

Susanne Hesse

**Schwache Wechselwirkungen
zwischen organischen Molekülen:
Strukturelle Vielfalt und ihre schwingungs-
spektroskopischen Auswirkungen**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Schwache Wechselwirkungen zwischen
organischen Molekülen: Strukturelle
Vielfalt und ihre
schwingungsspektroskopischen
Auswirkungen

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄTEN
DER GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

vorgelegt von
Susanne Hesse
aus Hildesheim

Göttingen 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-246-0

D7

Referent: Prof. Dr. Martin Suhm
Korreferent: Prof. Dr. Michael Buback
Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-246-0

Ein Kreis von Akademikern hat oft etwas Eckiges.

Georg Skrypzak, (*1946),
Restaurator, Maler und Aphoristiker
Quelle : „Diesseits und jenseits von Kalau“

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Martin Suhm für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit danken. Ohne seine Diskussionsbereitschaft und Hilfe wäre dieses Projekt nicht zu Stande gekommen. Prof. Dr. Michael Buback danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Auch meine Arbeitsgruppe hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders hervorzuheben sind hier Tobias Wassermann, der mir bei der Anfertigung der Ramanspektren geholfen hat, und Merwe Albrecht, die mir auf diversen Tagungen und Workshops eine nette Gesellschaft war und mir während des Spektrometertauschs viele hilfreiche Ratschläge gegeben hat. Tina Scharge und Corey Rice danke ich dafür, dass sie auch nach Abschluss meiner Diplomarbeit nicht aufgehört haben, mir zahlreiche Fragen zu beantworten. Philipp Zielke danke ich für die Auflockerung der Büroatmosphäre und die Vermittlung von nützlichem und nutzlosem Wissen. Ingo Dauster hat mir viele (teilweise dumme) Fragen im Bezug auf L^AT_EX und andere Computer-bezogene Probleme beantwortet und verdient dafür ebenfalls meinen Dank. Matthias Heger und Franz Kollipost danke ich dafür, dass sie mit ihren Forschungsergebnissen meine Arbeit sinnvoll ergänzt und fortgeführt haben. Franz Kollipost danke ich außerdem dafür, dass er sich in Zukunft um mein Experiment kümmern wird. Claudia Keunecke, Jonas Thelemann, Juhyon Lee, Julia Zischang, Lennard Wolf, Marija Nedic, Nils Lüttschwager, Richard Forck, Sascha Abraham, Thomas Zeuch, Yasmin Schieweck und Zhifeng Xue danke ich für Hilfe bei Problemen unterschiedlicher Art und ein angenehmes Arbeitsklima.

Weiterhin danke ich meinen Kooperationspartnern Dr. Michael Hippler, Dr. Igor Reva, Bart Michielsen und Dr. Poovathinthodiyil Raveendran, die an den Ergebnissen dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Auch die Mitglieder der Institutswerkstätten haben zu dem Erfolg dieses Projekts beigetragen. Für die Hilfestellung bei verschiedenen Problemen danke ich stellvertretend Herrn Meyer für die Mechanik-Werkstatt, Herrn Knorr für die Elektronik-Werkstatt, Herrn Schlette für die Glas-Werkstatt sowie Herrn Noack.

Außerdem möchte ich mich bei dem Graduiertenkolleg 782 bedanken, das meine Doktorarbeit finanziell unterstützt hat und mir die Möglichkeit geboten hat, an Workshops und Tagungen teilzunehmen.

Bei Marcus Weimann möchte ich mich dafür bedanken, dass er meine Arbeit korrekturgelesen und meine Launen während der letzten Wochen geduldig ertragen hat. Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie für ihre Unterstützung und Hilfe in allen Lebenslagen bedanken. Ohne meine beiden Geschwister und meine Eltern hätte ich nicht den nötigen Rückhalt für mein Studium und meine Doktorarbeit gehabt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Spektrometertypen	3
2.2. FTIR-Spektroskopie	3
2.3. Überschallexpansionen	6
2.4. Clusterbildung und Wasserstoffbrücken	9
2.5. Quantenchemische Rechnungen	10
3. Experimentelles	13
3.1. Synthese	13
3.1.1. Prolin	13
3.1.1.1. (<i>S</i>)-Prolinmethylester, (<i>R</i>)-Prolinmethylester . . .	13
3.1.1.2. (<i>S</i>)-Prolinethylester, (<i>R</i>)-Prolinethylester	14
3.2. Chemikalien	15
3.3. Versuchsaufbau	15
3.3.1. Filet-Jet-Apparatur	15
3.3.2. Konzentrationsbestimmung	18
3.3.2.1. Vergleich mit Gasphasenspektren bekannter Kon-	
zentration	18
3.3.2.2. Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen . . .	20
3.3.2.3. Bestimmung aus dem Dampfdruck	20
4. CH-Chromophore in Wasserstoffbrücken	23
4.1. Halothan	23
4.1.1. Halothan und Dimethylether (DME)	27
4.1.2. Halothan und Tetrahydrofuran (THF)	28
4.1.3. Halothan und Aceton	30
4.1.4. Halothan und Ammoniak	32
4.1.5. Halothan und Benzol	34
4.2. Sevofluran und Benzol	37
4.3. Chloroform und Ammoniak	43
4.4. Zusammenfassung: CH-Chromophore	48
5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken	51

5.1.	Prolinester und ihre aromatischen Homologen	51
5.1.1.	Experimentelle Ergebnisse: Prolinester	52
5.1.2.	Quantenchemische Rechnungen: Prolinester	59
5.1.3.	Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylat (MPC)	69
5.2.	Prolinol	75
5.3.	Pyrrol und Pyrrolidin	78
5.3.1.	Experimentelle Ergebnisse: Pyrrolidin	78
5.3.2.	Quantenchemische Rechnungen: Pyrrolidin	85
5.3.3.	Experimentelle Ergebnisse: Mischungen von Pyrrolidin und Pyrrol	99
5.3.4.	Quantenchemische Rechnungen: Mischungen von Pyrrolidin und Pyrrol	102
5.4.	Anilin	109
5.4.1.	Experimentelle Ergebnisse	109
5.4.2.	Quantenchemische Rechnungen	111
5.5.	Zusammenfassung: NH-Chromophore	114
6.	Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken	115
6.1.	Ester und Laktone	115
6.1.1.	Nomenklatur	115
6.1.2.	Methylacetat (1E1) und Kohlenstoffdioxid	117
6.1.2.1.	Experimentelle Ergebnisse	117
6.1.2.2.	Quantenchemische Rechnungen	131
6.1.3.	γ -Butyrolakton und verwandte Substanzen	135
6.1.3.1.	γ -Butyrolakton (3L): Experimentelle Ergebnisse	137
6.1.3.2.	3L: Quantenchemische Rechnungen	143
6.1.3.3.	Methylpropionat (2E1): Experimentelle Ergebnisse	153
6.1.3.4.	2E1: Quantenchemische Rechnungen	156
6.1.3.5.	Cyclopentanon (4K): Experimentelle Ergebnisse	165
6.1.3.6.	4K: Quantenchemische Rechnungen	170
6.1.3.7.	Ethylencarbonat (2C): Quantenchemische Rech- nungen	175
6.1.3.8.	Zusammenfassung: 3L und verwandte Substanzen	180
6.2.	Hydroxycarbonylverbindungen	184
6.2.1.	Hydroxyacetone (HA)	184
6.2.1.1.	HA: Experimentelle Ergebnisse	184
6.2.1.2.	HA: Quantenchemische Rechnungen	190
6.2.2.	4-Hydroxy-2-Butanon (4HB)	198
6.2.2.1.	4HB: Experimentelle Ergebnisse	198
6.2.2.2.	4HB: Quantenchemische Rechnungen	202
6.2.3.	Methoxyacetone (MA)	210
6.2.4.	Methylaktat (Mlac)	214

6.2.4.1. Mlac: Experimentelle Ergebnisse	214
6.2.4.2. Mlac: Quantenchemische Rechnungen	226
6.2.5. Zusammenfassung: Hydroxycarbonylverbindungen	244
7. Zusammenfassung und Ausblick	249
A. Optikparameter	I
Literaturverzeichnis	V

1. Einleitung

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen und insbesondere Wasserstoffbrücken sind schon lange Gegenstand verschiedenster Untersuchungen. Dabei werden meist Kontakte zwischen N–H und O–H Bindungen auf der einen und freien Elektronenpaaren an N- und O-Atomen auf der anderen Seite betrachtet [1]. Derartige Wechselwirkungen bilden das Grundgerüst von Proteinen und DNA [2]. Abgesehen von diesen typischen Formen intermolekularer Wechselwirkung existieren allerdings auch schwächer ausgeprägte Varianten, die alleine oder als zusätzlicher, Struktur prägender Faktor an der Bildung von Aggregaten mitwirken. Hier sind zunächst atypische Formen der Wasserstoffbrücke zu nennen. Ein bekanntes Beispiel ist die CH-Gruppe, die bezüglich ihrer Bedeutung als Wasserstoffbrückendonator lange Zeit angezweifelt wurde, jedoch mittlerweile etabliert ist [1,3]. CH-Wasserstoffbrückenbindungen werden als zusätzlich stabilisierende Wechselwirkung in Peptiden und Kristallen diskutiert [3–8], können jedoch auch als einzige Bindung zwischen zwei Molekülen auftreten [9,10]. Als Wasserstoffbrückenakzeptor bieten sich außerdem π -Systeme an (Beispiel Pyrrolderivate [11]). Über die genannten Beispiele hinaus existiert eine Fülle an Möglichkeiten der Donor-Akzeptor-Variation, die von den klassischen Beispielen auf diesem Gebiet teils deutlich abweichen (z. B. Diwasserstoffbrücken, Metallatome als Akzeptor [8]).

Auch jenseits des Themas Wasserstoffbrücken existieren attraktive Wechselwirkungen, die zur Bildung von Aggregaten führen können. Sie gehen auf elektrostatische, induktive und Dispersionswechselwirkungen zurück. Ein gutes Beispiel für elektrostatische Wechselwirkungen stellt CO_2 dar, dessen Selbstaggregate bereits ausführlich untersucht wurden [12–15] und das in Kombination mit Methylacetat auch in dieser Arbeit behandelt wird (s. Kap. 6.1.2). Induktion und Dispersion sind insbesondere dann wichtig, wenn einer oder beide Bindungspartner keine ausgeprägte Ladungstrennung aufweisen. Dies gilt z. B. für Argon-Phenol-Cluster [16] und reine Argonaggregate [17], deren Bindungsenergie ausschließlich auf diesen schwachen Wechselwirkungen basiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen solche schwachen Wechselwirkungen mittels Jet-FTIR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen untersucht werden. Die Abkühlung im Überschallstrahl sorgt dafür, dass die bei Raumtemperatur oft nicht beständigen Aggregate spektroskopisch nachweisbar werden. Da sich durch Clusterbildung in der Regel sichtbare Veränderungen im Schwingungsspektrum zeigen, ist eine Separation der Aggregate von den Monomeren möglich.

In dieser Arbeit werden zunächst in Kap. 2 einige Grundlagen erörtert und in

Kap. 3 das verwendete Experiment vorgestellt. Danach werden in Kap. 4 Wechselwirkungen untersucht, die aus unterschiedlichen Kombinationen von polarisierten CH-Gruppen mit Wasserstoffakzeptoren zusammengestellt sind. Hier werden experimentelle Ergebnisse mit bereits vorliegenden Veröffentlichungen verglichen und überprüft, in wie weit diese Art der Wechselwirkung mit den verwendeten Mitteln analysiert werden kann. Im Anschluss an dieses Kapitel werden Systeme ausgewählt, die auch zur Ausbildung typischer Wasserstoffbrücken befähigt sind. So werden zunächst in Kap. 5 verschiedene Beispiele für NH-Gruppen verglichen und im Bezug auf die Beteiligung sekundärer Wechselwirkungen bei der Aggregation untersucht. Ähnliches wird danach in Kap. 6 bezüglich der Carbonylgruppe angestrebt. Zunächst werden mit Laktone, Estern und Ketonen Substanzen untersucht, deren Aggregation ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkungen und schwache Wasserstoffbrücken ermöglicht wird (s. Kap. 6.1). Da im Fall der Laktone erstaunlich hohe Siedepunkte dokumentiert sind (s. Tab. 6.31), werden auch bei der Aggregation im Überschallstrahl deutliche Effekte und in Bezug auf quantenchemische Rechnungen entsprechende Bindungsenergien erwartet. Es werden Vergleiche mit den schwächer gebundenen homologen Ketonen und offenkettigen Estern angestellt, die Aufschluss über den Ursprung dieser starken Wechselwirkungen geben. Anschließend werden Hydroxycarbonylverbindungen untersucht (s. Kap. 6.2), die sowohl einen guten Wasserstoffdonor (OH-Funktion) als auch einen guten Akzeptor (Carbonylfunktion) aufweisen und trotzdem schwache Wechselwirkungen beinhalten. Abschließend werden die im Rahmen der Arbeit untersuchten Substanzen in Kap. 7 verglichen und ein kurzer Ausblick auf ergänzende Untersuchungen gegeben.

