  $D_0(\text{H}) = 595$  und  $D_0(\pi) = 530 \text{ cm}^{-1}$  ist.

Durch die hohe Bindungsenergie eines polaren Wasserliganden dissoziiert bei dem IRPD-Prozess maximal ein  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem  $\text{ABN}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster. Aus diesem Grund

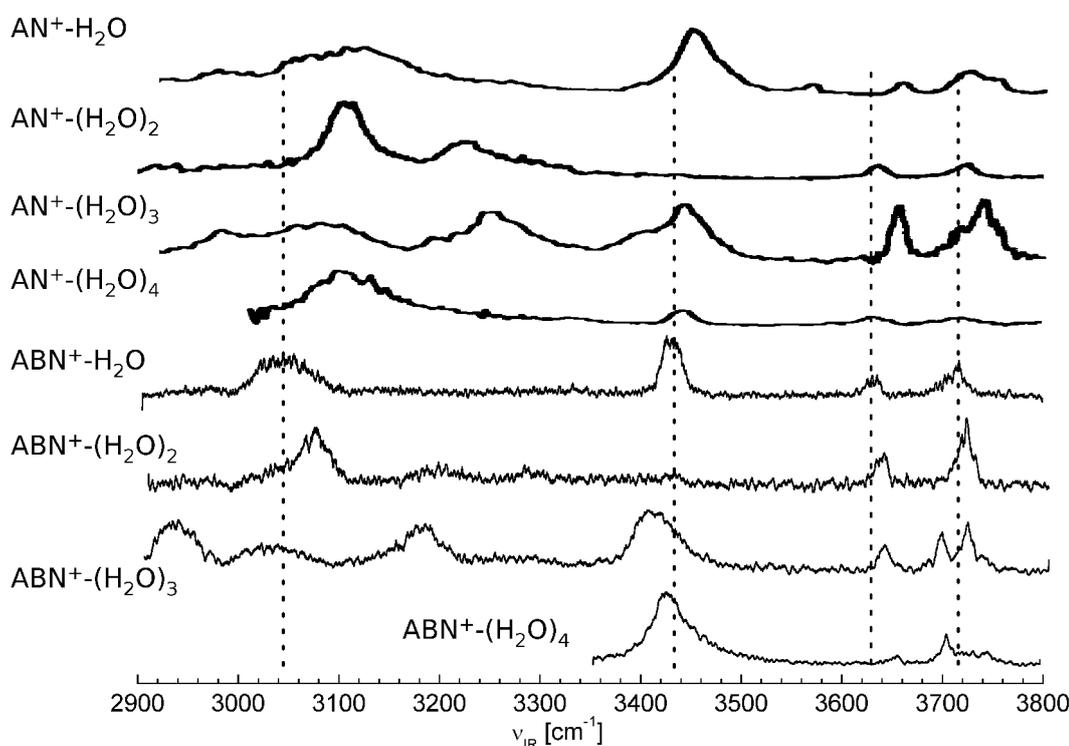
L	$n$	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$
Ar	1–4	100		
	5	80	20	
	6	60	40	
	7		85	15
N <sub>2</sub>	1–2	100		
	3	50	50	
	4		100	

**Tabelle 5.5:** Photofragmentationsverhältnisse (in %) der Komplexe  $\text{ABN}^+-\text{L}_n$  (Gleichung 2.1) gemessen auf der freien bzw. gebundenen N–H-Streckschwingung  $\nu_{\text{NH}}$ . Nur Kanäle mit einem Anteil von  $\geq 5\%$  sind angeführt. Alle Angaben sind auf 5% gerundet.

kann die Bindungsenergie eines H<sub>2</sub>O mit diesem Messaufbau nicht bestimmt werden. Hier geben die Rechnungen eine Bindungsstärke von  $D_0(\text{H}) = 4992 \text{ cm}^{-1}$  an. Die Bindungsstärke der Liganden H<sub>2</sub>O und T in dem  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n\text{-T}$  Cluster kann ebenfalls nicht näher eingegrenzt werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Bindungsenergien eines Ar oder N<sub>2</sub> an einem  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster in etwa den Bindungsenergien an der jeweiligen H- oder  $\pi$ -Position der  $\text{ABN}^+-\text{Ar}_n$  oder  $\text{ABN}^+(\text{N}_2)_n$  Cluster entsprechen.

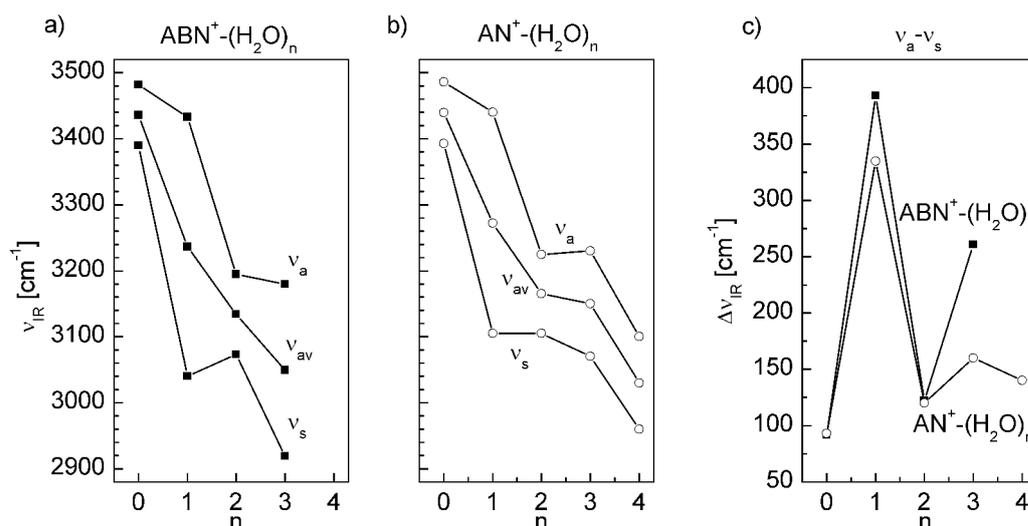
## 5.6 Effekte der Nitrilsubstitution, H→CN

Ein Vergleich von  $\text{ABN}^{(+)}-\text{L}$  und  $\text{AN}^{(+)}-\text{L}$  zeigt den Effekt auf die strukturellen, vibratorischen und elektronischen Eigenschaften des aromatischenamins durch die H→CN-Substitution in *para*-Position im neutralen und geladenen Zustand. Die fundamenta-

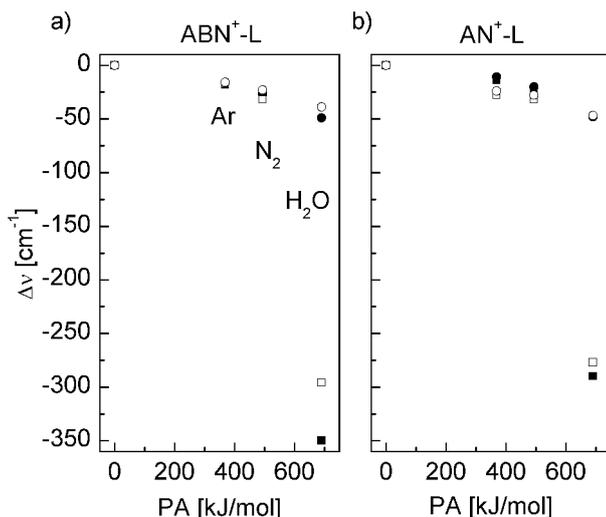


**Abbildung 5.22:** Vergleich der IRPD-Spektren von  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{AN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  (Spektren aus [154]). Insgesamt sind die  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{AN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  Spektren sehr ähnlich, was anzeigt, dass das sequentielle Clusterwachstum und die stabilsten Isomere sehr ähnlich sind. Zum besseren Vergleich sind die Maxima der Übergänge der O–H- und N–H-Schwingungen des Clusters  $\text{ABN}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{H})$  durch gepunktete Linien markiert ( $\nu_s = 3040$ ,  $\nu_a = 3433$ ,  $\nu_s^{\text{OH}} = 3630$  und  $\nu_a^{\text{OH}} = 3713$ ). Der Vergleich zeigt ebenfalls, dass durch die etwas acideren NH-Protonen der Aminogruppe die N–H-Streckfrequenzen von  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  bei niedrigeren Frequenzen als die entsprechenden Übergänge von  $\text{AN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  auftreten. Ebenso sind die Übergänge in den Spektren von  $\text{ABN}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  weniger breit, was für die Produktion einer kälteren Spezies in der Ionenquelle spricht.

len N–H-Streckschwingungen von AN betragen im Zustand  $S_0$   $\nu_{s/a} = 3421/3508 \text{ cm}^{-1}$  [163] und bei ABN  $\nu_{s/a} = 3436/3533 \text{ cm}^{-1}$ . Das bedeutet, dass durch die H→CN-Substitution eine signifikante Blauverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a} = +22/+29 \text{ cm}^{-1}$  [144] hervorgerufen wird, welche im Einklang mit den Rechnungen ist ( $\Delta\nu_{s/a} = +16/+23 \text{ cm}^{-1}$ ). Im geladenen Grundzustand  $D_0$  verkehrt sich dieser Effekt ins Gegenteil. Abbildung 5.22 zeigt einen direkten Vergleich der  $ABN^+-(H_2O)_n$  und  $AN^+-(H_2O)_n$  Spektren der Clustergröße  $n \leq 4$ . Durch die H→CN-Substitution verschieben die N–H-Schwingungen der Kationen zu  $\nu_{s/a} = 3393/3486 \text{ cm}^{-1}$  bei  $AN^+$  [163] und zu  $\nu_{s/a} = 3390/3482 \text{ cm}^{-1}$  bei  $ABN^+$ . Dies entspricht einer Rotverschiebung von  $\Delta\nu_{s/a} = -3/-4 \text{ cm}^{-1}$  (Rechnung:  $\Delta\nu_{s/a} = -5/-6 \text{ cm}^{-1}$ ). Durch die etwas schwächeren N–H-Bindungen wird die Aminogruppe des  $ABN^+$  acider und damit ein besserer Protonendonator. Im Vergleich zu  $AN^+$  werden daher die Wasserstoffbrücken stabiler, was anhand der größeren Rotverschiebung der H-gebundenen Isomere zu erkennen ist. Abbildung 5.23 zeigt die Rotverschiebungen der N–H-Streckschwingungen durch das Solvatisieren mit Wasserliganden und auch die Rotverschiebung durch das Anbinden eines unpolaren Liganden ist bei  $ABN^+$  größer (Abb. 5.24). Auch die gerechneten Bindungsenergien sind bei  $ABN^+$  geringfügig größer als bei  $AN^+$ . So steigt z. B. die Bindungsenergie  $D_0(H)$  eines H-gebundenen Ar Liganden von 505 auf 532  $\text{cm}^{-1}$ . Dieses Verhalten wurde bereits durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Cyanogruppe erklärt. Außerdem wird durch die Konjugation des freien Elektronenpaares der Aminogruppe und den  $\pi$ -Orbitalen des aromatischen Rings ebenfalls die Elektronendichte auf dem  $C_6H_4$ -Ring gemindert [163]. Eine NBO-Analyse der beiden Kationen zeigt eine Erhöhung der positiven Partialladung von  $\Delta q = +0,01 e$  auf der Aminogruppe und  $\Delta q = +0,16 e$  auf dem Ring durch die H→CN-Substitution, wodurch nicht nur die H- sondern auch die Stärke der  $\pi$ -Bindung zunimmt. Im Falle von Ar steigt diese um  $\Delta D_0(\pi) = +123 \text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 5.1). Trotz der Zunahme der Bindungsstärke des aromatischen  $\pi$ -Systems konnte bei der untersuchten Clustergröße keine Änderung



**Abbildung 5.23:** Graphische Darstellung verschiedener experimenteller Vibrationsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $ABN^+-(H_2O)_n$  und  $AN^+-(H_2O)_n$  [154] ( $n \leq 4$ ) als Funktion der Clustergröße  $n$ : **a)**  $\nu_{s/a}$  und der Mittelwert  $\nu_{av}$  für  $ABN^+-(H_2O)_n$ ; **b)**  $\nu_{s/a}$  und der Mittelwert  $\nu_{av}$  für  $AN^+-(H_2O)_n$ ; **c)** Vergleich der Differenzfrequenzen  $\nu_a - \nu_s$



**Abbildung 5.24:** Vergleich der experimentellen (gefüllt) und gerechneten (offen, M06-2X/aug-cc-pVTZ) Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{s/a}$  (Kreis/Kasten) von **a)**  $\text{ABN}^+ - \text{L}(H)$  und **b)**  $\text{AN}^+ - \text{L}(H)$  durch die Komplexbildung mit den H-gebundenen Liganden  $L = \text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Funktion der Protonenaffinität (PA) [26]. Mit spektroskopischen Daten zu  $\text{AN}^+ - \text{L}$  aus [37, 38, 154].

des Bindungsmotivs festgestellt werden. Hier wäre im Gegensatz zu den  $\text{AN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  Clustern [154] durch die stärkere  $\pi$ -Bindung eine Rückfaltung des Wassernetzwerks zum Ring denkbar gewesen.

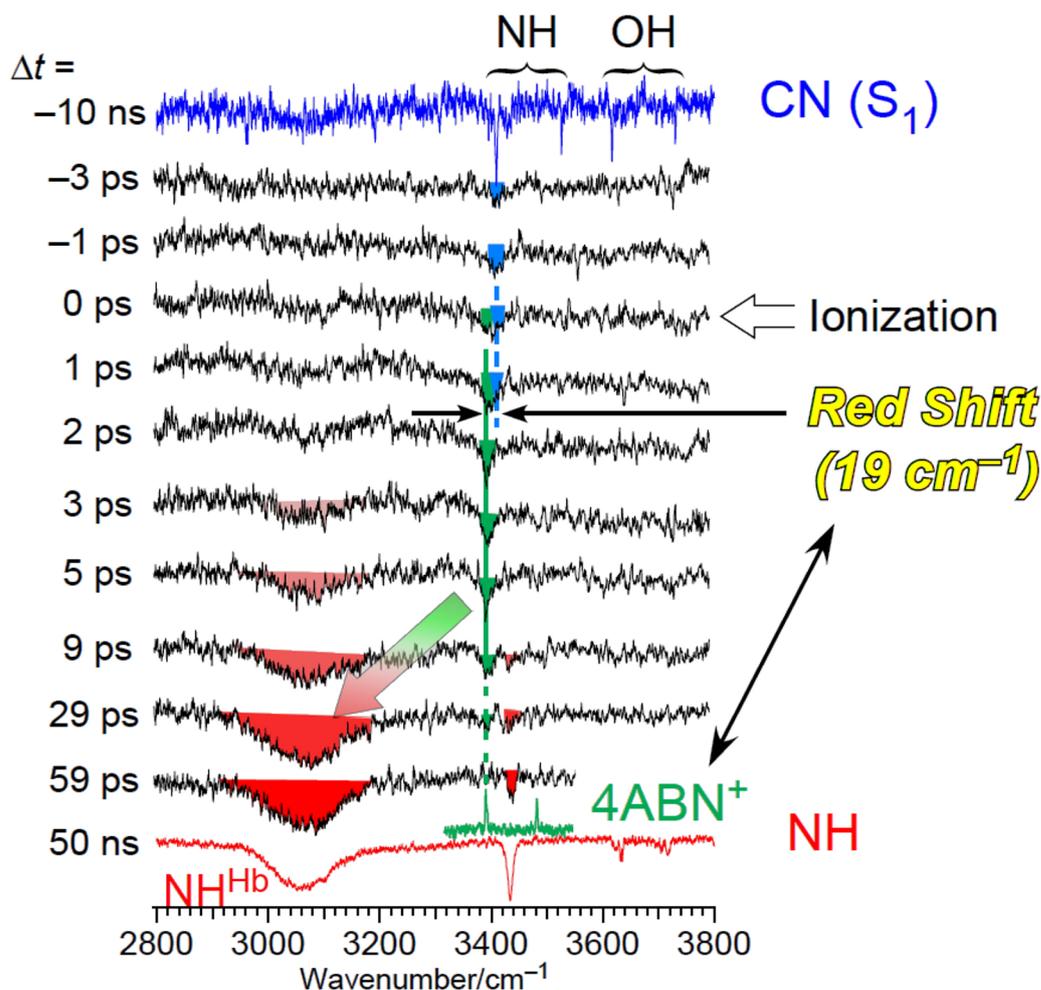
Die IRPD-Spektren größerer  $\text{AN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster ( $n = 6-8$ ) wurden durch Strukturen mit einem Protontransfer in das Wassernetzwerk interpretiert [154]. Bis zur maximal gemessenen Clustergröße  $n = 4$  zeigen die N-H- und O-H-Bindungen der stabilsten Isomere an, dass eine größere Anzahl an Wasserliganden benötigt wird. Diese Vermutung wird durch die Interpretation von IRPD-Spektren gestützt, bei denen die  $\text{AN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster durch Photoionisation generiert wurden. In diesen ist bis zu einer Clustergröße von  $n = 12$  kein Protontransfer erkennbar [164]. Andererseits haben die Rechnungen gezeigt, dass in  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  Clustern ab der Clustergröße  $n \geq 5$  die innere Ionensolvatisierung und eine Bindungen an das Netzwerk vergleichbare Bindungsenergien besitzen könnten. Dieses wurde in den vorherigen Arbeiten zu  $\text{AN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{ABN}^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$  nicht berücksichtigt [154, 164, 165].

## 5.7 Zeitaufgelöste Messung an $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}$

Bei dem neutralen  $\text{ABN} - \text{H}_2\text{O}$  Dimer wurden zwei Isomere durch den Vergleich von REMPI-IR-Spektren und quantenchemischen Rechnungen (MP2/6,31++G(2d,p) bzw. MP2/6-31+G\*\*) identifiziert. Diese sind das NH- und CN-Isomer. Zusätzlich wurden noch ein CN-Isomer mit einem linear angebindenem  $\text{H}_2\text{O}$  Liganden gefunden ( $D_0 = 1151, 1067$  und  $1112 \text{ cm}^{-1}$ ) [151, 166]. Durch die zusätzliche Wechselwirkung der Ladung nach der Ionisation wird das NH-Isomer ( $D_0 = 5644 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Abstand ( $> 2200 \text{ cm}^{-1}$ ) das energetisch günstigste Isomer. Daher kann dieses durch vertikale Ionisation mittels REMPI leicht aus dem neutralen  $\text{ABN} - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  generiert werden [144, 148, 151]. Das lineare CN-Isomer wird in den REMPI-IR-Spektren nicht beobachtet [144, 148, 151, 156], da dieses Isomer aufgrund des Franck-Condon-Prinzips sehr ungünstig wird oder unmittelbar dissoziiert. Dieses lineare CN-Isomer wurde nur in LIF-Messungen detektiert [166].

Bei der Ionisierung mittels 1+1-REMPI (einfarbig) des neutralen CN-Isomers, welches eine ähnliche Konfiguration wie der  $\text{ABN}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CN})$  Cluster besitzt, wurden in den IR-

Dip-Spektren nur die Übergänge des globalen NH-Minimums identifiziert (Abb. 5.17), was auf eine schnelle  $\text{CN} \rightarrow \text{NH}$ -Isomerisierungsreaktion mit hundertprozentiger Effizienz zurückzuführen ist [145]. Vermutlich wird hier durch 1+1-REMPI das CN-Isomer mit beachtlicher Vibrationsenergie produziert und kann daher innerhalb weniger Pikosekunden aufgrund der kleinen Barrierenhöhen von weniger als  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.6) in das NH-Isomer übergehen.



**Abbildung 5.25:** Zeitaufgelöste IR-Dip-Spektren von  $\text{ABN}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  [100]. Die Spektren bei  $\Delta t = -10 \text{ ns}$  und  $\Delta t = 50 \text{ ns}$  sind „statische“ IR-Spektren des CN-gebundenen Isomers im neutralen  $S_1$  und des H-gebundenen im elektronisch geladenen Zustand  $D_0$  (gemessen mit Nanosekundenlasern). Die Umlagerung des Wassers von der CN- zur NH-Seite kann anhand des Rückgangs der Schwingung  $\nu_s$  des CN-Isomers (blauer Dip) und des Auftretens der H-gebundenen  $\text{NH}^{\text{Hb}}$ -Schwingungen (rote Dips) gemessen werden. Es kann auf eine Zeitspanne von  $\Delta t \approx 20 \text{ ps}$  für den Umlagerungsprozess geschlossen werden. Zum Vergleich ist das Spektrum des  $\text{ABN}^+$  Monomers abgebildet (grün). Das temporäre Auftreten der freien NH-Schwingung (grüner Dip) deutet darauf hin, dass der Prozess über einen Zwischenschritt abläuft, bei dem ein Isomer mit freier NH-Schwingung auftritt.

Im Rahmen der Kooperation wurden an dem CN-Isomer zeitaufgelöste Messungen durchgeführt [100]. Diese Messungen sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Dabei wurde über den Zustand  $S_1$  des neutralen CN-Isomers mittels 1+1'-REMPI das Isomer  $ABN^+ - H_2O(CN)$  produziert. Durch die zweifarbige und daher weichere Ionisation konnte die überschüssige innere Energie reduziert und somit dieses  $ABN^+ - H_2O(CN)$  Isomer im lokalen Minimum generiert werden. Direkt nach der Ionisation war zu erkennen, dass neben der NH-Schwingung, welche dem CN-Isomer zuzuordnen ist, die freie  $\nu_s$  mit einer Rotverschiebung von  $19 \text{ cm}^{-1}$  auftrat. Dies lässt auf einen Zwischenzustand schließen, bei dem ein Isomer mit freier N-H-Bindung vorliegt. Danach bildete sich die gebundene und freie N-H-Streckschwingung des Isomers  $ABN^+ - H_2O(NH)$  aus. Dieser Prozess war nach  $\Delta t \approx 20 \text{ ps}$  vollständig ausgeführt, was ein Vergleich mit dem „statischen“ Spektrum ( $\Delta t = 50 \text{ ns}$ ) zeigt.

## 5.8 Zusammenfassung

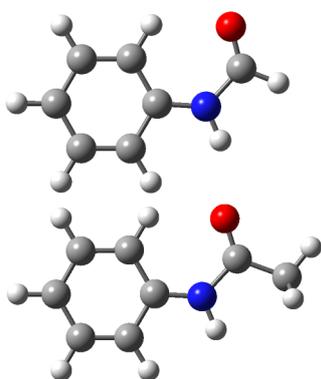
Die hier gezeigten IRPD-Spektren im N-H- bzw. O-H-Streckbereich von größenselektierten  $ABN^+ - L_n$  Clustern zeigen den schrittweisen Solvatisierungsprozess von  $ABN^+$  durch bis zu  $n \leq 4$  unpolare, quadrupolare und dipolare Liganden ( $L = \text{Ar}, \text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ebenso werden diese Spektren mit DFT-Rechnungen verglichen. Für alle drei verschiedenen Liganden beginnt die initiale Solvatisierung identisch. Die ersten beiden Liganden binden zu den beiden Protonen der aciden Aminogruppe, was eine Unterschale der Solvatisierung darstellt. Die weitere Solvatisierung dieses  $ABN^+ - L_n(2H)$  Kern-Trimers bei steigender Clustergröße ( $n \geq 3$ ) erfolgt bei Ar und  $\text{N}_2$  durch schwächere  $\pi$ -Bindungen, im Falle von  $\text{H}_2\text{O}$  durch das Ausbilden eines Wassernetzwerks.

Durch den geringen Unterschied der  $\pi$ - und H-Bindungsstärke bei  $L = \text{Ar}$  kann im IRPD-Spektrum von  $ABN^+ - \text{Ar}$  eine Population des  $\pi$ -Isomers von bis zu 15 % abgeschätzt werden. Bei bis zu vier Ar Liganden kann daher das Auftreten eines Isomers bestätigt werden, welches eine freie NH-Bindung aufweist. Für  $\text{N}_2$  ist dieser Unterschied größer, sodass weitere Isomere nur wenig zu den IRPD-Spektren beitragen. Das  $\pi/H$ -Verhältnis kann anhand des  $ABN^+ - \text{N}_2$  Spektrums auf unter 5 % abgeschätzt werden. In den  $ABN^+ - (\text{N}_2)_n$  Spektren mit  $n = 2-4$  ist das Auftreten eines weiteren Isomers nicht zu erkennen. Bei  $L = \text{H}_2\text{O}$  werden weitere Bindungsmotive energetisch günstiger, welche bei den Liganden Ar und  $\text{N}_2$  wegen geringer Bindungsenergie und geringer spektroskopischer Relevanz nur knapp betrachtet werden. Jedoch ist auch hier das H-Bindungsmotiv deutlich günstiger als die CN-, CH- und  $\pi^{(*)}$ -Bindungen. Bis zum größten gemessenen  $ABN^+ - (\text{H}_2\text{O})_4$  Cluster ist ausschließlich das Befüllen der ersten Unterschale aus den IRPD-Spektren abzuleiten. Weitere  $\text{H}_2\text{O}$  Liganden bilden ein Solvensnetzwerk aus. Ein Protonentransfer konnte bis  $n = 4$  nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten des bevorzugten Clusterwachstums wurde bereits bei den verwandten  $AN^+ - L_n$  Clustern mit  $L = \text{Ar}, \text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet [37, 38, 154].



# 6 Amidartige Benzolderivate\*

## 6.1 Einleitung



In diesem Kapitel wird die Interaktion zwischen den Molekülkationen  $\text{FA}^+$  und  $\text{AA}^+$  (Abb. 6.1) und den Liganden He, Ar,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Wie auch in den vorhergehenden Kapiteln wird dabei die Anzahl an Liganden schrittweise erhöht, um so Einblicke in den stufenweise Mikrosolvatationsprozess zu erhalten. Beide Moleküle weisen eine Amidbindung ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) auf, welche eine Phenylgruppe mit, im Falle von FA, einem Wasserstoffatom oder, im Falle von AA, mit einer Methylgruppe (Me) verbindet. Verknüpft diese Bindung zwei Aminosäuren, spricht man von einem Dipeptid. Bei der Verbindung mehrerer Aminosäuren entstehen Peptide bzw. Proteine. Daher werden diese beiden Moleküle häufig als Prototyp genutzt, um die Interaktion

von aromatischen Peptiden mit ihrer Umgebung zu charakterisieren. Hier sind z. B. die Derivate Paracetamol oder Phenacetin zu nennen, welche wichtige Komponenten in pharmazeutischen Anwendungen sind [170].

Die Komplexe  $\text{FA}^{(+)}-\text{L}_n$  und  $\text{AA}^{(+)}-\text{L}_n$  mit  $\text{L} = \text{He}, \text{Ar}, \text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gehören zu der Klasse der sauren aromatischen Moleküle, welche mit unpolaren bzw. polaren Liganden interagieren. Diese besitzen durch ihre saure funktionelle Gruppe und dem aromatischen Ring zwei konkurrierende Bindungsmotive. Bei FA und AA besteht die Möglichkeit einer Protondonorbindung zu dem H-Atom der Amidbindung. Weiterhin existiert die Möglichkeit der Stapelung der Liganden an dem  $\pi$ -Elektronensystem der Phenylgruppe. Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln und vorausgegangenen Studien an den Molekülen Phenol [27–29, 31, 33–35, 68, 119, 121, 171, 172], Anilin [37–39], Aminobenzonitril [143–145, 173], Indol [42], Imidazol [40], Naphtol [36], Resorzinol [32] und Tryptamin [174] beschrieben, zeigen spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen, dass im neutralen elektronischen Grundzustand  $\text{S}_0$  typischerweise eine Bindung zum stark polarisierbaren  $\pi$ -Elektronensystem des Rings bevorzugt wird. Bei den Kationen könnte sich durch die zusätzliche Ladung das Bindungsmotiv zu einem H-gebundenen Komplex ändern [18, 27]. Dieser ionisationsinduzierte Wechsel des Bindungsmotivs wurde bereits an

\*Die Daten dieses Kapitel wurde bereits vorveröffentlicht:

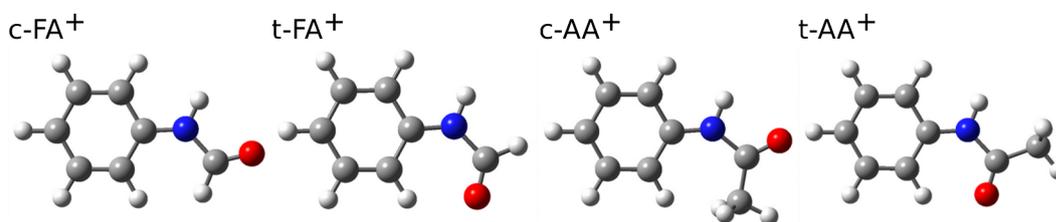
J. Klyne et al., *Phys. Chem. B* **118**, 3005 (2014) [167]

K. Tanabe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6604 (2012) [45]

M. Schmies et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7980 (2014) [168]

J. Klyne et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 1388 (2015) [169]

dem Molekül Phenol mit Edelgasen untersucht und findet typischerweise auf der Zeitskala weniger Pikosekunden statt [43, 44, 172]. Frühere Untersuchungen haben jedoch angedeutet, dass bei  $t\text{-AA}^+ - \text{Ar}$  sowohl in den neutralen Zuständen  $S_0$  und  $S_1$  als auch in dem geladenen elektronischen Zustand  $D_0$  eine  $\pi$ -Bindung bevorzugt wird [175].



**Abbildung 6.1:** Stabilste Strukturen von  $c/t\text{-FA}^+$  und  $c/t\text{-AA}^+$  gerechnet auf dem Niveau  $M06\text{-}2X/\text{aug-cc-pVTZ}$ . Charakteristische strukturelle Parameter, Schwingungen und Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 gelistet.

Die beiden Amide können jeweils als zwei verschiedene Rotamere auftreten (Abb. 6.1). Dies sind zum einen das stabilere *trans*-Isomer, bei dem der Torsionswinkel  $\theta_{\text{H-N-C=O}}$  der Amidbindung  $180^\circ$  beträgt (*t*-FA bzw. *t*-AA) und zum anderen das wesentlich weniger stabile *cis*-Isomer mit einer Torsion der Amidbindung von  $\theta_{\text{H-N-C=O}} = 0^\circ$  (*c*-FA bzw. *c*-AA). Vorausgehende Untersuchungen [176–180] zeigten, dass das relative Auftreten der beiden Rotamere von FA im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  stark von den experimentellen Bedingungen abhängt. So trat *c*-FA in kalten Molekularstrahlen nicht [176, 177], oder nur mit weniger als 10 % [178–180] auf. Bei Studien in der Lösung oder im Gasstrahl bei Raumtemperatur konnten jedoch Verhältnisse von bis zu 50 % abgeleitet werden [181–183]. Bei AA wurde in der kondensierten [184, 185] und Gasphase [178, 179, 186–188] fast ausschließlich *t*-AA detektiert. Nur in einer Arbeit wurde das *c*-AA durch Rotationsspektroskopie im Gasstrahl untersucht [189]. Hier konnte anhand der Auftrittshäufigkeit von ca. 15:1 der Unterschied der Gibbs-Energien auf  $\Delta G_{298} \approx 550 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden, was durch Rechnungen mit Störungstheorie wiedergegeben wurde [189]. Während Arbeiten zum neutralen FA [176–182, 190–192] und AA [178, 179, 186–189] gezeigt haben, dass die *trans*-Isomere planar sind bzw. alle schweren Atome in einer Ebene liegen ( $C_s$ ), findet bei den *cis*-Isomeren eine Verkippung der Phenyl- und Amidebene statt. Die Kationen beider Amide werden durch das Entfernen eines  $\pi$ -Elektrons aus einem bindenden Molekülorbital generiert, welches sowohl über den aromatischen Ring als auch über die Amidbindung delokalisiert ist [188, 193, 194]. Daher weisen beide Rotamer-Kationen eine planare Struktur auf und es vergrößert sich ihr energetischer Abstand. Im geladenen elektronischen Grundzustand  $D_0$  wurde durch ZEKE-Spektroskopie gezeigt, dass die Amide  $t\text{-FA}^+$  [193] und  $t\text{-AA}^+$  [195] als planares Molekül vorliegen. Ebenso existieren einige spektroskopische Daten zu intermolekularen Frequenzen von  $t\text{-FA}^+ - \text{Ar}(\pi)$  [196]. Einige ZEKE- und IR-Spektren von  $t\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  und  $t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  zeigen an, dass das Wasser an die N–H-Gruppe anbindet [186, 197, 198] bzw. bei der Generierung eines Kations mit C=O-gebundenem  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem neutralen Grundzustand  $S_0$  mittels REMPI eine Isomerisierungsreaktion des Wassers zur N–H-Gruppe stattfindet [186, 198, 199]. Eine ähnliche Pendelbewegung des Liganden von der CO- zur NH-Seite und zurück wurde auch nach Anregung in einen schwingungsangeregten Zustand an  $t\text{-FA} - \text{H}_2\text{O}$  beobachtet

[200]. Es existieren jedoch fast<sup>†</sup> keine spektroskopischen Untersuchungen der IR-Schwingungen der Cluster-Kationen mit unpolaren Liganden oder einer schrittweisen Solvatation mit polaren Liganden.

In den nächsten Abschnitten werden daher die quantenchemischen Rechnungen und IRPD-Spektren dieser Amide mit verschiedenen unpolaren und polaren Liganden im IR-Bereich zwischen 1100–3800 cm<sup>-1</sup> vorgestellt. In diesem liegen die Schwingungen der Amidgruppe (Amid I–III und Amid A), welche für weiterführende Strukturen, wie z. B. Proteinen, von größter Wichtigkeit sind. Die Schwingungen der Amidgruppe bestehen hauptsächlich aus der N–H-Streck-  $\nu_{\text{NH}}$  (Amid A), der C=O-Streck-  $\nu_{\text{CO}}$  (Amid I), der N–H-Biegeschwingung  $\beta_{\text{NH}}$  (Amid II) und einer Kombination der C–N-Streckschwingung und  $\beta_{\text{NH}}$  (Amid III).

## 6.2 Quantenchemische Rechnungen

### 6.2.1 Quantenchemische Parameter

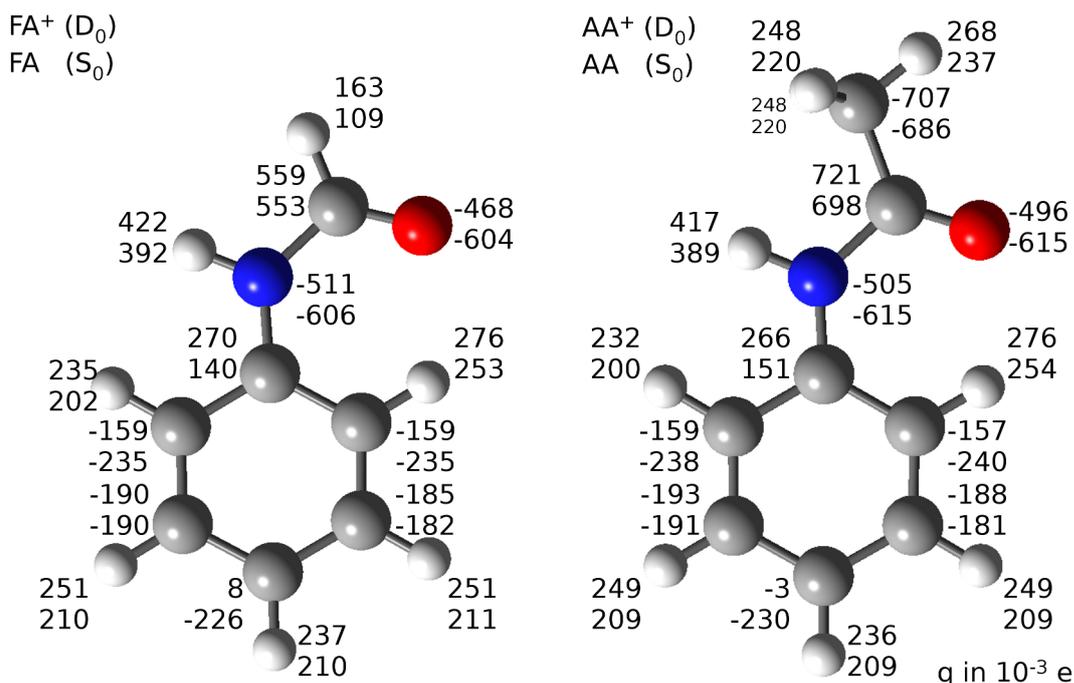
Sämtliche vorgestellte Rechnungen werden auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ durchgeführt, da sich diese Kombination als sehr verlässlich für diese Art von Berechnungen herausgestellt hat (Kapitel 3). Rechnungen mit MP2 liefern eine hohe Spinkontamination und sind daher nicht geeignet. Die Angaben der molekularen Parameter, Schwingungen und Bindungslängen werden nach einem Optimierungsprozess der Geometrie durchgeführt und die Bindungsenergien werden mit bzw. ohne Korrektur der Nullpunktschwingung angegeben. Die Schwingungen der Amide werden in der Fingerabdruckregion ( $\nu_{\text{IR}} < 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Faktor  $f = 0,98$  und in der C–H- und N–H-Streckregion mit  $f = 0,9543$  skaliert, um die gerechneten Frequenzen den gemessenen anzugleichen. Zusätzlich werden die Streckschwingungen des Wassers mit einem eigenen Faktor  $f_{\text{OH}} = 0,9443$  skaliert (Abschnitt 5.2.2).