2. Grundlagen

2.1. Spektrometertypen

Jedes Spektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, einem Spektralapparat und einem Detektor. Unter Spektralapparat versteht man bei dispersiven Geräten z.B. Prismen- oder Gittermonochromatoren, mit Hilfe derer die elektromagnetische Strahlung in ihre Bestandteile zerlegt wird. In den vorliegenden Untersuchungen dagegen besteht der Spektralapparat aus einem Interferometer (s. Kap. 2.2). Als Strahlungsquellen werden z. B. Plancksche Strahler wie der Globar verwendet. Er besteht aus Siliciumcarbid und deckt einen Spektralbereich von $> 4000 \text{ cm}^{-1}$ bis $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ab. Für höhere Wellenzahlen und teilweise auch im Bereich unterhalb von 4000 cm^{-1} können handelsübliche Wolframlampen mit Quarzglasummantelung verwendet werden. Als Detektoren können DTGS-Detektoren (deuteriertes Triglycinsulfat, pyroelektrischer Detektor, der eine Polarisation abhängig von der Temperatur aufbaut), Bolometer (Detektion des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur) oder Halbleiterdetektoren (innerer photoelektrischer Effekt) verwendet werden. Letztere können aus verschiedenen Legierungen mit geeigneten Bandlücken bestehen: in dieser Arbeit handelt es sich um Indium-Antimon (InSb) und Quecksilber-Cadmium-Tellur (MCT) [18,19].

2.2. FTIR-Spektroskopie

Der wichtigste Bestandteil jedes FTIR-Gerätes ist das sogenannte Interferometer (s. Abb. 2.1 (a)). Nach Michelson besteht es im Wesentlichen aus einem Strahlteiler und zwei Spiegeln, von denen einer beweglich ist. Der IR-Strahl trifft zunächst auf den Strahlteiler, der einen Teil der auftreffenden Strahlung reflektiert und den anderen durchlässt. Einer dieser Strahlen wird auf den beweglichen Spiegel gelenkt und einer auf den unbeweglichen. Nachdem beide Teilstrahlen reflektiert wurden, durchlaufen sie erneut den Strahlteiler und vereinigen sich wieder. Alternativ zu den in Abb. 2.1 (a) dargestellten Flachspiegeln können auch jeweils drei im 90° Winkel angeordnete Flachspiegel verwendet werden ("Würfeckeninterferometer" s. Abb. 2.1 (b)). Im Gegensatz zu einem normalen Interferometer, in dem ein nicht im 90° Winkel zum Spiegel einfallender Strahl zur Seite weggespiegelt wird, werden hier auch diese Strahlen exakt parallel reflektiert. So werden leichte Bewegungen des Spiegels aus der Ebene und die Verkipfung des Blocks beim scannen

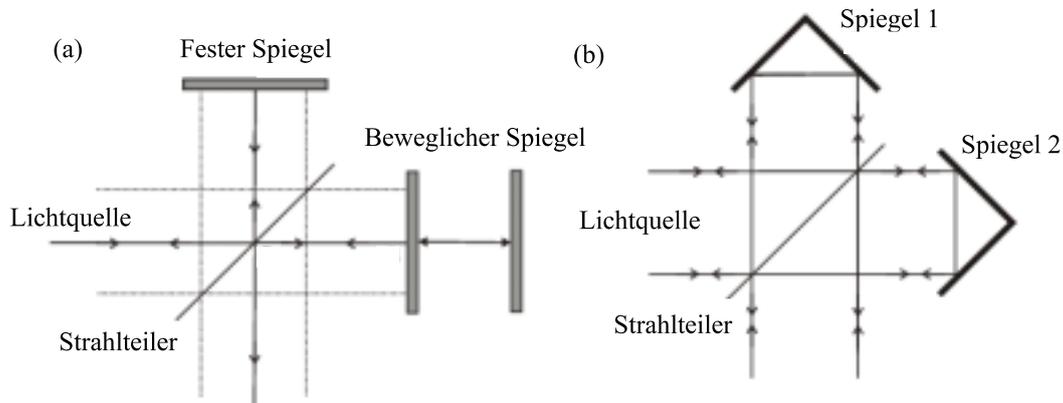


Abbildung 2.1.: Aufbau eines Michelson-Interferometers

kompensiert [20] und das Interferometer ist robuster.

Da die beiden Strahlen auf Grund der Spiegelbewegung eine unterschiedliche Wegstrecke zurückgelegt haben, variiert die Art der Interferenz. Geht man von einem monochromatischen Lichtstrahl aus, so entspricht das Interferenzmuster einer Cosinusfunktion. Konstruktive und destruktive Interferenz wechseln sich bei einer kontinuierlichen Spiegelbewegung fließend ab.

Liegen nun mehrere Wellenlängen gleichzeitig vor, so wird eine Überlagerung mehrerer Cosinusfunktionen detektiert, die sich in Abhängigkeit von der Wegdifferenz nicht mehr als einfache trigonometrische Funktion beschreiben lässt [21]:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl, $B(\tilde{\nu})$ die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl, $I(\delta)$ die Intensität in Abhängigkeit von der Auslenkung δ des beweglichen Spiegels. Die Auftragung $I(\delta)$ gegen δ wird als Interferogramm bezeichnet (s. Abb. 2.2). Das Interferogramm ist bei $\delta = 0$ maximal und geht an den Seiten gegen 0. Die leichte Asymmetrie ist dabei auf Dispersion im Strahlteiler, die Elektronik für die Digitalisierung u. ä. zurück zu führen. Sie wird später durch eine so genannte *Phasenkorrektur* beseitigt, bei der die Symmetrie des Interferogramms wieder hergestellt wird. Bei der Messung einseitiger Interferogramme müssen auch einige Datenpunkte vor dem Ursprung gemessen werden, da die Korrektur sonst nicht stattfinden kann. Um aus diesem Interferogramm das resultierende Spektrum zu erhalten, wird eine sogenannte Fourier-Transformation durchgeführt, d. h. das erhaltene Interferogramm wird wie folgt umgewandelt:

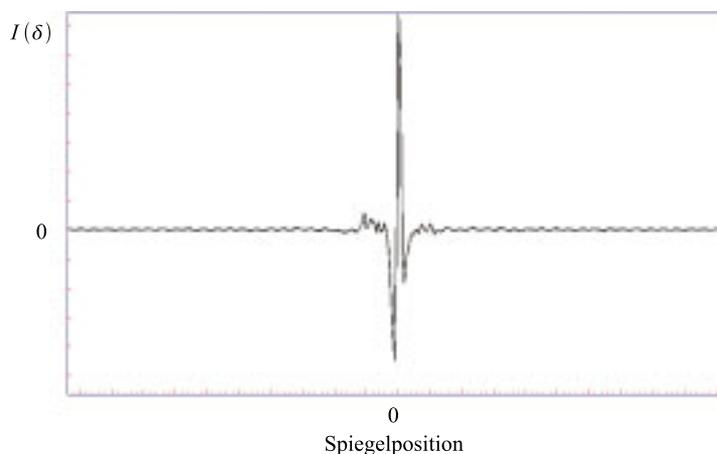


Abbildung 2.2.: Interferogramm einer Breitbandlichtquelle

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \cdot \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.2)$$

Diese Gleichung überführt die Ortsdomäne (d. h. das in Abhängigkeit von der Spiegelposition aufgenommene Interferogramm) in die Wellenzahldomäne.

Die nominelle spektrale Auflösung eines solchen Spektrums ist durch die maximale Weglänge der Spiegelbewegung gegeben:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2\delta_{\max}}. \quad (2.3)$$

Ein FTIR-Gerät bietet diverse Vorteile gegenüber einem dispersiven Gerät. Die wichtigsten sind der *Multiplex-Vorteil* (auch *Fellgett-Vorteil* genannt), der *Jacquinot-Vorteil* und der *Connes-Vorteil* [18, 22].

Unter dem *Multiplex-Vorteil* versteht man das bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das erreicht wird, da alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden. Wurde z. B. ein Interferogramm mit 1000 Datenpunkten erstellt, so wurde auch jedes Spektralelement des Spektrums 1000 Mal erfasst. Dies verkürzt die Messzeit erheblich. Bei einem dispersiven Gerät wäre jedes Spektralelement nur einmal gemessen worden.

Den *Jacquinot-Vorteil* erhält man durch den Einsatz von kreisförmigen Blenden an Stelle von Spaltöffnungen, wie sie bei dispersiven Geräten verwendet werden. Es fällt so mehr Licht auf den Detektor und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert sich.

Des Weiteren ist die Wellenzahlstabilität eines FTIR-Gerätes höher (*Connes-*

Vorteil), da die Bestimmung der detektierten Wellenzahl nicht über Monochromatoren geschieht, bei denen die Bewegung von Gittern und Spalten genau abgestimmt sein muss. Üblicherweise wird hier ein Helium-Neon-Laser verwendet, der als interner Standard dient.

Ein weiteres wichtiges Kennzeichen der FTIR-Spektroskopie ist die sogenannte *Apodisierung*. Da der Spiegelweg in der Realität nicht bis ins Unendliche reicht, bricht auch das erhaltene Interferogramm an dieser Stelle abrupt ab. Dies kann als Multiplikation des Interferogramms mit einer Rechteckfunktion beschrieben werden. Nach der Fourier-Transformation entspricht dies der Faltung mit einer gedämpft oszillierenden Funktion, d. h. bei jeder schmalen Bande sind kleinere „Satellitenbanden“ sichtbar. Diese haben nichts mit der tatsächlichen Bande zu tun und wirken sich störend auf die Interpretation des Spektrums aus. Das Interferogramm wird daher vor der Umwandlung mit einer sogenannten Apodisierungsfunktion multipliziert, die die Ränder der Rechteckfunktion etwas abschwächt. Möglich sind hier verschiedene Funktionen wie z. B. die Dreiecksfunktion, die Blackman-Harris-Funktion [23] oder eine Norton-Beer-Funktion [24, 25]. Als Nachteil ist jedoch zu beachten, dass die spektrale Auflösung abnimmt, je stärker die „Satelliten“ durch Dämpfung unterdrückt werden. Nimmt man die Norton-Beer-Funktion („medium“)¹, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, als Maßstab, so reduziert sich die Halbwertsbreite beim Übergang zur „weak“-Variante der Funktion um ca. 14 %, während die Amplitude der Nebenmaxima um das dreifache ansteigt. Bei einem Wechsel zur „strong“-Variante steigt die Halbwertsbreite um 14 %, während die Amplitude der Nebenmaxima um 74 % sinkt [24–26]. Eine Blackman-Harris-Apodisation führt sogar zu 35 % höheren Halbwertsbreiten und 98 % niedrigeren Nebenmaxima. Es muss ein geeigneter Kompromiss gewählt werden: Bei einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (>100) kann die Verwendung der Blackman-Harris- oder der Norton-Beer-Funktion („strong“) sinnvoll sein. Bei einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis sollte auf die Norton-Beer-Funktion („medium“) zurück gegriffen werden [26].

2.3. Überschallexpansionen

Eine effektive Methode, Moleküle stark abzukühlen, ist die Überschallexpansion. Sie findet statt, wenn die Knudsen-Zahl

$$K_{\text{no}} = \frac{\lambda_0}{d^*} \quad (2.4)$$

¹Alle Aussagen bezüglich der Norton-Beer-Funktionen beziehen sich auf die korrigierte Version in Ref. [25].

sehr viel kleiner als eins ist, d. h. die mittlere freie Weglänge λ_0 ist kleiner als der Durchmesser der Düse d^* . Weiterhin muss das Druckverhältnis $\frac{p_0}{p_b}$, in dem p_0 den Druck im Reservoir und p_b den Hintergrunddruck im Puffervolumen beschreibt, einen kritischen Wert überschreiten [27]:

$$\frac{p_0}{p_b} = \left(\frac{1}{2} \cdot (\gamma + 1) \right)^{\frac{\gamma}{\gamma+1}} \gtrsim 2. \quad (2.5)$$

γ bezeichnet hier das Verhältnis der Wärmekapazitäten $\frac{c_p}{c_v}$.

Da besonders im frühen Stadium der Expansion viele Stöße stattfinden, kann sich bis zu einem gewissen Grad ein Gleichgewicht zwischen den inneren Freiheitsgraden einstellen. Im Idealfall reicht die Menge der Stöße aus, um die Translationstemperatur T_{tr} , die Rotationstemperatur T_{rot} und die Vibrationstemperatur T_{vib} einander anzugleichen. Im Normalfall ist dies allerdings nicht der Fall, da die Relaxation der Translation schneller geschieht als die der Rotation, und diese wiederum deutlich schneller als die der Vibration ist. Die Temperaturen sind dementsprechend nicht mehr gleich, sondern es gilt:

$$T_{vib} > T_{rot} \geq T_{tr}. \quad (2.6)$$

Die Translationstemperatur der Moleküle entspricht dabei näherungsweise der Temperatur des Trägergases (Helium oder Argon) und liegt üblicherweise in einer Größenordnung von 1–10 K [21]. Dies erschließt sich aus der Tatsache, dass die beschleunigten Teilchen relativ zueinander annähernd die gleiche Geschwindigkeit haben und mit zunehmender Entfernung von der Düse kaum noch Stöße untereinander ausführen. Die Rotationstemperatur ergibt sich aus einer angenäherten Boltzmannverteilung über die verschiedenen Rotationsniveaus. Entsprechendes gilt für die Vibrationstemperatur. In einem solchen Überschallstrahl kann eine hohe Machzahl $M(\delta)$ auftreten, die folgendermaßen definiert ist:

$$M(\delta) = \frac{u(\delta)}{a(\delta)}. \quad (2.7)$$

δ bezeichnet hier den Abstand von der Düse, $u(\delta)$ die Geschwindigkeit des Flusses und $a(\delta)$ die lokale Schallgeschwindigkeit. Eine hohe Machzahl ergibt sich auch aus der mit der Temperatur fallenden lokalen Schallgeschwindigkeit:

$$a^2 = \frac{\gamma k T}{m_p}. \quad (2.8)$$

m_p bezeichnet hier die Masse der Gasmoleküle.