Abbildung 6.1 zeigt die stabilsten Strukturen der Amide FA<sup>+</sup> und AA<sup>+</sup> sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Konfiguration. Die stabilsten *c/t*-FA<sup>+</sup>–L und *c/t*-AA<sup>+</sup>–L Dimere mit L = Ar, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sind in Abbildung 6.7–6.10 dargestellt. Die entsprechenden strukturellen, vibratorischen und energetischen Parameter, welche im Folgenden von Bedeutung sind, sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Dies sind die intramolekularen Abstände  $r_{\text{NH/CO}}$  der N–H- und C=O-Bindung der Amidgruppe und den damit verbundenen Streckschwingungen mit den Frequenzen  $\nu_{\text{NH/CO}}$  und den Intensitäten  $I_{\text{NH/CO}}$ . Bei Clustern werden außerdem noch die Bindungsenergien  $D_{e/0}$ , die intermolekularen Bindungslängen  $R$  und, bei einer H-Bindung, der Winkel  $\theta_{\text{NH-L}}$  angegeben. Die IR-Strichspektren der Monomere und Dimere werden in Abbildung 6.5 und 6.6 verglichen.

### 6.2.2 FA- und AA-Monomer-Kationen

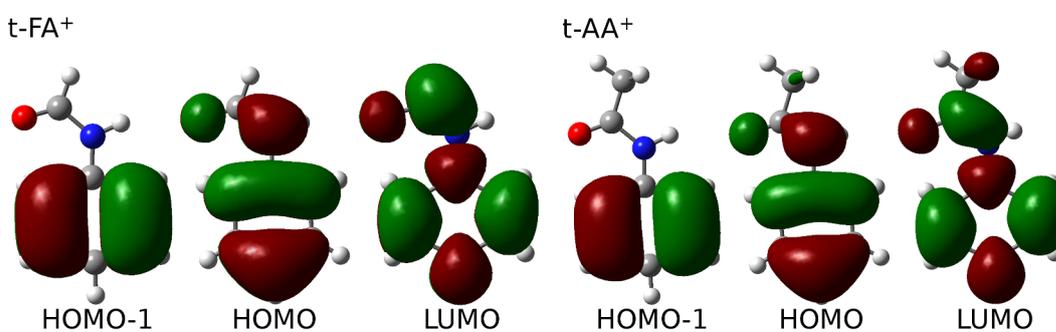
Der elektronische Grundzustand D<sub>0</sub> wird bei *c/t*-FA<sup>+</sup> und *c/t*-AA<sup>+</sup> durch das Entfernen eines bindenden  $\pi$ -Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital erzeugt. Dieses ist sowohl über den aromatischen Ring als auch über die Amidbindung delokalisiert [188, 196]. Die zusätzliche Ladung befindet sich hauptsächlich auf dem aromatischen

<sup>†</sup>Das *t*-FA<sup>+</sup>–Ar( $\pi$ ) Spektrum existiert bereits [196]

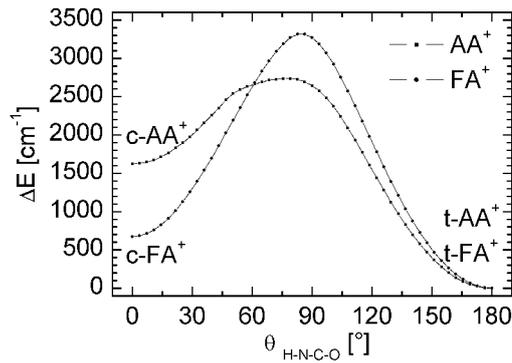


**Abbildung 6.2:** NBO-Ladungsverteilung (in 10<sup>-3</sup>e) von *t*-FA<sup>+</sup> (links) und *t*-AA<sup>+</sup> (rechts) in den elektronischen Grundzuständen D<sub>0</sub> (obere Zahl) und S<sub>0</sub> (untere Zahl) berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ

Ring. Dies ist bei *t*-FA<sup>+</sup> 0,835 *e* und bei *t*-AA<sup>+</sup> 0,708 *e* (Abb. 6.2). Daraus folgt, dass die Kationen *c/t*-FA/AA<sup>+</sup> im Zustand D<sub>0</sub> planar sind. In Abbildung 6.3 sind die Molekülorbitale der *trans*-Isomer-Kationen dargestellt. Wie bereits erwähnt ist das jeweilige *trans*-Isomer sowohl im neutralen elektronischen S<sub>0</sub> als auch im geladenen Grundzustand D<sub>0</sub> stabiler als das *cis*-Isomer. Bei FA<sup>+</sup> beträgt dieser Unterschied  $\Delta E_0(c/t) = 617 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_0(c/t) = 1736 \text{ cm}^{-1}$  im Falle von AA<sup>+</sup> ( $\Delta G_{298} = 591/1770 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich dazu fallen die energetischen Unterschiede der neutralen Monomere geringer aus:  $\Delta E_0(c/t) = 205 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_0(c/t) = 757 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta G_{298} = 194/954 \text{ cm}^{-1}$ ). Abbildung 6.4 zeigt den Potentialverlauf für die interne Rotation der Amidgruppe, bei der eine Torsion des Winkels  $\theta$  ( $\angle_{\text{H-N-C=O}}$ ) zwischen 0° (*cis*) und 180° (*trans*) stattfindet.

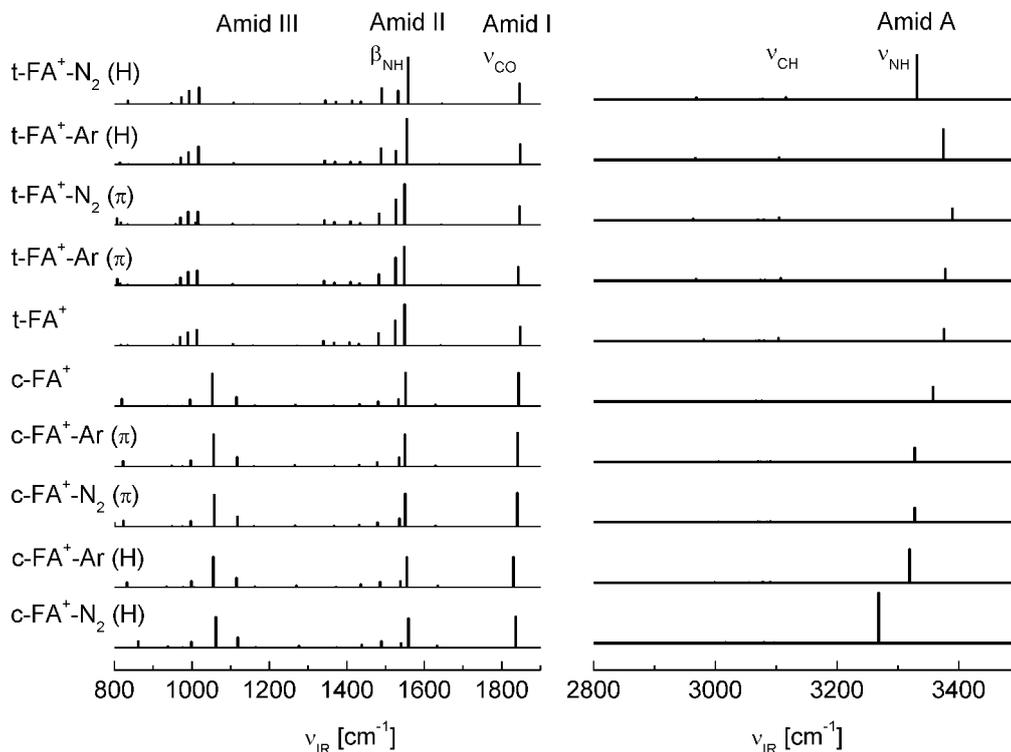


**Abbildung 6.3:** Höchste besetzte (HOMO und HOMO-1) und niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbitale der *t*-FA<sup>+</sup> und *t*-AA<sup>+</sup> Monomer-Kationen gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ

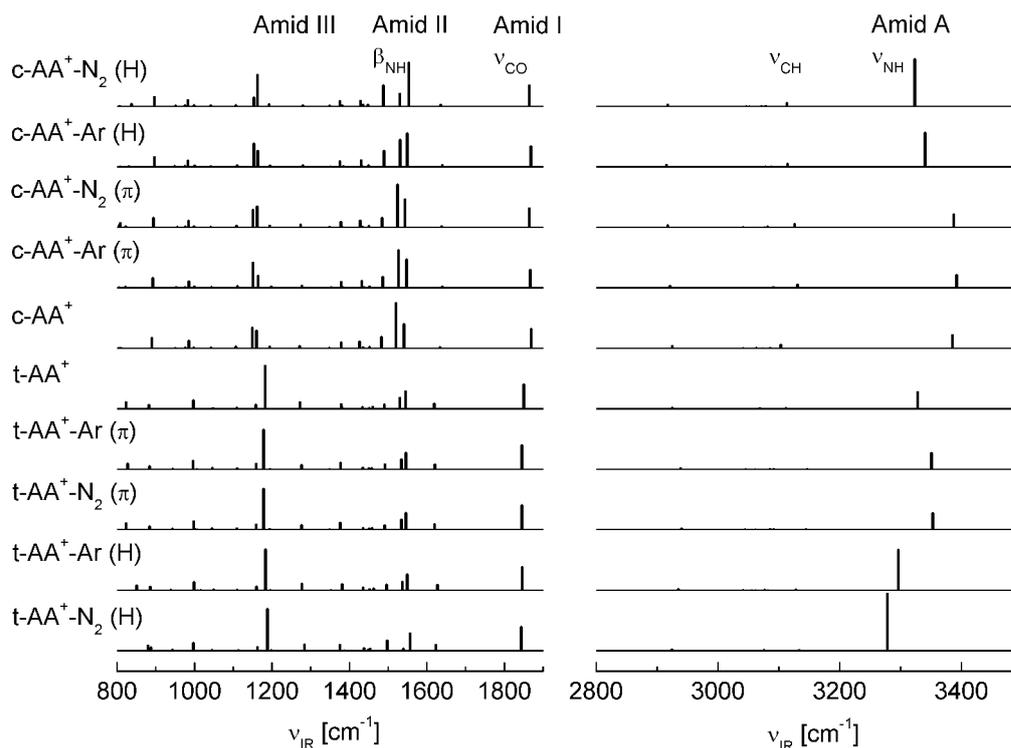


**Abbildung 6.4:** Potential der cis-trans-Isomerisierung von FA<sup>+</sup> und AA<sup>+</sup> gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Alle Koordinaten können relaxieren, außer dem Torsionswinkel  $\theta$  der Amidbindung ( $\angle_{\text{H-N-C=O}}$ ).

Es ist zu erkennen, dass beide Rotamere des jeweiligen Amids durch eine hohe Barriere voneinander getrennt sind ( $V_b = 3321/2738 \text{ cm}^{-1}$ ) und, sollten beide im Gasstrahl erzeugt werden, durch Stöße in ihren jeweiligen Potentialmulden gekühlt werden können. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit die *cis*- und *trans*-Konformere der Cluster gerechnet. Die gerechnete Ionisierungsenergie  $IE = 67\,603/68\,015 \text{ cm}^{-1}$  von *c/t*-FA<sup>(+)</sup> bzw.  $IE = 65\,677 \text{ cm}^{-1}$  von *t*-AA<sup>(+)</sup> stimmen gut mit den experimentellen Werten überein ( $IE = 67\,710 \pm 5/67\,408 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  [193] bzw.  $IE \approx 65\,536 \text{ cm}^{-1}$  [175]). Die N-H-Bindungen der *cis*-Kationen sind schwächer, länger und acider als die N-H-Bindungen der *trans*-Kationen, was bei *c/t*-FA<sup>+</sup> ( $r_{\text{NH}} = 1,018/1,014 \text{ \AA}$ ,  $q_{\text{H}} = 0,435/0,422 e$ ) zu einer niedrigeren



**Abbildung 6.5:** IR-Strichspektren von *c/t*-FA<sup>+</sup> und der Isomere der *c/t*-FA<sup>+</sup>-L Dimere mit L = Ar und N<sub>2</sub> im IR-Fingerabdruck- und Hydridstreckbereich gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Strukturen sind in Abb. 6.1, 6.7 und 6.8 dargestellt. Charakteristische strukturelle Parameter, Schwingungen und Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.



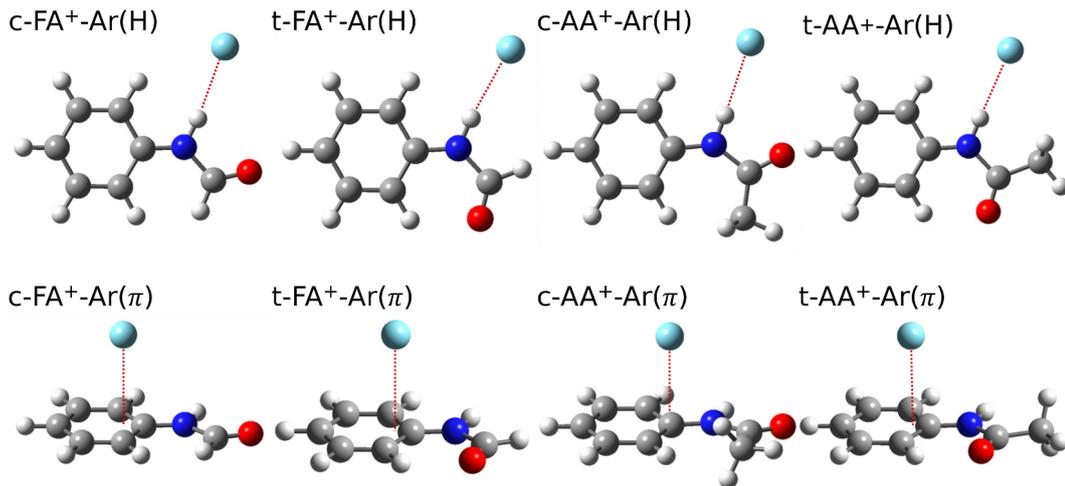
**Abbildung 6.6:** IR-Strichspektren von  $c/t\text{-AA}^+$  und der Isomere der  $c/t\text{-AA}^+-\text{L}$  Dimere mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  im IR-Fingerabdruck- und Hydridstreckbereich gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Strukturen sind in Abb. 6.1, 6.7 und 6.8 dargestellt. Charakteristische strukturelle Parameter, Schwingungen und Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

N–H-Streckfrequenz führt ( $\nu_{\text{NH}} = 3358/3376 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei  $c/t\text{-AA}^+$  ( $r_{\text{NH}} = 1,018/1,014 \text{ \AA}$ ,  $q_{\text{H}} = 0,431/0,417 e$ ) führt dies zu  $\nu_{\text{NH}} = 3328/3385 \text{ cm}^{-1}$ . Daher ist die NH-Gruppe des jeweiligen *cis*-Isomer-Kations ein stärkerer Protondonor und kann somit stärkere H-Bindung zu Solvensmolekülen eingehen.

### 6.2.3 $\text{FA}^+-\text{Ar}$ und $\text{AA}^+-\text{Ar}$

#### Ar (H)

Bei den kationischen Amid-Komplexen mit Ar existieren verschiedene Isomere. Das stabilste ist das planare Isomer  $t\text{-FA}^+-\text{Ar}(\text{H})$  bzw.  $t\text{-AA}^+-\text{Ar}(\text{H})$  (Abb. 6.7). Die Bindungsenergie dieser Cluster mit einer fast linearen H-Brücke beträgt  $D_0 = 585/579 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $t\text{-FA}^+-\text{Ar}(\text{H})$  ist der Ligand im Abstand  $R = 2,50 \text{ \AA}$  unter dem Winkel  $\theta_{\text{NH}-\text{Ar}} = 180^\circ$  an die N–H-Seite gebunden. Die intermolekularen Frequenzen betragen  $\beta' = 24$ ,  $\beta'' = 25$  und  $\sigma = 63 \text{ cm}^{-1}$ . Die N–H-Bindungslänge wird durch die Komplexierung mit Ar um  $\Delta r_{\text{NH}} = 1,8 \text{ m\AA}$  verlängert, was eine Rotverschiebung von  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -12 \text{ cm}^{-1}$  und eine Steigerung der Intensität um  $\Delta I_{\text{NH}} = 153 \%$  zur Folge hat. Die N–H-Biegeschwingungen in der Ebene ( $\beta_{\text{NH}} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) und aus der Ebene heraus ( $\gamma_{\text{NH}} = 721 \text{ cm}^{-1}$ ) verschieben sich ins Blaue (+6 und +30  $\text{cm}^{-1}$ ) und erfahren eine Änderung der Intensitäten (+10 und -45 %). Im Vergleich dazu erfahren die strukturellen und spektroskopischen Parameter



**Abbildung 6.7:** Stabilste Strukturen von  $c/t\text{-FA}^+\text{-Ar}$  und  $c/t\text{-AA}^+\text{-Ar}$  gerechnet auf dem Niveau  $M06\text{-}2X/aug\text{-}cc\text{-}pVTZ$ . Charakteristische strukturelle Parameter, Schwingungen und Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

von  $t\text{-AA}^+\text{-Ar(H)}$  ähnliche Änderungen. Hier beträgt der Bindungsabstand  $R = 2,50 \text{ \AA}$  mit einem Winkel  $\theta_{\text{NH-Ar}} = 178^\circ$ . Die intermolekularen Frequenzen betragen  $\beta' = 38$ ,  $\beta'' = 43$  und  $\sigma = 69 \text{ cm}^{-1}$ . Die N–H-Bindungslänge ändert sich um  $\Delta r_{\text{NH}} = 1,8 \text{ m\AA}$ , was zu einer Rotverschiebung von  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -45 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Steigerung der Intensität um  $\Delta I_{\text{NH}} = 155\%$  führt. Die Biegeschwingungen  $\beta_{\text{NH}} = 1550$  und  $\gamma_{\text{NH}} = 733 \text{ cm}^{-1}$  erfahren eine Blauverschiebung (+9 und +27  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine Intensitätsänderung (+38 und -39%). Auffällig bei diesen Werten ist der enorme Unterschied der Rotverschiebung der N–H-Streckschwingungen der beiden Amide, obwohl die Längenänderung der Bindung fast gleich ist. Dies lässt sich z. B. auf eine Frequenzverschiebung durch eine Fermiresonanz zurückführen [201], welche durch die verwandte quantenmechanische Rechnung nicht berücksichtigt wird. Die C=O-Bindungslängen werden durch die Komplexierung mit Ar an der H-Position nicht bzw. kaum beeinflusst, weshalb auch die Frequenzverschiebung der C=O-Bindung gering ist. Bei den *cis*-Isomeren fällt die Bindungsenergie geringfügig kleiner aus und die N–H-Schwingungen verschieben sich weniger stark. Die Bindungsenergien der Isomere  $c\text{-FA}^+\text{-Ar(H)}$  und  $c\text{-AA}^+\text{-Ar(H)}$  sind  $D_0 = 575$  bzw.  $475 \text{ cm}^{-1}$ .

### Ar ( $\pi$ )

Weiterhin existiert noch das lokale Minimum mit einem  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden. Auch hier sind die Parameter von  $t\text{-FA}^+\text{-Ar}$  und  $t\text{-AA}^+\text{-Ar}$  fast identisch: die Bindungsenergie beträgt  $D_0 = 505/548 \text{ cm}^{-1}$ , mit einem Abstand zwischen der Ring-Amid-Ebene und dem Liganden  $R = 3,31/3,32 \text{ \AA}$  und den intermolekularen Frequenzen  $\beta_x = 16/10$ ,  $\beta_y = 32/25$  und  $\sigma_z = 60/54 \text{ cm}^{-1}$ . Diese intermolekularen Schwingungen wurden bereits mittels ZEKE-Spektroskopie zu  $\beta_x = 7$ ,  $\beta_y = 32$  und  $\sigma_z = 47 \text{ cm}^{-1}$  für  $t\text{-FA}^+\text{-Ar}(\pi)$  [196] bzw.  $\beta_x = 12$  und  $\beta_y = 18 \text{ cm}^{-1}$  für  $t\text{-AA}^+\text{-Ar}(\pi)$  [175] bestimmt. Wie auch bei den in dieser Arbeit bereits behandelten Benzolderivat-Kationen gesehen, hat auch in diesem Fall die  $\pi$ -Stapelung nur marginalen Einfluss auf die Parameter der N–H-, C=O- und anderen Eigenschaften des Kations. So ist die Verschiebung der N–H-Frequenzen kleiner als  $6/3 \text{ cm}^{-1}$  und die Intensitäten ändern sich um weniger als 3%.

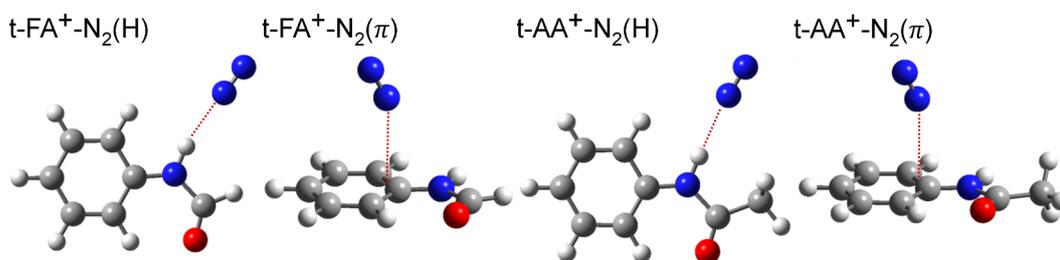
**Tabelle 6.1:** Charakteristische strukturelle Parameter (in Å und °), Schwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) und Bindungsenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Amid-Prototypen  $\text{FA}^{(+)}$  und  $\text{AA}^{(+)}$  und der Cluster  $\text{FA}^+-\text{L}$  und  $\text{AA}^+-\text{L}$ . (s. Abb. 6.1, 6.7 – 6.10). Gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Isomer	Symm.	$r_{\text{NH}}$	$r_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CO}}$	$D_e$	$D_0$	$R$	$\theta_{\text{NH-L}}$
<i>t</i> -FA	$C_s$	1,0068	1,2058	3471 (35)	1786 (367)				
<i>c</i> -FA	$C_1$	1,0096	1,2057	3444 (41)	1784 (715)				
<i>t</i> -FA <sup>+</sup>	$C_s$	1,0143	1,1853	3376 (118)	1848 (143)				
<i>c</i> -FA <sup>+</sup>	$C_s$	1,0181	1,1846	3358 (143)	1843 (249)				
<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0161	1,1859	3364 (298)	1841 (150)	679	585	2,500	179,7
<i>c</i> -FA <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0199	1,0923	3319 (333)	1830 (229)	628	506	2,491	174,5
<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_1$	1,0142	1,1854	3378 (114)	1842 (138)	620	505	3,309	
<i>c</i> -FA <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_1$	1,0180	1,1850	3343 (140)	1835 (251)	628	506	3,322	
<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0173	1,1862	3331 (438)	1846 (154)	1246	981	2,200	167,6
<i>c</i> -FA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0219	1,1860	3268 (498)	1836 (234)	1280	994	2,168	178,5
<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_1$	1,0145	1,1856	3389 (115)	1846 (140)	751	550	3,133	
<i>c</i> -FA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_1$	1,0181	1,1851	3328 (140)	1840 (255)	776	557	3,142	
<i>t</i> -FA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O(H)	$C_s$	1,0301	1,1883	3097 (1056)	1837 (147)	5530	4879	1,792	179,6
<i>c</i> -FA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O(H)	$C_s$	1,0397	1,1884	2944 (1278)	1824 (229)	5553	5000	1,750	174,0
<i>t</i> -AA	$C_s$	1,0063	1,2103	3482 (29)	1773 (258)				
<i>c</i> -AA	$C_1$	1,0096	1,2121	3435 (42)	1760 (561)				
<i>t</i> -AA <sup>+</sup>	$C_s$	1,0138	1,1890	3385 (101)	1869 (146)				
<i>c</i> -AA <sup>+</sup>	$C_s$	1,0181	1,1903	3328 (126)	1850 (184)				
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -He(H)	$C_s$	1,0137	1,1891	3403 (113)	1871 (148)	156	65	2,412	167,3
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0156	1,1895	3340 (258)	1869 (156)	720	579	2,502	178,3
<i>c</i> -AA <sup>+</sup> -Ar(H)	$C_s$	1,0200	1,1911	3296 (301)	1846 (173)	633	475	2,500	178,7
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_1$	1,0137	1,1893	3382 (98)	1868 (142)	585	548	3,319	
<i>c</i> -AA <sup>+</sup> -Ar( $\pi$ )	$C_1$	1,0180	1,1905	3351 (125)	1846 (180)	681	519	3,048	
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0168	1,1898	3324 (356)	1864 (157)	1127	977	2,226	176,3
<i>c</i> -AA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> (H)	$C_s$	1,0215	1,1918	3278 (427)	1843 (180)	1186	915	2,190	177,1
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_1$	1,0136	1,1895	3387 (98)	1864 (143)	715	520	3,149	
<i>c</i> -AA <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> ( $\pi$ )	$C_1$	1,0179	1,1905	3353 (125)	1845 (183)	882	615	2,785	
<i>t</i> -AA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O(H)	$C_s$	1,0273	1,1918	3161 (774)	1854 (147)	5252	4612	1,843	176,5
<i>c</i> -AA <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O(H)	$C_s$	1,0368	1,1883	3019 (1012)	1829 (165)	5203	4559	1,792	174,5

## 6.2.4 FA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> und AA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>

### N<sub>2</sub> (H)

Die verschiedenen Isomere von *t*-FA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> und *t*-AA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> sind in Abbildung 6.8 dargestellt und deren wichtigste Parameter in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Generell ist die Wechselwirkung der Kationen mit N<sub>2</sub> durch das permanente Quadrupolmoment und die höhere Polarisierbarkeit stärker als bei L = Ar. Dies ist auch bei FA<sup>+</sup> und AA<sup>+</sup> der Fall. Diese stärkere Interaktion tritt am deutlichsten durch die höhere Bindungsenergie  $D_0 = 981/977 \text{ cm}^{-1}$ , einem Bindungsabstand  $R = 2,20/2,23 \text{ \AA}$  und dem Winkel  $\theta_{\text{NH-Ar}} = 168/176^\circ$  hervor. Ebenso sind die zugehörigen intermolekularen Frequenzen fast identisch:  $\beta' = 23/29$ ,  $\beta'' = 43/38$ ,  $\gamma' = 108/106$ ,  $\gamma'' = 116/129$  und  $\sigma = 93/88 \text{ cm}^{-1}$ . Der N-H-Bindungsabstand ändert sich bei beiden Amiden um  $\Delta r_{\text{NH}} = 3,0 \text{ m\AA}$ , was zu einer Rotverschiebung von  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -45/-61 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Steigerung der IR-Intensität von  $\Delta I_{\text{NH}} = 271/252\%$  führt. Die Biegeschwingungen verschieben sich um  $\Delta \beta_{\text{NH}} = 10/13$  und  $\Delta \gamma_{\text{NH}} = 63/58 \text{ cm}^{-1}$  ins Blaue ( $\Delta I_\beta = 12/78$  und  $\Delta I_\gamma = -81/-73\%$ ).



**Abbildung 6.8:** Stabilste Strukturen von *t*-FA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> und *t*-AA<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Charakteristische strukturelle Parameter, Schwingungen und Bindungsenergien sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

### N<sub>2</sub> (π)

Wie auch bei L = Ar ist bei L = N<sub>2</sub> die π-Bindung ein lokales Minimum, der Unterschied zwischen H- und π-Motiv ist jedoch größer. Bei dieser π-Bindung betragen die Parameter  $D_0 = 550/520 \text{ cm}^{-1}$  und  $R = 3,13/3,15 \text{ \AA}$ , mit den charakteristischen intermolekularen Frequenzen  $\beta_x = 14/13$ ,  $\beta_y = 34/26$ ,  $\gamma_x = 39/78$ ,  $\gamma_y = 99/71$  und  $\sigma_z = 65/57 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu L = Ar ist die Beeinflussung durch einen π-gebundenen N<sub>2</sub> Liganden auf die weiteren Parameter geringfügig größer, jedoch weiterhin zu vernachlässigen. Da das π-Bindungsmotiv nur eine flache Potentialmulde bietet und die der H-Bindung vergleichsweise tief ist, ist davon auszugehen, dass fast ausschließlich die H-Bindung bei der Generierung der N<sub>2</sub> Dimere in der Gasexpansion bevölkert wird.

### Weitere Isomere und Clusterwachstum

Neben den hier genannten Isomeren existieren noch weitere. Diese weiteren Isomere besitzen jedoch relativ geringe Bindungsenergien, z. B. beträgt die Bindungsstärke des Clusters *t*-AA<sup>+</sup>-Ar mit einem an der Methylgruppe gebundenen Liganden nur  $D_0 = 140 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Ar, welches in *para*-Position an die Phenylgruppe bindet, besitzt nur eine Bindungsenergie

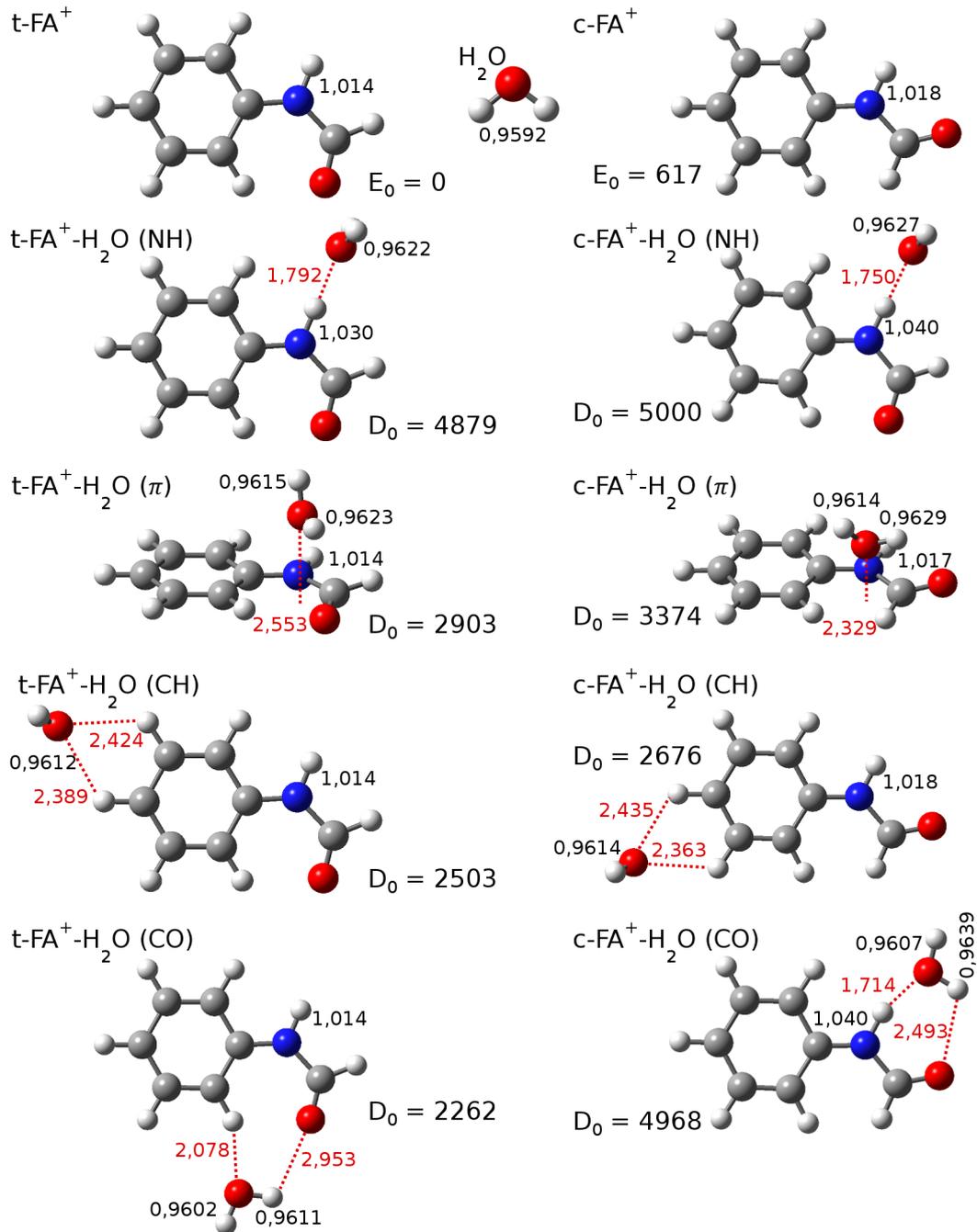
von  $D_0 = 51 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bindungsenergie des Ar Liganden an die Phenyl- oder Formylgruppe ( $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ ) beträgt bei  $t\text{-FA}^+-\text{Ar}$   $D_0 = 230$  oder  $198 \text{ cm}^{-1}$ . Wie auch schon bei einem  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden beschrieben, sind die Beeinflussungen auf die spektroskopischen Eigenschaften der Amidgruppe äußerst gering. Daher werden diese Strukturen nicht weiter betrachtet.

Die Rechnungen der hier untersuchten  $\text{FA}^+-\text{L}$  und  $\text{AA}^+-\text{L}$  Cluster mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  zeigen mit den sehr stabilen H- und  $\pi$ -Bindungen ein Verhalten, welches bereits bei den vorher behandelten Clustern mit unpolaren Liganden beobachtet worden ist. Dieses Verhalten zeigt bei größeren Clustern ( $n \geq 2$ ) eine Solvatisierungssequenz, bei der zuerst die funktionelle Gruppe durch eine (oder mehrere) H-Bindungen solvatisiert wird und weitere Liganden an das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem binden. Rechnungen zu  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  und  $\text{AA}^+-\text{L}_n$  haben genau dieses Verhalten für  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  reproduziert. Ebenso ist bei einem Cluster, welcher über einen H- und einen oder mehrere  $\pi$ -gebundenen Liganden verfügt, die Änderung des IR-Spektrums fast ausschließlich durch den H-gebundenen Liganden gegeben und durch weitere  $\pi$ -gebundene findet nur noch eine geringe Beeinflussung statt.