Weiterhin ist zu beachten, dass eine Messung nicht in jeder beliebigen Entfernung von der Düse stattfinden kann, da das expandierte Gas sich schneller bewegt als die Störungen, die es verursacht. In Folge dessen „überexpandiert“ es, d. h. es ex-

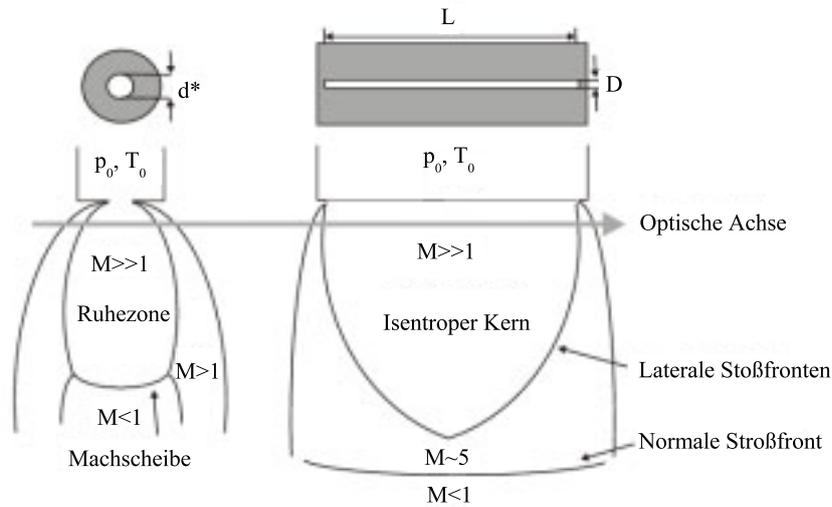


Abbildung 2.3.: Struktur einer Überschallexpansion am Beispiel einer Loch- und einer Schlitzdüse

pandiert auf einen Druck, der unterhalb des Umgebungsdruckes liegt, und wird anschließend in Form von Stoßwellen wieder zurückgepresst. Als Resultat erhält man eine Struktur, die der in Abb. 2.3 entspricht.

Nur in der Ruhezone der Expansion ist eine Messung sinnvoll, da hier M deutlich größer als 1 ist und die Temperatur dementsprechend niedrig. Jenseits der Machscheibe, deren Abstand δ_M von der Düse in Einheiten des Düsendurchmessers d^* bei Lochdüsen durch

$$\delta_M = \frac{x_M}{d^*} = 0.67 \cdot \left(\frac{p_0}{p_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

beschrieben wird, sinkt die Geschwindigkeit unter die Schallgeschwindigkeit und das Gas wärmt sich wieder auf. x_M stellt hier den Abstand von der Düse in beliebigen Längeneinheiten dar. Bei dieser und allen folgenden Gleichungen wird dabei, wie auch in Abb. 2.3 schon angedeutet, von einer isentropen Expansion ausgegangen.

Die Machzahl in einer bestimmten Entfernung von der Düse ist gemäß Ref. [28] gegeben durch:

$$M = (\delta)^{\frac{\gamma-1}{j}} \sum_{n=0}^{n=3} \frac{A_n}{\delta^n} \quad \text{für } \delta > 0.5 \quad (2.10)$$

und

$$M = 1.0 + a_2\delta^2 + a_3\delta^3 \text{ für } 0 < \delta < 1.0. \quad (2.11)$$

Die Koeffizienten A_n , a_2 und a_3 können numerisch berechnet werden und sind für verschiedene Werte von γ tabelliert [28]. Der Parameter j beträgt 1 für eine Lochdüse und 2 für eine Schlitzdüse.

Wichtig ist hier vor allem, dass die Machzahl und dementsprechend die Temperatur nach dieser Theorie nicht von der Masse des Gases abhängen. Unterschiede in den Spektren bei einer Expansion mit Argon bzw. Helium sollten daher nur auf Relaxationsprozesse zurückzuführen sein [29]. Bei Argon kommt hinzu, dass dieses bei niedrigen Temperaturen selbst und auf anderen Molekülen kondensiert. Dies führt zu einer Verbreiterung der Banden, zu einer Verschiebung der Peaks und einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf Grund von Lichtstreuung.

Zusammenfassend lässt sich zu der Spektroskopie in Überschallstrahlen sagen, dass sich das Spektrum gegenüber einer normalen Gasphasenmessung meist drastisch vereinfacht, da nur noch niedrige Rotationsquantenzahlen besetzt sind. Die Dopplerverbreiterung der Banden nimmt zudem in Schlitzdüsen ab, da sich die Teilchen annähernd parallel und senkrecht zur Strahlungsrichtung bewegen. Dies ist jedoch erst bei sehr hoher spektraler Auslöfung relevant. Außerdem wird durch die Expansion die Vibrationstemperatur hinreichend herabgesetzt, um schwach gebundene Komplexe und Cluster zu stabilisieren und näher zu untersuchen [21, 28].

2.4. Clusterbildung und Wasserstoffbrücken

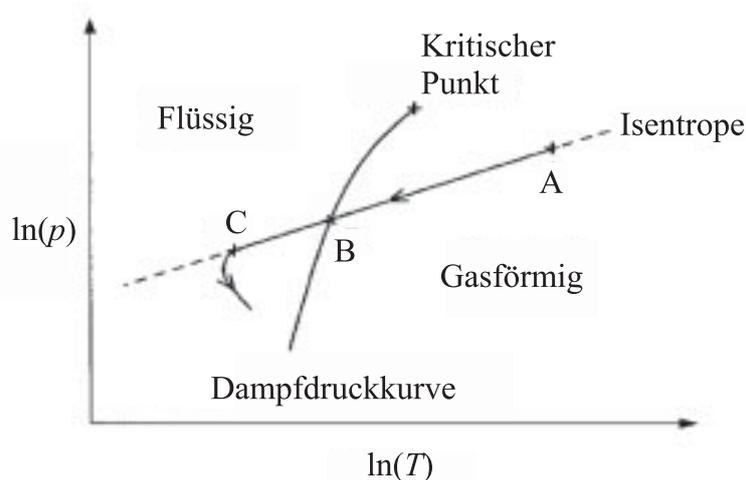


Abbildung 2.4.: Phasendiagramm eines kondensierenden Gases mit Expansionskurve

Clusterbildung in einem Überschallstrahl kann durch Abb. 2.4 veranschaulicht werden. Die Expansion startet am Punkt A. Sobald sie Punkt B erreicht, wäre

zu erwarten, dass sie nun der Gleichgewichtskurve folgt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Expansion verläuft durch Übersättigung weiter bis zu Punkt C. Mit zunehmender Übersättigung erhöht sich die Keimbildungsrate, es bilden sich Cluster und die Expansion bewegt sich wieder in Richtung des Phasengleichgewichts [30]. Je nach Expansionsbedingungen kann die Aggregation bei Dimeren, Trimeren oder kleineren Oligomeren stehen bleiben, sie kann aber auch bis zu großen Clustern weiterlaufen (z. B. bei Argon oder bei flüchtigen Substanzen). Eine Bindung ist über Wasserstoffbrücken möglich, aber auch über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, dispersive Wechselwirkungen oder mit Hilfe induzierter Dipole.

Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen einem Akzeptor A und einem Donor X–H aus. Im engeren Sinne werden für X und A nur stark elektronegative Elemente in Betracht gezogen wie z. B. F, O, Cl und N. Die Definition lässt sich jedoch auch ausweiten. Hierbei kommen prinzipiell alle Bindungen in Betracht, bei denen ein bereits an ein anderes Atom gebundenes Wasserstoffatom beteiligt ist [8]. Für X kommen dabei auch Atome wie P, As und C in Frage, für A auch π -Systeme. Sogar Diwasserstoffbrückenbindungen, bei denen A ein Wasserstoffatom und X ein Metall ist, lassen sich postulieren [1]. Die Stärke dieser Bindungen variiert jedoch sehr stark: Sie erstreckt sich von $65\text{--}170\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (sehr starke Bindung; Beispiel $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$) über $15\text{--}65\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (starke Bindung; Beispiel $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$) bis hin zu Bindungen mit einer Dissoziationsenergie unter $15\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (schwache Bindung; Beispiel $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$) [8]. Komplexe Systeme können neben starken auch weitere, schwächere Wechselwirkungen aufweisen, die das System zusätzlich stabilisieren. Intermolekulare Wechselwirkungen können mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie charakterisiert werden, da die Schwingungen der an der Bindung beteiligten Funktionalitäten durch die Clusterbildung beeinflusst werden. Im Fall der X–H-Streckschwingung tritt bei Wasserstoffbrückenbindungen meist eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf, da die Bindung durch die Wasserstoffbrücke geschwächt wird. Je größer diese Verschiebung im Vergleich zum Monomer ist, desto stärker ist in der Regel die betrachtete Wasserstoffbrücke. Die Verschiebung kann außerdem mit quantenchemischen Rechnungen verglichen werden und so – bei Vorliegen mehrerer möglicher Strukturen – Aufschluss über die tatsächliche Zuordnung liefern. In seltenen Fällen ist allerdings auch eine Blauverschiebung der Banden zu beobachten [31].

2.5. Quantenchemische Rechnungen

Um die Interpretation der gemessenen Spektren zu erleichtern, werden zu den betrachteten Systemen quantenchemische Rechnungen durchgeführt (Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen mit Gaussian 03 [32]). So kann eine Liste der möglichen, experimentell beobachtbaren Strukturen erstellt werden und an Hand der energetischen Reihenfolge die Wahrscheinlichkeit des Auftretens

abgeschätzt werden sowie ein Vergleich der berechneten Frequenzen mit den experimentellen stattfinden. Die berechneten Frequenzen können skaliert werden, um einen besseren Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, da systematische Abweichungen auf Grund der gemachten Näherungen unvermeidlich sind. Eine andere Möglichkeit der Fehlerkompensation besteht darin, die berechneten Monomerfrequenzen zu verschieben, so dass sie mit der experimentellen Monomerposition übereinstimmen, und die Frequenzrechnungen der Aggregate um den selben Betrag zu verschieben. So sind eine graphische Darstellung und ein anschaulicher Vergleich leichter möglich.

Folgende Rechenmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt:

Hartree-Fock Methode:

Bei der Hartree-Fock Methode wird jedes Elektron im mittleren Feld der anderen betrachtet. Die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen werden in einer Determinante zusammengefasst (Slater-Determinante). So wird berücksichtigt, dass die Elektronen ununterscheidbar sind und die Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrisch sein muss (Pauli-Prinzip). Unter Annahme von Orbitalkoeffizienten wird ein Energieeigenwert berechnet, aus dem dann ein neuer Satz Orbitalkoeffizienten bestimmt werden kann. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Gesamtenergie und die Orbitalkoeffizienten sich nicht mehr ändern.

Bei dieser Methode werden Gesamtenergien und Schwingungswellenzahlen meist zu hoch bestimmt. Die Rechnungen sind jedoch auch bei größeren Systemen vergleichsweise schnell und daher geeignet, um sich einen ersten Überblick zu verschaffen.

B3LYP:

Die B3LYP (**B**ecke, **L**ee, **Y**ang, **P**arr) Methode verbindet die Hartree-Fock Methode mit der Dichtefunktionaltheorie, in der die Energie eines Systems aus der Elektronendichteverteilung abgeleitet wird, wobei das korrekte Funktional nicht bekannt ist [33]. Die Rechnungen sind etwas zeitaufwendiger als Hartree-Fock Rechnungen, beschreiben aber Wasserstoffbrücken deutlich genauer.

Møller-Plesset Störungstheorie:

Ein wesentliches Problem der Hartree-Fock-Methode ist, dass die Elektronenkorrelation, d. h. die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, nicht ausreichend berücksichtigt wird. Zu diesem Zweck wird ein störungstheoretischer Ansatz gewählt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Störungstheorie zweiter Ordnung verwendet (MP2), da höhere Ordnungen größere Rechenkapazitäten benötigen und bei den betrachteten Systemen nicht in ausreichender Zahl routinemäßig durchführbar sind.

Für die Berechnung sind möglichst flexible Darstellungen der Einelektronenorbitale erforderlich. Je nach Näherung sind deutliche Unterschiede in Schnelligkeit und Genauigkeit der Rechnung festzustellen. Die verwendeten Funktionen werden als Basissätze bezeichnet. In dieser Arbeit wurden die Pople-Basissätze 3-21+G, 3-21G, 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311++G(d,p) und 6-311G(2d,f) sowie der Dunning-Basissatz aug-cc-pVTZ verwendet.

Allgemein lässt sich sagen, dass größere Basissätze gemäß dem Variationsprinzip zu einem besseren Ergebnis führen. Das gilt bei ausgewogenen Basissätzen auch für abgeleitete Größen wie relative Energien und Spektren. Bei Clusterrechnungen wird außerdem der sogenannte *Basissatzüberlagerungsfehler* (BSSE) minimiert. Dieser Fehler kommt zu Stande, da bei der Betrachtung von Clustern und deren Bindungsenergie eigentlich auch bei den Monomeren die Orbitale des späteren Bindungspartners mit berücksichtigt werden müssten. Der Basissatz des Monomers ist sonst kleiner als der des Dimers und es kann eigentlich kein direkter Vergleich angestellt werden [34]. Dieser Fehler lässt sich auch durch eine nachträgliche Korrektur beseitigen (Counterpoise-Korrektur). Weil andere Näherungen bestehen bleiben führt die Korrektur allerdings nicht unbedingt zu einem dem experimentellen Wert näheren Ergebnis, so dass im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet wurde. Der BSSE lässt sich sogar zum Vorteil nutzen, da er z. B. bei einer Hartree-Fock Rechnung mit kleinem Basissatz die fehlenden Dispersionswechselwirkungen qualitativ imitiert. Diese Rechnungen liefern so ein schnelles und vergleichsweise wirklichkeitsnahes Ergebnis, wobei die Fehlerkompensation nicht überstrapaziert werden darf [35, 36].