## 6.2.5 $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$

### $\text{H}_2\text{O}$ (NH)

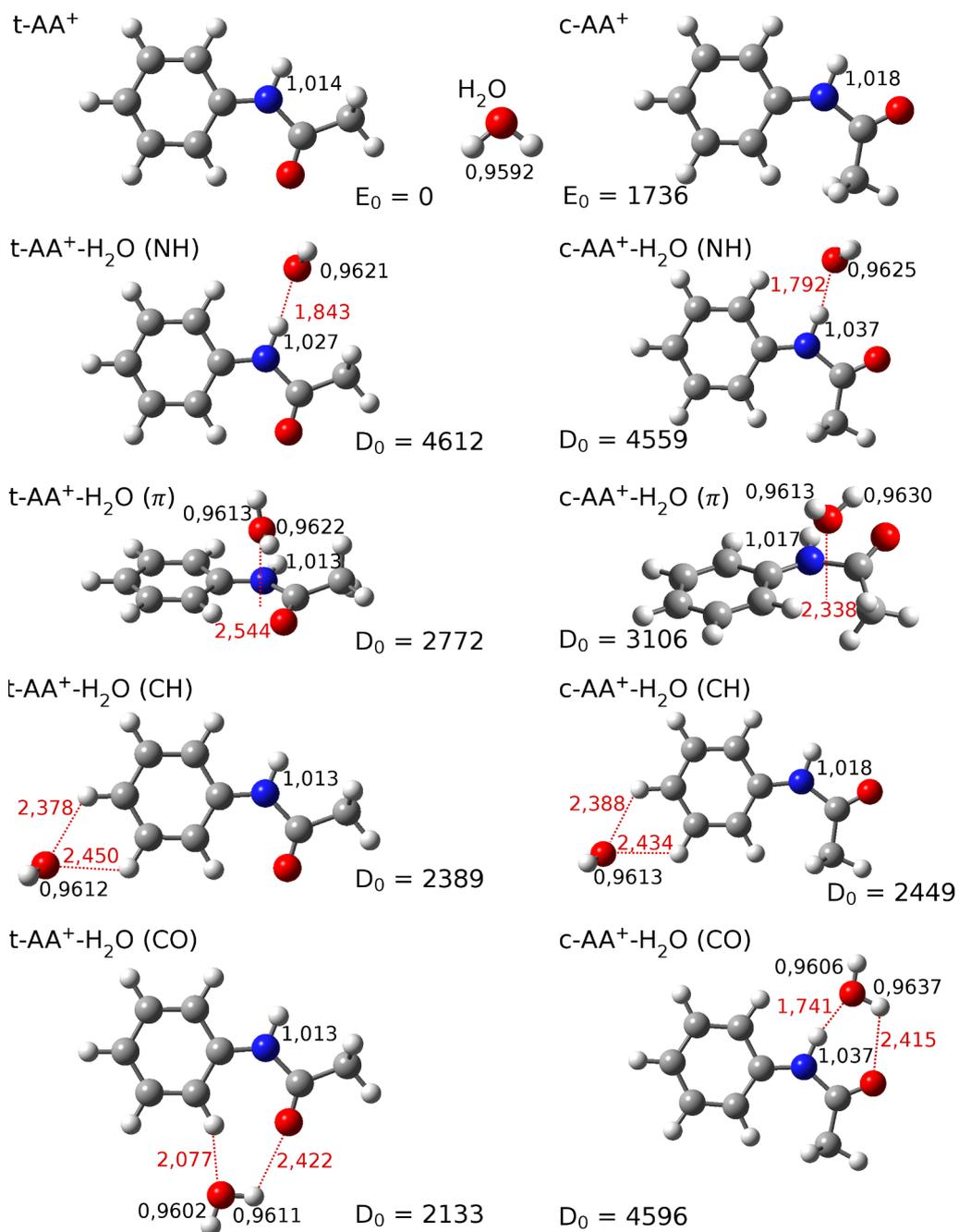
Es wurden verschiedene Isomere der Dimere der Amide  $\text{FA}^+$  und  $\text{AA}^+$  mit dem Liganden Wasser gefunden. Diese sind für  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  in Abbildung 6.9 bzw. für  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  in Abbildung 6.10 zusammen mit wichtigen Parametern und Bindungsenergien dargestellt. Das globale Minimum bei den Clustern  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  ist eine Wasserstoffbrücke zum H-Atom der Amidgruppe und wird mit (NH) bezeichnet. Durch das permanente Dipolmoment und die höhere Protonenaffinität ist die Wechselwirkung nochmals stärker als bei  $\text{L} = \text{N}_2$ . Die Bindungsenergie beträgt hier  $D_0 = 4879 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $D_0 = 4612 \text{ cm}^{-1}$  für  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$ . Zwischen dem  $\text{H}_2\text{O}$  und dem H-Atom der Amidgruppe besteht ein Abstand von  $R = 1,80/1,84 \text{ \AA}$  ( $\theta_{\text{NH}-\text{Ar}} = 180/177^\circ$ ). Die intermolekularen Frequenzen dieses Bindungstyps sind  $\beta' = 55/65$ ,  $\beta'' = 52/51$ ,  $\gamma' = 342/320$ ,  $\gamma'' = 360/323$ ,  $\sigma = 177/162$  und  $\tau = 230/204 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenzen sind in guter Übereinstimmung mit den durch ZEKE-Spektroskopie verfügbaren Werten für  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta' = 49$ ,  $\gamma' = 307$  und  $\sigma = 174 \text{ cm}^{-1}$  [197]) und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta' = 73$ ,  $\beta'' = 34$ ,  $\gamma' = 344$  und  $\sigma = 160 \text{ cm}^{-1}$  [195]). Das bedeutet, dass das Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ die intermolekularen Wechselwirkungen des Clusters verlässlich beschreibt. Auch die niederfrequenten intramolekularen Amid-Schwingungen (Biegeschwingung in der Ebene und Streckschwingung) gemessen mit ZEKE werden durch die Rechnungen gut wiedergegeben. Die Frequenzen des Clusters  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  sind  $223$  und  $1054 \text{ cm}^{-1}$  ( $220$  und  $977 \text{ cm}^{-1}$  [197]) und die des Clusters  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  sind  $201$  und  $922 \text{ cm}^{-1}$  ( $199 \text{ cm}^{-1}$  [195]). Durch die Komplexbildung mit einem Wassermolekül verlängert sich die N-H-Bindung um  $\Delta r_{\text{NH}} = 15,8/13,5 \text{ m\AA}$ , was zu einer Rotverschiebung von  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -279/-224 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta I_{\text{NH}} = 795/666 \%$ ) führt. Gleichzeitig vergrößern sich die intermolekularen O-H-Bindungsabstände der Liganden ( $\Delta r_{\text{OH}} = +3,0/+2,9 \text{ \AA}$ ), was zu Rotverschiebungen der O-H-Streckschwingungen durch die Komplexbildung führt ( $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -25/-33$  und  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -39/-47 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Biegeschwingungen liegen bei  $\beta_{\text{NH}} = 1583/1577$  und  $\gamma_{\text{NH}} = 948/934 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich weisen die



**Abbildung 6.9:** Energetische Minimumstrukturen verschiedener  $\text{FA}^+\text{-H}_2\text{O}$  Dimere und  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

IR-Spektren von  $t\text{-FA}^+\text{-H}_2\text{O}$  und  $t\text{-AA}^+\text{-H}_2\text{O}$  im Bereich der Biegeschwingung  $\beta_{\text{NH}}$  die Scherenschwingungsmode  $\beta_{\text{OH}_2} = 1607/1604 \text{ cm}^{-1}$  ( $I = 72/82 \text{ km/mol}$ ) des Wassers auf. Diese Mode wird für ein isoliertes Wasser mit M06-2X/aug-cc-pVTZ mit  $\nu_2 = 1583 \text{ cm}^{-1}$  und  $I = 82 \text{ km/mol}$  ausgegeben.

Wie auch bei den *trans*-Isomeren besitzen die  $c\text{-FA}^+\text{-H}_2\text{O}$  und  $c\text{-AA}^+\text{-H}_2\text{O(NH)}$  Isomere fast lineare H-Brücken, mit den Bindungsenergien  $D_0 = 5000/4559 \text{ cm}^{-1}$ , den



**Abbildung 6.10:** Energetische Minimumstrukturen verschiedener AA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O Dimere und H<sub>2</sub>O berechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ mit wichtigen Bindungslängen (in Å) und absoluten Bindungsenergien D<sub>0</sub> (in cm<sup>-1</sup>).

Längen  $R = 1,750/1,792$  Å und den Winkeln  $\theta_{\text{NH-O}} = 174,0/173,5^\circ$ . Da die NH-Gruppe bei  $c\text{-FA}^+$  und  $c\text{-AA}^+$  acider ist als bei den *trans*-Isomeren, sind die intermolekularen Bindungen zum Wasser kürzer, was die gerechneten intermolekularen Schwingungen geringfügig ändert ( $\beta' = 62/84$ ,  $\beta'' = 50/51$ ,  $\gamma' = 363/358$ ,  $\gamma'' = 372/353$ ,  $\sigma = 211/164$  und  $\tau = 170/124$  cm<sup>-1</sup>). Insgesamt sind die Auswirkungen durch die Komplexierung auf die N-H- und O-H-Bindungen stärker ( $\Delta r_{\text{NH}} = 22/19$  mÅ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -414/-309$  cm<sup>-1</sup>,

$\Delta I_{\text{NH}} = 894/803 \%$ ,  $\Delta r_{\text{OH}} = 3,5/3,3 \text{ m\AA}$ ,  $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -30/-36$  und  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -46/-52 \text{ cm}^{-1}$ . Experimentelle Daten zu  $c\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  und  $c\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  liegen nicht vor, was ein Vergleich mit den Rechnungen verhindert.

### **H<sub>2</sub>O ( $\pi$ )**

Die Isomere  $t\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\pi)$  und  $t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\pi)$  sind wesentlich schwächer gebunden ( $D_0 = 2903/2772 \text{ cm}^{-1}$ ) und, wie bereits an anderen aromatischen Benzolderivaten in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, sind diese nicht in den IRPD-Spektren zu erkennen. Jedoch gilt auch hier die Aussage, dass das IR-Spektrum des aromatischen Kations nicht stark beeinflusst wird, aufgrund der geringen Beeinflussung eines  $\pi$ -gebundenen Liganden. Ausgenommen hiervon ist natürlich die zusätzlich auftretende Scherenschwingung des Wassers. Bei  $t\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\pi)$  bzw.  $t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\pi)$  beträgt der Abstand des Liganden zur Phenylebene  $R = 2,55/2,54 \text{ \AA}$  und die intermolekularen Frequenzen betragen  $\beta_x = 36/48$ ,  $\beta_y = 37/57$ ,  $\gamma_x = 335/334$ ,  $\gamma_y = 231/262$ ,  $\sigma_z = 175/153$  und  $\tau = 217/245 \text{ cm}^{-1}$ . Es existieren jedoch keine experimentellen Daten zum Vergleich.

### **H<sub>2</sub>O (CO)**

Ein weiteres planares Bindungsmotiv, welches bei der Komplexierung mit  $L = \text{Ar}$  oder  $\text{N}_2$  nicht auftreten konnte, ist die Bindung zu dem O-Atom der Amidgruppe. Dabei fungiert ein H-Atom des Wassers als Protondonor für eine Wasserstoffbrücke. Obwohl das O-Atom des Wassers zusätzlich noch eine H-Brücke zu einem Proton des aromatischen Rings ausbildet, beträgt die Stärke dieser Bindung nur  $D_0 = 2262/2133 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit weniger stabil als ein  $\pi$ -gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Beeinflussung auf die N-H-Streckschwingung ist bei den (CO) Isomeren gering. Es ändert sich die Bindungslänge um  $\Delta r_{\text{NH}} = -0,3/-0,3 \text{ m\AA}$ , was eine Rotverschiebung von  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -7/-3 \text{ cm}^{-1}$  zur Folge hat. Die O-H-Streckschwingungen der Wasserliganden erfahren durch die Komplexierung eine Verschiebung von  $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -15/-11 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -22/-17 \text{ cm}^{-1}$ .

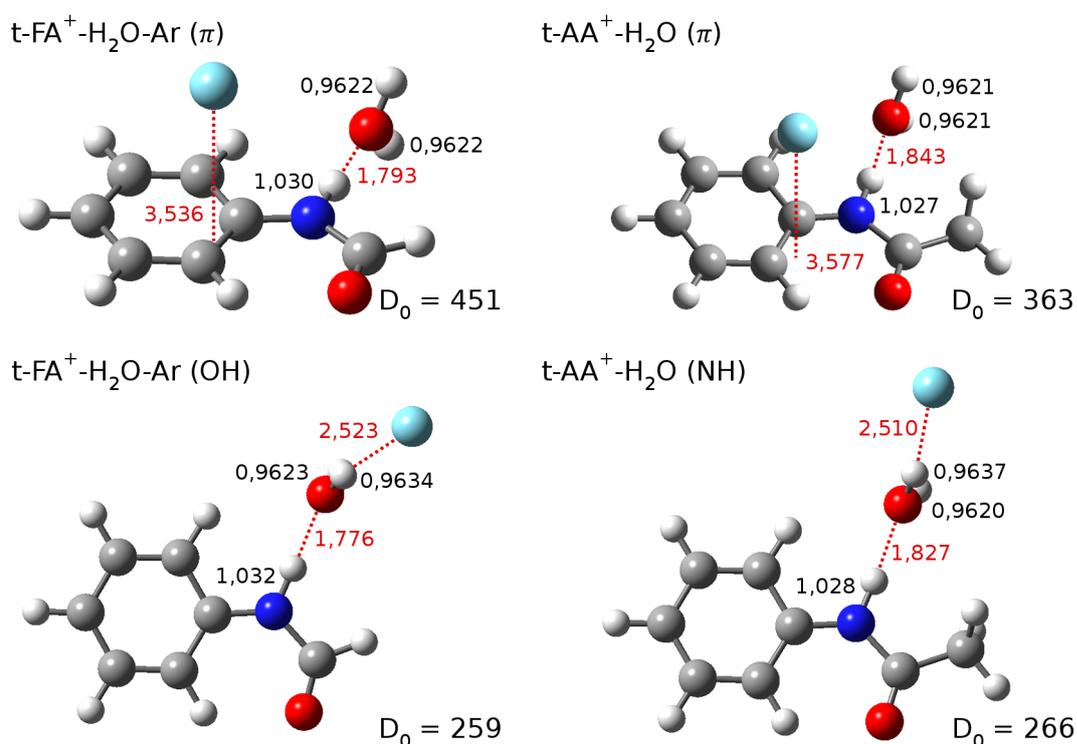
Zusätzlich kann bei  $t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  das Wasser in Richtung der Methylgruppe zeigen. Hierbei besteht neben dem C=O-Motiv noch eine H-Brücke zwischen dem O-Atom des Wassers und einem Proton der Methylgruppe. Diese Konfiguration ist jedoch ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  weniger stabil als die zuvor genannte Konfiguration, welche eine Interaktion mit dem aromatischen Ring einschließt. Außerdem konnte dieses Isomer nicht zu einem lokalen Minimum optimiert werden. Obwohl die Rechnungen ohne Restriktion der Symmetrie ( $C_1$ ) durchgeführt wurden, weist die Endgeometrie eine negative Frequenz von  $-60 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieses Isomer ist jedoch im elektronisch neutralen Grundzustand  $S_0$  energetisch günstiger und daher für einen ladungsinduzierten Wechsel des Bindungsmotivs besonders interessant.

Eine weitere Besonderheit stellen die Isomere  $c\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CO})$  und  $c\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}(\text{CO})$  dar. Bei diesen Clustern bindet das  $\text{H}_2\text{O}$  sowohl an die C=O- als auch an die N-H-Seite. Durch diese doppelte Wasserstoffbrücke werden diese Isomere besonders stabil ( $D_0 = 4968/4596 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei  $c\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ist dieses Bindungsmotiv geringfügig schwächer als das NH-Motiv ( $\Delta D_0 = -32 \text{ cm}^{-1}$ ), bei  $c\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  stellt das Isomer (CO) das globale Minimum dar ( $\Delta D_0 = +37 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Komplexierung an der CO-Seite führt zu einer Verlängerung der N-H-Bindungen von  $\Delta r_{\text{NH}} = 22/19 \text{ cm}^{-1}$  und damit zu

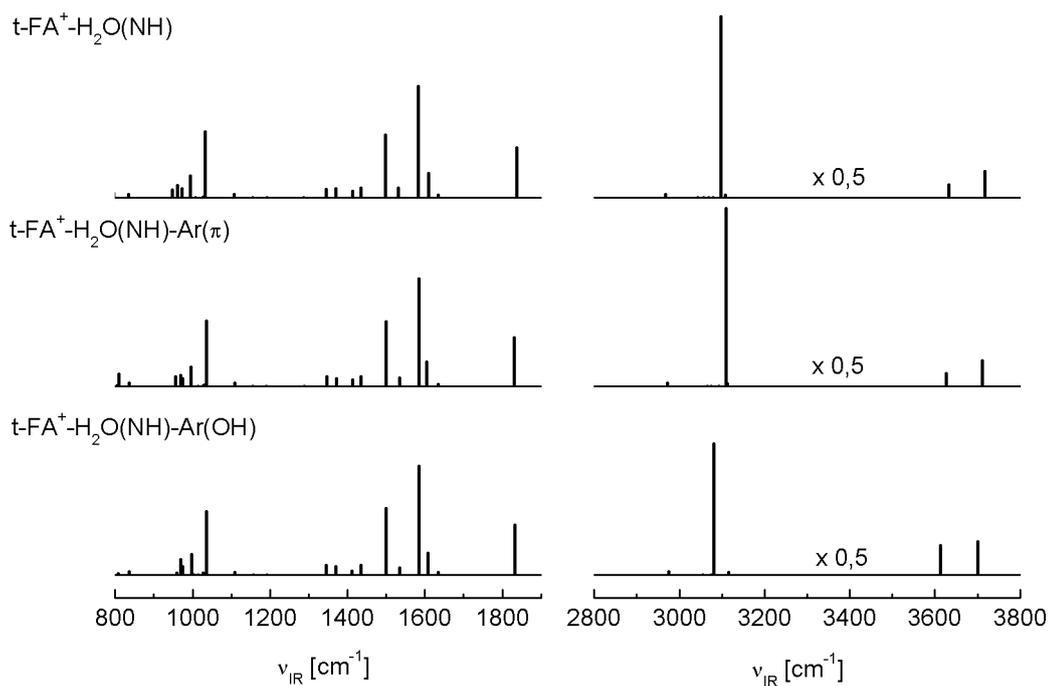
den Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{\text{NH}} = -421/-294 \text{ cm}^{-1}$  und Intensitätssteigerungen  $\Delta I_{\text{NH}}$  um 945/857%. Die O–H-Streckschwingungen verschieben sich um  $\Delta\nu_{\text{OH}}^s = -33/-41 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_{\text{OH}}^a = -33/-35 \text{ cm}^{-1}$ .

### Tagging

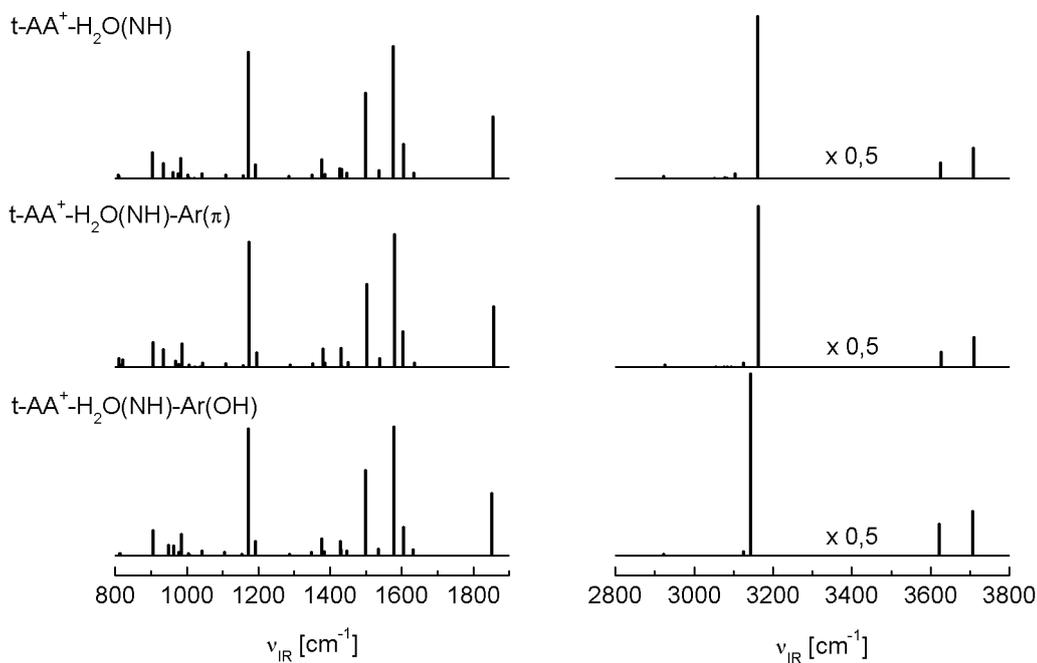
Um den Einfluss durch Ar-Tagging auf die  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster zu untersuchen werden exemplarisch die energetischen und vibratorischen Parameter der Cluster  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})-\text{Ar}$  und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})-\text{Ar}$  mit denen der  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  bzw.  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Cluster verglichen. Abbildung 6.11 zeigt die beiden stabilsten Bindungsplätze eines zusätzlichen Ar Liganden. Dies ist sowohl bei  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  als auch bei  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  eine  $\pi$ -Bindung zum aromatischen Ring mit einer Bindungsenergie von  $D_0(\text{Ar}) = 451/363 \text{ cm}^{-1}$  und dem Abstand  $R = 3,536/3,577 \text{ \AA}$ . Die Bindungsenergie ist etwas kleiner als in den  $t\text{-FA}^+-\text{Ar}(\pi)$  bzw.  $t\text{-AA}^+-\text{Ar}(\pi)$  Clustern ( $D_0 = 505/548 \text{ cm}^{-1}$ ), da durch den Ladungstransfer vom Kation zum Wasserliganden die Dispersionskräfte zu dem Ar Liganden reduziert werden. Ebenso hat der Tagging-Ligand einen destabilisierenden Effekt auf die N–H $\cdots$ O-Bindung. Dadurch stabilisiert sich die N–H-Bindung durch die zusätzliche Komplexierung geringfügig, was zu einer Blauverschiebung der Schwingung  $\nu_{\text{NH}}$  um +12/+1  $\text{cm}^{-1}$  führt. Eine zusätzliche Komplexierung mit einer Wasserstoffbrücke des Ar-Liganden an das Wasser ist ebenfalls möglich. In dieser Konfiguration weist der Ar Ligand eine Bindungsenergie von  $D_0 = 259/266 \text{ cm}^{-1}$  auf. Durch die Komplexie-



**Abbildung 6.11:** Energetische Minimumstrukturen der Isomere  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  mit Ar als zusätzlichen Tagging-Ligand zusammen mit den wichtigen Bindungslängen (in Å) und Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Ar Liganden gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.



**Abbildung 6.12:** IR-Strichspektren von  $t\text{-FA}^+\text{-H}_2\text{O}$  im Vergleich zu Spektren des getaggtten Clusters mit einem zusätzlichen Ar Liganden gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

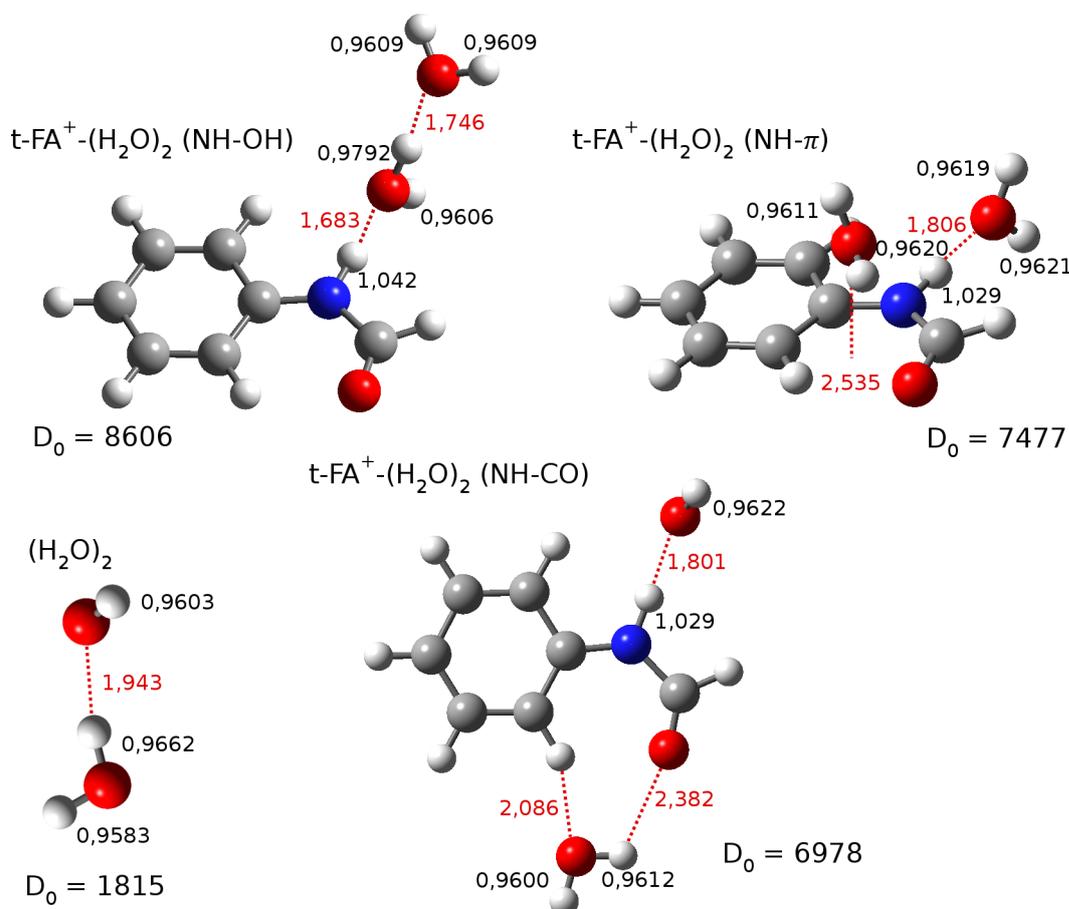


**Abbildung 6.13:** IR-Strichspektren von  $t\text{-AA}^+\text{-H}_2\text{O}$  im Vergleich zu Spektren des getaggtten Clusters mit einem zusätzlichen Ar Liganden gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

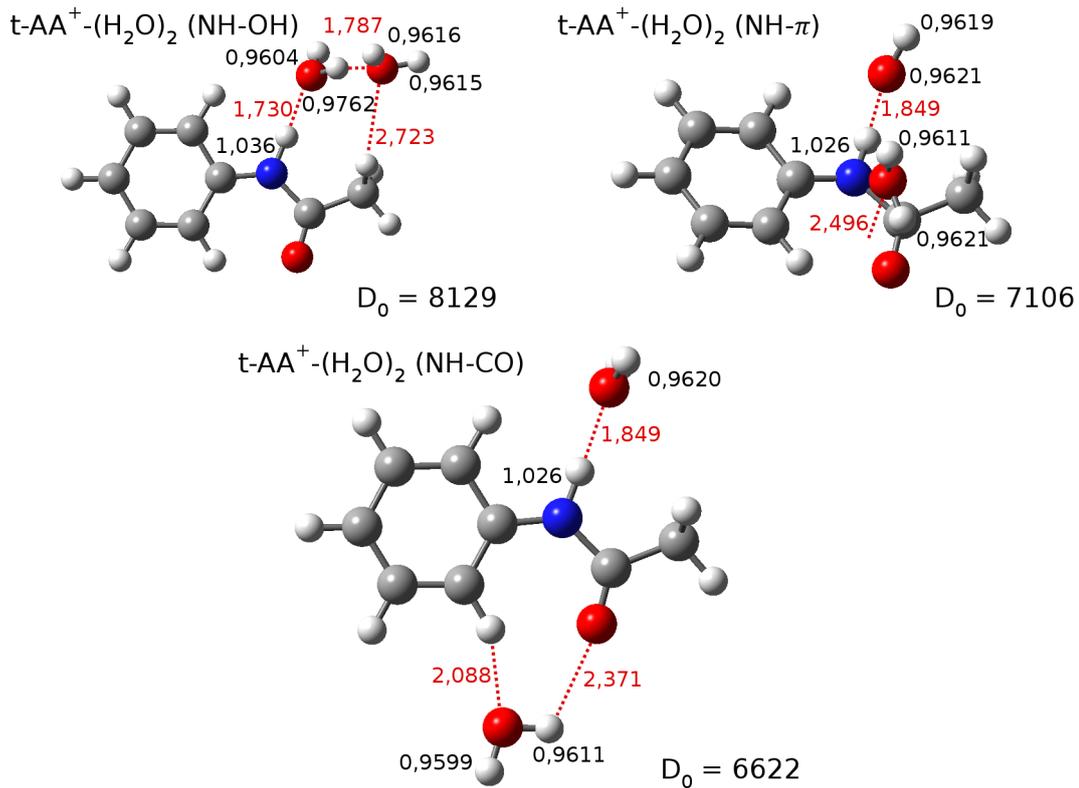
rung an der OH-Seite wird die N–H-Bindung geschwächt, was durch eine Verlängerung  $\Delta r_{\text{NH}} = 2/1 \text{ m\AA}$  und einer Rotverschiebung  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -17/-18 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist. Ebenso findet eine Beeinflussung der O–H-Streckschwingungen gegenüber dem ungetaggteten Cluster statt ( $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -20/-3$  und  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -16/-3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die IR-Strichspektren sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt. Die Beeinflussung auf die Spektren durch einen  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden ist zu vernachlässigen, sodass keine größeren Cluster mit einem Tagging-Ligand gerechnet wurden.

### 6.2.6 $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$ und $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$

Da in den IRPD-Spektren kein Hinweis auf die *cis*-Isomere im Molekularstrahl zu erkennen ist (Abschnitt 6.3) werden bei den größeren Clustern dieses nicht weiter betrachtet. Sowohl bei dem stabilsten  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  als auch bei dem stabilsten  $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  Trimer ist ein Wasserdimer an die NH-Gruppe des jeweiligen Kations gebunden (Abb. 6.14 und 6.15). Die Bindungsenergie beträgt  $D_0 = 8606/8129 \text{ cm}^{-1}$ . Durch starke Kooperationseffekte ist die N–H $\cdots$ O-Bindung zum Wasserdimer ( $R = 1,683/1,730 \text{ \AA}$ ) wesentlich stärker als bei den vergleichbaren  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  bzw.  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  Clustern zum Wassermono-



**Abbildung 6.14:** Energetische Minimumstrukturen der Isomere  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  zusammen mit den wichtigen Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) gerechnet mit  $M06-2X/aug\text{-}cc\text{-}pVTZ$ .

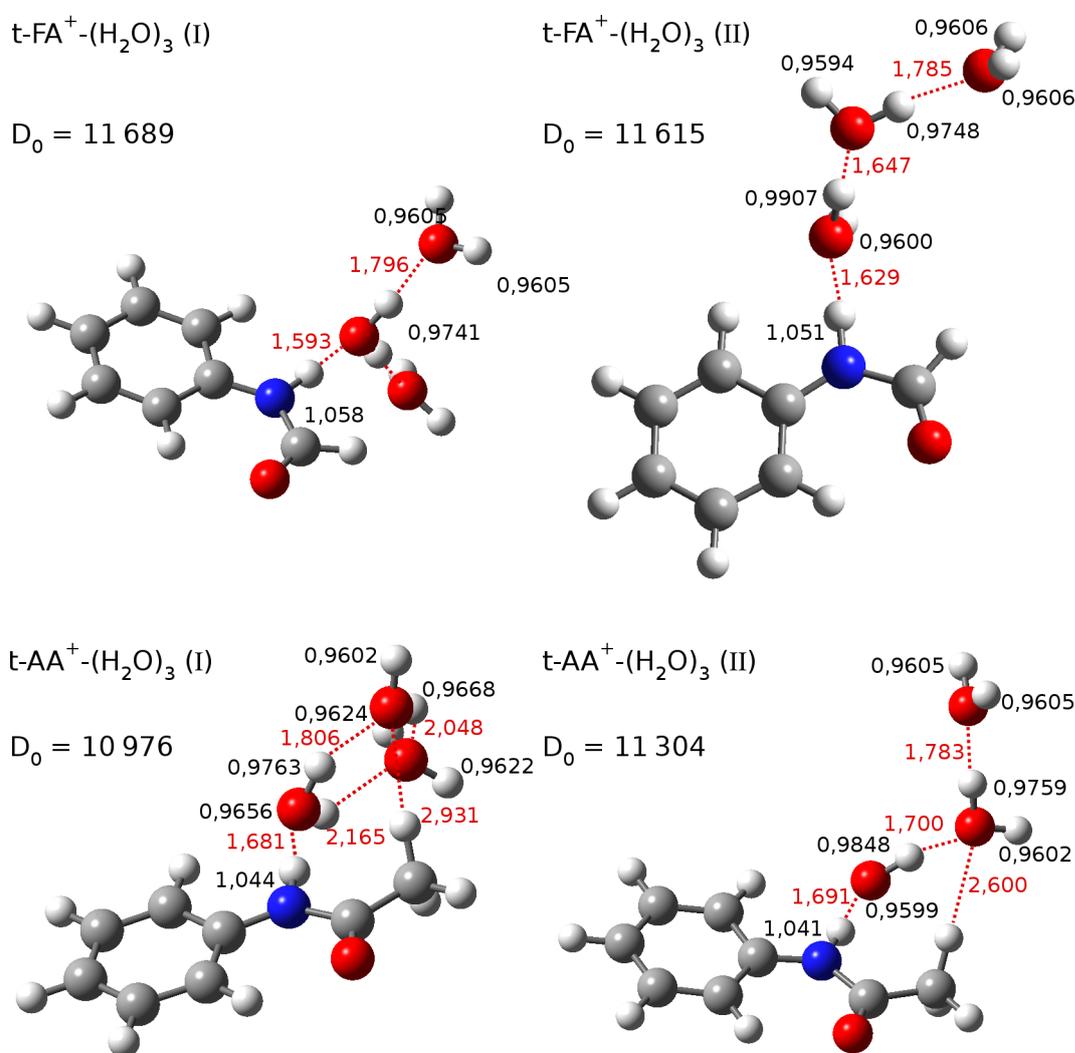


**Abbildung 6.15:** Energetische Minimumsstrukturen der Isomere  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  zusammen mit den wichtigen Bindungslängen (in Å) und Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

mer ( $R = 1,792/1,843$  Å). Dadurch wird die N–H-Bindung verlängert, was zu einer Rotverschiebung führt ( $\Delta r_{\text{NH}} = 28/22$  mÅ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -492/-397$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{\text{NH}} = 1552/1285$  %), welche größer ist als bei den Dimeren ( $\Delta r_{\text{NH}} = 16/13$  mÅ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -279/-224$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta I_{\text{NH}} = 895/766$  %). Die positive Ladung der  $t\text{-FA}^+/t\text{-AA}^+$  Kationen hat einen stabilisierenden Effekt auf das Wasserdimer. Die O–H $\cdots$ O-Bindung verkürzt sich gegenüber dem freien  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Dimer ( $R = 1,943$  Å) auf  $R = 1,746/1,787$  Å. Diese starke Bindung führt zu einer charakteristischen gebundenen O–H-Streckschwingung  $\nu_{\text{OH}}^g = 3313/3388$   $\text{cm}^{-1}$  des  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH-OH})$  bzw.  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH-OH})$  Clusters und ist wesentlich tiefer als die Frequenz des freien Wasserdimers ( $\nu_{\text{OH}}^g = 3562$   $\text{cm}^{-1}$ ). Die korrespondierende freie O–H-Streckschwingung des Clusters  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  bzw.  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  liegt bei  $\nu_{\text{OH}}^f = 3693/3700$   $\text{cm}^{-1}$ . Durch den größeren Abstand zur Ladung, welche hauptsächlich auf dem aromatischen Ring lokalisiert ist, verschieben die freien O–H-Streckschwingungen ( $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -11/-24$  und  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -4/-15$   $\text{cm}^{-1}$ ) des terminalen Wassers weniger stark als die O–H-Streckschwingungen des  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  Clusters ( $\Delta \nu_{\text{OH}}^s = -25/-33$ ,  $\Delta \nu_{\text{OH}}^a = -39/-47$   $\text{cm}^{-1}$ ). Weitere  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  bzw.  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Isomere, bei denen die beiden Wasserliganden jeweils einzeln an das Kation binden, sind wesentlich weniger stabil (Abb. 6.14 und 6.15). Da diese nicht anhand der IRPD-Spektren zu identifizieren sind, werden diese nicht weiter ausgeführt.

### 6.2.7 $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$ und $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$

Die beiden stabilsten Isomere (I) und (II) des Clusters  $t\text{-FA}/\text{AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Bei diesen ist ein Wassertrimer entweder mit dem O-Atom des mittleren  $\text{H}_2\text{O}$  oder des terminalen  $\text{H}_2\text{O}$  der Kette an das Proton der NH-Gruppe gebunden. Die Bindung mit dem mittleren Wasserliganden an die NH-Gruppe wird mit Isomer (I) bezeichnet und ist bei  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  das globale Minimum. Bei den  $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  Clustern stellt das Isomer (II) das globale Minimum dar. Das  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$ (I) Isomer mit einer totalen Bindungsenergie  $D_0 = 11\,689\text{ cm}^{-1}$  besitzt  $C_s$  Symmetrie. Das Isomer  $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$ (I) mit der Bindungsenergie  $D_0 = 10\,976\text{ cm}^{-1}$  weist keine Symmetrie auf ( $C_1$ ), da das Wassertrimer mit der Methylgruppe interagiert. Das Anfügen des dritten Liganden stärkt weiterhin die  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Bindung ( $R = 1,593/1,681\text{ \AA}$ ), welche sich im Vergleich zum  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  bzw.  $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  Trimer verkürzt ( $R = 1,683/1,730\text{ \AA}$ ). Dadurch ist die Verlängerung der  $\text{N-H}$ -Bindung und damit auch die Rotverschiebung aus-



**Abbildung 6.16:** Energetische Minimumstrukturen der Isomere  $t\text{-FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $t\text{-AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_3$  zusammen mit den wichtigen Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) gerechnet auf dem Niveau  $\text{M06-2X/avg-cc-pVTZ}$ .

geprägter ( $\Delta r_{\text{NH}} = 44/30 \text{ m\AA}$ ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -746/-540 \text{ cm}^{-1}$ ) als bei dem jeweiligen Trimer ( $\Delta r_{\text{NH}} = 28/22 \text{ m\AA}$ ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -492/-397 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich zum isolierten Wasserdimer sind die O–H $\cdots$ O-Bindungen im Cluster  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  kürzer, jedoch im Vergleich zu den Bindungen im Cluster  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  länger. Daher sind die beiden gebundenen O–H-Streckschwingungen des ersten Liganden ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3435$  und  $3395 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zur gebundenen O–H-Streckschwingung des  $(\text{H}_2\text{O})_2$  um  $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = -127$  bzw.  $-167 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. In Relation zur gebundenen O–H-Streckschwingung des  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Clusters jedoch um  $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = +122$  bzw.  $+82 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. Die symmetrische und antisymmetrische O–H-Streckschwingungen der äußeren Liganden werden kaum beeinflusst. Durch die Interaktion des Wassertrimers des Clusters  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  mit der Methylgruppe ist die Zuordnung und damit der Vergleich der einzelnen O–H-Schwingungen nicht geradlinig, da durch insgesamt fünf intermolekulare Bindungen in diesem Cluster die Moden nicht auf einem Liganden lokalisiert sind.

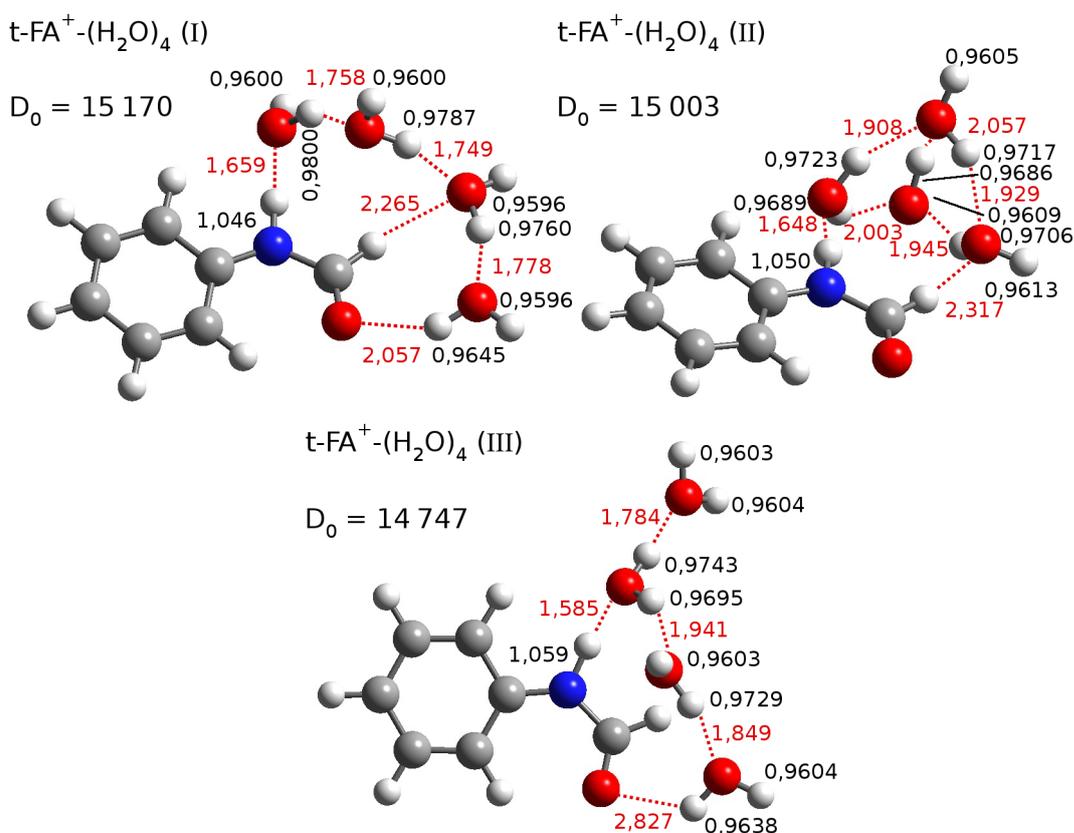
Die Bindungsenergie ( $D_0 = 10\,976/11\,304 \text{ cm}^{-1}$ ) des Isomers (II) unterscheidet sich nur geringfügig von der des jeweiligen Isomers (I) ( $\Delta D_0 = -74/328 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Hinzufügen des dritten Liganden an das terminale  $\text{H}_2\text{O}$  des  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  bzw.  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Clusters hat dabei im Vergleich zum jeweiligen Isomer (I) einen kleineren Effekt auf die Stärke der intermolekularen N–H $\cdots$ O-Bindungen ( $R = 1,629/1,691 \text{ \AA}$ ). Dadurch sind auch die Verlängerungen der N–H-Bindungen und die N–H-Rotverschiebungen nicht so stark ausgeprägt ( $\Delta r_{\text{NH}} = 37/27 \text{ m\AA}$ ,  $\Delta \nu_{\text{NH}} = -629/-494 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserliganden sind wesentlich kürzer als beim freien  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , was zu jeweils zwei gebundenen O–H-Streckschwingungen führt. Diese werden durch die Rechnung des Clusters  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{II})$  bei  $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3417$  und  $3088 \text{ cm}^{-1}$  und  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{II})$  bei  $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3566$  und  $3390 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Die korrespondierenden freien O–H-Streckschwingungen liegen bei  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3709$  und  $3695 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3701$  und  $3698 \text{ cm}^{-1}$  und damit zwischen den symmetrischen und antisymmetrischen O–H-Streckschwingungen des terminalen Wassers ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{s/a}} = 3649$  und  $3739 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>‡</sup>. Die IRPD-Spektren der Isomere (I) und (II) können somit gut voneinander unterschieden werden, wobei mehrere äquivalente oder nur geringfügig unterschiedliche Isomere vom Typ (II) existieren. Da diese jedoch fast identische Bindungsenergien und prinzipiell gleiche IR-Spektren aufweisen, werden nur die in Abbildung 6.16 gezeigten Isomere vom Typ (II) als Repräsentanten genutzt. Weitere Isomere, bei denen der dritte Ligand separat an das  $\text{FA}^+/\text{AA}^+$  bindet sind wesentlich weniger stabil, werden nicht in den Spektren detektiert und daher nicht weiter betrachtet.

### 6.2.8 $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$

Da nur Messungen an  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Clustern bis zu einer Größe von  $n = 3$  durchgeführt worden sind, werden im Folgenden die Rechnungen zu  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  nicht weiter ausgeführt. Abbildung 6.17 zeigt die drei stabilsten Isomere des Clusters  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ . Diese unterscheiden sich in ihrer Bindungsenergie  $D_0$  nur geringfügig. Insgesamt wurden durch Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ sechs Isomere gefunden, deren Bindungsenergien sich um weniger als  $700 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden. In einer vorausgehenden Studie wurden mittels  $\omega\text{B97XD}/6\text{-311++G}(3\text{df},3\text{pd})$  ebenfalls sechs Isomere gefunden, deren Bindungs-

<sup>‡</sup>Die Frequenzen des terminalen  $\text{H}_2\text{O}$  sind bei  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  gleich.

energien sich innerhalb eines Intervalls von  $350\text{ cm}^{-1}$  befinden [202]. Bei den Isomeren (I) bis (III) bindet das Wassernetzwerk immer auch an das H- oder das O-Atom der Amidgruppe, was zu einer Neustrukturierung des Netzwerks führt. Diese drei Isomere können daher nicht durch das Hinzufügen eines weiteren Wasserliganden an die stabilen  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  Cluster generiert werden. Somit ist auch ein Vergleich der N–H-Bindungsabstände nicht sinnvoll. Diese variieren bei den drei stabilsten Isomeren zwischen  $r_{\text{NH}} = 1,046$  und  $1,059\text{ \AA}$ , was gegenüber dem stabilsten Isomer  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  einer Änderung von  $\Delta r_{\text{NH}} = -12$  bzw.  $+1\text{ m\AA}$  entspricht. Die gerechneten N–H-Streckschwingungen verschieben sich daher auch um  $\Delta\nu_{\text{NH}} = +199$  bzw.  $-1\text{ cm}^{-1}$ . Durch die zyklische Struktur des Wassernetzwerks tritt bei den Isomeren (I) und (II) kein terminales  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Erst ab dem Isomer (III), welches im Gegensatz zu (I) um ca.  $420\text{ cm}^{-1}$  weniger stabil ist, tritt ein terminaler Wasserligand auf, sodass durch die antisymmetrische O–H-Streckschwingung die höchstfrequente Bande im IR-Spektrum höher ist als die höchstfrequente Bande ( $\nu_{\text{OH}}^f$ ) eines Clusters mit geschlossener Ringstruktur. Erst bei Isomeren, deren Bindungsenergie  $D_0$  um ca.  $610\text{ cm}^{-1}$  kleiner ist als die des Isomers (I), treten offene Kettenstrukturen auf. Diese Isomere lassen sich durch das Hinzufügen eines weiteren Liganden an den Cluster  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  erzielen und zeigen durch die Komplexbildung mit dem vierten  $\text{H}_2\text{O}$  die konsequente Fortsetzung der Änderungen der inter- und intramolekularen Bindungsabstände und Frequenzverschiebungen durch die schrittweise Solvatisierung der  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster.

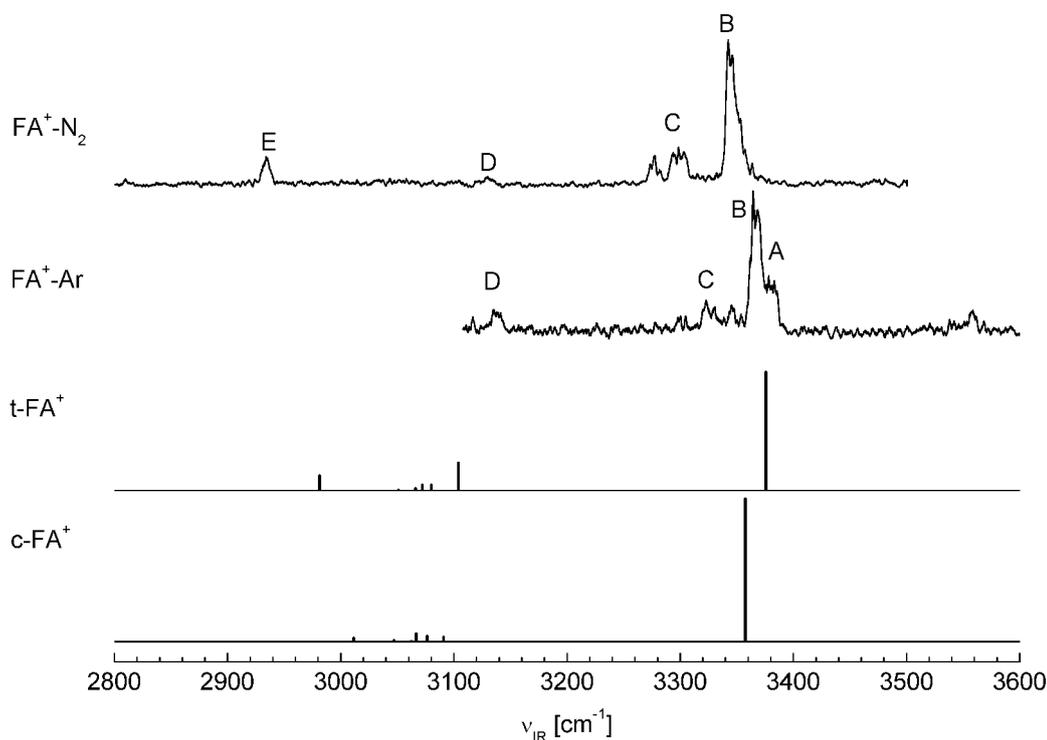


**Abbildung 6.17:** Energetische Minimumstrukturen der Isomere  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  zusammen mit den wichtigen Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungsenergien  $D_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

## 6.3 IRPD-Spektren im Hydrid-Streckbereich

Zur Erlangung der IRPD-Spektren der gröÙenselektierten  $\text{FA}^+/\text{AA}^+-\text{L}_n$  Cluster wurden folgende Parameter verwandt: Beiden Amide lagen mit einer Reinheit von mehr als 99,9% vor. Das FA wurde auf 110–140 °C und AA auf 120–135 °C geheizt, um dann mit dem jeweiligen Trägergas Ar,  $\text{N}_2$  oder He mit einem Druck von 4–10 oder 15–20 bar in die Anlage expandiert zu werden. Zur Erzeugung der Cluster mit  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls Ar als Trägergas genutzt. Das Wasser lag als Verunreinigung im Gaseinlasssystem vor.

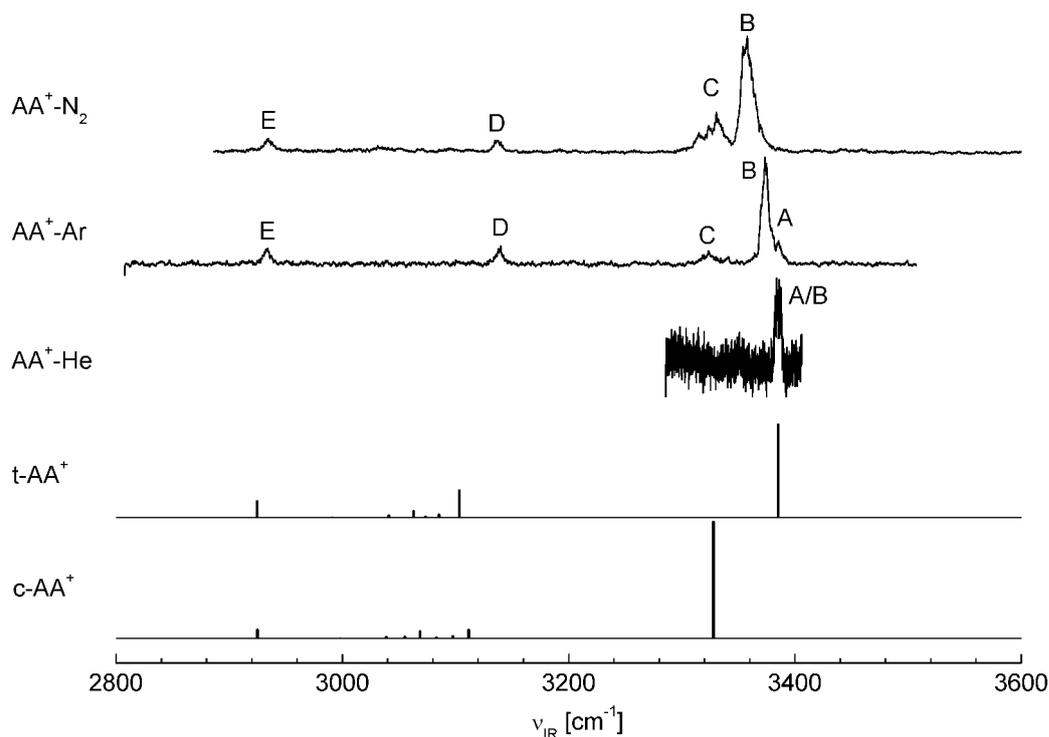
In den Abbildungen 6.18 und 6.19 werden die experimentellen IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}$  und  $\text{AA}^+-\text{L}$  mit  $\text{L} = (\text{He},) \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  im C–H- und N–H-Streckbereich (Hydridstreckbereich) mit den gerechneten IR-Strichspektren der *c/t*-Monomer-Kationen zwischen 2800–3600  $\text{cm}^{-1}$  verglichen. Abbildung 6.20 zeigt die experimentellen IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  und  $\text{AA}^+-\text{L}_n$  im N–H-Streckbereich (Amid A), da dieser Bereich (3250–3420  $\text{cm}^{-1}$ ) sensitiv für die Clustergröße ist. Die Zuordnungen und Positionen der Übergänge der IRPD-Spektren der FA-Cluster befinden sich in Tabelle 6.2 bzw. der AA-Cluster in Tabelle 6.3.



**Abbildung 6.18:** IRPD-Spektren der  $\text{FA}^+-\text{L}$  Dimere mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  aufgenommen im C–H- und N–H-Streckschwingungsbereich im Vergleich zu gerechneten linearen Absorptionsspektren von *c/t*- $\text{FA}^+$  gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen der Übergänge sind zusammen mit den Isomer- und Schwingungszuordnungen in Tabelle 6.2 gelistet.

6.3.1  $AA^+ - He_{1/2}$ 

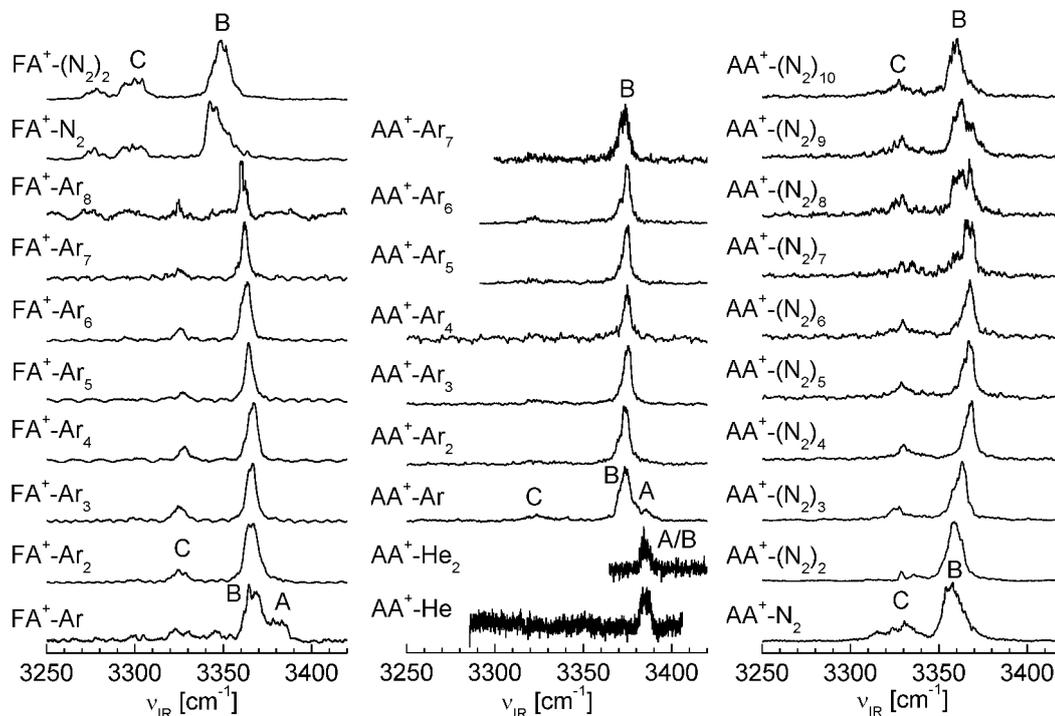
Die IRPD-Spektren von  $AA^+ - He_{1/2}$  weisen nur eine einzige Bande im N–H-Streckbereich bei 3385 bzw. 3384  $cm^{-1}$  auf (Abb. 6.19 und 6.20). Diese Bande besitzt eine Breite von  $\sim 6$   $cm^{-1}$  und wird mit A/B benannt. Dieser Übergang ist der Grundschiwingung  $\nu_{NH}$  der  $t-AA^+ - He_n$  Cluster zuzuordnen. Da die Wechselwirkung zwischen einem He Liganden und dem Kation äußerst gering ist ( $D_0 < 100$   $cm^{-1}$ ) und ein zu erwartendes Schieben der Schwingung mit der spektralen Auflösung nicht erkennbar ist, kann über die Bindungsposition keine Aussage getroffen werden. Dafür kann die Frequenz dieser Bande  $\nu_{NH} = 3385$   $cm^{-1}$  des Cluster  $AA^+ - He$  in sehr guter Approximation als freie Schwingungsfrequenz  $\nu_{NH}^f$  des Monomers  $t-AA^+$  angenommen werden. Durch die Position dieser Schwingung wurde auch der Skalierungsfaktor im N–H-Streckbereich bestimmt. Mit der gerechneten N–H-Streckschwingung  $\nu_{NH}^{unskaliert} = 3547,1$   $cm^{-1}$  des Clusters  $t-AA^+$  ergibt sich der Skalierungsfaktor zu  $f_{NH} = 0,9543$ . Und obgleich die gerechnete Intensität der Schwingung  $\nu_{NH}$  von  $c-AA^+$  ungefähr 25 % stärker ist als die des  $t-AA^+$ , ist kein Hinweis auf dieses Isomer im Spektrum von  $AA^+ - He$  zu erkennen.



**Abbildung 6.19:** IRPD-Spektren der  $AA^+ - L$  Dimere mit  $L = Ar$  und  $N_2$  aufgenommen im C–H- und N–H-Streckschwingungsbereich im Vergleich zu gerechneten linearen Absorptionsspektren von  $c/t-AA^+$  gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen der Übergänge sind zusammen mit den Isomer- und Schwingungszuordnungen in Tabelle 6.3 gelistet.

### 6.3.2 $\text{FA}^+ - \text{Ar}_n$ und $\text{AA}^+ - \text{Ar}_n$

Der intensivste Übergang in den Spektren von  $\text{AA}^+ - \text{Ar}$  ist Bande B mit  $3373 \text{ cm}^{-1}$ . Diese ist um  $\Delta\nu_{\text{NH}} = -12 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der vergleichbaren Bande A/B von  $\text{AA}^+ - \text{He}$  rotverschoben. Diese Bande kann daher der Schwingung  $\nu_{\text{NH}}$  des H-gebundenen Isomers  $t\text{-AA}^+ - \text{Ar}(\text{H})$  zugeordnet werden. Das Spektrum weist weiterhin noch einen schwachen Übergang (A) bei  $3385 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser ist im Vergleich zu  $\nu_{\text{NH}}$  von  $\text{AA}^+ - \text{He}$  nicht verschoben und kann daher der freien  $\nu_{\text{NH}}$  des  $\pi$ -gebundenen Isomers  $t\text{-AA}^+ - \text{Ar}(\pi)$  zugeordnet werden. Natürlich kann auch hier nicht alleinig aus dem IRPD-Spektrum auf die exakte Position des Liganden geschlossen werden, außer, dass der Ligand nicht H-gebunden ist. Aufgrund der Rechnungen und im Vergleich zu den bereits untersuchten Komplexen ist das  $\pi$ -Bindungsmotiv mit Abstand das stabilste nach der H-Bindung und daher wird es auch hier als Zuordnung favorisiert. Im IRPD-Spektrum von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}$  wird der intensivste Übergang B bei  $3365 \text{ cm}^{-1}$  und A bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$ , in Analogie zu den Übergängen im Spektrum von  $\text{AA}^+ - \text{Ar}$ , der Schwingung  $\nu_{\text{NH}}$  des H- bzw.  $\pi$ -gebundenen Isomers  $t\text{-FA}^+ - \text{Ar}$  zugeordnet. Durch das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Banden A und B kann, unter Berücksichtigung der unterschiedlich Stärken der IR-Oszillatoren auf ein Verhältnis der Isomere ( $\pi$ ) zu (H) sowohl für  $\text{FA}^+ - \text{Ar}$  als auch für  $\text{AA}^+ - \text{Ar}$  auf ca. 30 % abgeschätzt werden. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass das H-Bindungsmotiv bei den hier untersuchten Amiden mit Ar das globale Minimum ist, da von der EI-Quelle hauptsächlich die stabilsten Isomere produziert werden [18]. Die experimentelle Rotverschiebung  $\Delta\nu_{\text{NH}} = -15/-12 \text{ cm}^{-1}$  wird von den Rechnungen



**Abbildung 6.20:** Vergrößerter Auszug der IRPD-Spektren im Bereich der N-H-Streckschwingungen von  $\text{FA}^+ - \text{L}_n$  ( $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ ) und  $\text{AA}^+ - \text{L}_n$  ( $\text{L} = \text{He}, \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ ) im dominanten Fragmentkanal. Die Frequenzen der Übergänge und deren Schwingungszuordnungen sind in Tabelle 6.2 und 6.3 gelistet.

deutlich überschätzt ( $\Delta\nu_{\text{NH}} = -12/-45 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine Vermutung ist hier, dass durch eine Fermiresonanz mit Moden, welche mit Bande C benannt werden, die Bande B zu höheren Wellenzahlen verschoben wird.

Die Spektren von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}_n$  und  $\text{AA}^+ - \text{Ar}_n$  in Abbildung 6.20 zeigen bei steigender Clustergröße als intensivste Bande weiterhin Bande B, während die Bande A komplett verschwindet, welche mit der freien N–H-Schwingung verknüpft ist. Das bedeutet, dass ab einer Clustergröße von  $n \geq 2$  die Isomere von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}_n(n\pi)$  bzw.  $\text{AA}^+ - \text{Ar}_n(n\pi)$  unterhalb der Detektionsschwelle liegen. Daher bestehen größere Cluster im Kern immer aus einem Dimer mit H-gebundenen Ar und werden dann durch weitere Liganden solvatisiert, welche an anderen Stellen angehängt sind. Durch das Verschwinden der Bande A und dem Signal-Rausch-Verhältnis im Spektrum von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}_2$  bzw.  $\text{AA}^+ - \text{Ar}_2$  kann eine Obergrenze von weniger als 10% für das Auftreten des  $(2\pi)$ -Isomers angegeben werden. Die Bande B verschiebt durch Komplexierung um  $\Delta\nu_{\text{NH}} = \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Clustern der Größe  $n = 1-4$  besteht eine geringe, stufenweise Blauverschiebung, welche ab  $n = 4$  in eine etwas größere, ebenfalls stufenweise Rotverschiebung umschlägt. Diese setzt sich bis zur maximal gemessenen Clustergröße von  $n = 8$  bzw.  $n = 7$  fort.

### 6.3.3 $\text{FA}^+ - (\text{N}_2)_n$ und $\text{AA}^+ - (\text{N}_2)_n$

Im Vergleich zu den IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}$  und  $\text{AA}^+ - \text{Ar}$ , zeigen die Spektren von  $\text{FA}^+ - \text{N}_2$  und  $\text{AA}^+ - \text{N}_2$  nur eine einzige N–H-Schwingungsbande (B) bei  $3345/3355 \text{ cm}^{-1}$ , welche der Schwingung  $\nu_{\text{NH}}$  des Isomers  $t\text{-FA}^+ - \text{N}_2(\text{H})$  bzw.  $t\text{-AA}^+ - \text{N}_2(\text{H})$  zugeordnet wird. Die Bande der freien  $\nu_{\text{NH}}$  (A) ist nicht erkennbar. Gegenüber der freien Schwingung ist die gebundene um  $\Delta\nu_{\text{NH}} = -30/-30 \text{ cm}^{-1}$  ins Rote verschoben. Wie auch bei  $\text{L} = \text{Ar}$  überschätzen die Rechnungen diese Rotverschiebung ( $\Delta\nu_{\text{NH}} = -45/-61 \text{ cm}^{-1}$ ). Ferner deutet die Kontur [9, 27, 142] der Bande B auf eine H-Brücke hin, denn der steile Anstieg auf der roten Seite und ein sanfteres Abfallen auf der blauen ist bei  $\text{L} = \text{N}_2$  sogar noch stärker ausgeprägt als bei  $\text{L} = \text{Ar}$ . Durch das Signal-Rausch-Verhältnis (ca. 50) der IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+ - \text{N}_2$  bzw.  $\text{AA}^+ - \text{N}_2$ , den relativen gerechneten IR-Intensitäten (3,8/3,6) und dem Fehlen der Bande A kann eine Obergrenze für das  $(\pi)$  Isomer mit 8/7% angegeben werden.

Größere Cluster wurden für  $\text{FA}^+ - (\text{N}_2)_n$  nur bis  $n = 2$  gemessen. In den IRPD-Spektren verschiebt die Bande B ins Blaue. Bei der Betrachtung der Spektren von  $\text{AA}^+ - (\text{N}_2)_n$ , welche bis zu einer Clustergröße von  $n = 10$  gemessen wurden, ist zu erkennen, dass auch durch die Komplexierung mit  $\text{N}_2$  ein ähnliches Muster, wie bei  $\text{L} = \text{Ar}$  hervorgerufen wird. Bei den Clustern der Größe  $n = 2-5$  verschiebt  $\nu_{\text{NH}}$  stufenweise ins Blaue und ab  $n = 6$  wieder zurück ins Rote. Dieses Verhalten legt nahe, dass die hier untersuchten Cluster der Amid-Kationen und  $\text{N}_2$ -Liganden ebenfalls zuerst ein Dimer ausbilden, welches ein H-gebundenes  $\text{N}_2$  besitzt und weitere Liganden durch innere Ionensolvatisierung an diese Kernstruktur binden.

**Tabelle 6.2:** Bandenpositionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}$  ( $\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2$ ) (Abb. 6.20 und 6.31) im Vergleich zu gerechneten Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) mit M06-2X/aug-cc-pVTZ zusammen mit den Schwingungszuordnungen.

	IRPD		Rechnung				Mode <sup>a</sup>	
	$\text{FA}^+-\text{Ar}$	$\text{FA}^+-\text{N}_2$	$t\text{-FA}^+$	Ar(H)	Ar( $\pi$ )	$\text{N}_2(\text{H})$		$\text{N}_2(\pi)$
	3559							$2\nu_{\text{CO}}$
A	3380		3376 (118)		3378 (114)		3389 (115)	$\nu_{\text{NH}}(\pi)(\text{Amid A})$
B	3365	3345		3364 (298)		3331 (438)		$\nu_{\text{NH}}(\text{H})(\text{Amid A})$
C	$\sim 3346/3323$	$\sim 3299/3278$						FR <sup>b</sup>
D	3137	3130	3104 (28)	3127 (23)	3107 (27)	3116 (23)	3105 (27)	$\nu_{\text{CHo}}$
E		2935	2981 (16)	2953 (17)	2968 (15)	3049 (20)	3043 (15)	$\nu_{\text{CH}}(\text{am})$
F	1787	1787	1848 (143)	1841 (150)	1842 (138)	1846 (154)	1846 (140)	$\nu_{\text{CO}}(\text{Amid I})$
G	1771	1770						FR <sup>b</sup>
I	1538	1543	1549 (310)	1550 (302)	1548 (287)	1559 (348)	1549 (306)	$\beta_{\text{NH}}(\text{Amid II}) / \nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{8b})$
K	1518	1517	1525 (188)	1528 (142)	1526 (209)	1532 (103)	1526 (190)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{8b}) / \beta_{\text{NH}}(\text{Amid II})$
L	1505							FR <sup>b</sup>
M	1484	1487	1482 (96)	1486 (111)	1482 (85)	1490 (119)	1483 (85)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{19a}) / \beta_{\text{NH}}(\text{Amid II})$
N	1433	1437	1431 (17)	1436 (23)	1433 (16)	1436 (22)	1434 (16)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{19b}) / \beta_{\text{CH}}(\text{am})$
O	1408	1407	1406 (22)	1409 (24)	1409 (28)	1413 (27)	1410 (29)	$\beta_{\text{CH}}(\text{am})$
P	1375	1374	1367 (24)	1370 (24)	1368 (24)	1372 (20)	1368 (25)	$\beta_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_{15})$
Q	1342	1343	1340 (38)	1341 (32)	1341 (35)	1345 (32)	1342 (35)	$\beta_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_3)$
R	998		1013 (115)	1014 (120)	1014 (112)	1018 (126)	1015 (99)	$\nu_{\text{CN}}(\text{am})$
S	960		970 (66)	972 (69)	971 (60)	973 (53)	971 (57)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_1) / \nu_{\text{CNC}}(\text{asym}, \text{am})$

<sup>a</sup> am und ph bezeichnen Moden, welche hauptsächlich auf der Amid- oder Phenylgruppe lokalisiert sind; die Nummerierung der ph-Moden ( $\nu_i$ ) gemäß der Wilson-Notation [141].

<sup>b</sup> FR = Fermiresonanz.

**Tabelle 6.3:** Bandenpositionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der IRPD-Spektren von  $\text{AA}^+-\text{L}$  ( $\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2$ ) (Abb. 6.20 und 6.31) im Vergleich zu gerechneten Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) mit *M06-2X/aug-cc-pVTZ* zusammen mit den Schwingungszuordnungen.

	IRPD		Rechnung				Mode <sup>a</sup>	
	$\text{AA}^+-\text{Ar}$	$\text{AA}^+-\text{N}_2$	$t\text{-AA}^+$	$\text{Ar}(\text{H})$	$\text{Ar}(\pi)$	$\text{N}_2(\text{H})$		$\text{N}_2(\pi)$
A	3385		3385 (101)		3382 (98)		3387 (98)	$\nu_{\text{NH}}(\pi)$ (Amid A)
B	3373	3355		3340 (258)		3324 (356)		$\nu_{\text{NH}}(\text{H})$ (Amid A)
C	3324/3315	3315						
D	3138	3137	3103 (30)	3114 (25)	3113 (29)	3113 (25)	3126 (27)	$\nu_{\text{CH}_o}$
E	2933	2933	2925 (18)	2915 (16)	2916 (17)	2917 (15)	2918 (17)	$\nu_{\text{CH}_3}(\text{sym})$
F	1819	1818	1869 (146)	1869 (156)	1868 (142)	1864 (157)	1864 (143)	$\nu_{\text{CO}}$ (Amid I)
H	1605		1634 (13)	1640 (14)	1636 (10)	1635 (14)	1638 (8)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{8a})$
I	1538	1544	1540 (183)	1550 (253)	1543 (206)	1553 (326)	1544 (209)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{8b}) / \beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
K	1527 <sup>b</sup>	1533 <sup>b</sup>	1520 (339)	1531 (206)	1523 (313)	1530 (95)	1524 (321)	$\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
L	1505	1519						
M	1487	1491	1482 (87)	1489 (122)	1481 (83)	1488 (159)	1484 (74)	$\nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_{19a}) / \beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
N	1452	1451	1452 (13)	1449 (14)	1448 (12)	1447 (14)	1450 (12)	$\beta_{\text{CH}_3}(\text{asym})$
O	1441							
P	1433	1434	1435 (8)	1435 (5)	1432 (8)	1435 (13)	1434 (8)	$\beta_{\text{CH}_3}(\text{asym})$
Q	1424/1428	1424	1426 (52)	1431 (50)	1425 (49)	1428 (42)	1428 (52)	$\beta_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_{19b})$
R	1386	1386	1379 (44)	1376 (42)	1375 (45)	1375 (41)	1378 (43)	$\beta_{\text{CH}_3}(\text{sym})$
S	1355		1348 (6)	1351 (6)	1347 (5)	1349 (7)	1349 (6)	$\beta_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_3)$
T	1284	1284	1271 (19)	1279 (14)	1272 (20)	1280 (11)	1274 (20)	$\beta_{\text{CH}}(\text{ph}) / \beta_{\text{NH}}$ (Amid III)
U	1149	1153	1149 (156)	1154 (177)	1149 (107)	1154 (70)	1151 (131)	$\nu_{\text{CNC}}(\text{asym}, \text{am}) / \beta_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_{14})$
V	1131							
W	994/983		985 (60)	983 (48)	983 (49)	983 (47)	984 (51)	$\nu_{\text{CC}}(\text{am})$
X	878		890 (80)	896 (73)	893 (75)	897 (72)	894 (73)	$\nu_{\text{CN}}(\text{am}) / \nu_{\text{CC}}(\text{ph}, \nu_1)$
Y	813		792 (59)	790 (53)	802 (41)	794 (53)	809 (34)	$\gamma_{\text{CH}}(\text{ph}, \nu_{11})$

<sup>a</sup> am und ph bezeichnen Moden, welche hauptsächlich auf der Amid- oder Phenylgruppe lokalisiert sind; die Nummerierung der ph-Moden ( $\nu_i$ ) gemäß der Wilson-Notation [141].