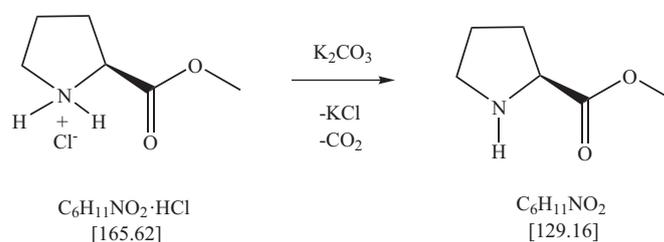
3. Experimentelles

3.1. Synthese

Da die zu messenden Aminosäureester gar nicht oder nur zu sehr hohen Preisen kommerziell erhältlich waren, wurden sie aus den entsprechenden Hydrochloriden bzw. der Aminosäure hergestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Ester relativ instabil sind. Zu hohe pH-Werte führen zur Verseifung, eine zu hohe Temperatur oder zu lange Lagerung zur Polymerisation. Der Grad der Instabilität hängt dabei von der verwendeten Aminosäure sowie der Art des Esters ab. Methylester sind z. B. instabiler als Ethyl- oder Isopropylester. Es mussten daher für jede Substanz die Reaktionsbedingungen getrennt festgelegt werden.

3.1.1. Prolin

3.1.1.1. (S)-Prolinmethylester, (R)-Prolinmethylester



Darstellung A:

Prolinmethylesterhydrochlorid wurde aus Prolin gemäß der Methode von Elliott *et al.* [37] dargestellt. Die Aufarbeitung wurde gemäß der Darstellungen B und C aus dem kommerziell erhaltenen Hydrochlorid durchgeführt.

Darstellung B:

Prolinmethylesterhydrochlorid (4.85 g, 29.3 mmol, 1 eq.) wurde in Wasser (15 ml) gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von K_2CO_3 (2.02 g, 14.7 mmol, 1 eq.) in Wasser (15 ml) versetzt.

Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan extrahiert (3×20 ml), anschließend 10 min bei Raumtemperatur gerührt und erneut mit Dichlorme-

3. Experimentelles

than extrahiert (3 x 20 ml). Das Lösungsmittel der vereinigten Dichlormethanphasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls isoliert (2.36 g, 18.3 mmol, 62 %).

Darstellung C:

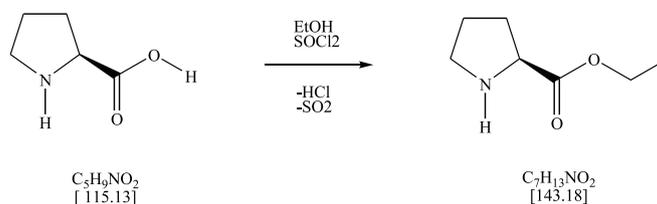
Prolinmethylesterhydrochlorid (5.39 g, 32.6 mmol, 1 eq.) und K₂CO₃ (2.25 g, 16.3 mmol, 1 eq.) wurden in Wasser (jeweils 15 ml) gelöst und bei Raumtemperatur miteinander versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt und mit Chloroform (3 x 20 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit einem zweiten Äquivalent Base versetzt (2.25 g in 15 ml Wasser), 10 min bei Raumtemperatur gerührt und erneut mit Chloroform extrahiert (3 x 20 ml). Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls isoliert (3.35 g, 25.9 mmol, 79 %).

Charakterisierung:

¹H-NMR [CDCl₃]: δ = 1.71 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 2.08 (m, CH₂CH), 2.12 (s, 1 H, NH), 2.85 (m, 1 H, CH₂NH), 3.03 (m, 1 H, CH₂NH), 3.68 (s, 3 H, CH₃, 3.71 (dd, 1 H, CH, ³J = 8.7 Hz, ³J = 5.4 Hz) ppm.

3.1.1.2. (S)-Prolinethylester, (R)-Prolinethylester

Die Synthesevorschrift wurde Ref. [38] entnommen.



Darstellung:

Prolin (5.00 g, 43.0 mmol, 1 eq.) wurde in Ethanol (40.0 ml) suspendiert und auf 60 °C erhitzt. Thionylchlorid (9.21 g, 77.0 mmol, 1.8 eq.) wurde hinzugegeben und die resultierende Lösung für 4 h bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid und Ethanol wurden im Vakuum abdestilliert. Unter Rühren wurden Dichlormethan (25.0 ml), Wasser (5.00 ml) und konz. Ammoniak (7.50 ml) hinzugegeben. Die organische Phase des Reaktionsgemisches wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wurde in Form eines gelblichen Öls isoliert (6.21 g, 43.4 mmol, 95 %).

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3]: $\delta = 1.25$ (t, 3H, CH_3 , $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 1.71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.80 (m, 1H, CH_2CH), 2.10 (m, 1H, CH_2CH), 2.18 (s, 1H, NH), 2.87 (m, 1H, CHNH), 3.05 (m, 1H, CHNH), 3.72 (dd, 1H, CH , $^3\text{J} = 7.8$ Hz, $^3\text{J} = 5.4$ Hz), 4.17 (q, 2H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.2$ Hz) ppm.

3.2. Chemikalien

Die Chemikalien, die für die Messungen verwendet wurden, sind größtenteils kommerziell erhältlich. Die direkt erhältlichen Substanzen sowie die zur Synthese verwendeten Substanzen sind in Tab. 3.1 aufgelistet. Eine weitere Aufarbeitung der Chemikalien wurde nicht durchgeführt.

3.3. Versuchsaufbau

3.3.1. Filet-Jet-Apparatur

Der grundlegende Aufbau des Filet-Jets (= **F**ine but **l**engthy) ist Abb. 3.1 zu entnehmen. Die Substanz wird hier in einen Sättiger gefüllt, der aus einer temperierten Glasfritte besteht (Kryostaten mgw LAUDA TUK 30 und mgw LAUDA Ultra-Kryomat K40 D), durch die von unten ein Trägergas geleitet wird. Dies ist in den meisten Fällen Helium, es wurden jedoch teilweise auch Argon oder Neon verwendet. Der Maximaldruck innerhalb des Sättigers darf auf Grund der Glasummantelung nur 2.5 bar betragen. Für höhere Drücke kann prinzipiell ein Metallsättiger installiert werden. Dies ist allerdings normalerweise nicht notwendig.

Von dem Sättiger gelangt das Substanz-Edelgas-Gemisch über ein Magnetventil in das 67 l umfassende Reservoir. Dieses hat drei solche Zugänge, die zum Mischen oder Verdünnen der Substanzen, oder zur Erstellung eines Trägergasgemischs verwendet werden können. Der Druck im Reservoir kann zwischen 0.4 bar und 2.0 bar variiert werden, üblich ist allerdings eine Obergrenze von 1.3 bar.

Aus dem Reservoir wird das Gemisch durch eine Schlitzdüse mit einer Abmessung von $600\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ in das 11.6 m^3 große Puffervolumen expandiert. Das Puffervolumen wird über drei Pumpen evakuiert (UniDry 050-3, WKP 500 A, WKP 250 A) und kann bei Bedarf auf 23 m^3 erweitert werden. Es werden dann weitere Pumpen hinzugeschaltet (WKP 2000 AD, WKP 250 A, UniDry 050).

Die Düse ist 10 mm vom Strahlengang entfernt und mit ihren relativ langen, aber schmalen Abmessungen (*fine but lengthy*) gut geeignet, Monomere und kleinere Cluster - üblicherweise bis zum Trimer - zu präparieren.

Bei einem Standardexperiment mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 Hz beträgt die Pulsdauer 140 ms, wobei Expansionsdauer

3. Experimentelles

Substanz	Hersteller	CAS	Reinheit
Aceton	Acros Organics	67-64-1	99+%
Aceton-d ₆	Acros Organics	666-52-4	99.5%d
Anilin	Fluka	62-53-3	>99.5%
Argon	Linde	7440-37-1	99.999%
Ammoniak	Air Liquide	7664-41-7	99.98%
γ -Butyrolakton	Acros Organics	96-48-0	99%
Chloroform	Sigma Aldrich	67-66-3	\geq 99%
Cyclopentanon	ABCR	120-92-3	99%
Dimethylether	Aldrich	115-10-6	99%
Ethylencarbonat	ABCR	96-49-1	99%
Halothan	Sigma	151-67-7	>99%
Helium	Linde	7440597	99.996%
Hydroxyaceton	Fluka	116-09-6	95%
4-Hydroxy-2-Butanon	Alfa Aesar	590-90-9	95%
Kohlenstoffdioxid	Linde	124-38-9	>95.5%
Methoxyaceton	Acros Organics	5878-19-3	96%
Methylacetat	Acros Organics	79-20-9	98%
L-Methylaktat	Aldrich	27871-49-4	98%
DL-Methylaktat	Aldrich	547-64-8	\geq 97%
Methylpropionat	Alfa Aesar	554-12-1	99%
Neon	Linde	7440-01-9	99.995%
Phenol	Aldrich	108-95-2	99+%
L-Prolinmethylesterhydrochlorid	Alfa Aesar	2133-40-6	98+%
L-Prolin	ABCR	147-85-3	99%
(S)-Prolinol	Alfa Aesar	23356-96-9	98%
Sevoffuran	Abbott	28523-86-6	
Stickstoff	Linde	7727-37-9	
Tetrahydrofuran	Aldrich	109-99-9	99+%
Tetrahydrofuran-d ₈	euriso-top		99.5%d

Tabelle 3.1.: *Liste der verwendeten Chemikalien*

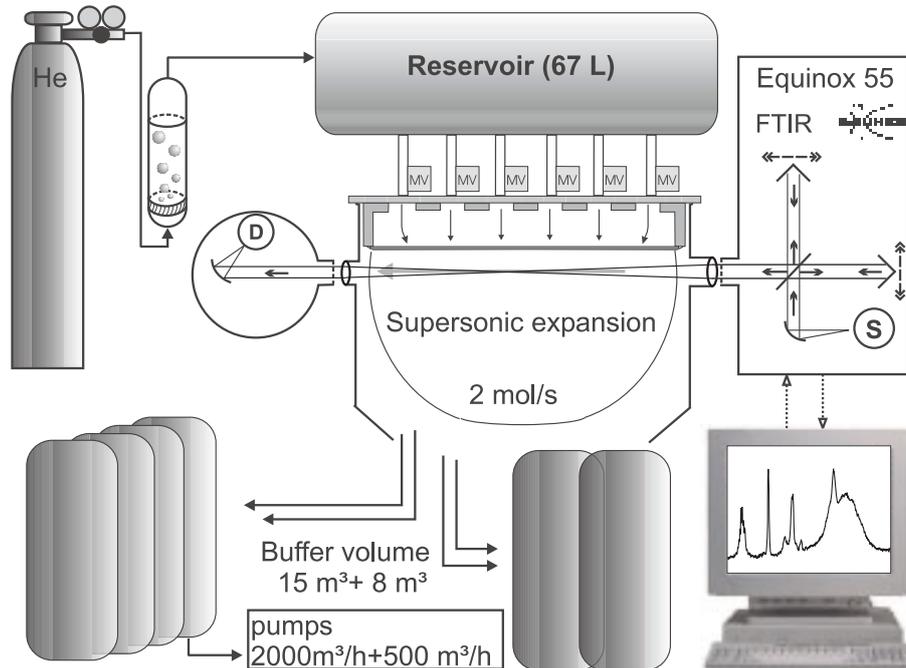


Abbildung 3.1.: Schematischer Versuchsaufbau, entnommen aus Ref. [11]

und Verzögerung über einen BNC Pulsgenerator Modell 400 gesteuert werden können. Die Verzögerung entspricht dabei der Zeitspanne zwischen Scanbeginn und Beginn des Pulses, welcher wiederum 40 ms vor Beginn der Datenaufnahme starten sollte, damit die Expansion über den gesamten Zeitabschnitt der Datenaufnahme hinweg stabil ist.

Das Spektrometer, die sechs Magnetventile der Expansionsdüse und die Druckregelung des Reservoirs sind synchronisiert, so dass sich Puls und Scan relativ zueinander nicht verschieben können und die Messung erst startet, wenn der gewünschte Druck im Reservoir erreicht ist.

Jeder Messzyklus besteht aus insgesamt 25 Einzelscans. Die ersten 20 Scans werden als Hintergrund verwendet, Scan 21 und 22 können zur Kontrolle der Grundlinienstabilität verwendet werden. Scan 23 ist der Probenscan, mit dem die Expansion synchronisiert wird. Die beiden Scans danach ähneln stark verdünnten, zum Teil noch nicht ganz thermalisierten Gasphasenspektren und dienen der Kontrolle der Expansionsstabilität.

Der Lichtstrahl aus dem Spektrometer wird über zwei Linsen [39] (je nach Bedarf KBr oder CaF_2) mit Brennweiten von ca. 250 mm und 500 mm auf beiden Seiten der Jetkammer fokussiert und rekollimiert, bevor er in die Detektorkammer eintritt und über einen Spiegel auf den jeweiligen Detektor fokussiert werden kann.

Als Detektor wurden je nach Spektralbereich InSb-Detektoren oder MCT-

Detektoren (s. Kap. 2) verwendet, deren Bereich über verschiedene Filter weiter eingegrenzt werden kann.

Im Zuge der Doktorarbeit wurde die Filet-Apparatur von einem Equinox 55 Spektrometer auf ein IFS66v/S umgestellt (beide von der Firma Bruker). Bei beiden Spektrometern standen jeweils ein CaF₂- und ein KBr-Strahlteiler zur Auswahl. Außerdem standen jeweils eine Wolframlampe (15500–2400 cm⁻¹) und ein Globar (7500–100 cm⁻¹) als Lichtquelle zur Verfügung.

Während im IFS66v/S ein normales Michelson-Interferometer mit Planspiegeln vorliegt ist im Equinox 55 ein robusteres Würfeckeninterferometer installiert. Ein wesentlicher Vorteil des IFS66v/S im Vergleich zu dem Equinox 55 zeigt sich allerdings in der Tatsache, dass ersteres sich ständig im evakuierten Zustand befindet, während letzteres nur mit Trockenluft gespült wird. Auch wenn die Spuren an Kohlenstoffdioxid und Wasser in den gemessenen Spektren nicht komplett verschwinden, da auch die Lücken zwischen Jetkammer und Spektrometer bzw. Detektorkammer mit Trockenluft gespült werden, lässt sich hier eine deutliche Verbesserung der Spektrenqualität in den kritischen Bereichen feststellen. Abgesehen davon weist das IFS66v/S ein allgemein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, das u. a. in einer besseren Qualität und Dimensionierung der Optik begründet liegt.

3.3.2. Konzentrationsbestimmung

3.3.2.1. Vergleich mit Gasphasenspektren bekannter Konzentration

Die Konzentration der Substanz bei einem in der Filet-Jet-Kammer gemessenen Gasphasenspektrum lässt sich experimentell über den Vergleich mit einem in einer Gaszelle gemessenen Gasphasenspektrum bei bekanntem Druck ermitteln. Man bedient sich hierbei des *Lambert-Beerschen Gesetzes*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}. \quad (3.1)$$

I bezeichnet hier die Intensität nach Durchgang durch die Probe, I_0 die Intensität ohne eine Probe (leere Gaszelle oder Jetkammer), ϵ den Absorptionskoeffizienten, c die Konzentration und d die Länge der Strecke, auf der die absorbierende Substanz spektroskopiert wird.

Aus dieser Formel lässt sich die dekadische Absorbanz A folgendermaßen bestimmen:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d. \quad (3.2)$$

Für die Gasphasenmessung in der Jetkammer und in der Gaszelle gelten entsprechend:

$$A_{\text{jet}} = \epsilon \cdot c_{\text{jet,Substanz}} \cdot d_{\text{jet}} \quad (3.3)$$

$$A_{\text{gaszelle}} = \epsilon \cdot c_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}}. \quad (3.4)$$

c_{gaszelle} gilt hierbei als bekannt, da in der Gaszelle kein Helium als Trägergas verwendet wird und der in der Zelle herrschende Druck demnach nur durch den Dampfdruck der Substanz bestimmt wird. Für die Konzentration der gemessenen Substanz lassen sich nun folgende Beziehungen herleiten:

$$\frac{A_{\text{gaszelle}}}{A_{\text{jet}}} = \frac{c_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}}}{c_{\text{jet}} \cdot d_{\text{jet}}} = \frac{p_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}}}{p_{\text{jet}} \cdot d_{\text{jet}}}$$

$$\Rightarrow p_{\text{jet,Substanz}} = \frac{p_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}} \cdot A_{\text{jet}}}{A_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{jet}}} \quad (3.5)$$

$$c_{\text{jet,Substanz}} = \frac{p_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}} \cdot A_{\text{jet}}}{A_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{jet}} \cdot k_{\text{B}} \cdot T}. \quad (3.6)$$

Entsprechend lässt sich der Anteil der im Helium befindlichen Substanz berechnen nach:

$$x_i = \frac{p_i}{p_{\text{ges}}} = \frac{A_{\text{jet}} \cdot p_{\text{gaszelle}} \cdot d_{\text{gaszelle}}}{A_{\text{gaszelle}} \cdot p_{\text{jet,gesamt}} \cdot d_{\text{jet}}}. \quad (3.7)$$

Für die Absorptionstrecken d werden folgende Werte eingesetzt:

Filet-Jet:

$$d_{\text{jet}} = 77.6 \text{ cm}$$

Ragout-Jet:

$$d_{\text{jet}} = 33.5 \text{ cm}$$

Gaszelle:

$$d_{\text{gaszelle}} = 22.3 \text{ cm}$$

A wird jeweils über eine Integration der gemessenen Spektren bestimmt. Der Nachteil der hier beschriebenen Methode liegt in der Ungenauigkeit der Druckmessung in der Gaszelle. Gerade bei Dampfdrücken, die unter 1 mbar liegen, sind der Genauigkeit durch die mangelnde Präzision des Druckmessgerätes und mögliche Undichtigkeiten der verwendeten Apparatur Grenzen gesetzt. Es werden daher bevorzugt andere Methoden wie der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen oder die Abschätzung aus einem bekannten Dampfdruck verwendet.

3.3.2.2. Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen

Die Konzentration der Substanz im Trägergas kann auch über Gl. 3.8 bestimmt werden.

$$c \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^{-3}} \right] = \frac{N_A [\text{mol}^{-1}] \cdot 10^{-5}}{d [\text{cm}]} \cdot \frac{\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \ln \frac{I_0}{I} d\nu [\text{cm}^{-1}]}{\bar{A} \left[\frac{\text{km}}{\text{mol}} \right]} \quad (3.8)$$

N_A bezeichnet hier die Avogadro-Konstante, $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2}$ das Integral über die experimentell beobachteten Banden und \bar{A} die näherungsweise quantenchemisch berechnete integrierte Bandenstärke. Diese ist mit einem methodischen relativen Fehler behaftet, der in der Regel umso kleiner ist, je größer das Übergangsdipolmoment ist. c stellt wieder die Teilchenzahldichte dar und d die Absorptionslänge in der Jetkammer ($d = 77.6$ cm, wenn mit einem Gasphasenspektrum gearbeitet wird und $d = 60$ cm bei einem Jet-Spektrum). Zu beachten ist, dass die gemessenen Spektren grundsätzlich als dekadischer Logarithmus aufgetragen werden. Um ein Integral über das Bandenprofil als natürlicher Logarithmus zu erstellen, muss das von OPUS ausgegebene Spektrum also zunächst mit $\ln(10)$ multipliziert werden.

Nachteil dieser Methode ist, dass für die Berechnung auch die Konformation des betrachteten Moleküls bekannt sein muss, da auf dieser Konformation die berechnete integrierte Bandenstärke beruht.

Im Gegensatz zu der in Kap. 3.3.2.1 beschriebenen Methode ist es hier jedoch möglich, auch die Teilchenzahldichten in der Expansion abzuschätzen, d. h. die Menge der gebildeten Cluster. Dann muss allerdings die Länge der Expansionszone (60 cm) anstelle der Länge des Absorptionsweges in der Jetkammer zugrunde gelegt werden.

3.3.2.3. Bestimmung aus dem Dampfdruck

Vorraussetzung für diese Methode ist, dass für die untersuchte Substanz ausreichend Literatur bezüglich des Dampfdruckes bzw. der Siedetemperatur existiert. Wenn sich für die gewünschte Sättigertemperatur kein Dampfdruck finden lässt, kann dieser aus einer linearen Auftragung gemäß der *Clausius-Clapeyronschen Gleichung* bestimmt werden.

$$\lg \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta_v H}{\ln 10 RT} + C \quad (3.9)$$

Aus dem Dampfdruck der Substanz sowie dem Druck im Sättiger kann eine Maximalkonzentration abgeschätzt werden, d. h. die Konzentration, die herrschen würde, wenn im Sättiger ein Gleichgewicht vorläge. Entsprechend der vorliegenden Differenz zwischen Druck im Sättiger und Druck im Reservoir und der unvollständigen Sättigung liegt die tatsächliche Konzentration vermutlich bei $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ der

so bestimmten. Diese Unsicherheit ist ebenso wie die begrenzte Genauigkeit der Gleichgewichtsdampfdrücke bei schwerflüchtigen Substanzen erheblich.

In Kombination mit einer oder beiden alternativen Methoden zur Konzentrationsbestimmung (s. Kap. 3.3.2.1 und 3.3.2.2) ist jedoch eine realistische Einschätzung des Stoffmengenanteils fast immer möglich.

4. CH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

Der CH-Chromophor als Wasserstoffbrückendonor wurde in der Vergangenheit oft mit Skepsis betrachtet. Mittlerweile hat sich jedoch die Ansicht etabliert, dass diese Art von Wasserstoffbrücken durchaus eine große Bedeutung hat [1,3]. So sind derartige Wechselwirkungen wichtig für die Ausbildung von Kristallstrukturen [3–5,8] und für die Struktur von Peptiden [6–8]. Auch liefert der CH-Chromophor die wesentlichen Beispiele im Bereich blauverschobener Wasserstoffbrücken [31], für die bereits verschiedene Erklärungsversuche existieren [31, 40–43]. Eine Theorie für ein allgemein gültiges Modell, das sich aus der Betrachtung von Elektronendichteverteilungen erschließt, findet sich in Ref. [44]

Im Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen gelten die CH-Chromophore halogener Kohlenwasserstoffe als typische Beispiele. Bei vielen dieser Substanzen, wie auch dem hier betrachteten Halothan, Sevofluran und Chloroform, kommt als zusätzlicher interessanter Aspekt deren Bedeutung als Narkotikum hinzu. Hier sind zwar die physiologischen Effekte recht gut bekannt [45–47], die genauen Wirkprinzipien allerdings noch nicht vollständig verstanden. So beruht die Wirkung der Anästhetika wahrscheinlich nicht, wie lange Zeit vermutet, auf einer unspezifischen Störung der Nervenmembranen [47], sondern auf einer spezifischen Bindung der Anästhetika an Proteine [45,46,48]. Diese Theorie wird auch unterstützt durch die Tatsache, dass z. B. (S)-Halothan deutlich stärker wirksam ist als (R)-Halothan und so Zeichen von Chiralitätserkennung zeigt. Dementsprechend ist es von enormem Interesse, diese Bindungen zu analysieren und mittels kleiner Modellsysteme zu untersuchen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen in Matrix oder flüssigen Edelgasen [10, 49–55] bieten sich natürlich an, aber auch Gasphasenmessungen [9, 56, 57], IR-Messungen von Lösungen bei Raumtemperatur [58–63] und andere Techniken wie NMR-Spektroskopie [64, 65] fanden schon Verwendung. Im Bezug auf Jet-FTIR-Messungen existieren bis jetzt nur wenige Beispiele [66, 67], die im Rahmen einer Kooperation mit B. Michielsen erweitert wurden.

4.1. Halothan

Die günstigste Konformation des Halothan-Monomers (vgl. Ref. [68]) findet sich in Abb. 4.1. Die Strukturen der in Kombination damit untersuchten Substanzen

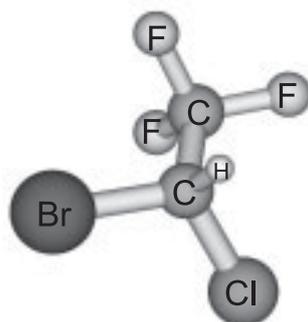


Abbildung 4.1.: *Günstigste Konformation von Halothan, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.*

sind in Abb. 4.2 dargestellt. Auch zu Mischungen von Halothan mit Phenol, Stickstoff und Argon wurden Versuche angestellt, die jedoch nicht zum Nachweis eines gemischten Komplexes führten.