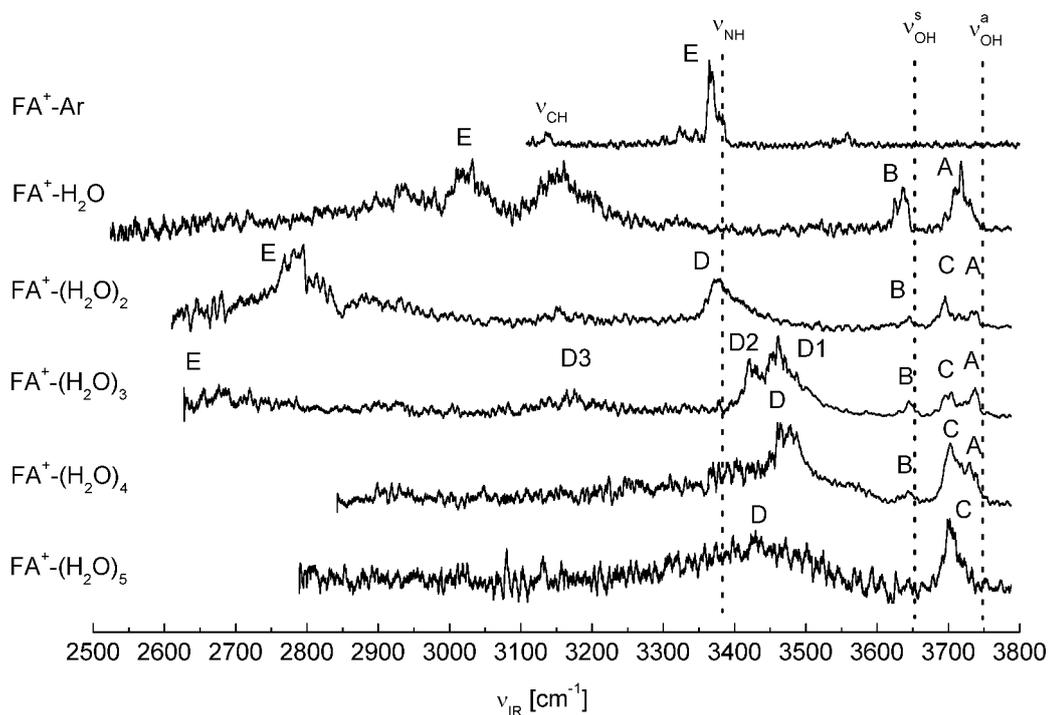
<sup>b</sup> breite Bande.

### 6.3.4 $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$

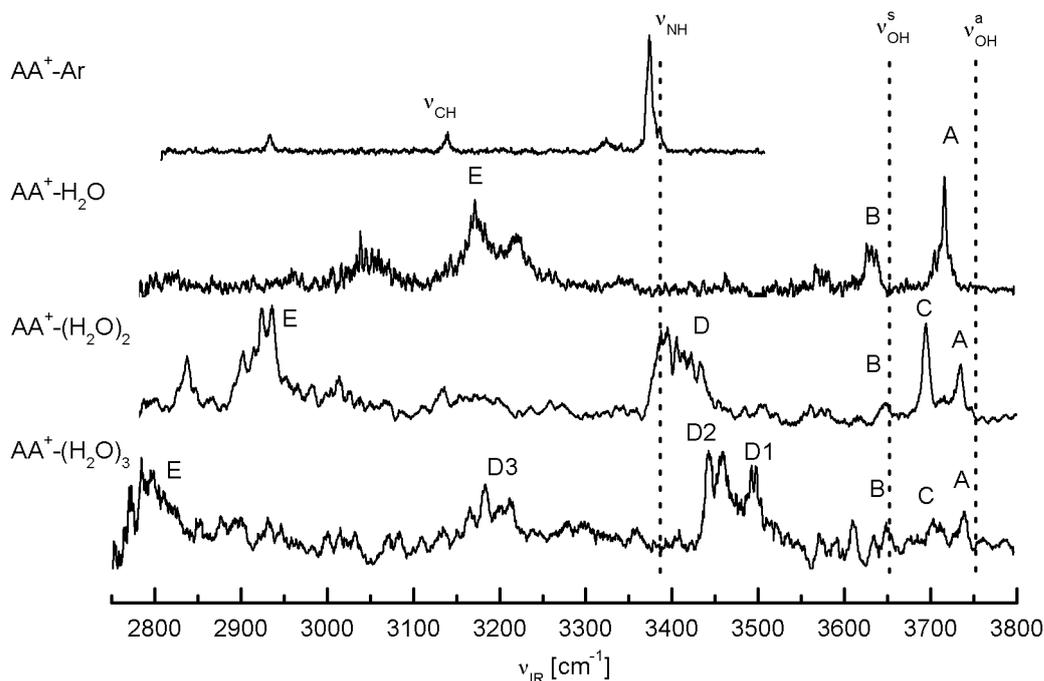
Die gemessenen IRPD-Spektren im Hydridstreckbereich ( $2500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) der Cluster  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \leq 5$  und  $\text{AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \leq 3$  sind in den Abbildungen 6.21 und 6.22 im Vergleich zu dem Spektrum des Clusters  $\text{FA}^+-\text{Ar}$  bzw.  $\text{AA}^+-\text{Ar}$  dargestellt. Die Frequenzen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen sind in den Tabellen 6.4, 6.5 und 6.6 gelistet.

#### $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$

Die IRPD-Spektren der Dimere von  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und der mit Argon getaggt Cluster werden in den Abbildungen 6.23 und 6.24 mit gerechneten IR-Stichspektren der Isomere *c/t*-FA/AA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O(NH) verglichen. Erwartungsgemäß wird durch das Ar-Tagging die interne Temperatur der Cluster reduziert, was zu wesentlich schmalen Übergängen führt. Die Breiten der Übergänge im FA/AA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O Spektrum betragen ca.  $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  und werden durch Ar-Tagging auf  $7\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  verringert. Wie oben beschrieben (6.11), wird angenommen, dass der zusätzliche Ar-Ligand an das  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Rings mit einer Bindungsenergie kleiner  $500\text{ cm}^{-1}$  anbindet, damit eine Obergrenze der internen Energie der Cluster vorgibt und dadurch

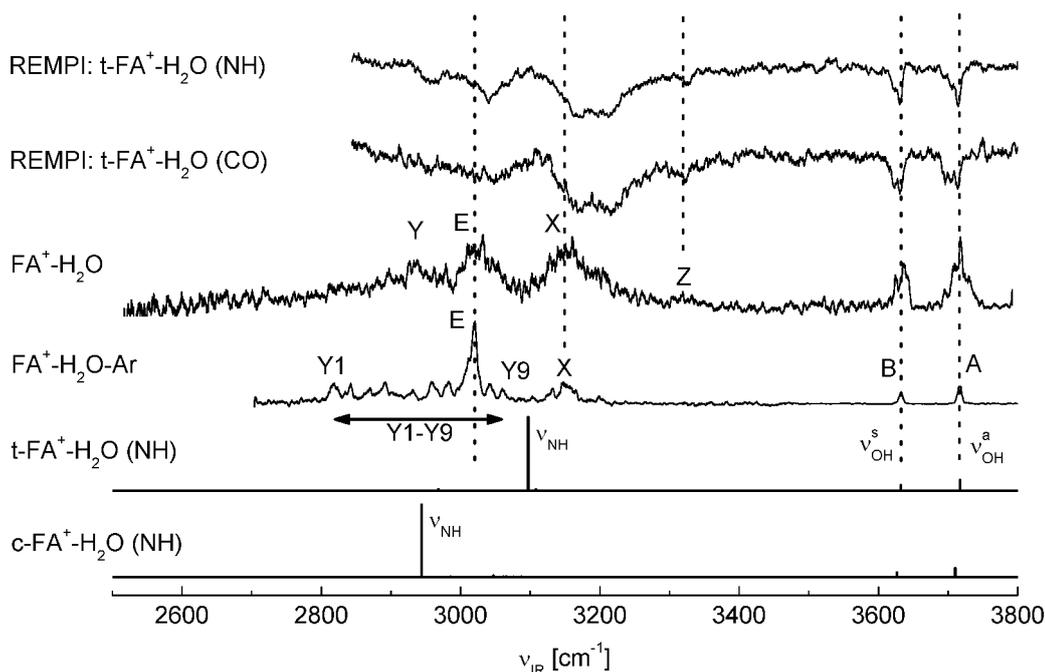


**Abbildung 6.21:** IRPD-Spektren der  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  Cluster mit  $n \leq 5$  aufgenommen im  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  Fragmentkanal. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.4. Die gestrichelten Linien markieren die experimentellen N-H- und O-H-Streckschwingungen des isolierten *t*- $\text{FA}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu_{\text{NH}} = 3380$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3657$  und  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3756\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich ist das Spektrum von  $\text{FA}^+-\text{Ar}$  im Fragmentkanal  $\text{FA}^+$  zum Vergleich abgebildet.



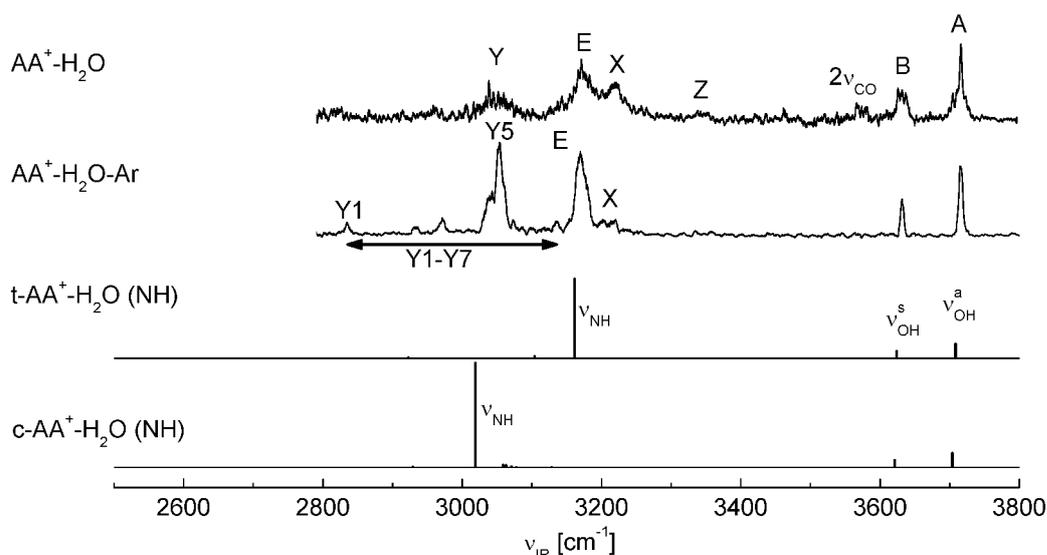
**Abbildung 6.22:** IRPD-Spektren der  $AA^+-(H_2O)_n$  Cluster mit  $n \leq 3$  aufgenommen im  $AA^+-(H_2O)_{n-1}$  Fragmentkanal. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.6. Die gestrichelten Linien markieren die experimentellen N–H- und O–H-Streckschwingungen des isolierten  $t-AA^+$  und  $H_2O$  ( $\nu_{NH} = 3385$ ,  $\nu_{OH}^s = 3657$  und  $\nu_{OH}^a = 3756$   $cm^{-1}$ ). Zusätzlich ist das Spektrum von  $AA^+-Ar$  im Fragmentkanal  $AA^+$  zum Vergleich abgebildet.

eine Dissoziation durch einen Ein-Photonen-Prozess in diesem Spektralbereich ermöglicht. Die Bindungsenergie des Wasserliganden ist mit bis zu  $5000$   $cm^{-1}$  wesentlich größer als die Photonenenergie ( $< 3800$   $cm^{-1}$ ). Daher können zum Spektrum des ungetaggtten Clusters mittels Ein-Photonen-Absorption nur heiße Cluster mit einer inneren Energie größer als  $1000$   $cm^{-1}$  beitragen. Die IRPD-Spektren der  $FA^+-H_2O$  und  $AA^+-H_2O$  Dimere weisen jeweils fünf intensive Übergänge bei  $3718/3716$  (A),  $3637/3627$  (B),  $3150/3219$  (X),  $3030/3171$  (E) und  $2935/3045$   $cm^{-1}$  (Y) auf. Die Ar-getaggten Spektren weisen nur drei intensive Übergänge bei  $3717/3715$  (A),  $3632/3632$  (B) und  $3020/3170$   $cm^{-1}$  (E) auf. Durch einen Vergleich mit den gerechneten Spektren können diese den fundamentalen Moden  $\nu_{OH}^a$ ,  $\nu_{OH}^s$  und  $\nu_{NH}$  des Isomers  $t-FA^+-H_2O(NH)$  bzw.  $t-AA^+-H_2O(NH)$  zugeordnet werden. Mit M06-2X/aug-cc-pVTZ werden diese Übergänge mit  $3717/3709$ ,  $3632/3624$  und  $3097/3161$   $cm^{-1}$  angegeben. Die Rotverschiebung der N–H-Streckschwingungen durch die Komplexbildung mit einem  $H_2O$  beträgt  $\Delta\nu_{NH} = -350/-214$   $cm^{-1}$  und ist in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen ( $\Delta\nu_{NH} = -279/-224$   $cm^{-1}$ ). Im IR-Bereich zwischen  $2800-3200$   $cm^{-1}$  sind im Spektrum von  $FA^+-H_2O-Ar$  zehn weitere Banden (Y1–Y9, X) in der Nähe des intensiven  $\nu_{NH}$  Übergangs zu erkennen. Diese Banden bei  $2817$  (Y1),  $2842$  (Y2),  $2870$  (Y3),  $2891$  (Y4),  $2931$  (Y5),  $2959$  (Y6),  $2980$  (Y7),  $3042$  (Y8),  $3059$  (Y9) und  $3153$   $cm^{-1}$  (X) könnten durch Fermiresonanzen mit  $\nu_{NH}$  zusätzliche Intensität erhalten. Mögliche Moden sind hier die C–H-Streckschwingung der



**Abbildung 6.23:** IRPD-Spektren der Cluster  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $c/t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$  gerechnet mit  $\text{M06-2X/aug-cc-pVTZ}$ . Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.4 und 6.5. Die gestrichelten Linien markieren die experimentellen N-H- und O-H-Streckschwingungen des isolierten  $t\text{-FA}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu_{\text{NH}} = 3380$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3657$  und  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ ). Zum Vergleich sind die IR-Dip-Spektren des  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  Clusters generiert durch isomeraselektive resonante Photoionisation (1+1-REMPI) aus dem NH- und CO-Isomer [198] abgebildet.

Amidgruppe (gerechnet:  $2968 \text{ cm}^{-1}$ ,  $22 \text{ km/mol}$ ) oder die C-H-Streckschwingungen des aromatischen Rings ( $3043, 3057, 3069, 3079, 3108 \text{ cm}^{-1}$ ). Hier besitzen alle Schwingungen eine gerechnete Intensität  $I$  von weniger als  $3 \text{ km/mol}$ , nur die letzte Mode besitzt eine Intensität von  $18 \text{ km/mol}$ . Bereits in den Spektren von  $\text{FA}^+-\text{Ar}$  und  $\text{FA}^+-\text{N}_2$  wurden C-H-Streckmoden bei  $2935$  und  $3137 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Bande D und E in Abb. 6.18). Es sind auch Fermiresonanzen mit Obertönen der intensiven Schwingungen Amid I ( $\nu_{\text{CO}}$ ), Amid II ( $\beta_{\text{NH}}$ ) und  $\beta_{\text{OH}}$  möglich. So könnte Bande X ( $3153 \text{ cm}^{-1}$ ) auf den Oberton von  $\beta_{\text{NH}}$  ( $1570 \text{ cm}^{-1}$ , Bande I, Abb. 6.31) zurückzuführen sein. Zwischen  $2800\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$  sind auch im Spektrum von  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  einige weitere Übergänge zu erkennen. Diese sind bei  $2835$  (Y1),  $2932$  (Y2),  $2971$  (Y3),  $3041$  (Y4),  $3054$  (Y5),  $3073$  (Y6),  $3134$  (Y7) und  $3321 \text{ cm}^{-1}$  (X). Im Gegensatz zu den Übergängen Y1–Y9 im  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  Spektrum nimmt jedoch die Intensität des Übergangs Y5 im  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  Spektrum stark zu, sodass dieser Übergang die größte Intensität im gesamten Hydridstreckbereich aufweist. Durch die Rechnungen werden in diesem Bereich einige C-H-Streckschwingungen des aromatischen Rings und der Methylgruppe bei  $2923, 2985, 3052, 3058, 3069, 3077, 3084$  und  $3104 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Diese sind jedoch nicht intensiv ( $I \leq 4 \text{ km/mol}$ ), nur die erste und letzte aufgeführte Streckschwingung besitzt die Intensität  $I = 12$  bzw.  $23 \text{ km/mol}$ .



**Abbildung 6.24:** IRPD-Spektren der Cluster  $AA^+-H_2O$  und  $AA^+-H_2O-Ar$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $c/t-AA^+-H_2O(NH)$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.6.

C–H-Streckmoden wurden bereits in den Spektren von  $AA^+-Ar$  und  $AA^+-N_2$  bei 2933 und  $3138\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Bande D und E in Abb. 6.19). Die IRPD-Spektren sowohl von  $FA^+-H_2O(-Ar)$  als auch von  $AA^+-H_2O(-Ar)$  zeigen keine Übergänge im Bereich der freien N–H-Streckschwingung ( $3380/3385\text{ cm}^{-1}$ ), daher kann angenommen werden, dass die Population aller anderen Isomere ohne NH-gebundenen Liganden unterhalb der Detektionsschwelle liegt. Dies ist konform damit, dass die anderen Isomere eine wesentlich geringere Bindungsenergie aufweisen. Da durch die EI-Quelle hauptsächlich die stabilsten Isomere gebildet werden [18] ist dies ein Hinweis darauf, dass das jeweilige NH-Isomer das globale Minimum des Clusters  $FA^+-H_2O$  bzw.  $AA^+-H_2O$  im kationischen Grundzustand ist.

Das gerechnete Spektrum des  $c-FA^+-H_2O(NH)$  bzw.  $c-AA^+-H_2O(NH)$  Clusters unterscheidet sich stark von dem jeweiligen Spektrum, dem ein *trans*-Kation zugrunde liegt. Da jedoch ein zweiter intensiver  $\nu_{NH}$  Übergang in den Spektren fehlt, kann ein erkennbarer Beitrag eines Clusters mit *cis*-Isomer ausgeschlossen werden. Ebenso werden durch die EI-Quelle keine  $c-FA^+-L_n$  bzw.  $c-AA^+-L_n$  Cluster mit  $L = (He, Ar)$  oder  $N_2$  produziert (siehe oben).

Die IRPD-Spektren von  $FA^+-H_2O(-Ar)$  werden in Abbildung 6.23 zusätzlich noch mit den IR-Dip-Spektren der  $t-FA^+-H_2O(NH)$  und (CO) Cluster verglichen, welche isomerselektiv durch 1+1-REMPI über deren jeweiligen elektronischen Zustand  $S_1$  erzeugt worden sind [198]. Die Dip-Spektren beider Isomere sind sehr ähnlich und ihre Übergänge weisen eine große Übereinstimmung mit dem IRPD-Spektrum des  $FA^+-H_2O$  Clusters auf, welcher durch die EI-Quelle produziert worden ist. Das bedeutet, dass alle drei IR-Spektren vom  $t-FA^+-H_2O(NH)$  Isomer stammen. Die Messung des Spektrums des NH-gebundenen Isomers 20 ns nach der Generierung des kationischen Clusters mittels REMPI aus dem

**Tabelle 6.4:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$  im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Cluster	Isomer	Exp. (FWHM)	M06-2X (Int.)	Mode
$\text{H}_2\text{O}$		3756 <sup>a</sup>	3756 (83)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
		3657 <sup>a</sup>	3657 (10)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
$(\text{H}_2\text{O})_2$		3746 <sup>a</sup>	3747 (107)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
		3735 <sup>a</sup>	3733 (108)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
		3654 <sup>a</sup>	3651 (17)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
		3601 <sup>a</sup>	3562 (329)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
$t\text{-FA}^+$		3380	3376 (118)	$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$	NH	A 3718 (29)	3717 (155)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH	B 3637 (20)	3632 (77)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH	E 3030 (50)	3097 (1056)	$\nu_{\text{NH}}$
	NH	X 3150 (50)		$2\beta_{\text{NH}}$ FR <sup>b</sup>
	NH	Y 2935 (breit)		$\nu_{\text{CH}}$ FR <sup>b</sup>
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_2$	NH-OH	A 3736 (12)	3736 (138)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH-OH	C 3694 (14)	3693 (122)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	NH-OH	B 3645 (10)	3647 (45)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH-OH	D 3380 (37)	3313 (959)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	NH-OH	E 2788 (40)	2884 (1831)	$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_3$	I	A 3738 (16)	3737 (256)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	II		3739 (137)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	II	C 3700 (20)	3709 (113)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	II		3695 (111)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	I	B 3645 (13)	3647 (29)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	II		3649 (37)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	I	D1 3461 (22)	3435 (1123)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	II	D2 3423 (20)	3417 (686)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I		3395 (577)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	II	D3 3170 (breit)	3088 (1440)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	E $\leq 2670$	2630 (2550)	$\nu_{\text{NH}}$
	II		2747 (2487)	$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_4$	III	A 3729 (21)	3723 (204)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	III	C 3704 (30)	3703 (115)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	II		3701 (238)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	II		3691 (151)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	I		3719 (279)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	III	B 3642 (19)	3652 (33)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	III	D 3466 (breit)	3536 (461)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	III		3454 (564)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	III		3412 (783)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_5$		C 3702 (33)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
		D 3423 (breit)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$

<sup>a</sup> gemessene Frequenzen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  aus den Quellen [157, 203–205]. <sup>b</sup> FR = Fermiresonanz.

neutralen  $t\text{-FA}-\text{H}_2\text{O}(\text{CO})$  kann dabei durch eine schnelle  $\text{CO}\rightarrow\text{NH}$ -Isomerisierungsreaktion erklärt werden [198, 199]. Alle (ungetaggten) Spektren zeigen zusätzlich den sehr intensiven Übergang X bei ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Durch das Ar-Tagging verringert sich die Intensität und dieser kann daher einer heißen Bande zugeordnet werden. Gleiches gilt für den Vergleich der REMPI- [186] und EI-IR-Spektren von  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$ . Ebenfalls tritt die Bande Z bei ca.  $3310/3342\text{ cm}^{-1}$  sowohl in den REMPI- als auch in den EI-IR-Spektren der heißen  $t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}$  und  $t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O}$  Cluster auf. Diese wird einer weiteren heißen Bande zugeordnet, welche durch das Ar-Tagging komplett zurückgeht. Ein ebenfalls verschwindender Übergang im Spektrum von  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}(-\text{Ar})$  bei  $3574\text{ cm}^{-1}$  ist der Oberton der Amid I ( $\nu_{\text{CO}}$ ) Schwingung (Bande G,  $1785\text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 6.7).

**Tabelle 6.5:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{-Ar}$  im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

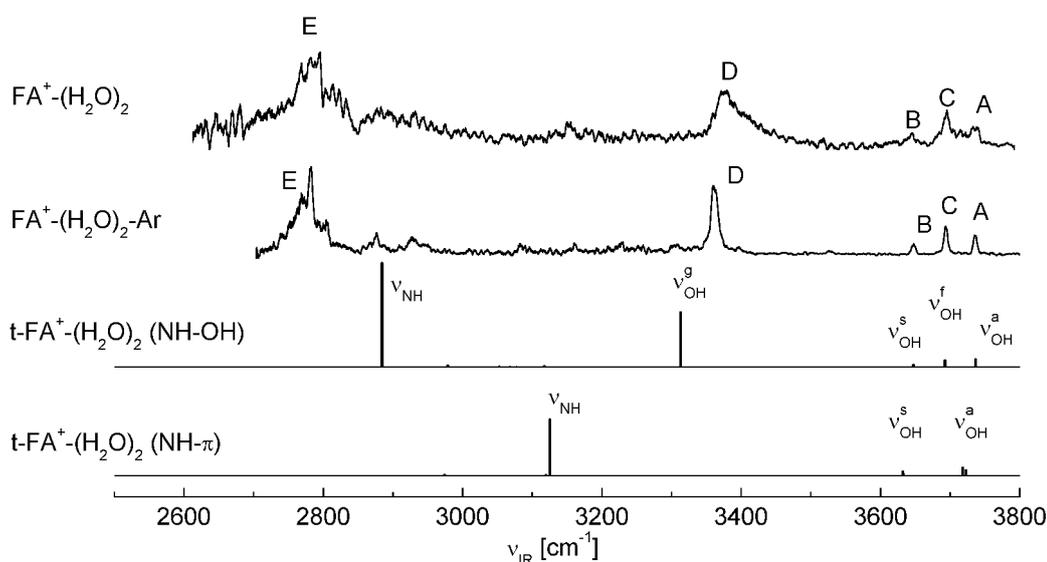
Cluster	Isomer	Exp. (FWHM)	M06-2X (Int.)	Mode
$t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$	NH	A 3717 ( 7)	3710 (153)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH	B 3632 ( 7)	3626 (76)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH	E 3020 ( 8)	3109 (1037)	$\nu_{\text{NH}}$
	NH	X 3155 (15)		$2\beta_{\text{NH}}$ FR <sup>a</sup>
$t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$	NH-OH	A 3736 ( 6)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH-OH	C 3694 ( 7)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	NH-OH	B 3647 ( 6)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH-OH	D 3361 (11)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	NH-OH	E 2782 (10)		$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$	I	A 3739 ( 5)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	I	B 3649 ( 6)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	I	D1 3455 (10)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	D2 3420 (10)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	E $\leq 2720$		$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$	I	C1 3729 ( 9)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	I	C2 3715 (10)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	I	C3 3702 ( 9)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	I	D1 3628 ( 5)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	D2 3433 ( 8)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	D3 3387 ( 4)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	I	D4 3323 (15)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$

<sup>a</sup> FR = Fermiresonanz.

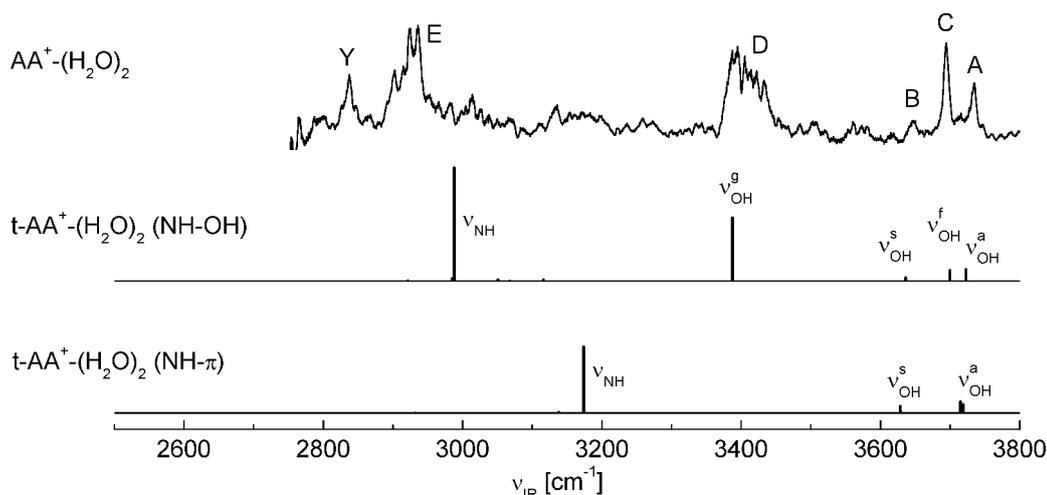
### $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$

Das IRPD-Spektrum im Hydridstreckbereich von  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$  ist strukturell dem Spektrum des ungetaggten  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Clusters ähnlich, weist jedoch schmalere Banden auf (Abb. 6.25, Tabelle 6.4 und 6.5). Im Spektrum sind fünf intensive Banden bei  $3736$  (A),  $3647$  (B),  $3694$  (C),  $3361$  (D) und  $2782\text{ cm}^{-1}$  (E) zu erkennen, welche dem stabilsten  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH-OH})$  Isomer zugeordnet werden können. Es handelt sich um

die fundamentalen N–H- und O–H-Streckschwingungen, die durch die Rechnungen mit  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3736$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3647$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3693$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3313$  und  $\nu_{\text{NH}} = 2884 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden. Auch im Spektrum von  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  (Abb. 6.26) existieren diese fünf markanten Banden bei 3735 (A), 3646 (B), 3695 (C), 3394 (D) und  $2936 \text{ cm}^{-1}$  (E). Diese werden ebenfalls den Schwingungen  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3723$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3636$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3700$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3388$  und



**Abbildung 6.25:** IRPD-Spektren der Cluster  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  und  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.4 und 6.5.



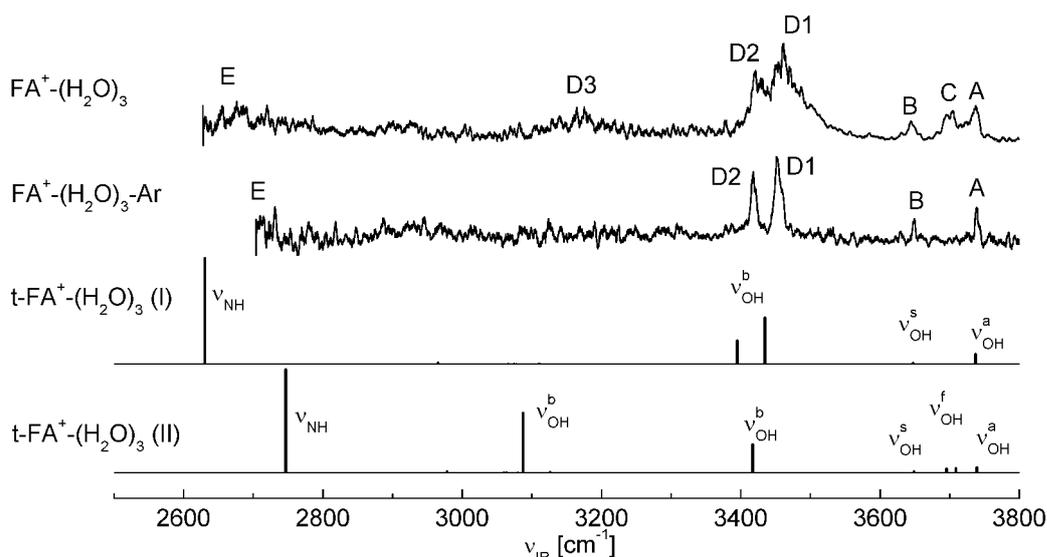
**Abbildung 6.26:** IRPD-Spektrum des Clusters  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.6.

$\nu_{\text{NH}} = 2988 \text{ cm}^{-1}$  des stabilsten Isomers  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH-OH})$  zugeordnet. Die Spektren der  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(-\text{Ar})$  Cluster zeigen keinen Übergang im Bereich der  $\nu_{\text{NH}}$  des Clusters  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(-\text{Ar})$  bei ca.  $3020 \text{ cm}^{-1}$  (E). Gleiches gilt für das  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Spektrum, welches keinen Übergang im Bereich von  $3170 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dies ist damit kompatibel, dass der zweite Ligand an den ersten anbindet und daher einen starken Einfluss auf die N-H-Streckschwingung ausübt. Im  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{Ar}$  Spektrum existieren weitere schwache Banden bei  $3879, 2929, 3083, 3161, 3229$  und  $3305 \text{ cm}^{-1}$ , welche den C-H-Streckschwingungen, Obertönen und Kombinationsbanden der Amid I und Amid II Schwingungen zugeordnet werden und möglicherweise eine Intensitätssteigerung durch eine Kopplung mit der intensiven  $\nu_{\text{NH}}$  erfahren.

Im Spektrum von  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  (Abb. 6.26) ist eine zusätzliche intensive Bande bei  $2837 \text{ cm}^{-1}$  (Y) zu erkennen und könnte auf der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung der Methylgruppe basieren. Die charakteristischen Banden bei  $3735$  (A),  $3695$  (C),  $3646$  (B),  $3394$  (D) und  $2936 \text{ cm}^{-1}$  (E) werden, analog der Zuordnung im  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Spektrum, den fundamentalen N-H- und O-H-Streckschwingungen des Isomers  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{I})$  zugeordnet. Die gerechnete Frequenzen sind  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3723, \nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3700, \nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3639, \nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3388$  und  $\nu_{\text{NH}} = 2988 \text{ cm}^{-1}$ .

### $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$

Das IRPD-Spektrum von  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\text{Ar}$  in Abbildung 6.27 besitzt vier scharfe Banden im O-H-Streckbereich bei  $3739$  (A),  $3649$  (B),  $3455$  (D1) und  $3420 \text{ cm}^{-1}$  (D2), welche durch einen Vergleich mit den gerechneten Spektren den Übergängen  $\nu_{\text{OH}}^{\text{a}} = 3737, \nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 3647, \nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3435$  und  $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}} = 3395 \text{ cm}^{-1}$  des stabilsten  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  Iso-



**Abbildung 6.27:** IRPD-Spektren der Cluster  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\text{Ar}$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.4 und 6.5.

**Tabelle 6.6:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge der IRPD-Spektren von  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Cluster	Isomer	Exp. (FWHM)	M06-2X (Int.)	Mode
$t\text{-AA}^+$		3385	3385 (101)	$\nu_{\text{NH}}$
$t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$	NH	A 3716 (21)	3709 (145)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH	B 3627 (19)	3624 (74)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH	E 3171 (53)	3161 (774)	$\nu_{\text{NH}}$
	NH	X 3219 (55)		$2\beta_{\text{NH}}$ FR <sup>a</sup>
	NH	Y 3045 (breit)		$\nu_{\text{CH}_3}$ FR <sup>a</sup>
$t\text{-AA}^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$	NH-OH	A 3735 (13)	3723 (137)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	NH-OH	C 3695 (12)	3700 (128)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	NH-OH	B 3646 (13)	3636 (49)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	NH-OH	D 3394 (64)	3388 (729)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	NH-OH	E 2936 (43)	2988 (1298)	$\nu_{\text{NH}}$
	NH-OH	Y 2837 (14)		$\nu_{\text{CH}_3}$ FR <sup>a</sup>
$t\text{-AA}^+ - (\text{H}_2\text{O})_3$		A 3738		$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	II		3739 (134)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
	II	C 3700	3701 (134)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
	II		3698 (85)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$
		B 3649		$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
	II		3649 (36)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
		D1 3609		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
		D2 3497 (11)		$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	II		3404 (664)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	II	D3 3183 (breit)	3193 (1179)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{g}}$
	E 2784		$\nu_{\text{NH}}$	
$t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$	II		2891 (1648)	$\nu_{\text{NH}}$
		A 3715 (8)	3710 (143)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{a}}$
		B 3632 (6)	3626 (73)	$\nu_{\text{OH}}^{\text{s}}$
		E 3170 (10)	3162 (767)	$\nu_{\text{NH}}$
		Y5 3053 (14)		$\nu_{\text{CH}_3}$ FR <sup>a</sup>

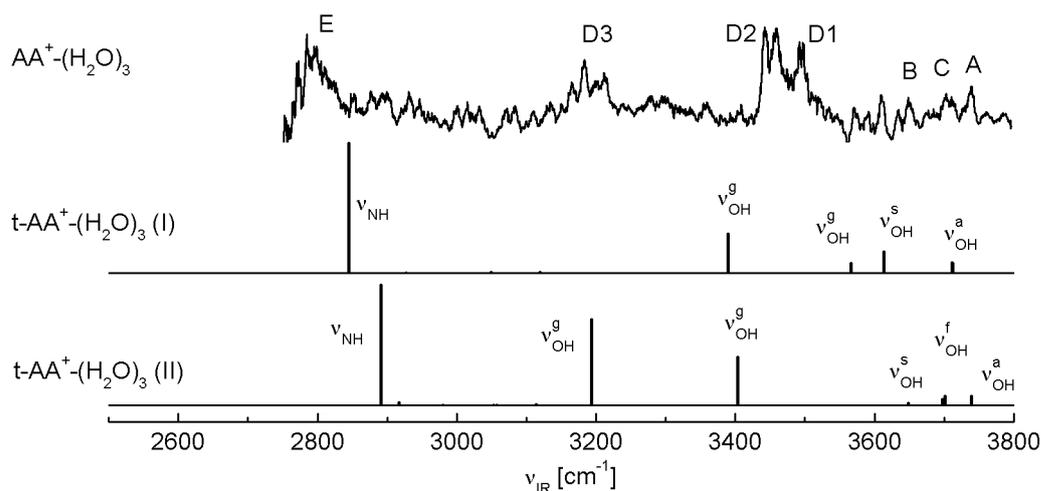
<sup>a</sup> FR = Fermiresonanz.

mers zugeordnet werden können. Die vier O–H-Streckschwingungsbanden sind dabei in Frequenzen und relativen Intensitäten in guter Übereinstimmung zu denen des gerechneten Spektrums. Ferner gibt es keinen Hinweis auf einen Beitrag des zweitstabilsten Isomers im  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Ar}$  Spektrum. Dies ist am deutlichsten am Fehlen der beiden freien ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3709$  und  $3695 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer gebundenen O–H-Streckschwingung ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3088 \text{ cm}^{-1}$ ) des Isomers (II) zu erkennen. Das Messsignal am roten Ende des Spektrums ist zu niedrigeren Frequenzen ansteigend und gibt damit eine obere Grenze für die N–H-Streckschwingung (E) von  $\nu_{\text{NH}} \leq 2670 \text{ cm}^{-1}$  vor. Diese wird durch die Rechnung mit  $2630 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.

Bisher wurden die IRPD-Spektren durch das Ar-Tagging, außer in der Breite der Übergänge, im Hinblick auf die Anzahl der Übergänge nicht beeinflusst. Das Spektrum von

$\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  zeigt jedoch nicht nur breitere Übergänge, sondern auch komplett neue Banden (C und D3), welche im  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ar Spektrum nicht erkennbar sind. Die Übergänge des stabilsten Isomers (I) werden weiterhin beobachtet (A, B, D1, D2, E) und sind in ihren Positionen und relativen Intensitäten vergleichbar, während die Banden C und D3 bei  $3700$  und  $3170\text{ cm}^{-1}$  dem zweitstabilsten Isomer (II) zugeordnet werden können. Anscheinend erlaubt die höhere Temperatur der generierten  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  im Gegensatz zu dem getaggten  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ar Cluster eine signifikante Population des zweitstabilsten Isomers dessen Bindungsenergie nur  $74\text{ cm}^{-1}$  kleiner ist. Ein Vergleich der gerechneten Spektren liefert ungefähr eine gleich Population der beiden Isomere. Dies kann auch durch Entropieeffekte erklärt werden, da bei dem Isomer (II) zwei mögliche Bindungspositionen für den dritten Wasserliganden existieren, während nur eine Bindungsposition bei Isomer (I) existiert. Durch das Hinzufügen eines dritten  $\text{H}_2\text{O}$  wird das IRPD-Spektrum im Vergleich zum  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  Spektrum stark geändert und bestätigt daher, dass der dritte Ligand an das Wassernetzwerk anbindet. Gleichzeitig werden dadurch Strukturen ausgeschlossen, bei denen ein Ligand einzeln an das  $\text{FA}^+$  gebunden ist.

Das IRPD-Spektrum des Clusters  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  weist ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis auf und es können besonders im Bereich zwischen  $3550$ – $3800\text{ cm}^{-1}$  nur schwer Banden identifiziert werden. Diese Banden bei  $3738$  (A),  $3700$  (C) und  $3649\text{ cm}^{-1}$  (B) und auch die Banden bei  $3442$  (D2),  $3183$  (D3) und  $2784\text{ cm}^{-1}$  (E) könnten dem stabilsten Isomer (II) zugeordnet werden (Tabelle 6.6), jedoch deutet das Intensitätsverhältnis der Banden D2 und D3 nicht auf dieses Isomer hin. Außerdem deutet der Vergleich mit dem Spektrum des Clusters  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  an, dass es sich bei den Banden D1 und D2 um die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung eines Wasserliganden handelt, dessen Protonen jeweils mit einem weiteren Wasser solvatisiert sind. Die Banden D1 und D2 im entsprechenden  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  Spektrum sind bereits diesem Isomer (I) (Abb. 6.16) zugeordnet. Daraus lässt sich schließen, dass ein drittes Isomer im Gasstrahl vorliegt, des-

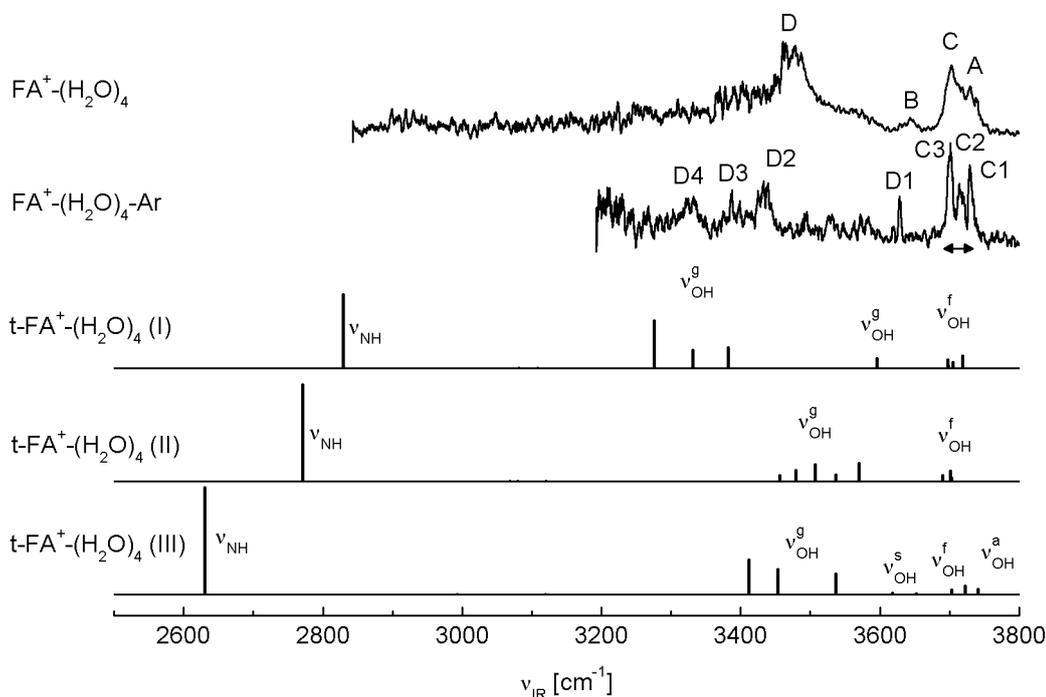


**Abbildung 6.28:** IRPD-Spektrum des Clusters  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.6.

sen Struktur ähnlich der des Isomers  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I})$  ist, jedoch durch die Rechnungen nicht identifiziert wurde. Analog zum  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  Spektrum werden daher die Banden 3738 (A), 3649 (B), 3497 (D1), 3442 (D2) und  $2784\text{ cm}^{-1}$  (E) diesem Isomer zugeordnet. Die verbleibenden Banden 3700 (C) und  $3183\text{ cm}^{-1}$  (D3) werden dem  $t\text{-AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{II})$  Isomer zugeordnet. Diese Übergänge werden durch die Rechnungen mit  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3701$  bzw.  $3698$  und  $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3193\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Durch die Steigerung der Clustergröße ändert sich das Spektrum von  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  im Vergleich zum Spektrum des Clusters  $\text{AA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ . Daher ist davon auszugehen, dass der zusätzliche Ligand an das Wassernetzwerk bindet.

### $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_{4/5}$

Alle Banden des IRPD-Spektrums des  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$  Clusters (Abb. 6.29) können dem energetisch günstigsten Isomer  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{I})$  mit einer geschlossenen Ringstruktur der Liganden zugeordnet werden. Dies sind im Bereich der freien O–H-Streckschwingungen die Banden C1–C3 bei  $3729$ ,  $3715$  und  $3702\text{ cm}^{-1}$ , welche durch die Rechnungen mit  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}} = 3719$ ,  $3705$  und  $3697\text{ cm}^{-1}$  angegeben werden. Zusätzlich befindet sich in diesem IR-Bereich noch eine weitere  $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$  bei  $3699\text{ cm}^{-1}$ , welche jedoch eine geringere Intensität als die vorhergehenden Moden aufweist. Die Übergänge D1–D4 bei  $3628$ ,  $3433$ ,  $3387$  und  $3323\text{ cm}^{-1}$  werden den gebundenen O–H-Streckschwingungen dieses Isomers zugeordnet ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{g}} = 3596$ ,  $3383$ ,  $3331$  und  $3276\text{ cm}^{-1}$ ). Zwischen den Banden D1 und D2 sind weitere Übergänge zu erkennen. Ebenso steigt des Signal ab ca.  $3250\text{ cm}^{-1}$  zum roten Ende des



**Abbildung 6.29:** IRPD-Spektren der Cluster  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  und  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$  im Hydridstreckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren von  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Breiten, Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge befinden sich in Tabelle 6.4 und 6.5.

Spektrums an. Dies deutet auf eine geringe Population weiterer Isomere hin, jedoch sind diese Übergänge nicht aussagekräftig, um weitere Isomere zu identifizieren.

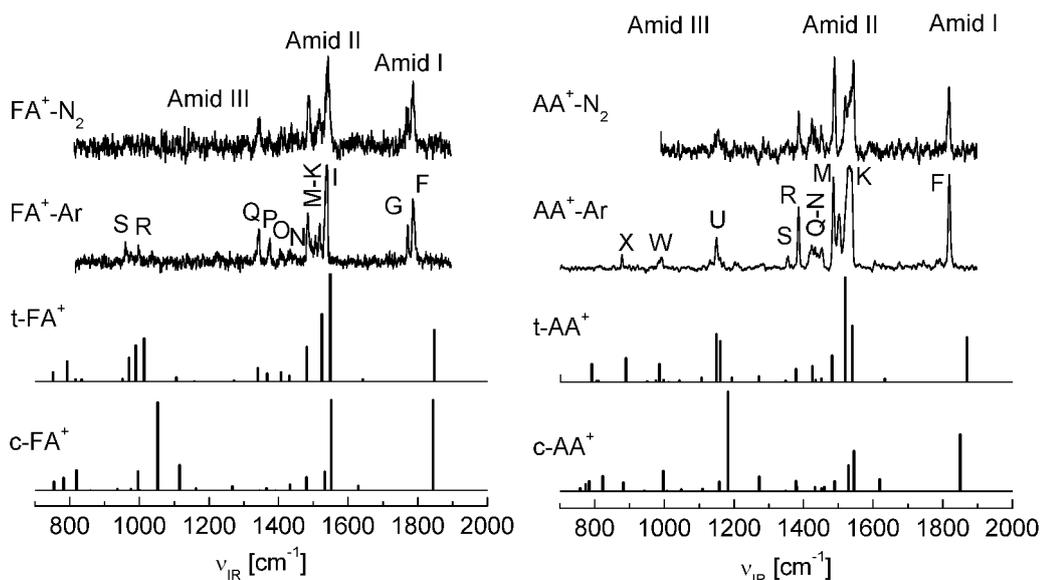
Im Vergleich dazu weist das ungetaggte  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Spektrum weniger Banden auf. Es kann nur jeweils eine Bande den antisymmetrischen, symmetrischen, freien bzw. den gebundenen O–H-Streckschwingungen bei 3729 (A), 3642 (B), 3704 (C) und  $3466\text{ cm}^{-1}$  (D) zugeordnet werden. In einer vorausgegangenen Arbeit wurden die  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Cluster mittels REMPI-IR-Spektroskopie bereits untersucht [202]. Die Banden dieses Spektrums sind geringfügig breiter als die des IRPD-Spektrums des Clusters und wesentlich breiter als die des getaggtten  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Ar}$  Clusters. Die beiden Spektren des ungetaggtten Clusters sind jedoch grundsätzlich in der Anzahl, den Frequenzen und Intensitäten der Banden identisch. In dieser Arbeit wurden die  $t\text{-FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Cluster-Kationen isomerelektiv aus neutralen zyklischen Clustern generiert. Die gerechnete innere Energie dieser Cluster-Kationen betrug dabei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  (9,44 kcal/mol) und dem Spektrum wurden offene Kettenstrukturen zugeordnet, welche durch Entropieeffekte begünstigt werden [202].

Im IRPD-Spektrum von  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  sind nur zwei breite Banden erkennbar (Abb. 6.21). Diese befinden sich im Bereich der freien bzw. gebundenen O–H-Streckschwingungen bei 3702 (C) und  $3423\text{ cm}^{-1}$  (D). Ein Vergleich mit dem Spektrum des  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  Clusters zeigt an, dass auch durch das Hinzufügen des fünften Liganden eine Änderung der Übergänge in den Spektren zu erkennen ist. Dies deutet darauf hin, dass das fünfte  $\text{H}_2\text{O}$  an das Wassernetzwerk anbindet und daher bis zur maximal gemessenen Clustergröße  $n = 5$  keine innere Solvatisierung vorliegt.

## 6.4 IRPD-Spektren im Fingerabdruckbereich

Die Dimere von  $\text{FA}^+\text{-L}$  und  $\text{AA}^+\text{-L}$  mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  werden in Abbildung 6.30 im Fingerabdruckbereich mit gerechneten IR-Strichspektren der Monomere  $c/t\text{-FA}^+$  und  $c/t\text{-AA}^+$  verglichen. Die Spektren größerer  $\text{FA}^+\text{-L}_n$  und  $\text{AA}^+\text{-L}_n$  Cluster sind in Abbildung 6.31 zusammengefasst ( $\nu_{\text{IR}} = 850\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Bereich deckt die fundamentalen Schwingungen Amid I–III der Amidgruppe ab, welche hauptsächlich aus einer Streckschwingung der C=O-Gruppe ( $\nu_{\text{CO}}$ , Amid I), aus der Biegeschwingung der N–H-Gruppe ( $\beta_{\text{NH}}$ , Amid II) und einer Kombination aus der C–N-Streck- und  $\beta_{\text{NH}}$  (Amid III) gegeben ist [206]. Diese Schwingungen können unter anderem auch mit den Grundschwingungen des Rings kombinieren, welche sich ebenfalls in diesem IR-Bereich befinden. Die Schwingungen des Rings werden gemäß der Wilson-Notation benannt [141]. Die Spektren der  $\text{FA}^+\text{-Ar}$  und  $\text{AA}^+\text{-Ar}$  Dimere sind in der jeweiligen Bande I in der Sättigung, um auch die schwächeren Übergänge erkennbar zu machen. Ungesättigte Spektren wurden ebenfalls aufgenommen und sind im Vergleich mit den Clustern  $\text{FA}^+\text{-H}_2\text{O-Ar}$  und  $\text{AA}^+\text{-H}_2\text{O-Ar}$  in Abbildung 6.32 bzw. 6.33 dargestellt. Die Frequenzen der Übergänge und deren Schwingungszuordnungen sind in den Tabellen 6.2 und 6.3 gelistet.

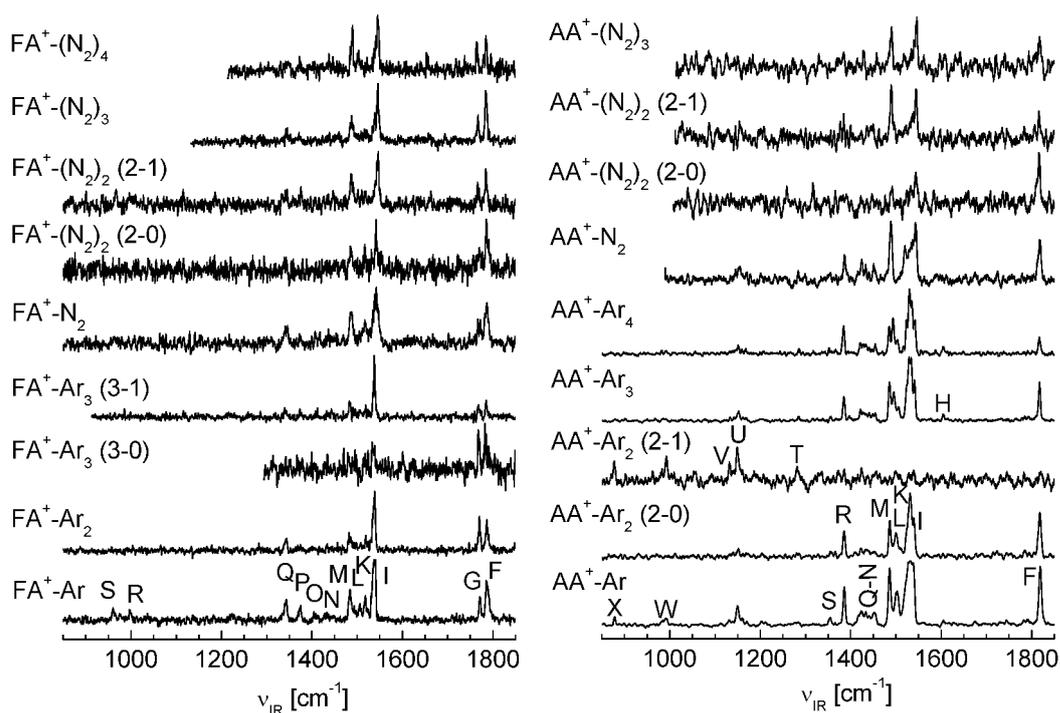
Generell sind die Verschiebungen der Übergänge in den experimentellen Spektren durch die Komplexierung mit den Liganden Ar und  $\text{N}_2$  gering ( $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ) und die Rechnungen sagen nur eine geringe Abhängigkeit der Spektren von dem Bindungsmotiv voraus. Die Spektren der größeren Cluster geben jedoch durch die große Abhängigkeit der Fragmentkanäle von der eingestrahlten IR-Energie Aufschluss über die Bindungsenergien



**Abbildung 6.30:** IRPD-Spektren der  $\text{FA}^+-\text{L}$  und  $\text{AA}^+-\text{L}$  Dimere mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  aufgenommen im Fingerabdruckbereich im Vergleich zu IR-Strichspektren  $c/t\text{-FA}^+$  bzw.  $c/t\text{-AA}^+$  gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Vibrations- und Schwingungszuordnungen der Übergänge befinden sich Tabelle 6.2 und 6.3. Die Spektren mit  $\text{L} = \text{Ar}$  sind im Bereich der  $\beta_{\text{NH}}$  gesättigt. Ungesättigte Spektren befinden sich in Abb. 6.32 bzw. 6.33.

der Cluster. Der IR-Fingerabdruckbereich der Amide ist reichhaltig an verschiedensten Übergängen. Diese sind gut unterscheidbar für die verschiedenen Rotamere. Die hier untersuchten Spektren werden sehr gut durch die linearen Absorptionsspektren der Rotamere  $t\text{-FA}^+$  und  $t\text{-AA}^+$  wiedergegeben.

In den IRDP-Spektren der Amide im Fingerabdruckbereich existiert ein intensiver Übergang bei  $1787/1819\text{ cm}^{-1}$  (Bande F) im Bereich der Schwingung Amid I. Diese zeigt fast keine Abhängigkeit von der Art oder Anzahl der hier untersuchten Liganden auf. Diese Bande kann daher der  $\nu_{\text{CO}}$  Schwingung des Rotamers  $t\text{-FA}^+$  bzw.  $t\text{-AA}^+$  zugeordnet werden, obwohl die Schwingungen durch die Rechnungen mit  $\nu_{\text{CO}} = 1841/1869\text{ cm}^{-1}$  angegeben wird. Die große Abweichung ( $\Delta\nu_{\text{CO}} = -54/-50\text{ cm}^{-1}$ ) zwischen Rechnung und Experiment zeigt, dass der harmonische Ansatz mit M06-2X/aug-cc-pVTZ ungenau ist oder der gewählte Skalierungsfaktor  $f = 0,98$  speziell die Anharmonizität der C=O-Schwingung nicht korrekt berücksichtigt. Zusätzlich ist in den Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  ein zweiter Übergang (G) in dem Amid I Bereich bei  $1771\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Dieser Übergang ist um  $-16\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Amid I Schwingung verschoben, was darauf hindeuten könnte, dass es sich hier um das zweite Isomer  $c\text{-FA}^+$  handelt. Dem widerspricht jedoch, dass die Intensität der Bande G für die bereits erhobene Häufigkeit des *cis*-Isomers von weniger als 10% viel zu groß ist. Die Herkunft dieser Amid I Bande wurde detailliert an kristallinem Acetanilid mit zweidimensionaler IR-Spektroskopie untersucht und auf eine Interaktion mit einem *Self-Trapped-State* zurückgeführt [207–209]. Die theoretische Herleitung geht hier von einer Anregung des Moleküls aus, welche auf der Amidgruppe lokalisiert ist [210, 211]. Die Veröffentlichungen beschreiben zwar nur das Auftreten dieser zusätzlichen Bande bei Acetanilid in kristalliner Form, während in dieser Arbeit diese



**Abbildung 6.31:** IRPD-Spektren im Fingerabdruckbereich von  $\text{FA}^+ - \text{L}_n$  und  $\text{AA}^+ - \text{L}_n$  Clustern mit  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ . Bei Spektren, welche in verschiedenen Fragmentkanälen  $m$  (Gleichung 2.1) aufgezeichnet worden sind, sind diese mit  $(n - m)$  angegeben. Die Frequenzen der Übergänge und deren Schwingungszuordnungen sind in Tabelle 6.2 und 6.3 gelistet. Die  $\text{FA}^+ - \text{Ar}$  und  $\text{AA}^+ - \text{Ar}$  Spektren sind im Bereich der  $\beta_{\text{NH}}$  gesättigt. Ungesättigte Spektren befinden sich in Abb. 6.32 bzw. 6.33.

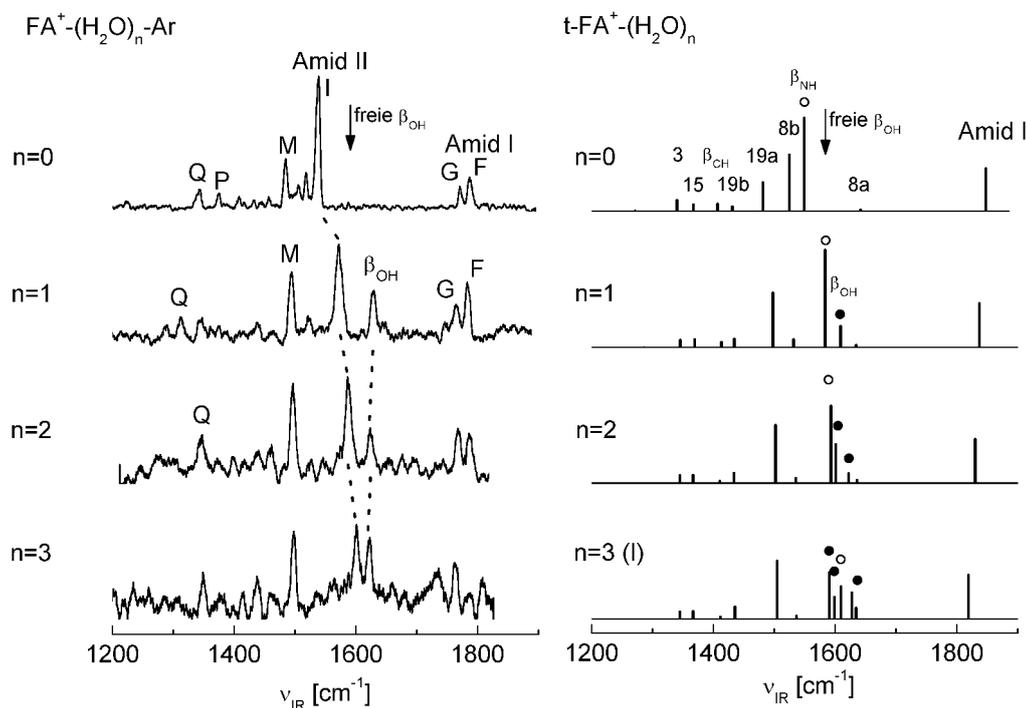
zusätzliche Bande bei  $\text{FA}^+$  auftritt, jedoch nicht bei  $\text{AA}^+$ . Die vorhergehenden Arbeiten geben jedoch eine Abhängigkeit von der inneren Energie vor, evtl. ist diese bei den Clustern mit  $\text{AA}^+$  zu gering, um diese Bande aufzuweisen.

Die Banden I, K und M bei 1538/1538, 1518/1527 und 1484/1487  $\text{cm}^{-1}$  können der Amid II Schwingung zugeordnet werden. Diese besteht aus der N–H-Biegeschwingung  $\beta_{\text{NH}}$ , welche an verschiedene C–C-Streckschwingungen des Rings ( $\nu_{19b}$ ,  $\nu_{15}$ ) koppelt. Die zusätzliche Bande L bei 1505/1505  $\text{cm}^{-1}$ , welche innerhalb der Gruppe der Amid II Schwingungen auftritt wird nicht durch Rechnungen reproduziert. Wahrscheinlich besteht auch bei diesem Übergang eine anharmonische Kopplung mit den Amid II Schwingungen. Die weiteren Übergänge bestehen größtenteils aus Schwingungen der C–H- und C–C-Bindungen und besitzen keine große Intensität. Ferner ist die Amid III Schwingung in den experimentellen IRPD-Spektren nicht zu erkennen.

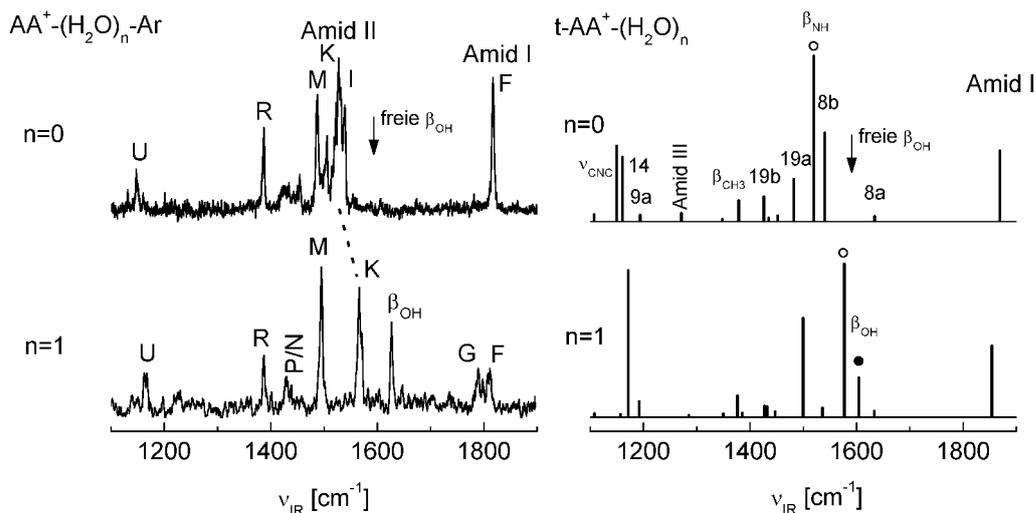
Viele Banden in diesem Spektralbereich zeigen Verbreiterungen, Aufspaltungen und Schultern, welche den jeweiligen H- und  $\pi$ -Isomeren zugeordnet werden können. So ist z. B. im IRPD-Spektrum von  $\text{FA}^+ - \text{Ar}$  bei Bande I eine Doppelspitze bei 1538 und 1531  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, welche dem H- und  $\pi$ -Isomer zugeordnet wird. Die IRPD-Spektren mit  $\text{N}_2$  geben keinen neuen Aufschluss, die Übergänge verschieben durch die größere Wechselwirkung stärker als bei der Komplexbildung mit Ar und durch die stärkere Bevorzugung des H-Bindungsmotivs sind weniger Schultern und Aufspaltungen zu erkennen. Ebenso

fehlt die Bande L in den Spektren von  $\text{FA}^+-(\text{N}_2)_n$  bzw.  $\text{AA}^+-(\text{N}_2)_n$ . Generell werden die Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  bzw.  $\text{AA}^+-\text{L}_n$  durch M06-2X/aug-cc-pVTZ gut wiedergegeben.

Im Fingerabdruckbereich wurden nur Spektren von getaggtten  $\text{FA}^+/\text{AA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ar Clustern aufgenommen, da hier die Bindungsenergie so hoch ist, dass ohne zusätzlichen Tagging-Ligand kein Spektrum erzielt werden konnte. Die untersuchte Clustergröße ist dabei  $n \leq 3$  (FA) bzw.  $n \leq 1$  (AA). Die Spektren mit Wasser im Fingerabdruckbereich sind in den Abbildungen 6.32 und 6.33 und die Frequenzen und Zuordnungen in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Die Spektren weisen einen neuen Übergang ( $\beta_{\text{OH}}$ ) bei 1628/1627  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dieser wird der  $\text{H}_2\text{O}$  Scherenschwingung zugeordnet. Die Amid I Schwingung tritt bei beiden Amidinen als Dublett (F+G) auf. Diese beiden Übergänge sind bei  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O}$ -Ar fast gleich intensiv, während in dem Spektren des  $\text{FA}^+-\text{H}_2\text{O}$ -Ar Clusters die Bande G nur ca. 40% der Intensität der C=O-Streckschwingung besitzt. Durch die Rechnungen wird bei der Komplexierung mit  $(\text{H}_2\text{O})_n$  die Schwingung  $\nu_{\text{CO}}$  des Kations t- $\text{FA}^+$  um  $-11$ ,  $-15$  oder  $-29$   $\text{cm}^{-1}$  (für  $n = 1-3$ ) verschoben, da sich durch die Komplexierung die C=O-Bindungslänge vergrößert ( $\Delta r_{\text{CO}} = 3,0, 4,6, 6,2$  mÅ). Die intensivsten Übergänge gehören zu der Gruppe der Amid II Schwingungen. Diese verschieben durch die höhere Rückstellkraft durch den stark gebundenen Wasserliganden ins Blaue. Je nach Kopplung der  $\beta_{\text{NH}}$  mit den Normalmoden des Rings beträgt diese Verschiebung zwischen  $+8/+4$   $\text{cm}^{-1}$  (M) und  $+32/+39$   $\text{cm}^{-1}$  (FA: Bande I bzw. AA: Bande K). Dieses ist wie



**Abbildung 6.32:** IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ar mit  $n = 0-3$  im Fingerabdruckbereich im Vergleich zu linearen IR-Absorptionsspektren gerechnet auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Vibrations- und Isomerzuordnungen sind in Tabelle 6.7 gelistet. Die Pfeile markieren  $\beta_{\text{OH}}$  des freien  $\text{H}_2\text{O}$ . Gefüllten und offenen Kreise markieren die  $\beta_{\text{OH}}$  und  $\beta_{\text{NH}}$  Moden.



**Abbildung 6.33:** IRPD-Spektrum von  $AA^+-(H_2O)_n-Ar$  mit  $n = 0-1$  im Fingerabdruckbereich im Vergleich zu linearen IR-Absorptionsspektren gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ. Die Positionen, Vibrations- und Isomerzuordnungen sind in Tabelle 6.7 gelistet. Die Pfeile markieren  $\beta_{OH}$  des freien  $H_2O$ . Gefüllten und offene Kreise markieren die  $\beta_{OH}$  und  $\beta_{NH}$  Moden.

auch im N–H-Streckbereich in guter Übereinstimmung mit den gerechneten Spektren der  $t-FA^+-(H_2O)_n$  bzw.  $t-AA^+-(H_2O)_n$  Cluster. Weitere Übergänge sind ebenso erkennbar, diese erfahren durch die Komplexbildung mit Wasser aber nur minimale oder keine Verschiebungen. Durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis sind insgesamt weniger Übergänge in den IR-Spektren erkennbar als in denen mit  $L = Ar$  oder  $N_2$ .

## 6.5 Bindungsenergien

In Tabelle 6.8 werden die Photofragmentationsverhältnisse des IRPD-Prozesses gegenübergestellt. Wie auch bei den bereits untersuchten aromatischen Benzolderivaten besitzen die Cluster  $FA^+/AA^+-L_n$  bei dem LID-Prozess wenige, dicht beieinanderliegende Fragmentkanäle  $m$ . Hieraus kann mit einem einfachen Modell, beschrieben in Abschnitt 2.2.5, die Bindungsenergie  $D_0(H)$  und  $D_0(\pi)$  abgeleitet werden. Zusätzliche Informationen werden aus den IRPD-Spektren gewonnen. Diese zeigen in der Fingerabdruckregion (Abb. 6.31) für verschiedene Photonenenergien verschiedene Fragmentkanäle.