In Abbildung 4.3 befinden sich Spektren von Halothan bei verschiedenen Bedingungen im CH-Streckschwingungsbereich. Im Gasphasenspektrum (a) ist eine einzelne Bande H_1 erkennbar, wie auch auf Grund der Halothanstruktur zu erwarten war. Dieser Monomerpeak H_1 ist auch in den Jetspektren (b)-(d) zu sehen, wird allerdings bei höheren Konzentrationen zunehmend von leicht rotverschobenen Clusterpeaks überlagert (H_2 bis H_4 , vgl. Tab. 4.1). Die geringen Verschiebungen relativ zum Monomer und die Tatsache, dass Aggregation erst bei recht hohen Konzentrationen nachweisbar ist, sprechen für relativ schwache, intermolekulare Wechselwirkungen. Auf Grund der unterschiedlichen Skalierung der Peaks bei steigender Konzentration kann von der Existenz mehrerer Clustergrößen im Jet ausgegangen werden (mindestens Dimer und Trimer). Da in den Experimenten racemisches Halothan verwendet wurde, ist prinzipiell auch eine Unterscheidung von homo- und heterochiralen Clustern möglich. Erste Rechnungen auf HF/6-31G(d)-Niveau sagen für beide Dimere Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen

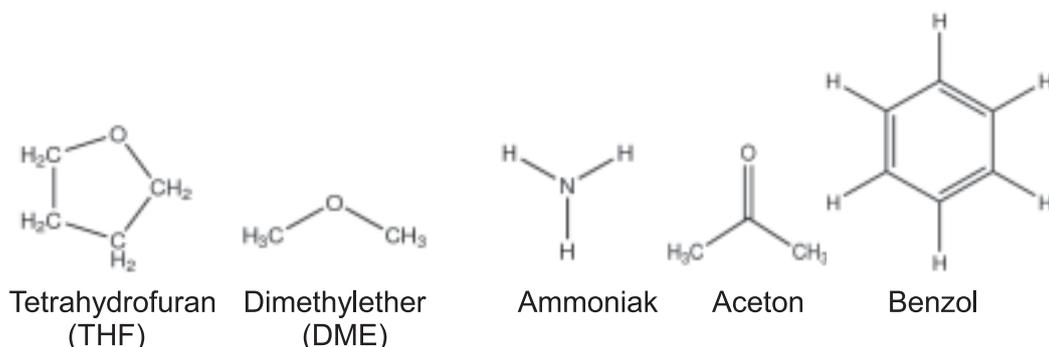


Abbildung 4.2.: *Struktur von Halothan und den untersuchten Bindungspartnern.*

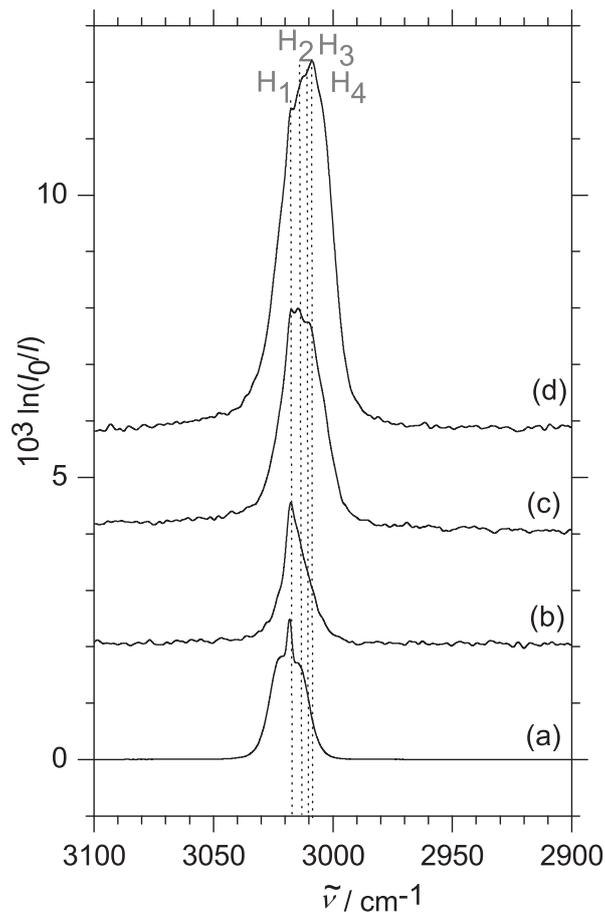


Abbildung 4.3.: Experimentelle IR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von Halothan. (a) Gasphasenspektrum bei einem Gesamtdruck von 90 mbar. (b) Jetspektrum, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar. (c) Erhöhter Stagnationsdruck (0.7 bar). (d) Weiter erhöhter Stagnationsdruck (1.3 bar). Alles Spektren wurden bei einem Anteil von 0.1 % Halothan in Helium gemessen.

voraus (SS +16 cm⁻¹ und RS +25 cm⁻¹ [50]): Ein Befund, der zwar Chiralitätserkennung vermuten lässt, aber vom Experiment in keiner Weise bestätigt wird, da hier ausschließlich Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen auftreten. Allerdings ist das verwendete Rechenniveau auch für diese Wechselwirkungen nicht adäquat. Es soll an dieser Stelle genügen, die experimentellen Peakpositionen für eine spätere Separation von den gemischten Aggregaten festzuhalten (s. Tab. 4.1). Die ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgeführten Halothanpeaks H₅ bis H₈ werden in Kap. 4.1.5 gezeigt. Spektren unter Bedingungen, die eine Selbstaggregation von Halothan ermöglichen, wurden in diesem Bereich nicht aufgenommen.

4. CH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

			$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
Halothan	ν_{CH}	H ₁	3017	
(Homocluster	ν_{CH}	H ₂	3015	-2)
(Homocluster	ν_{CH}	H ₃	3013	-4)
(Homocluster	ν_{CH}	H ₄	3009	-8)
	$\nu_{\text{C-C}}/\nu_{\text{C-Cl}}$	H ₅	869	
	$\nu_{\text{C-Cl}}/\nu_{\text{C-Br}}$ (as)	H ₆	817	
	$\nu_{\text{C-Cl}}/\nu_{\text{C-Br}}$ (s)	H ₇	718	
	δ_{CF_3}	H ₈	666	
Halothan/THF-d8	ν_{CH}	HT ₁	2986	-31
	ν_{CH}	HT ₂	2980	-37
Halothan/Aceton-d6	ν_{CH}	HA ₁	3005	-12
	ν_{CH}	HA ₂	2976	-41
Halothan/Ammoniak	ν_{CH}	HN ₁	2966	-51
	ν_{CH}	HN ₂	2962	-55
	ν_{CH}	HN ₃	2952	-65
	ν_{CH}	HN ₄	2916	-101
Benzol		B ₁	3101	
		B ₂	3079	
	ν_{CH}	B ₃	3048	
	γ_{CH}	B ₄	674	
Halothan/Benzol	ν_{CH}	HB ₁	3025	8
	γ_{CH}	HB ₂	680	14
	γ_{CH}	HB ₃	685	11

Tabelle 4.1.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen relativ zum jeweiligen Monomerpeak $\Delta\tilde{\nu}$ von Halothan, dessen Homoclustern, den gemischten Clustern und ggf. den Bindungspartnern des Halothans in cm^{-1} .

4.1.1. Halothan und Dimethylether (DME)

Zu Mischungen von Halothan mit Dimethylether (DME) existieren bereits IR-Spektren in flüssigem Edelgas [10], in denen ein entsprechendes gemischtes Dimer nachgewiesen wurde.

In Abb. 4.4 sind unter verschiedenen Bedingungen erstellte Spektren von DME-Halothan-Mischungen dargestellt. Da in diesem Fall kein deuteriertes DME verwendet wurde, ist eine starke Überlappung der Banden erkennbar. Eine Zuordnung der gemischten Clusterpeaks in den Jetspektren ist daher nur mittels Differenzbildung möglich: Von dem gemischten Jetspektrum (c) werden die skalierten Spektren (b) und (d) der Reinsubstanzen subtrahiert. Das Ergebnis (e) ist immer noch schwer zu interpretieren, da Reste der Reinsubstanzen erkennbar sind. Es reicht jedoch zum Nachweis der Aggregate. Peaks, die wahrscheinlich gemischten Aggregaten zugeordnet werden können, sind mit Pfeilen markiert.

Etwas einfacher ist die Interpretation, wenn die ebenfalls angefertigten Raman-Jetspektren herangezogen werden [50]. Auf Grund der geringeren Bandenbreite können hier eindeutig Peaks bei 2828 und 3005 cm^{-1} nachgewiesen werden, die mit den beiden intensivsten Peaks im Clusterspektrum (e) aus Abbildung 4.4 übereinstimmen. Ersterer ist wahrscheinlich einer Schwingung von DME zuzuordnen, während die CH-Streckschwingung von gebundenem Halothan letzterem Peak entspricht.

Die Verschiebung des Clusterpeaks gegenüber dem Monomerpeak beträgt damit im Bezug auf die CH-Streckschwingung von Halothan ungefähr -12 cm^{-1} – ein Wert, der recht gut mit der in Ref. [10] angegebenen theoretischen Verschiebung von -11.2 cm^{-1} (MP2/6-311++G(d,p)) für das gemischte Dimer übereinstimmt. Die experimentell in flüssigem Krypton bestimmte Verschiebung von -21.0 cm^{-1} ist dagegen deutlich größer.

In der in Ref. [10] bestimmten günstigsten Konformation ist die C–H-Gruppe des Halothans an das Sauerstoffatom von DME gebunden. Eine zusätzliche stabilisierende Wechselwirkung kommt zwischen dem Bromatom und einer CH_3 -Gruppe des DME zustande. Die Dissoziationsenergie ist – je nach verwendetem Basissatz – bis zu etwas mehr als 10 kJ mol^{-1} höher als im Fall des nächststabileren Dimers, bei dem eine Wechselwirkung zwischen dem Brom und dem DME-Sauerstoff auftritt. Sie erreicht auf MP2/auc-cc-pVQZ-Niveau ca. 25 kJ mol^{-1} .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Halothan-DME-Dimer zwar experimentell nachgewiesen wurde, die Filet-Jetspektren des nicht deuterierten DME jedoch ohne die entsprechenden Ramanspektren nicht gut auswertbar wären. Eine Messung mit deuteriertem DME würde dies erleichtern, wurde jedoch aus Kostengründen nicht durchgeführt.

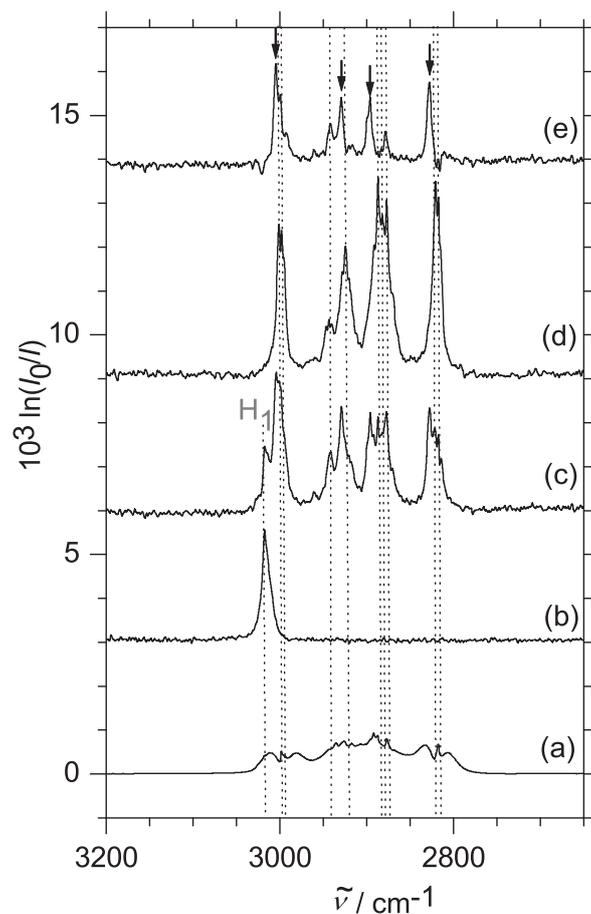


Abbildung 4.4.: Experimentelle IR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von Halothan und Dimethylether (DME). Alle Spektren wurden bei einer Halothankonzentration von 0.2 % und einer DME-Konzentration von 0.4 % gemessen. (a) Gasphasenspektrum von DME bei einem Gesamtdruck von 90 mbar, skaliert mit $\frac{1}{500}$. (b-e) Jetspektren: (b) Halothan. (c) Mischung aus DME und Halothan in Helium. (d) Reines DME. (e) Clusterspektrum (Spektren d und b wurden von c subtrahiert). Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar gemessen. Gemischte Clusterpeaks sind mit Pfeilen markiert.

4.1.2. Halothan und Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran (THF) ist ein struktureller Verwandter des DME. Die Konstellation der funktionellen Gruppen (CH-Funktion und Ether) bleibt gleich. THF ist jedoch im Experiment leichter zu handhaben, da es im Gegensatz zu DME unter Normalbedingungen flüssig ist. Außerdem ist hier auch die volldeuterierte Variante zu einem günstigeren Preis erhältlich.