Das IRPD-Spektrum von  $FA^+-Ar_3$  zeigt bei der Fragmentation in den Kanal  $m = 0$ , bezeichnet als (3-0), die höherfrequenten Banden F und G. Diese sind in dem Spektrum (3-1) viel weniger intensiv als die Amid II Übergänge, was bedeutet, dass bei der eingebrachten Photonenenergie  $\nu_{IR} \geq 1800 \text{ cm}^{-1}$  drei Ar Liganden dissoziiert werden, während bei  $\nu_{IR} < 1500 \text{ cm}^{-1}$  zwei dissoziieren. Daher kann die Bindungsenergie von  $FA^+-Ar_3(H_2\pi)$  auf  $1500-1800 \text{ cm}^{-1}$  eingegrenzt werden. Ein Vergleich der Spektren von  $FA^+-N_2$  und  $FA^+-(N_2)_2$  in den Fragmentkanälen (1-0) und (2-0) zeigt, dass alle Banden unterhalb von Bande M bei  $1486 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum (2-0) fehlen und daher die Summe der Bindungsenergien eines H- und  $\pi$ -gebundenen  $N_2$  kleiner als  $1500$ , aber größer als  $1340 \text{ cm}^{-1}$  ist. Die Spektren von  $AA^+-Ar_2$  zeigen diese Verzweigung

**Tabelle 6.7:** Positionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Breiten (FWHM in Klammern) und zugeordnete Vibrations- und Isomerzuordnungen der beobachteten Übergänge im der IRPD-Spektren im Fingerabdruckbereich von getaggtten  $\text{FA}^+-(\text{H}_2\text{O})_n\text{-Ar}$  ( $n \leq 3$ ) und  $\text{AA}^+-\text{H}_2\text{O-Ar}$  Clustern im Vergleich zu den Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und IR-Intensitäten (in  $\text{km/mol}$  in Klammern) der stabilsten Isomere gerechnet mit M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Cluster	Exp.	M06-2X (Int.)	Mode
$\text{H}_2\text{O}$	1598 <sup>a</sup>	1583 (82)	$\beta_{\text{OH}}$
$(\text{H}_2\text{O})_2$	1619 <sup>a</sup>	1605 (48)	$\beta_{\text{OH}}^g$
	1601 <sup>a</sup>	1584 (98)	$\beta_{\text{OH}}$
$t\text{-FA}^+-\text{H}_2\text{O-Ar}$	F	1783	$\nu_{\text{CO}}$ (Amid I)
NH	G	1765	FR <sup>b</sup>
		1628	$\beta_{\text{OH}}$
	I	1572	$\beta_{\text{NH}}$ (Amid II) / $\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{8b}$ )
	M	1492	$\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{19a}$ ) / $\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
	Q	1346	$\beta_{\text{CH}}$ (ph, $\nu_3$ )
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_2\text{-Ar}$	F	1786	$\nu_{\text{CO}}$ (Amid I)
NH-OH	G	1768	FR <sup>b</sup>
		1623	$\beta_{\text{OH}}$
		1601	$\beta_{\text{OH}}$
	I	1587	$\beta_{\text{NH}}$ (Amid II) / $\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{8b}$ )
	M	1496	$\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{19a}$ ) / $\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
	Q	1346	$\beta_{\text{CH}}$ (ph, $\nu_3$ )
$t\text{-FA}^+-\text{(H}_2\text{O)}_3\text{-Ar}$	F	1763	$\nu_{\text{CO}}$ (Amid I)
II	G	1736	FR <sup>b</sup>
		1622	$\beta_{\text{OH}}$
		1599	$\beta_{\text{OH}}$
		1590	$\beta_{\text{OH}}$
	I	1601	$\beta_{\text{NH}}$ (Amid II) / $\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{8b}$ )
	M	1537	$\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{19a}$ ) / $\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
	Q	1349	$\beta_{\text{CH}}$ (ph, $\nu_3$ )
$t\text{-AA}^+-\text{H}_2\text{O-Ar}$	F	1811	$\nu_{\text{CO}}$ (Amid I)
NH	G	1785	FR <sup>b</sup>
		1627	$\beta_{\text{OH}}$
	K	1566	$\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
	M	1495	$\nu_{\text{CC}}$ (ph, $\nu_{19a}$ ) / $\beta_{\text{NH}}$ (Amid II)
	N	1440	$\beta_{\text{CH}_3}$ (asym)
	P	1430	$\beta_{\text{CH}_3}$ (asym)
	R	1387	$\beta_{\text{CH}_3}$ (sym)
	U	1162	$\nu_{\text{CNC}}$ (asym) / $\beta_{\text{CH}}$ (ph, $\nu_{14}$ )

<sup>a</sup> gemessene Frequenzen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  aus den Quellen [157, 212]. <sup>b</sup> FR = Fermiresonanz.

des Photofragmentationsverhältnisses bei den Kanälen (2-0) und (2-1). Im Kanal (2-1) tauchen nur Übergänge auf, deren Frequenzen unterhalb von  $1380 \text{ cm}^{-1}$  liegen, während das Spektrum im Kanal (2-0) alle Übergänge oberhalb von  $1150 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Somit liegt die Summe der Bindungsenergien des Clusters  $\text{AA}^+-\text{Ar}_2(\text{H}2\pi)$  in einem Intervall  $D_0(\text{H}) + D_0(\pi) = 1150\text{--}1385 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 6.8:** Photofragmentationsverhältnisse (in %) der Komplexe  $FA^+-L_n$  und  $AA^+-L_n$  (s. Gleichung 2.1) gemessen auf der N–H-Streck- bzw. Biegeschwingung  $\nu_{NH}/\beta_{NH}$ . Nur Kanäle mit einem Anteil von  $\geq 5\%$  sind angeführt. Alle Angaben sind auf 5% gerundet.

L	n	m = 0	m = 1	m = 2	m = 3	m = 4	m = 5	$\nu_{NH}/\beta_{NH}$
Ar	1–4	100						3367
	5	80	20					3366
	6		100					3363
	2	100						1536
	3	20	80					1539
	4	5	25	70				1538
N <sub>2</sub>	1–2	100						3347
	2	30	70					1543
	3		100					1545
	4			100				1546
	5				100			1545
	6				30	70		1542
He	1–2	100						3385
Ar	1–4	100						3374
	5	70	30					3374
	6		100					3374
	3		100					1527
N <sub>2</sub>	1–3	100						3367
	4	30	70					3367
	5	5	85	10				3367
	6		5	95				3367
	7			55	45			3367
	8				65	35		3356
	9					80	20	3356
	10						100	3356

Durch die Verhältnisse der Photofragmentation der Cluster  $FA^+-L_n$  (Tabelle 6.8) ergeben für  $L = Ar$  die ungefähren Bindungsenergien  $D_0(\pi) = (590 \pm 80) \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(H) = (675 \pm 165) \text{ cm}^{-1}$ . Diese sind in guter Übereinstimmung mit den gerechneten Werten  $D_{e/0}(\pi) = 620/505 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(H) = 679/585 \text{ cm}^{-1}$  des Clusters  $t-FA^+-Ar$ . Durch die Photofragmentationsverhältnisse erhält man für  $L = N_2$  die Werte  $D_0(\pi) = 640 \pm 130 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(H) = 1190 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$ . Auch diese passen gut zu den gerechneten Bindungsenergien  $D_{e/0}(\pi) = 751/550 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(H) = 1246/981 \text{ cm}^{-1}$  für die Cluster  $t-FA^+-N_2(\pi)$  bzw. (H). Die gerechneten Bindungsenergien der neutralen  $t-FA-N_2$  Cluster sind  $D_0(\pi) = 354 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(H) = 252 \text{ cm}^{-1}$ . Die Fragmentationsdaten liefern für  $AA^+-Ar_n$  ungefähre Bindungsenergien von  $D_0(\pi) < 700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0(H) = 730 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$  und natürlich  $D_0(\pi) < D_0(H)$ . Die gerechneten Werte des  $t-AA^+-Ar$  Clusters  $D_{e/0}(\pi) = 585/548 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(H) = 720/579 \text{ cm}^{-1}$  sind weiterhin in guter Übereinstimmung. Schlussendlich sind die experimentell abgeschätzten und

gerechneten Bindungsenergien auch für  $t\text{-AA}^+ - \text{N}_2$  schlüssig. Die abgeschätzten Werte betragen  $D_0(\pi) = 725 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(\text{H}) = 1150 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Dem stehen die gerechneten Werte  $D_{e/0}(\pi) = 715/520 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\text{H}) = 1227/977 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber.

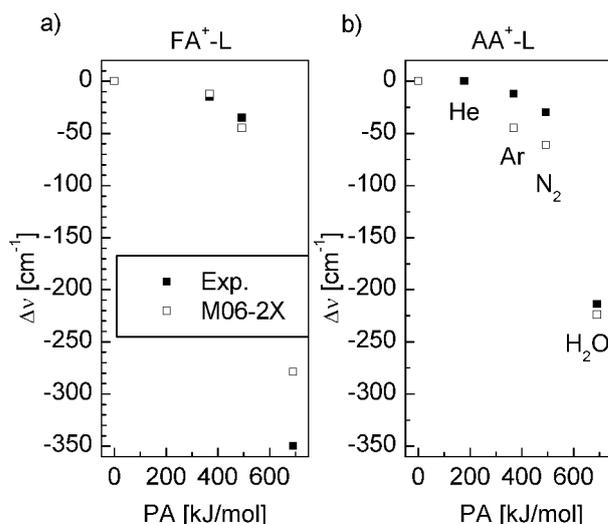
Die Bindungsenergien der kationischen Amid-Wasser-Cluster kann anhand der Photofragmentationskanäle nicht ermittelt werden, da die Bindungsenergie größer oder gleich der eingestrahlten Photonenenergie ist. Daher werden durch den IRPD-Prozess nur diejenigen Cluster dissoziiert, welche bereits über innere Energie im ausreichenden Maß verfügen, was wiederum nur zum Verlust eines Wasserliganden führt und heiße Spektren im IR-Bereich der N–H/O–H-Streckschwingungen bzw. keine Spektren im Fingerabdruckbereich produziert. Die gerechneten Bindungsenergien des  $t\text{-FA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Clusters sind  $D_0(\text{H}) = 4879 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(\pi) = 2903 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $D_0(\text{H}) = 4612 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_0(\pi) = 2772 \text{ cm}^{-1}$  bei  $t\text{-AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$ . Um kältere Spektren bzw. überhaupt Spektren zu produzieren sind die Amid-Wasser-Cluster mit dem zusätzlichen Tagging-Liganden Argon gemessen worden. Die Fragmentkanäle wurden dabei immer durch den Verlust des einzigen Ar-Atoms bestimmt. Somit kann auch hier keine experimentelle Abschätzung der Bindungsstärke gegeben werden. Die gerechnete Bindungsenergie eines  $\pi$ -gebundenen Ar an einen  $t\text{-FA}^+ \text{AA}^+ - \text{H}_2\text{O}$  Cluster ist  $D_0(\pi) = 451/363 \text{ cm}^{-1}$ .

Im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  ist die gerechnete Bindungsenergie eines H- bzw.  $\pi$ -gebundenen Ar Liganden eines  $t\text{-FA} - \text{Ar}$  Clusters  $D_{e/0}(\pi) = 456/326 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\text{H}) = 217/119 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $t\text{-AA} - \text{Ar}$  Clustern sind die Werte  $D_{e/0}(\pi) = 478/325 \text{ cm}^{-1}$  und  $D_{e/0}(\text{H}) = 305/220 \text{ cm}^{-1}$ , was bedeutet, dass im Zustand  $S_0$  eine  $\pi$ -Bindung deutlich stärker als eine H-Bindung ist. Weitere spektroskopische Analysen mittels ZEKE-Spektroskopie verdeutlichen ebenso, dass ein  $\pi$ -gebundener  $t\text{-FA/AA} - \text{Ar}$  Cluster im  $S_0$  das globale Minimum ist [175, 196]. Außerdem wurde nicht über Beweise für das weniger stabile H-gebundene lokale Minimum berichtet. Da die Wechselwirkung des Clusters  $t\text{-FA/AA}^+ - \text{Ar}(\pi)$  hauptsächlich durch Dispersionskräfte zwischen dem Ar Liganden und den stark polarisierbaren  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Rings dominiert wird, wird bei der Ionisierung dieses Clusters die Bindungsenergie durch zusätzliche ladungsinduzierte Polarisationskräfte vergrößert. Die durch Ionisation bedingte gerechnete Zunahme der Bindungsenergie beträgt  $\Delta D_0(\pi) = 179/223 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind kompatibel zu experimentell bestimmten Daten von  $169 \text{ cm}^{-1}$  bei  $t\text{-FA} - \text{Ar}(\pi)$  [196] bzw.  $142 \text{ cm}^{-1}$  bei  $t\text{-AA} - \text{Ar}$  [175] mittels ZEKE-Spektroskopie. Die H-Bindung im neutralen  $t\text{-FA/AA} - \text{Ar}$  Cluster wird in Experimenten nicht beobachtet und auch als äußerst schwach durch Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ im  $S_0$  vorhergesagt ( $D_0(\text{H}) = 119/220 \text{ cm}^{-1}$ ). Durch Ionisierung nimmt die Wechselwirkung  $\Delta D_0(\text{H}) = 463/359 \text{ cm}^{-1}$  bedeutend zu, da die hohe Partialladung auf dem N–H-Proton ein starkes Dipolmoment im Liganden induziert. Daher führt die Ionisierung zu einer  $\pi \rightarrow \text{H}$ -Isomerisierungsreaktion im  $t\text{-FA}^{(+)} - \text{Ar}$  bzw.  $t\text{-AA}^{(+)} - \text{Ar}$  Cluster.

## 6.6 Effekte der Methylsubstitution, H→CH<sub>3</sub>

Ein Vergleich der Spektren der  $\text{FA}^+ - \text{L}_n$  und  $\text{AA}^+ - \text{L}_n$  Cluster zeigt, dass die H→CH<sub>3</sub>-Substitution den größten Einfluss auf die direkt anschließenden C=O- und C-N-Bindungen hat. Ebenfalls können geringe Einflüsse auf die Amidgruppe ausgemacht werden. Die entfernte Phenylgruppe wird durch die Substitution fast nicht beeinflusst. Die elektronen-

ziehenden Eigenschaften der Methylgruppe stabilisieren geringfügig die N–H-Bindung, während die C=O- und C–N-Bindungen geschwächt werden ( $\Delta r_{\text{NH/CO/CN}} = -0,6/+3,9/+22 \text{ m\AA}$ ). Diese strukturellen Änderungen führen direkt zur Verschiebung der gemessenen/gerechneten Schwingungsfrequenzen von  $\Delta\nu_{\text{NH}} = +5/+4$ ,  $\Delta\nu_{\text{CO}} = +32/+19$  und  $\Delta\nu_{\text{CN}} = -120/-122 \text{ cm}^{-1}$ . Die Amid II Region wird durch die Substitution nur geringfügig beeinflusst. Natürlich treten die C–H-Schwingungen der Amidgruppe bei  $\text{AA}^+$  nicht auf. Dies sind z. B. die Schwingungen  $\nu_{\text{CH}}$  und  $\beta_{\text{CH}}$  bei  $2934$  und  $1408 \text{ cm}^{-1}$  (Bande E und O). Dafür treten neue Moden der Methylgruppe auf. Die intensivste Mode ist die  $\beta_{\text{CH}_3}$  Schwingung bei  $1386 \text{ cm}^{-1}$  und die C–CH<sub>3</sub> Streckschwingung bei  $994 \text{ cm}^{-1}$ .

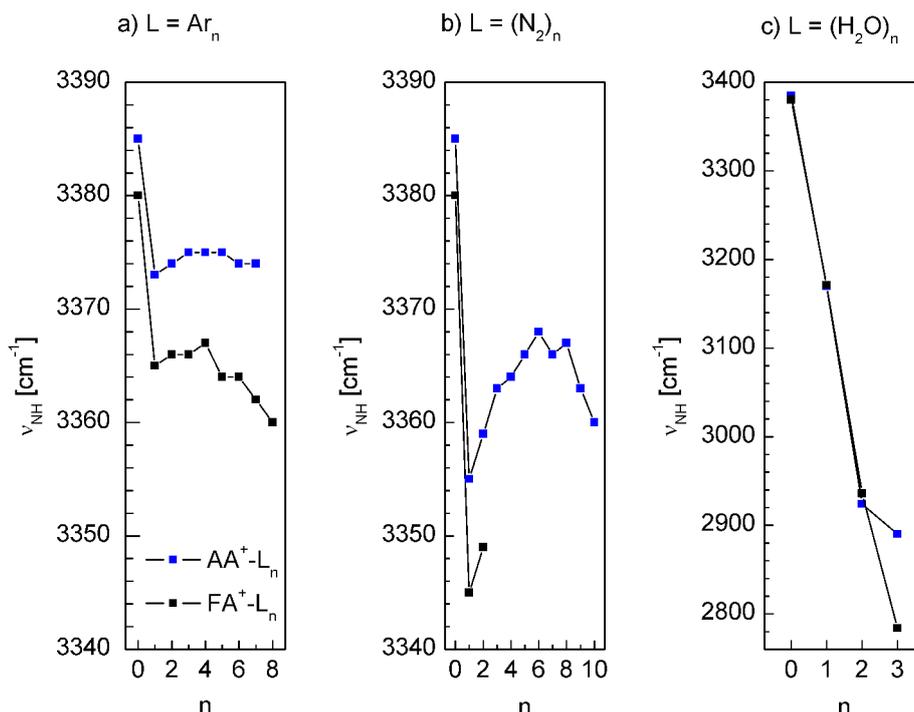


**Abbildung 6.34:** Vergleich der experimentellen (gefüllt) und mit M06-2X/aug-cc-pVTZ gerechneten (offen) Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{\text{NH}}$  von **a)**  $\text{FA}^+-\text{L}$  und **b)**  $\text{AA}^+-\text{L}$  mit  $\text{L} = (\text{He}, \text{Ar}, \text{N}_2 \text{ und } \text{H}_2\text{O})$  als Funktion der Protonenaffinität (PA) [26].

Durch die H→CH<sub>3</sub>-Substitution und der damit verbundenen Stärkung der N–H-Bindung verringert sich die Acidität der N–H-Gruppe und somit die Fähigkeit eine Wasserstoffbrücke auszubilden. Aufgrund dessen fällt die H-Bindungsstärke der  $t\text{-AA}^+-\text{L}$  Cluster geringfügig kleiner aus als die der  $t\text{-FA}^+-\text{L}$  Cluster (Abb. 6.34). Das ist auch an kleineren Rotverschiebungen  $\Delta\nu_{\text{NH}}$  erkennbar. Diese sind gemessen zu  $\Delta\nu_{\text{NH}} = -12/-15$ ,  $-30/-35$  und  $-215/-348 \text{ cm}^{-1}$  für die Komplexierung von  $\text{AA}^+/\text{FA}^+$  mit Ar, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Dieser Trend setzt sich bis zur maximal gemessenen Clustergröße fort (Abb. 6.35). Da die Ladungsverteilung des aromatischen Rings fast nicht beeinflusst wird, ist auch die Bindungsstärke der  $\pi$ -Bindung fast nicht durch die H→CH<sub>3</sub>-Substitution beeinflusst.

## 6.7 Zusammenfassung

Größenselektierte  $\text{FA}^+-\text{L}$  und  $\text{AA}^+-\text{L}$  Komplexe mit  $\text{L} = \text{Ar}, \text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden in diesem Kapitel durch IR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen charakterisiert um so Rückschlüsse auf die intermolekularen Potentiale dieser prototypischen, aromatischen Amide und unpolaren, quadrupolaren und dipolaren Liganden zu erhalten. Die Daten sind die ersten, die eine Aufschlüsselung der stufenweisen Mikrosolvatation eines kationischen aromatischen Amids durch verschiedene Liganden enthalten. Die systematische Beobachtung der Verschiebung der N–H-Streckschwingung  $\nu_{\text{NH}}$  (Amid A) unter Berücksichtigung des Typs und Grads der Solvatation und die Analyse der Photofragmentationsdaten vermittelt eine quantitative Vorstellung der Wechselwirkungsstärke und des



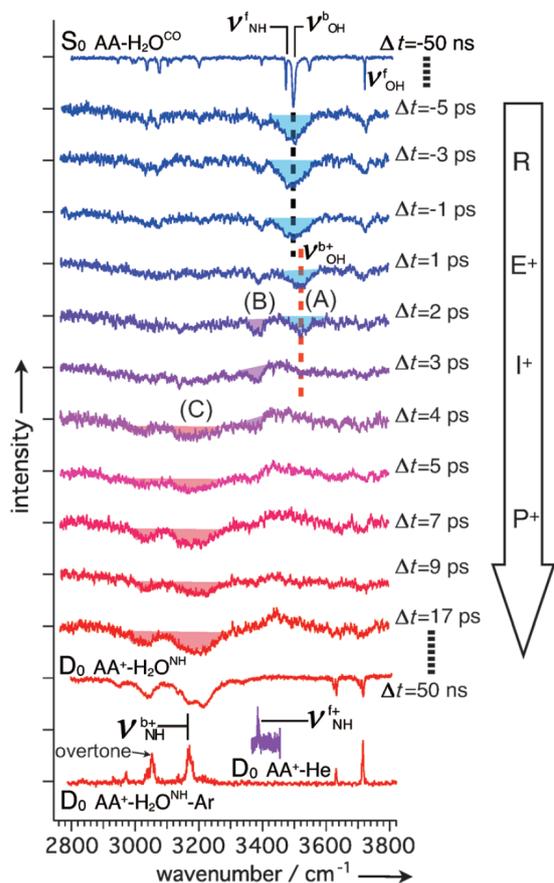
**Abbildung 6.35:** Graphische Darstellung der experimentellen N–H-Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  (■) und  $\text{AA}^+-\text{L}_n$  (■) als Funktion der Clustergröße  $n$  mit: L = **a)** Ar, **b)**  $\text{N}_2$  und **c)**  $\text{H}_2\text{O}$

sequenziellen Clusterwachstums, welche in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen ist. Für alle Liganden ist das H-Bindungsmotiv zur N–H-Seite der Amidgruppe stabiler als eine  $\pi$ -Bindung, obwohl die Acidität der N–H-Gruppe relativ gering ist. Das bevorzugte Clusterwachstum beginnt mit einer H-Bindung des Liganden an die N–H-Gruppe und, im Falle von  $\text{L} = \text{Ar}$  und  $\text{N}_2$ , binden weitere Liganden an den Phenylring, evtl. auch an andere, weniger stabile Bindungsstellen an. Im Gegensatz dazu bildet jeder weitere Wasserligand ein Netzwerk am ersten  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ein Vergleich der IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+-\text{L}_n$  und  $\text{AA}^+-\text{L}_n$  mit gerechneten Spektren zeigt deutlich, dass die experimentellen Spektren durch Cluster des *trans*-Rotamers dominiert werden. Im Fall von AA enthalten die Spektren keinen Hinweis auf das weniger stabile *c*- $\text{AA}^+$ . Im Fall von FA existieren wenige, sehr schwache Übergänge in den Spektren, welche auf das Vorhandensein des *c*- $\text{FA}^+$  Rotamers hindeuten. Wahrscheinlich werden durch die Elektronenstoßionisation heiße *c/t*- $\text{FA}^+/\text{AA}^+$  Ionen generiert, welche hauptsächlich oder fast ausschließlich in der Überschall-Plasmaexpansion in die wesentlich tiefere *t*- $\text{FA}^+/\text{AA}^+$  Potentialmulde abkühlen.

Die IRPD-Spektren von  $\text{FA}^+/\text{AA}^+-\text{L}_n$  im Fingerabdruck- und N–H-Streckbereich liefern zum ersten Mal wertvolle experimentelle Informationen über die strukturellen und vibratorischen Eigenschaften von *t*- $\text{FA}^+/\text{AA}^+$  im Bereich der wichtigen Schwingungen der Amidbindung (Amid A und Amid I–III). Ein Vergleich dieser Schwingungen mit den neutralen Amidien zeigt, dass die C=O-Bindung durch die zusätzliche Ladung gestärkt und die N–H-Bindung geschwächt wird. Die zusätzliche Ladung wird durch das Entfernen eines

Elektrons eines bindenden  $\pi$ -Orbitals realisiert, welches sowohl über den aromatischen Ring, als auch über die Amidbindung delokalisiert ist.



**Abbildung 6.36:** Zeitaufgelöste IR-Dip-Spektren von  $AA^+-H_2O$  [45]. Die Spektren bei  $\Delta t = -50$  ns und  $\Delta t = 50$  ns sind „statische“ IR-Spektren des CO-gebundenen Isomers im neutralen  $S_0$  und des NH-gebundenen im geladenen Zustand  $D_0$  (gemessen mit Nanosekundenlasern). Die Umlagerung des Wassers von der CO- zur NH-Seite kann anhand des Rückgangs der gebundenen  $\nu_{OH}^g$  (blauer Dip) und des Auftretens der ebenfalls gebundenen  $\nu_{NH}^g$  (roter Dip) Schwingung gemessen werden. Es zeigt sich, dass nach einer Zeitspanne von  $\Delta t \approx 5$  ps keine Änderung des Spektrums mehr zu beobachten und damit der Prozess beendet ist. Zum Vergleich sind Spektren von  $AA^+-He$  und  $AA^+-H_2O-Ar$  abgebildet, anhand derer die freie und gebundene NH-Schwingung im  $D_0$  verglichen werden kann. Der Pfeil verdeutlicht den Ablauf des Prozesses mit den jeweiligen Zuständen, dem neutralen Reaktand R, dem geladenen Edukt  $E^+$ , dem Intermediat  $I^+$  und dem geladenen Produkt  $P^+$ .

Weiterhin findet durch die Ionisation eine Änderung des bevorzugten Bindungsmotivs statt. In den jeweiligen Grundzuständen ist dieses im neutralen Cluster die  $\pi$ -Bindung eines Ar oder  $N_2$  bzw. O-Bindung eines Wasserliganden. Dies ändert sich beim Kation zur H-Bindung. Diese ladungsinduzierte  $\pi \rightarrow H$ -Isomerisierung wurde nicht in Photoionisationsspektren von  $t-AA^{(+)}-Ar$  beobachtet, da hier das H-gebundene globale Minimum des Kations aufgrund Restriktionen des Franck-Condon-Prinzips nicht detektiert wurde [175]. Weitere Experimente zur zeitaufgelösten Bestimmung der Dynamik sind bereits in Planung. Es wurde bereits die erste zeitaufgelöste ionisationsinduzierte Übergangsreaktion eines  $t-AA^+-H_2O$ -Komplexes im Rahmen eines Kooperationsprojekts gemessen. Dabei fand eine Umlagerung des Wassers innerhalb von 5 ps von der C=O- zur N-H-Seite statt (Abb. 6.36) [45].

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig die Wechselwirkung der aromatischen Benzolderivat-Kationen Benzoesäure, Aminobenzonitril, Form- und Acetanilid mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und verschiedenen Solvensmolekülen strukturiert untersucht. Komplexe dieser Moleküle wurden durch Elektronenstoßionisation in einem Überschallmolekularstrahl erzeugt und anschließend durch die Photonen eines IR-Lasers zu Schwingungen angeregt. Die Spektren wurden darauf durch die Massenänderung beim Dissoziieren dieser Komplexe aufgenommen. Sämtliche Rotamere und Isomere dieser Aromaten und den sie umgebenden Solvensmolekülen wurden durch quantenchemische Rechnungen mittels der DFT-Methode M06-2X und dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet, um durch die Spektren das Vorhandensein und die Parameter der Isomere zu bestimmen. Die berechneten intramolekularen Normalmoden und die Beeinflussung durch die verschiedenen Liganden unterstützen die Zuordnung der experimentell gemessenen Spektren. Außerdem lieferte ein Vergleich der Fragmentkanäle und der Intensitäten der Banden verschiedener Isomere Werte für die relativen Bindungsenergien und Häufigkeit der Isomere im Gasstrahl.

Bei den Heterodimeren dieser Benzolderivate konkurriert immer eine Wasserstoffbrückenbindung des Liganden mit einer Bindung zum aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem. Es stellte sich heraus, dass bei den untersuchten Molekülen im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  immer eine  $\pi$ -Bindung energetisch günstiger für unpolare bzw. quadrupolare Liganden ist [27–29, 31–40, 42, 68, 119, 121, 143–145, 171–173]. Der polare Ligand Wasser kann unter Umständen mit seinen Protonen eigene Wasserstoffbrücken zum neutralen Aromaten eingehen, z. B. zu einer C=O- oder C $\equiv$ N-Seite [145, 166, 198]. Im geladenen elektronischen Grundzustand  $D_0$  ist fast immer eine H-Bindung zur funktionellen Gruppe die energetisch günstigste Konfiguration, sodass zuerst die Bindungsplätze an dem Proton bzw. den Protonen der funktionellen Gruppe besetzt werden. Das nächststabilste Isomer besitzt dann aber immer eine  $\pi$ -Bindung zur Phenylgruppe im Falle von unpolaren/quadrupolaren Liganden. Polare Liganden bilden ein Solvatisierungsnetzwerk aus. Eine Bevorzugung der  $\pi$ -Bindung eines unpolaren Liganden bei einem geladenen Aromaten mit einer funktionellen Carboxygruppe konnte nur bei Argon und Benzoesäure gezeigt werden.

Ebenso wurde die stufenweise Solvatisierung dieser kationischen Benzolderivate untersucht. Es zeigte sich, dass unpolare und quadrupolare Liganden fast immer\* nach der der Besetzung der H-Bindung(en) der sauren funktionellen Gruppe die  $\pi$ -Bindungsplätze

---

\*Hier bilden Benzoesäure<sup>+</sup>-Ar<sub>n</sub> Cluster eine Ausnahme

auffüllen. Im Gegensatz dazu besitzen aromatische Benzolderivat-Kationen bei der Solvatisierung mit mehreren polaren Wasserliganden immer ein Netzwerk, bei dem das erste  $\text{H}_2\text{O}$  als Protonakzeptor an die funktionelle Gruppe bindet und als Protondonator für weitere Liganden fungiert. In den folgenden Absätzen werden diese Ergebnisse näher aufgeschlüsselt.

### 7.1.1 Phenol – Rechnungen

Da ein wichtiger Teilaspekt dieser Arbeit die quantenchemische Berechnung der Benzolderivat-Cluster ist, zu denen bereits eine Fülle unterschiedlicher experimenteller Daten vorliegt [27, 28, 30, 31, 34, 50, 51, 108–113, 118, 119, 122, 124], wurde zuerst die DFT-Methode M06-2X anhand von  $\text{Phenol}^{(+)}\text{-Ar}_n$ -Cluster sowohl im neutralen elektronischen Grundzustand  $S_0$  als auch im geladenen Grundzustand  $D_0$  getestet. Dabei wurde gezeigt, dass diese Methode nicht nur IR-Spektren sondern auch eine Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften der Komplexe reproduzieren konnte, aber gegenüber korrelierten Rechnungen, wie z. B. Störungstheorie oder Coupled-Cluster-Ansatz, weniger numerischen Aufwand nach sich ziehen.

Die größte Bedeutung wurde den Daten der stabilsten Dimere zugeordnet. Dieses sind die H- und  $\pi$ -gebundenen Isomere, deren Bindungsenergien durch M06-2X/aug-cc-pVTZ im neutralen und ionischen Grundzustand ( $S_0$ ,  $D_0$ ) die korrekte Sortierung wiedergeben und in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Die Berechnung der Bindungsenergien größerer Cluster mit bis zu vier Ar Liganden führt zu einer Solvatisierungssequenz. Diese wird im  $S_0$  durch experimentelle Daten bestätigt. Die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergien der weniger stabilen Cluster erfolgte über die Verschiebung der Ionisationspotentiale. Ein Vergleich mit den, durch M06-2X/aug-cc-pVTZ erhobenen IPs zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung.

Als letztes Qualitätskriterium dieser Methode wurde die Reproduzierbarkeit des IR-Spektrums untersucht. Es zeigte sich, dass nach der Skalierung der wichtigsten Streck-schwingung  $\nu_{\text{OH}}$  des Phenol-Kations durch die Rechnungen exzellent die O–H-Schwingungsfrequenzen der  $\text{Phenol}^+\text{-Ar}_n$  Cluster wiedergegeben werden. Aufgrund dieser sehr guten Übereinstimmungen wurde die DFT-Methode M06-2X zur Analyse weiterer, noch nicht untersuchter Benzolderivate genutzt.

### 7.1.2 Benzoessäure

Die Benzoessäure ist der Vertreter einer schwachen Säure. Die quantenchemischen Rechnungen mit M06-2X/aug-cc-pVTZ zeigen, dass bei dem Liganden  $\text{N}_2$  im neutralen eine  $\pi$ - und im ionischen Grundzustand eine H-Bindung zur funktionellen Carboxygruppe bevorzugt wird, wie dies auch schon bei vielen anderen Benzolderivaten der Fall war [18, 36, 38, 153, 213, 214]. Bei dem Ligand Ar findet der ladungsinduzierte Wechsel des Bindungsmotivs nicht statt. Dieses wird sowohl durch die quantenchemischen Rechnungen als auch durch das IRPD-Experiment bestätigt. Das H/ $\pi$  Verhältnis der Benzoessäure $^+$ -Ar Komplexe beträgt bei den Messungen ca. 13 % und spiegelt dabei den energetischen Unterschied dieser beiden Isomere wider. Bei dem Cluster  $\text{Phenol}^+\text{-Ar}$  ist dieses Verhältnis gedreht. Hier wurde ein  $\pi$ /H Isomerverhältnis von weniger als 15 % ermittelt [27]. Aus

der schwachen Wechselwirkung mit Ar resultiert auch eine sehr geringe Rotverschiebung der gebundenen O–H-Streckschwingung  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  von nur  $-3 \text{ cm}^{-1}$ .

### 7.1.3 Aminobenzonitril

Ein weiteres Benzolderivat ist Aminobenzonitril, welches zwei konkurrierende funktionelle Gruppen an entgegengesetzter Seite des aromatischen Rings besitzt. Dies ist eine Amino- und eine Cyanogruppe. Die Messungen und quantenchemischen Rechnungen zeigten, dass im geladenen elektronischen Grundzustand  $D_0$  das günstigste Bindungsmotiv aller hier untersuchten Liganden eine Wasserstoffbrücke zur Aminogruppe ist. Von besonderem Interesse ist dieses Molekül, da durch den Vergleich mit dem bereits gemessenen Anilin<sup>+</sup>-Komplexen [37, 38, 154, 155] der Einfluss einer zusätzlichen elektronenziehenden Cyanogruppe auf die Bindungseigenschaften des  $\pi$ -Elektronensystems und die Aminogruppe studiert werden konnte. Nach der H $\rightarrow$ CN-Substitution resultieren die elektronenziehenden Eigenschaften der Cyanogruppe in einer leichten Erhöhung der Acidität der Aminogruppe. Dies führte zu einer leichten Vergrößerung der Wasserstoffbrückenbindungsenergie eines Liganden an die Protonen. Durch die Substitution wurde ebenso die  $\pi$ -Bindungsenergie erhöht, sodass der Abstand der Bindungsenergien abnahm. Ein Wechsel des Bindungsmotivs findet dadurch nicht statt. Zeitaufgelöste Messungen haben gezeigt, dass ein Wasserligand innerhalb von 20 ps von der Cyano- zur Aminogruppe des Aminobenzonitril-Kations übergehen kann [100].

### 7.1.4 Amidartige Benzolderivate

Von besonderer Bedeutung sind die Messungen zu den amidartigen Benzolderivaten, da diese über eine Amidbindung (–NH–CO–) verfügen. Diese ist ein elementarer Bestandteil biologischer Systeme, da sich durch diese Bindung zwei Aminosäuren zu einem Peptid oder viele Aminosäuren zu einem Protein verbinden können. Es wurde gezeigt, dass die Amide hauptsächlich als *trans*-Isomer vorliegen und für alle Liganden eine H-Bindung zur Amidbindung das bevorzugte Bindungsmotiv darstellt, obwohl die Acidität der N–H-Gruppe relativ gering ist. IRPD-Spektren dieser Komplexe im N–H-Streck- und im Fingerabdruckbereich konnten wertvolle experimentelle Daten über die Amidbindung liefern. Durch quantenchemische Rechnungen werden die Spektren nur bedingt reproduziert, da besonders einige Schwingungen stark durch Fermiresonanzen beeinflusst werden. Dies zeigt sich sehr auffällig an der Verschiebung der Amid A Schwingung ( $\nu_{\text{NH}}$ ) bzw. an der Aufspaltung der Amid I Schwingung ( $\nu_{\text{CO}}$ ). Durch Messungen an zwei verschiedenen Amididen, nämlich Formanilid und Acetanilid, welche sich durch eine Methylsubstitution unterscheiden und verschiedenen Liganden können die Schwingungsübergänge jedoch zugeordnet werden. Die Messungen an größeren Amid<sup>+</sup>-Wasser<sub>n</sub> Clustern zeigten, dass sich ein Wassernetzwerk ausbildet, welches an die N–H-Gruppe bindet und sich je nach innerer Energie der Cluster unterschiedliche Strukturen ausbilden. So besitzt ein kalter Formanilid<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>n</sub> Cluster eine ringförmige Struktur des Netzwerks. Dieses öffnet sich durch Entropieeffekte bei zunehmender innerer Energie zu einer Kettenstruktur. An Acetanilid konnte erstmals durch zeitaufgelöste Messungen der direkte Umlagerungsprozess eines Wasserliganden nachverfolgt werden [45]. Dieser bewegt sich innerhalb von fünf ps von der C=O- zur N–H-Seite der Amidbindung [45].

## 7.2 Ausblick auf zukünftige Untersuchungen

Naheliegender stellt sich die Frage nach dem Übergang zwischen den Komplexen mit wenigen Liganden bis hin zu einem vollständig gelösten Molekül. Auf diesem Weg werden weitere, weniger stabile Bindungsplätze besetzt, was in den Spektren kleinerer Cluster nicht beobachtet werden konnte. Außerdem können durch große, H-gebundene Wassernetzwerke die Kräfte auf das Proton größer sein als dessen kovalente Bindung zu dem Molekül sein. Dadurch kann ein Transfer des Protons in das Wassernetzwerk stattfinden [3, 61, 62, 215].