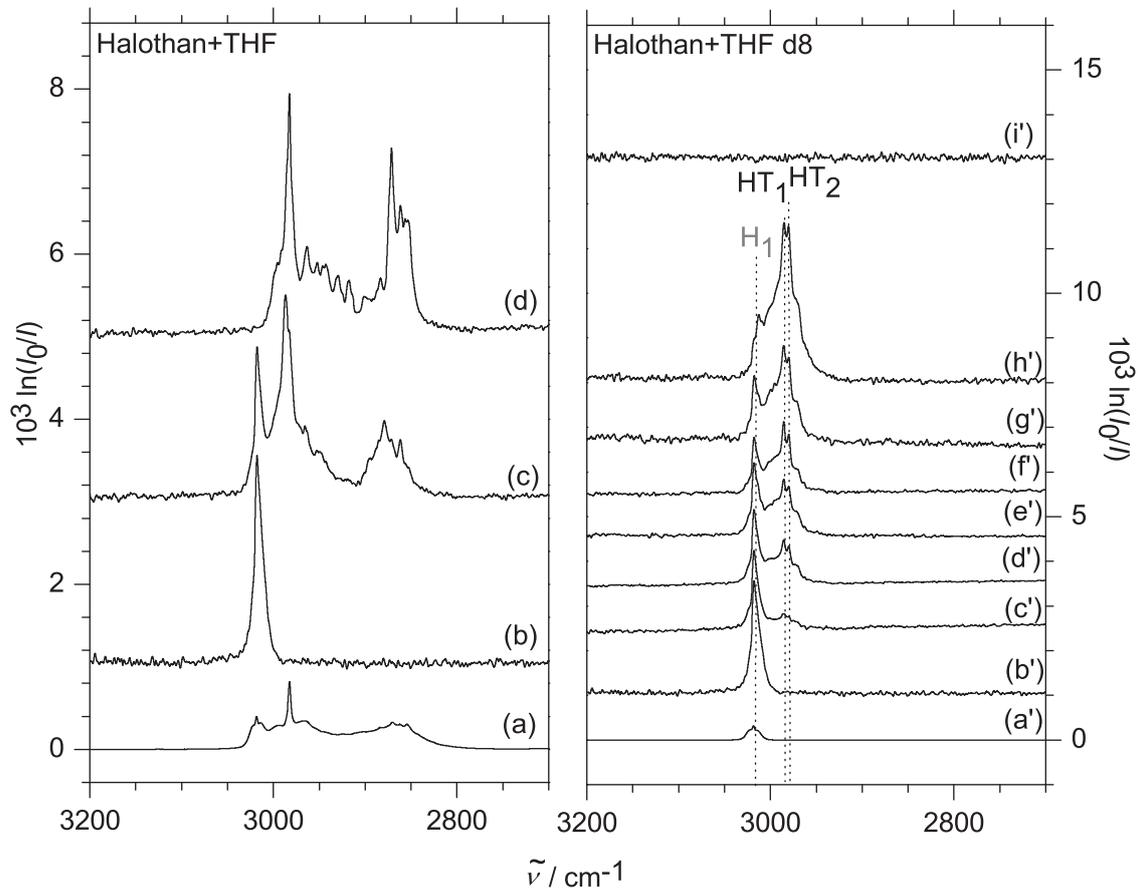


Abbildung 4.5.: Experimentelle IR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von Halothan und THF (linke Auftragung) sowie THF-d8 (rechte Auftragung). Alle Spektren, in denen Halothan zu sehen ist, enthalten eine Halothankonzentration von 0.2 %. Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar gemessen. THF: (a) Gasphasenspektrum von Halothan und THF (0.2 % in Helium), gemessen bei 90 mbar, skaliert mit $\frac{1}{250}$. (b) Jetspektrum von Halothan. (c) Jetspektrum einer Mischung von Halothan und 0.2 % THF. (d) 0.2 % THF. THF-d8: (a') Gasphasenspektrum von Halothan, skaliert mit $\frac{1}{250}$. (b') Jetspektrum von 0.2 % Halothan in Helium. (c-h) Jetspektren von Halothan und THF-d8 mit steigender THF-d8-Konzentration. (c') 0.02 %. (d') 0.05 %. (e') 0.1 %. (f') 0.15 %. (g') 0.2 %. (h') 0.6 %. (i') Reines THF-d8.

Es existieren zu dieser speziellen Kombination noch keine Veröffentlichungen, allerdings beschäftigt sich Ref. [69] mit dem Dimer von THF und HCl. Das THF-Molekül weist eine Twist-artige Ringkonformation auf, während sich HCl außerhalb der COC-Ebene von THF befindet. Im Fall von Tetrahydropyran existieren sogar zwei mögliche Konformationen, bei denen HCl sich entweder in äquatorialer oder axialer Position befindet [70]. Ähnliche Strukturen sind prinzipiell auch hier möglich.

In Abb. 4.5 sind links Spektren von Halothan und THF und rechts Spektren von Halothan und deuteriertem THF dargestellt. Ähnlich wie bei DME sind die Mischspektren mit nicht deuteriertem THF schwer zu interpretieren. Die Anfertigung von Differenzspektren, um gemischte Cluster von den Peaks der Reinsubstanzen zu separieren, ist prinzipiell möglich, hat jedoch zu keinem zufrieden stellenden Ergebnis geführt. Es wurde daher auf eine Darstellung hier verzichtet. In den Mischspektren mit deuteriertem THF ist die Situation dagegen deutlich einfacher. Bei steigender THF-d8-Konzentration zeigen sich zwei Peaks HT_1 und HT_2 (vgl. Tab. 4.1), die eindeutig gemischten Clustern zuzuordnen sind. Die wahrscheinlichste Zuordnung entspricht einer oder mehreren Dimerstrukturen, da beide Peaks schon bei geringen Konzentrationen sichtbar sind und gleich skalieren. Die Verschiebungen relativ zum Monomer sind mit -31 und -37 cm^{-1} größer als die bei DME beobachteten.

Eine einfache Erklärung für diese beiden Dimerpeaks könnte die chirale Struktur des Halothans liefern: Da THF auf Grund seiner Twist-förmigen Ringkonformation ebenfalls chiral ist, kann es hier zur Chiralitätserkennung kommen. Tatsächlich liefern Rechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau für R- und S-Halothan unterschiedliche Dimerstrukturen, die Unterschiede in der CH-Streckschwingung von Halothan herbeiführen können [50]. Auch eine durch die zwei freien Elektronenpaare des THF verursachte Tunnelaufspaltung, wie sie in Ref. [69] beobachtet wurde, kann nicht ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus sind an den Flanken der Peaks HT_1 und HT_2 noch Schultern erkennbar, die zusätzliche Strukturen andeuten. Auch größere Cluster als Dimere sind prinzipiell als Erklärung möglich, diese Frage kann hier jedoch nicht geklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch hier definitiv gemischte Cluster (wahrscheinlich Dimere) erzeugt wurden, deren Struktur noch genauer untersucht werden muss. Es scheinen aber durchaus Unterschiede im Vergleich zu dem strukturell ähnlichen DME-Cluster vorzuliegen.

4.1.3. Halothan und Aceton

Das gemischte Dimer des Systems Halothan/Aceton wurde bereits in den Referenzen [68, 71] mittels quantenchemischer Rechnungen und IR-Spektroskopie in Lösung untersucht. Es ist demnach bereits bekannt, dass eine Verschiebung der

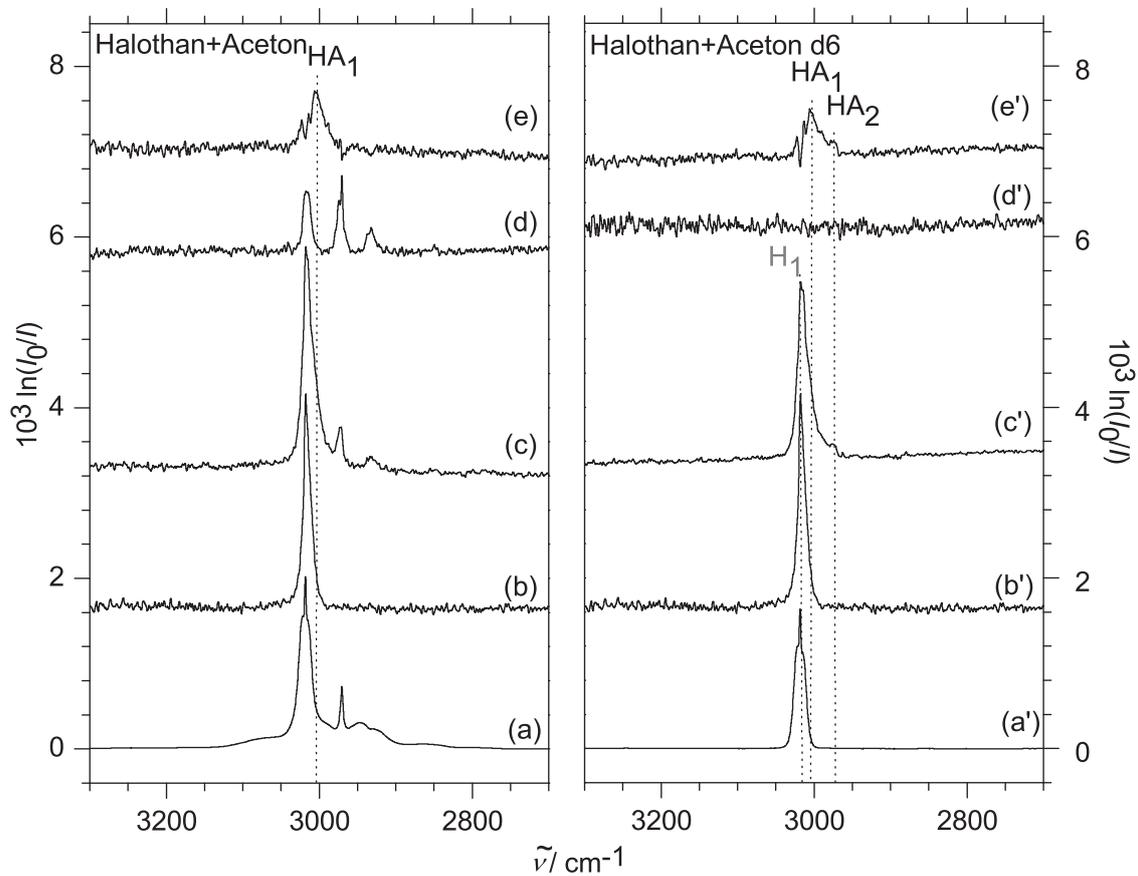


Abbildung 4.6.: Experimentelle IR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von Halothan und Aceton (linke Auftragung) sowie Aceton-d6 (rechte Auftragung). Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar gemessen. Aceton: (a) Gasphasenspektrum einer Mischung von Halothan (0.2 % in Helium) und Aceton (0.3 % in Helium), skaliert mit $\frac{1}{50}$, gemessen bei 90 mbar Gesamtdruck. (b) Jetspektrum von Halothan (0.2 % in Helium). (c) Jetspektrum einer Mischung von Halothan (0.3 % in Helium) und Aceton (0.3 % in Helium). (d) Jetspektrum von Aceton (0.3 % in Helium). (e) Clusterspektrum (c-b-d). Aceton-d6: (a') Gasphasenspektrum einer Mischung von Halothan (0.2 % in Helium) und Aceton-d6 (0.3 % in Helium). (b') Jetspektrum von Halothan (0.2 % in Helium). (c') Jetspektrum einer Mischung von Halothan (0.2 % in Helium) und Aceton-d6 (0.3 % in Helium). (d') Jetspektrum von Aceton-d6 (0.3 % in Helium). (e') Clusterspektrum (c'-b'-d').

CH-Streckschwingung in Folge der Komplexbildung zu kleineren Wellenzahlen erwartet wird ($6\text{--}16\text{ cm}^{-1}$, Lösungen in CCl_4 , Ref. [71]).

Auch bei diesem System findet eine Überlappung der CH-Banden des Acetons mit der des Halothans statt, daher wird abgesehen von handelsüblichem Aceton auch volldeutertes Aceton untersucht (s. Abb. 4.6). Wie erwartet lässt sich auch hier bereits ohne Differenzbildung ein Clusterpeak nachweisen (HA_2 , s. auch Tab. 4.1), der allerdings nur eine geringe Intensität aufweist. Die Verschiebung relativ zum Monomer ist mit -41 cm^{-1} größer als die des Halothan-THF-Komplexes. Bei der Extraktion des reinen Clusterspektrums durch Differenzbildung (Spektren (e) und (e')) zeigt sich, dass das prominenteste Bandenmaximum allerdings weniger verschoben ist.

Der wahrscheinlich dem Dimer zuzuordnende Peak HA_1 ist mit einer Position von ungefähr 3005 cm^{-1} nur -12 cm^{-1} verschoben, was grob im gleichen Bereich liegt wie die experimentellen Werte aus Ref. [68]. Da dort allerdings in Lösung gearbeitet wurde und dementsprechend eine Zuordnung zu Dimeren unwahrscheinlich ist, könnte diese Übereinstimmung eher zufälliger Natur sein. Die in [71] vorhergesagten Verschiebungen weichen mit -27 cm^{-1} auf RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau und -73 cm^{-1} auf DFT/TPSS/TZVP-Niveau stark von dem experimentellen Ergebnis ab – der im Jet bestimmte Wert liegt weit unter diesen Prognosen. Dies war allerdings zu erwarten: Die kleine Rotverschiebung kann laut Ref. [71] über eine Kompensation von Hyperkonjugation und Rehybridisierung des Halothan-Kohlenstoffatoms erklärt werden.

Der weiter verschobene Peak HA_2 wird eventuell von einem größeren Cluster (z. B. einem gemischten Trimer) verursacht. Die genaue Struktur solcher Aggregate muss allerdings noch weiter untersucht werden. Es existieren hier Analogien zu Coexpansionen von Aceton und Chloroform, bei denen sich ebenfalls verhältnismäßig stark verschobene Peaks zeigen, deren Ursprung noch nicht endgültig geklärt wurde [50, 66].

4.1.4. Halothan und Ammoniak

In Abb. 4.7 sind einige Spektren von Halothan und Ammoniak im Bereich der CH-Streckschwingung bei verschiedenen Bedingungen dargestellt. In der Reihe von Jetspektren mit steigender Ammoniakkonzentration ((b)–(e)) ist deutlich die Ausbildung verschiedener Clusterpeaks zu erkennen. Die Peaks sind durchgehend weiter verschoben als die bisher betrachteten gemischten Aggregate (s. Tab. 4.1). Die höchste Verschiebung beträgt -101 cm^{-1} . Auf Grund der unterschiedlichen Skalierung kann in Übereinstimmung mit IR-Messungen in flüssigem Xenon [50] von der Existenz mindestens zweier verschiedener Clustergrößen im Jet ausgegangen werden. Die Peaks HN_1 bis HN_3 sind dabei wahrscheinlich dem Dimer zuzuordnen, während HN_4 von einem Trimer, bestehend aus einem Halothan und zwei Ammoniakmolekülen, verursacht wird.