Neben der Steigerung der Anzahl der Liganden ist das Zusammenspiel verschiedener funktioneller Gruppen von Bedeutung. Durch eine große Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen ergibt sich eine riesige Anzahl an Kombinationen. In dieser Arbeit wurde z. B. das Benzolderivat Aminobenzonitril untersucht und mit Anilin verglichen. Beide besitzen eine Aminogruppe und unterscheiden sich durch eine Cyanosubstitution. Dabei beeinflussten die elektronenziehenden Eigenschaften der  $C\equiv N$ -Gruppe sowohl die Elektronendichte des aromatischen Rings als auch die der  $NH_2$ -Gruppe. Interessant ist weiterhin die Beeinflussung durch eine räumliche Anordnung der Gruppen. Naheliegender wären Untersuchungen an 2- bzw. 3-ABN, bei denen die Cyanogruppe nicht in *para*-Position zur Aminogruppe steht, sondern in *ortho*- bzw. *meta*-Position an den aromatischen Ring gebunden ist und sich deren Eigenschaften daher unterschiedlich auf die intermolekulare Potentialfläche auswirken können.

Ein weiterer Schwerpunkt zur weiterführenden Untersuchung der Ionen-Liganden-Wechselwirkungen ist eine Verbesserung der quantenchemischen Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Oszillatoren durch ein harmonisches Potential vereinfacht. Die realen Potentiale wurden durch einen oder zwei Anharmonizitätsfaktoren angeglichen. Mit den derzeitigen Softwarepaketen lassen sich diese Potentiale auch anharmonisch rechnen, was jedoch zur Zeit noch mit extrem hohem rechnerischen und zeitlichen Aufwand verbunden ist.

Neben den Entfaltungsmöglichkeiten der numerischen Methoden kann natürlich auch der experimentelle Aufbau verbessert werden. Dies erstreckt sich nicht nur auf den Austausch mit verbesserten Bauteilen, um z. B. das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren zu verbessern, sondern auch auf die komplette Neukonstruktion einzelner Bauteile. So könnte durch die Adaption verschiedener neuer Quellen kältere oder größere Cluster produziert werden. Zusätzlich könnte durch einen weiteren Laser gezielt einzelne Schwingungen vor dem ersten Massenfilter angeregt werden, um so selektiv unterschiedliche Isomere, Rotamere oder kontaminierende Cluster aus dem Molekularstrahl heraus zu brennen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Stryer, L. *Biochemistry*. W.H. & Company, Freeman, 4th edition, (1996).
- [2] Jeffrey, G. A. and Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1991).
- [3] Brutschy, B. *Chem. Rev.* **92**, 1567 (1992).
- [4] Hurley, S. M., Dermota, T. E., Hydutsky, D. P., and Castleman, A. W. *Science* **298**, 202 (2002).
- [5] Subirana, J. A. and Soler-Lopez, M. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **32**, 27 (2003).
- [6] Meyer, E. A., Castellano, R. K., and Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **42**, 1210 (2003).
- [7] Teeter, M. M. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **20**, 577 (1991).
- [8] Dedonder-Lardeux, C., Grégoire, G., Jouvét, C., Martrenchard, S., and Solgadi, D. *Chem. Rev.* **100**, 4023 (2000).
- [9] Bieske, E. J. and Dopfer, O. *Chem. Rev.* **100**, 3963 (2000).
- [10] Bieske, E. J. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 231 (2003).
- [11] Castleman, A. W. and Keesee, R. G. *Chem. Rev.* **86**, 589 (1986).
- [12] Castleman, A. W. and Wei, S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 685 (1994).
- [13] Duncan, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 69 (1997).
- [14] Dunning, T. H. *J. Phys. Chem. A* **104**, 9062 (2000).
- [15] Müller-Dethlefs, K., Dopfer, O., and Wright, T. G. *Chem. Rev.* **94**, 1845 (1994).
- [16] Müller-Dethlefs, K. and Hobza, P. *Chem. Rev.* **100**, 143 (2000).
- [17] Robertson, W. H. and Johnson, M. a. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 173 (2003).
- [18] Dopfer, O. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **219**, 125 (2005).
- [19] Nagornova, N. S., Rizzo, T. R., and Boyarkin, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4040 (2010).

- [20] Schalley, C. A. and Springer, A. *Mass Spectrometry of Non-Covalent Complexes: Supramolecular Chemistry in the Gas Phase*. Wiley-VCH, Hoboken, (2009).
- [21] Hobza, P. and Müller-Dethlefs, K. *Non-Covalent Interactions*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2010).
- [22] Burley, S. and Petsko, G. *Science* **229**, 23 (1985).
- [23] Levy, Y. and Onuchic, J. N. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **35**, 389 (2006).
- [24] Jurecka, P. and Hobza, P. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15608 (2003).
- [25] Smith, M. B. and March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley, New York, (2001).
- [26] S.E. Stein, d. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*, Linstrom, P. and Mallard, W., editors, number 69. Gaithersburg MD, 20899 retrieved November 13 (2012).
- [27] Solcà, N. and Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **325**, 354 (2000).
- [28] Solcà, N. and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **105**, 5637 (2001).
- [29] Solcà, N. and Dopfer, O. *J. Mol. Struct.* **563-564**, 241 (2001).
- [30] Solcà, N. and Dopfer, O. (2003).
- [31] Takeda, A., Andrei, H.-S., Miyazaki, M., Ishiuchi, S., Sakai, M., Fujii, M., and Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **443**, 227 (2007).
- [32] Patzer, A., Langer, J., Knorke, H., Neitsch, H., Dopfer, O., Miyazaki, M., Hattori, K., Takeda, A., Ishiuchi, S., and Fujii, M. *Chem. Phys. Lett.* **474**, 7 (2009).
- [33] Miyazaki, M., Tanaka, S., Ishiuchi, S., Dopfer, O., and Fujii, M. *Chem. Phys. Lett.* **513**, 208 (2011).
- [34] Armentano, A., Riese, M., Taherkhani, M., Ben Yezzar, M., Müller-Dethlefs, K., Fujii, M., and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **114**, 11139 (2010).
- [35] Schmies, M., Patzer, A., Fujii, M., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13926 (2011).
- [36] Andrei, H.-S., Solcà, N., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3801 (2004).
- [37] Solcà, N. and Dopfer, O. *Eur. Phys. J. D* **20**, 469 (2002).
- [38] Solcà, N. and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **106**, 7261 (2002).
- [39] Gu, Q. and Knee, J. L. *J. Chem. Phys.* **128**, 064311 (2008).
- [40] Andrei, H.-S., Solcà, N., and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **109**, 3598 (2005).
- [41] Gerardi, H. K., Gardenier, G. H., Viswanathan, U., Auerbach, S. M., and Johnson, M. a. *Chem. Phys. Lett.* **501**, 172 (2011).

- 
- [42] Solcà, N. and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2732 (2004).
- [43] Walter, C., Kritzer, R., Schubert, A., Meier, C., Dopfer, O., and Engel, V. *J. Phys. Chem. A* **114**, 9743 (2010).
- [44] Ishiuchi, S., Sakai, M., Tsuchida, Y., Takeda, A., Kawashima, Y., Fujii, M., Dopfer, O., and Müller-Dethlefs, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 6149 (2005).
- [45] Tanabe, K., Miyazaki, M., Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Sekiya, H., Sakai, M., Dopfer, O., and Fujii, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **51**, 6604 (2012).
- [46] Brutschy, B. *Chem. Rev.* **100**, 3891 (2000).
- [47] Neusser, H. J. and Siglow, K. *Chem. Rev.* **100**, 3921 (2000).
- [48] Neusser, H. J. and Krause, H. *Chem. Rev.* **94**, 1829 (1994).
- [49] Dessent, C. E. H. and Müller-Dethlefs, K. *Chem. Rev.* **100**, 3999 (2000).
- [50] Dopfer, O., Reiser, G., Müller-Dethlefs, K., Schlag, E. W., and Colson, S. D. *J. Chem. Phys.* **101**, 974 (1994).
- [51] Dopfer, O. and Müller-Dethlefs, K. *J. Chem. Phys.* **101**, 8508 (1994).
- [52] Wigner, E. *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
- [53] Gonohe, N., Abe, H., Mikami, N., and Ito, M. *J. Phys. Chem.* **89**, 3642 (1985).
- [54] Dopfer, O., Melf, M., and Müller-Dethlefs, K. *Chem. Phys.* **207**, 437 (1996).
- [55] Zhu, L. and Johnson, P. *J. Chem. Phys.* **94**, 5769 (1991).
- [56] Jouvet, C., Dedonder-Lardeux, C., Martrenchard-Barra, S., and Solgadi, D. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 419 (1992).
- [57] Krause, H. and Neusser, H. J. *J. Chem. Phys.* **99**, 6278 (1993).
- [58] Scherzer, W., Selzle, H., Schlag, E., and Levine, R. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1435 (1994).
- [59] Braun, J., Mehnert, T., and Neusser, H. *Int. J. Mass Spectrom.* **203**, 1 (2000).
- [60] Zhang, X. and Knee, J. L. *Faraday Discuss.* **97**, 299 (1994).
- [61] Ebata, T., Fujii, A., and Mikami, N. *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 331 (1998).
- [62] Kleinermanns, K., Janzen, C., Spangenberg, D., and Gerhards, M. *J. Phys. Chem. A* **103**, 5232 (1999).
- [63] Duncan, M. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **200**, 545 (2000).
- [64] Dopfer, O. *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 437 (2003).
- [65] Dopfer, O., Olkhov, R. V., and Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **111**, 10754 (1999).

- [66] Solcà, N. and Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **347**, 59 (2001).
- [67] Solcà, N. and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A* **107**, 4046 (2003).
- [68] Patzer, A., Knorke, H., Langer, J., and Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 298 (2008).
- [69] Patzer, A., Chakraborty, S., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15704 (2010).
- [70] Chakraborty, S., Patzer, A., Lagutschenkov, A., Langer, J., and Dopfer, O. *Int. J. Mass Spectrom.* **297**, 85 (2010).
- [71] Daly, N. R. *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 264 (1960).
- [72] Nolting, W. *Grundkurs Theoretische Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2006).
- [73] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2005).
- [74] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [75] Kohn, W. and Sham, L. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [76] Tanabe, K., Miyazaki, M., Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Sekiya, H., Sakai, M., Dopfer, O., and Fujii, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **124**, 6642 (2012).
- [77] Ishiuchi, S., Sakai, M., Tsuchida, Y., Takeda, A., Kawashima, Y., Dopfer, O., Müller-Dethlefs, K., and Fujii, M. *J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).
- [78] Bieske, E. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1 (1995).
- [79] Nizkorodov, S. A., Dopfer, O., Ruchti, T., Meuwly, M., Maier, J. P., and Bieske, E. J. *J. Phys. Chem.* **99**, 17118 (1995).
- [80] Nizkorodov, S. A. *Vibrational Predissociation Spectroscopy of Ionic Complexes and Clusters*. PhD thesis, U Basel, (1997).
- [81] Soliva, A. M. *Elektronische Spektroskopie an massenselektierten ionischen Komplexen*. PhD thesis, U Basel, (1992).
- [82] Okumura, M., Yeh, L. I., Myers, J. D., and Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **85**, 2328 (1986).
- [83] Okumura, M., Yeh, L. I., Myers, J. D., and Lee, Y. T. *J. Phys. Chem.* **94**, 3416 (1990).
- [84] Berden, G., Peeters, R., and Meijer, G. *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 565 (2010).
- [85] Herzberg, G. *Zeitschrift für Phys.* **61**, 604 (1930).

- [86] Lehmann, K. K., Scoles, G., and Pate, B. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 241 (1994).
- [87] Nesbitt, D. J. and Field, R. W. *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
- [88] Haken, H. and Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2006).
- [89] Ewing, G. E. *J. Chem. Phys.* **72**, 2096 (1980).
- [90] Uzer, T. and Miller, W. *Phys. Rep.* **199**, 73 (1991).
- [91] Spears, K. G. and Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **55**, 5561 (1971).
- [92] Douberly, G. E., Walters, R. S., Cui, J., Jordan, K. D., and Duncan, M. A. *J. Phys. Chem. A* **114**, 4570 (2010).
- [93] Headrick, J. M., Diken, E. G., Walters, R. S., Hammer, N. I., Christie, R. A., Cui, J., Myshakin, E. M., Duncan, M. A., Johnson, M. A., and Jordan, K. D. *Science* **308**, 1765 (2005).
- [94] Beck, J. P. and Lisy, J. M. *J. Phys. Chem. A* **115**, 4148 (2011).
- [95] Miller, D. J. and Lisy, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15381 (2008).
- [96] Kasalova, V., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Pillai, E. D., and Duncan, M. A. *J. Phys. Chem. A* **111**, 7599 (2007).
- [97] Kolaski, M., Lee, H. M., Choi, Y. C., Kim, K. S., Tarakeshwar, P., Miller, D. J., and Lisy, J. M. *J. Chem. Phys.* **126**, 074302 (2007).
- [98] Littman, M. G. *Opt. Lett.* **3**, 138 (1978).
- [99] Fujii, A., Sawamura, T., Tanabe, S., Ebata, T., and Mikami, N. *Chem. Phys. Lett.* **225**, 104 (1994).
- [100] Miyazaki, M. Private Kommunikation, (2014).
- [101] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2009). Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

- [102] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. J. A., 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., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2013). Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [103] Zhao, Y. and Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- [104] Boese, A. D. and Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **121**, 3405 (2004).
- [105] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [106] Kendall, R. A., Dunning, T. H., and Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [107] Woon, D. E. and Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [108] Dessent, C. E. H., Haines, S. R., and Müller-Dethlefs, K. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 103 (1999).
- [109] Kalkman, I., Brand, C., Vu, T.-B. C., Meerts, W. L., Svartsov, Y. N., Dopfer, O., Tong, X., Müller-Dethlefs, K., Grimme, S., and Schmitt, M. *J. Chem. Phys.* **130**, 224303 (2009).
- [110] Makarewicz, J. *J. Chem. Phys.* **124**, 084310 (2006).
- [111] Vincent, M. A., Hillier, I. H., Morgado, C. A., Burton, N. A., and Shan, X. *J. Chem. Phys.* **128**, 044313 (2008).
- [112] Cerný, J., Tong, X., Hobza, P., and Müller-Dethlefs, K. *J. Chem. Phys.* **128**, 114319 (2008).
- [113] Cerný, J., Tong, X., Hobza, P., and Müller-Dethlefs, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2581 (2008).
- [114] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [115] Pople, J. A., Head-Gordon, M., and Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [116] Christiansen, O., Koch, H., and Jorgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995).
- [117] Hättig, C. and Köhn, A. *J. Chem. Phys.* **117**, 6939 (2002).

- 
- [118] Tong, X., Armentano, A., Riese, M., Benyazzar, M., Pimblott, S. M., Müller-Dethlefs, K., Ishiuchi, S., Sakai, M., Takeda, A., Fujii, M., and Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **133**, 154308 (2010).
- [119] Armentano, A., Tong, X., Riese, M., Pimblott, S. M., Müller-Dethlefs, K., Fujii, M., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6071 (2011).
- [120] Herman, P. R., LaRocque, P. E., and Stoicheff, B. P. *J. Chem. Phys.* **89**, 4535 (1988).
- [121] Armentano, A., Cerný, J., Riese, M., Taherkhani, M., Ben Yezzar, M., and Müller-Dethlefs, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6077 (2011).
- [122] Haines, S. R., Dessent, C. E. H., and Müller-Dethlefs, K. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **108**, 1 (2000).
- [123] Armentano, A. *Non-covalent interactions in molecular clusters: competition between  $\pi$ - and H-bonding*. PhD thesis, University of Manchester, (2010).
- [124] Dopfer, O., Wright, T. G., Cordes, E., and Müller-Dethlefs, K. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5880 (1994).
- [125] Ishiuchi, S., Miyazaki, M., Sakai, M., Fujii, M., Schmies, M., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2409 (2011).
- [126] Fujii, A., Miyazaki, M., Ebata, T., and Mikami, N. *J. Chem. Phys.* **110**, 11125 (1999).
- [127] Onda, M., Asai, M., Takise, K., Kuwae, K., Hayami, K., Kuroe, A., Mori, M., Miyazaki, H., Suzuki, N., and Yamaguchi, I. *J. Mol. Struct.* **482**, 301 (1999).
- [128] Reva, I. and Stepanian, S. *J. Mol. Struct.* **349**, 337 (1995).
- [129] Stepanian, S. *Vib. Spectrosc.* **11**, 123 (1996).
- [130] Boczar, M., Boda, L., and Wójcik, M. J. *J. Chem. Phys.* **127**, 084307 (2007).
- [131] Poehl, D. E. *J. Chem. Phys.* **78**, 4349 (1983).
- [132] Kalkman, I., Vu, C., Schmitt, M., and Meerts, W. L. *Chemphyschem* **9**, 1788 (2008).
- [133] Meijer, G., De Vries, M. S., Hunziker, H. E., and Wendt, H. R. *J. Phys. Chem.* **94**, 4394 (1990).
- [134] Bakker, J. M., Mac Aleese, L., von Helden, G., and Meijer, G. *J. Chem. Phys.* **119**, 11180 (2003).
- [135] Antony, J., von Helden, G., Meijer, G., and Schmidt, B. *J. Chem. Phys.* **123**, 014305 (2005).
- [136] Kamei, S., Abe, H., Mikami, N., and Ito, M. *J. Phys. Chem.* **89**, 3636 (1985).
- [137] Tomioka, Y., Abe, H., Mikami, N., and Ito, M. *J. Phys. Chem.* **88**, 2263 (1984).

- [138] Palafox, M. A., Nunez, J. L., and Gil, M. *Int. J. Quantum Chem.* **89**, 1 (2002).
- [139] Oomens, J., von Helden, G., and Meijer, G. *J. Phys. Chem. A* **108**, 8273 (2004).
- [140] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [141] Wilson, E. *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).
- [142] Olkhov, R. V., Nizkorodov, S. A., and Dopfer, O. *Chem. Phys.* **239**, 393 (1998).
- [143] Schmies, M., Patzer, A., Kruppe, S., Miyazaki, M., Ishiuchi, S., Fujii, M., and Dopfer, O. *Chemphyschem* **14**, 728 (2013).
- [144] Nakamura, T., Miyazaki, M., Ishiuchi, S., Weiler, M., Schmies, M., Dopfer, O., and Fujii, M. *Chemphyschem* **14**, 741 (2013).
- [145] Nakamura, T., Schmies, M., Patzer, A., Miyazaki, M., Ishiuchi, S., Weiler, M., Dopfer, O., and Fujii, M. *Chemistry* **20**, 2031 (2014).
- [146] Schmies, M., Miyazaki, M., Fujii, M., and Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **141**, 214301 (2014).
- [147] Huang, L., Lin, J., and Tzeng, W. *Chem. Phys.* **261**, 449 (2000).
- [148] Sakota, K., Yamamoto, N., Ohashi, K., Saeki, M., Ishiuchi, S., Sakai, M., Fujii, M., and Sekiya, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1775 (2003).
- [149] Parusel, A. B. J., Köhler, G., and Nooijen, M. *J. Phys. Chem. A* **103**, 4056 (1999).
- [150] Lee, M. A., Nam, S. H., Park, H. S., Cheong, N. R., Ryu, S., Song, J. K., and Park, S. M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 2109 (2008).
- [151] Alejandro, E., Fernández, J. A., and Castaño, F. *Chem. Phys. Lett.* **353**, 195 (2002).
- [152] Gibson, E. M., Jones, A. C., Taylor, A. G., Bouwman, W. G., Phillips, D., and Sandell, J. *J. Phys. Chem.* **92**, 5449 (1988).
- [153] Schäfer, M. and Pratt, D. W. *J. Chem. Phys.* **115**, 11147 (2001).
- [154] Inokuchi, Y., Ohashi, K., Honkawa, Y., Yamamoto, N., Sekiya, H., and Nishi, N. *J. Phys. Chem. A* **107**, 4230 (2003).
- [155] Piani, G., Pasquini, M., López-Tocón, I., Pietraperzia, G., Becucci, M., and Castellucci, E. *Chem. Phys.* **330**, 138 (2006).
- [156] Sakota, K., Yamamoto, N., Ohashi, K., Sekiya, H., Saeki, M., Ishiuchi, S., Sakai, M., and Fujii, M. *Chem. Phys. Lett.* **341**, 70 (2001).
- [157] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing company, Malabar, Florida, (1991).

- [158] Berden, G., van Rooy, J., Meerts, W. L., and Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 373 (1997).
- [159] Hermine, P., Parneix, P., Coutant, B., Amar, F. G., and Bréchnignac, P. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **22**, 529 (1992).
- [160] Roth, D. and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4855 (2002).
- [161] Olkhov, R. V. and Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **314**, 215 (1999).
- [162] Dopfer, O., Nizkorodov, S. A., Olkhov, R. V., Maier, J. P., and Harada, K. *J. Phys. Chem. A* **102**, 10017 (1998).
- [163] Honda, M., Fujii, A., Fujimaki, E., Ebata, T., and Mikami, N. *J. Phys. Chem. A* **107**, 3678 (2003).
- [164] Alauddin, M., Song, J. K., and Park, S. M. *Int. J. Mass Spectrom.* **314**, 49 (2012).
- [165] Nakanaga, T., Ito, F., Miyawaki, J., Sugawara, K., and Takeo, H. *Chem. Phys. Lett.* **261**, 414 (1996).
- [166] Sakota, K., Yamamoto, N., Ohashi, K., Saeki, M., Ishiuchi, S., Sakai, M., Fujii, M., and Sekiya, H. *Chem. Phys.* **283**, 209 (2002).
- [167] Klyne, J., Schmies, M., and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. B* **118**, 3005 (2014).
- [168] Schmies, M., Patzer, A., Schütz, M., Miyazaki, M., Fujii, M., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7980 (2014).
- [169] Klyne, J., Schmies, M., Fujii, M., and Dopfer, O. *J. Phys. Chem. B* **119**, 1388 (2015).
- [170] Perlovich, G. L., Volkova, T. V., and Bauer-Brandl, A. *J. Pharm. Sci.* **95**, 2158 (2006).
- [171] Miyazaki, M., Takeda, A., Schmies, M., Sakai, M., Misawa, K., Ishiuchi, S., Michels, F., Müller-Dethlefs, K., Dopfer, O., and Fujii, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2014).
- [172] Miyazaki, M., Takeda, A., Ishiuchi, S., Sakai, M., Dopfer, O., and Fujii, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2744 (2011).
- [173] Weiler, M., Nakamura, T., Sekiya, H., Dopfer, O., Miyazaki, M., and Fujii, M. *Chemphyschem* **13**, 3875 (2012).
- [174] Sakota, K., Schütz, M., Schmies, M., Moritz, R., Bouchet, A., Ikeda, T., Kouno, Y., Sekiya, H., and Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3798 (2014).
- [175] Tong, X., Ullrich, S., Dessent, C. E. H., and Müller-Dethlefs, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3578 (2002).
- [176] Ottaviani, P., Melandri, S., Maris, A., Favero, P., and Caminati, W. *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 173 (2001).

- [177] Robertson, E. G. *Chem. Phys. Lett.* **325**, 299 (2000).
- [178] Miyazaki, M., Saikawa, J., Ishizuki, H., Taira, T., and Fujii, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6098 (2009).
- [179] Manea, V. P., Wilson, K. J., and Cable, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2033 (1997).
- [180] Dickinson, J. A., Hockridge, M. R., Robertson, E. G., and Simons, J. P. *J. Phys. Chem. A* **103**, 6938 (1999).
- [181] Blanco, S., López, J. C., Lesarri, A., Caminati, W., and Alonso, J. L. *Mol. Phys.* **103**, 1473 (2005).
- [182] Marochkin, I. I. and Dorofeeva, O. V. *Struct. Chem.* **24**, 233 (2013).
- [183] Bourn, A., Gillies, D., and Randall, E. *Tetrahedron* **20**, 1811 (1964).
- [184] Wasserman, H. J., Ryan, R. R., and Layne, S. P. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **41**, 783 (1985).
- [185] Baena, Y., Pinzón, J. A., Barbosa, H. J., and Martínez, F. *Phys. Chem. Liq.* **42**, 603 (2004).
- [186] Sakota, K., Harada, S., Shimazaki, Y., and Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **115**, 626 (2011).
- [187] Caminati, W., Maris, A., and Millemaggi, A. *New J. Chem.* **24**, 821 (2000).
- [188] Ullrich, S. and Müller-Dethlefs, K. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9181 (2002).
- [189] Cabezas, C., Varela, M., Caminati, W., Mata, S., López, J., and Alonso, J. L. *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 42 (2011).
- [190] Aviles Moreno, J.-R., Huet, T., and Petitprez, D. *J. Mol. Struct.* **780-781**, 234 (2006).
- [191] Fedorov, A. V. and Cable, J. R. *J. Phys. Chem. A* **104**, 4943 (2000).
- [192] Pasquini, M., Schiccheri, N., Pietraperzia, G., and Becucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **475**, 30 (2009).
- [193] Ullrich, S., Tarczay, G., Tong, X., Dessent, C. E. H., and Müller-Dethlefs, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 166 (2002).
- [194] Klasinc, L., Novak, I., Sabljic, A., and Mcglynn, S. P. *Int. J. Quantum Chem.* **30**, 251 (2009).
- [195] Ullrich, S. and Müller-Dethlefs, K. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9188 (2002).
- [196] Ullrich, S., Tarczay, G., Tong, X., Ford, M. S., Dessent, C. E. H., and Müller-Dethlefs, K. *Chem. Phys. Lett.* **351**, 121 (2002).

- 
- [197] Ullrich, S., Tong, X., Tarczay, G., Dessent, C. E. H., and Müller-Dethlefs, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2897 (2002).
- [198] Ikeda, T., Sakota, K., Kawashima, Y., Shimazaki, Y., and Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **116**, 3816 (2012).
- [199] Tachikawa, H., Igarashi, M., and Ishibashi, T. *J. Phys. Chem. A* **107**, 7505 (2003).
- [200] Clarkson, J. R., Baquero, E., Shubert, V. A., Myshakin, E. M., Jordan, K. D., and Zwier, T. S. *Science* **307**, 1443 (2005).
- [201] Demtröder, W. *Molekülphysik, Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, (2003).
- [202] Sakota, K., Shimazaki, Y., and Sekiya, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6411 (2011).
- [203] Huisken, F., Kaloudis, M., and Kulcke, A. *J. Chem. Phys.* **104**, 17 (1996).
- [204] Huang, Z. S. and Miller, R. E. *J. Chem. Phys.* **91**, 6613 (1989).
- [205] Kuyanov-Prozument, K., Choi, M. Y., and Vilesov, A. F. *J. Chem. Phys.* **132**, 014304 (2010).
- [206] Miyazawa, T., Shimanouchi, T., and Mizushima, S.-i. *J. Chem. Phys.* **29**, 611 (1958).
- [207] Edler, J. and Hamm, P. *J. Chem. Phys.* **119**, 2709 (2003).
- [208] Careri, G., Buontempo, U., Galluzzi, F., Scott, A., Gratton, E., and Shyamsunder, E. *Phys. Rev. B* **30**, 4689 (1984).
- [209] Eilbeck, J., Lomdahl, P., and Scott, A. *Phys. Rev. B* **30**, 4703 (1984).
- [210] Scott, A. *Phys. Rep.* **217**, 1 (1992).
- [211] Davydov, A. *J. Theor. Biol.* **38**, 559 (1973).
- [212] Fredin, L., Nelander, B., and Ribbegard, G. *J. Chem. Phys.* **66**, 4065 (1977).
- [213] Hobza, P., Selzle, H. L., and Schlag, E. W. *Chem. Rev.* **94**, 1767 (1994).
- [214] Weber, T., a.M. Smith, Riedle, E., Neusser, H., and Schlag, E. *Chem. Phys. Lett.* **175**, 79 (1990).
- [215] Johnson, S. W., Eckert, J., Barthes, M., McMullan, R. K., and Muller, M. *J. Phys. Chem.* **99**, 16253 (1995).



# Abkürzungsverzeichnis

$\beta'/\beta''$	intermolekulare Biegeschwingung in Symmetrieebene und aus Ebene heraus
$\beta_{x,y}$	intermolekulare Biegeschwingung
$\beta_{XH}$	Biegeschwingung der X–H-Bindung
$\gamma$	intermolekulare Streckschwingung in Symmetrieebene
$\langle S^2 \rangle$	Spin Erwartungswert
$\nu_a$	antisymmetrische Streckschwingung
$\nu_s$	symmetrische Streckschwingung
$\nu_{XH}$	Streckschwingung der X–H-Bindung
$\sigma$	intermolekulare Streckschwingung in Symmetrieebene
$\sigma_z$	intermolekulare Streckschwingung
$\tau$	intermolekulare Torsionsschwingung
$D_0$	Bindungsenergie
$D_e$	Interaktionsenergie
A	aromatisches Molekül mit funktioneller Gruppe
AA	Acetanilid $C_8H_9NO$
ABN	Aminobenzonitril $C_7H_6N_2$
AN	Anilin $C_6H_7N$
BA	Benzoessäure $C_7H_6O_2$
BSSE	Basissatz-Überlagerungsfehler
CBS	<i>complete basis set</i>
CID	kollisionsinduzierte Dissoziation
$D_0$	geladener elektronischer Grundzustand
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	Elektronenstoßionisation
FA	Formanilid $C_7H_7NO$

IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
IRPD	IR-Photodissoziation
IVR	interne Schwingungsumverteilung
KTP	Kaliumtitanylphosphat
L	Ligand
LID	laserinduzierte Dissoziation
MD	metastabile Dissoziation
MO	Masteroszillator
MP2	Störungstheorie nach Møller-Plesset (2. Ordnung)
MS	Massenspektrum
NBO	natürliche Bindungsorbitale
OPA	optischer parametrischer Verstärker
OPO	optischer parametrischer Oszillator
Ph	Phenol $C_6H_6O$
QP	Quadrupol-Massenfilter
REMPI	resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
$S_0$	neutraler elektronischer Grundzustand
$S_1$	erster angeregter neutraler elektronischer Zustand
UV	Ultraviolett
VP	vibratorische Prädissoziation
ZPE	Nullpunktsenergie

# Eigene Publikationen

## Publikationen, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden

1. *Ionization-induced  $\pi \rightarrow H$  site switching dynamics in phenol- $Ar_3$*   
S. Ishiuchi, M. Miyazaki, M. Sakai, M. Fujii, **M. Schmies**, O. Dopfer  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2409 (2011)
2. *Structures and IR/UV spectra of neutral and ionic phenol- $Ar_n$  cluster isomers ( $n \leq 4$ ): competition between hydrogen bonding and stacking*  
**M. Schmies**, A. Patzer, M. Fujii, O. Dopfer  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13926 (2011)  
Eingeladener Artikel (Special Issue für Weak hydrogen bonds: Strong effects?)
3. *Microsolvation of the 4-Aminobenzonitrile Cation ( $ABN^+$ ) in a Nonpolar Solvent: IR Spectra of  $ABN^+-L_n$  ( $L = Ar$  and  $N_2$ ,  $n \leq 4$ )*  
**M. Schmies**, A. Patzer, S. Kruppe, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Fujii, O. Dopfer  
*Chem. Phys. Chem.* **14**, 728 (2013)
4. *IR Spectroscopy of the 4-Aminobenzonitrile- $Ar$  Cluster in the  $S_0$ ,  $S_1$  Neutral and  $D_0$  Cationic States*  
T. Nakamura, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Weiler, **M. Schmies**, O. Dopfer, M. Fujii  
*Chem. Phys. Chem.* **14**, 741 (2013)
5. *Solvent Migration in Microhydrated Aromatic Aggregates: Ionization-Induced Site Switching in the 4-Aminobenzonitrile-Water Clusters*  
T. Nakamura, **M. Schmies**, A. Patzer, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Weiler, O. Dopfer, M. Fujii  
*Chem. Eur. J.* **20**, 2031 (2014)
6. *Microsolvation of the Formanilide Cation ( $FA^+$ ) in a Nonpolar Solvent: Infrared Spectra of  $FA^+-L_n$  Clusters ( $L = Ar$ ,  $N_2$ ;  $n \leq 8$ )*  
J. Klyne, **M. Schmies**, O. Dopfer  
*Phys. Chem. B* **118**, 3005 (2014)
7. *Watching Water Migration around a Peptide Bond*  
K. Tanabe, M. Miyazaki, **M. Schmies**, A. Patzer, M. Schütz, H. Sekiya, M. Sakai, O. Dopfer, M. Fujii  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6604 (2012)

8. *Microsolvation of the acetanilide cation ( $AA^+$ ) in a nonpolar solvent: IR spectra of  $AA^+-L_n$  clusters ( $L = He, Ar, \text{ and } N_2; n \leq 10$ )*  
M. Schmies, A. Patzer, M. Schütz, M. Miyazaki, M. Fujii, O. Dopfer  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7980 (2014)
9. *Microhydrated aromatic cluster cations: Binding motifs of 4-aminobenzonitrile- $(H_2O)_n$  cluster cations with  $n \leq 4$*   
M. Schmies, M. Miyazaki, M. Fujii, O. Dopfer  
*J. Chem. Phys.* **141**, 214301 (2014)
10. *Stepwise microhydration of aromatic amid cations: Formation of water solvation network revealed by infrared spectra of formanilide $^+-(H_2O)_n$  clusters ( $n \leq 5$ )*  
J. Klyne, M. Schmies, M. Fujii, O. Dopfer  
*J. Phys. Chem. B* **119**, 1388 (2015)
11. *Microsolvation of the benzoic acid cation ( $BA^+$ ) in a nonpolar environment: IR spectra of  $BA^+-L_n$  complexes ( $L = Ar, N_2$ )*  
M. Schmies, A. Patzer, M. Schütz, O. Dopfer  
in Vorbereitung
12. *Microhydration of the acetanilide ( $AA^+$ ) cation revealed by IR spectroscopy of  $AA^+-(H_2O)_n$  clusters*  
M. Schmies, A. Patzer, O. Dopfer, K. Tanabe, R. Ohara, M. Miyazaki, M. Fujii  
in Vorbereitung

## Publikationen, die bei verwandten Themen entstanden

1. *Ionization-induced  $\pi \rightarrow H$  site-switching in phenol- $CH_4$  Complexes studied by IR Dip Spectroscopy*  
M. Miyazaki, A. Takeda, M. Schmies, M. Sakai, K. Misawa, S. Ishiuchi, F. Michels, K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, M. Fujii  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2013)
2. *Weak hydrogen bonding motifs of ethylamino neurotransmitter radical cations in a hydrophobic environment: Infrared spectra of tryptamine $^+-(N_2)_n$  cluster ( $n \leq 6$ )*  
K. Sakota, M. Schütz, M. Schmies, R. Moritz, A. Bouchet, T. Ikeda, Y. Kouno, H. Sekiya, O. Dopfer  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 3798 (2014)

# Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. O. Dopfer danke ich für die große Unterstützung und das Interesse an den Fortschritten der Experimente, der intensiven Betreuung und den sehr guten Forschungsmöglichkeiten.

Herrn Prof. M. Fujii und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Möglichkeit des Aufenthalts in Japan und den vielen Aktivitäten außerhalb des Campus.

Herrn Prof. M. Schmitt danke ich für die Übernahme des Zeitgutachtens.

Bedanken möchte ich mich auch für die finanzielle Förderung durch das Elsa-Neumann-Stipendium des Landes Berlin.

Mein ganz besonderer Dank gilt den vielen lieben Arbeitskollegen und auch Ehemaligen, welche mich nicht nur fachlich und mit guten Inspirationen unterstützt haben, sondern auch immer für ein außergewöhnliches Arbeitsklima gesorgt haben. Dies gilt natürlich auch für die vielen außeruniversitären Aktivitäten.

Zum Schluss bedanke ich mich noch recht herzlich bei meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht und mich unterstützt haben.



# Eidesstattliche Versicherung

Die selbständige und eigenhändige Anfertigung versichere ich an Eides statt.

Berlin, den 11. November 2014

---

Ort, Datum

---

Unterschrift