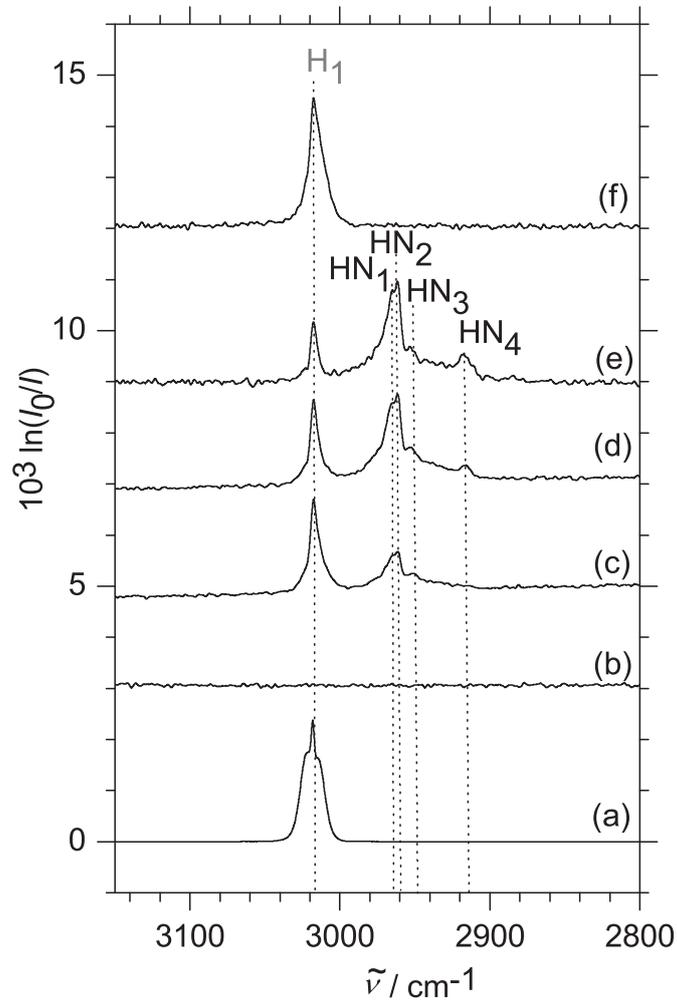


Abbildung 4.7.: Experimentelle IR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von Halothan und Ammoniak. Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar gemessen. (a) Gasphasenspektrum einer Mischung von Halothan (0.2 % in Helium) und Ammoniak (0.2 % in Helium). (b-e) Jetspektren verschiedener Mischungen von Halothan und Ammoniak. (b) 1 % Ammoniak, 0 % Halothan. (c) 0.2 % Ammoniak, 0.2 % Halothan. (d) 0.4 % Ammoniak, 0.2 % Halothan. (e) 0.5 % Ammoniak, 0.2 % Halothan. (f) 0 % Ammoniak, 0.3 % Halothan.

Das Bandenprofil innerhalb des Dimerbereichs kann möglicherweise über die Existenz verschiedener Dimerstrukturen erklärt werden. Da Ammoniak sowohl als Wasserstoffakzeptor als auch als Donor wirken kann, bieten sich in Kombination mit den in Halothan enthaltenen Halogenatomen verschiedene Möglichkeiten. Eine weitere Untersuchung durch Argonrelaxation im Jet wäre hier möglich.

4.1.5. Halothan und Benzol

Benzol ist hier auf Grund seines π -Systems von besonderem Interesse. Aktuelle Erkenntnisse zeigen die Möglichkeit auf, dass die Wirkung mancher Anästhetika mittels Wechselwirkung zwischen CH-Chromophor und dem π -System der Tryptophan-Seitenkette hervorgerufen wird [72–74]. Benzol stellt demnach ein kleines Modellsystem für diese Art der Wechselwirkung dar und soll hier bezüglich verschiedener Spektralbereiche untersucht werden.

In Abb. 4.8 befinden sich Spektren von Benzol und Halothan bei verschiedenen Bedingungen. Da hier kein deuteriertes Benzol verwendet wurde, sind auch die Banden des Benzols in den Spektren des CH-Bereichs sichtbar¹. Beim Übergang von Gasphase (a) zu den Jetspektren ((b)-(d)) zeigt sich allerdings, dass durch die schmalere Banden im Jet trotzdem ein recht eindeutiges Clusterspektrum erhalten werden kann. Im Spektrum des CH-Streckschwingungsbereichs ist eine Clusterbande HB₁ zu erkennen, die wahrscheinlich den durch Aggregation verschobenen Peak H₁ repräsentiert. Im Gegensatz zu Messungen in flüssigem Krypton [50], wo dieser um ungefähr -2 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, findet hier jedoch eine Blauverschiebung um 8 cm^{-1} statt (s. auch Abb. 4.9). Diese Verschiebung stimmt gut mit Rechnungen auf MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau überein, die eine Verschiebung von 10.2 cm^{-1} für das gemischte Dimer vorhersagen [50]. Im Bereich zwischen 900 und 600 cm^{-1} ist vor allem die out-of-plane Schwingung des Benzolmoleküls interessant (Peak B₄). Erhöht man die Halothankonzentration, so zeigen sich hier nacheinander zwei Peaks HB₂ und HB₃, die unterschiedlich mit der steigenden Halothankonzentration skalieren (vgl. Abb. 4.9). Es ist somit wahrscheinlich, dass zwei unterschiedliche Clusterspezies vorliegen: ein gemischtes Dimer und ein Trimer, bestehend aus einem Benzolmolekül und zwei Halothanmolekülen.

¹Die beiden Peaks bei 3079 und 3101 cm^{-1} sind auf eine Fermiresonanz mit der CH-Streckschwingung B₃ zurückzuführen. Es gibt hier in der Literatur Widersprüche bezüglich der Zuordnung: Ref. [75–77] ordnen ν_{CH} B₁ zu und die anderen beiden Peaks einer Fermiresonanz während Ref. [78–81] die hier verwendete Zuordnung angeben. Da B₃ der intensivste Peak ist, scheint eine Zuordnung zu ν_{CH} hier am plausibelsten. Die damit in Resonanz stehenden Übergänge werden in Ref. [79,80] $\nu_3 + \nu_6 + \nu_{15}$, $\nu_8 + \nu_{19}$ und $\nu_1 + \nu_6 + \nu_{19}$ zugeordnet.

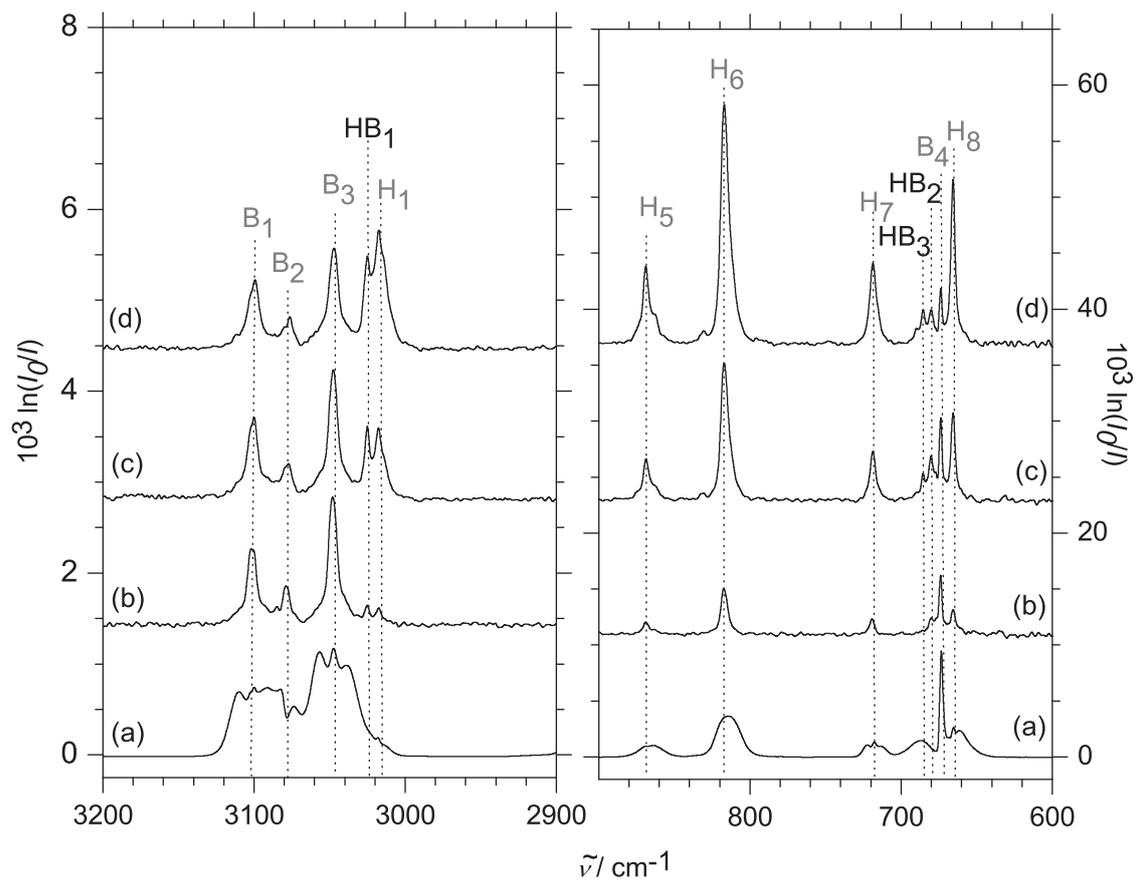


Abbildung 4.8.: Experimentelle IR-Spektren von Halothan und Benzol. Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar gemessen. (a) Gasphasenspektrum einer Mischung von Halothan (0.2 % in Helium) und Benzol (0.08 % in Helium), skaliert mit $\frac{1}{50}$. (b-d) Jetspektren verschiedener Mischungen von 0.08 % Benzol und Halothan. (b) 0.01 % Halothan in Helium. (c) 0.05 % Halothan in Helium. (d) 0.1 % Halothan in Helium.

4. CH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

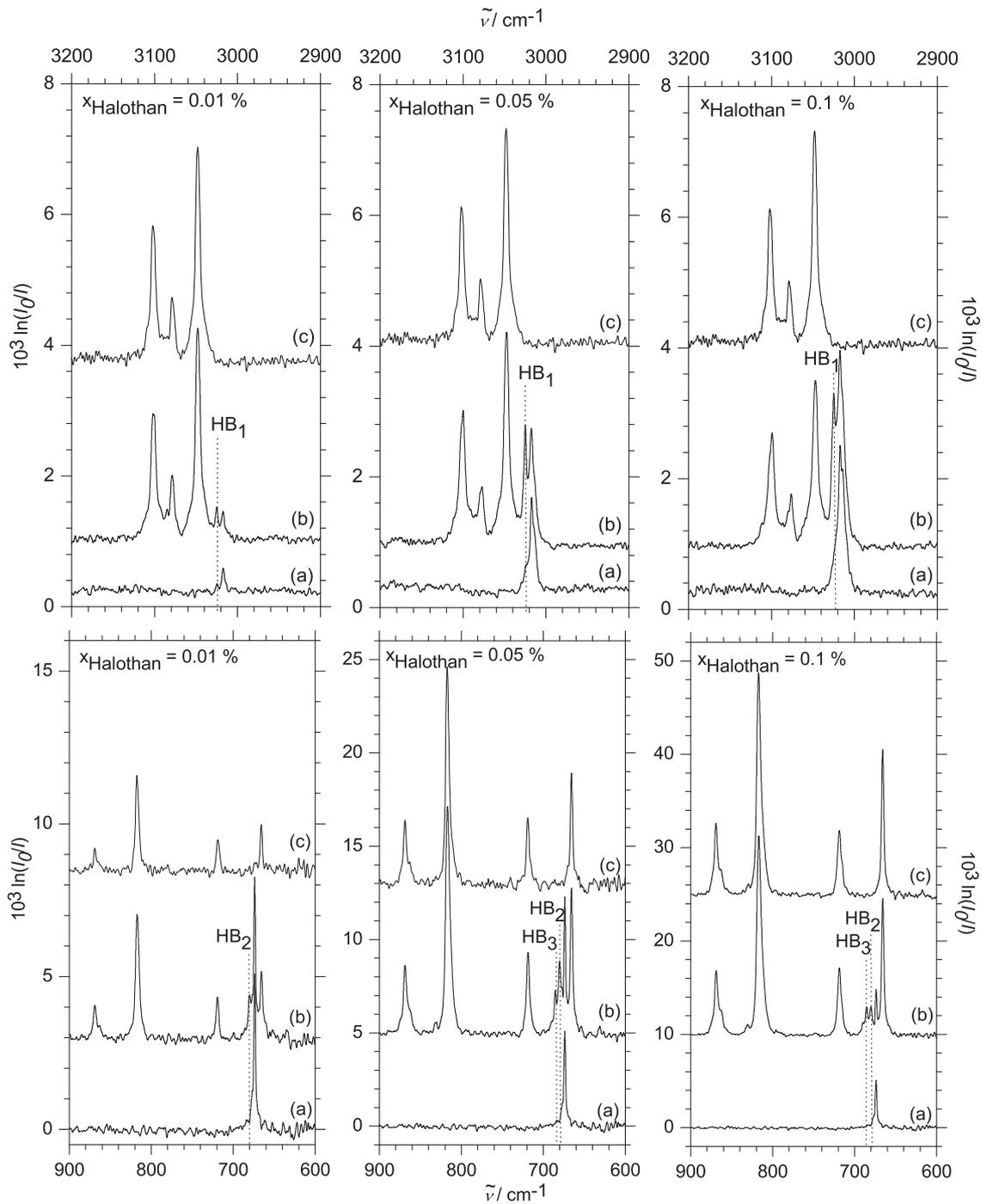


Abbildung 4.9.: Vergleich der Jetspektren von Halothan und Benzol bei verschiedenen Halothananteilen im Bereich von 3200 bis 2900 cm^{-1} (oben) und im Bereich von 900 bis 600 cm^{-1} (unten). (a) 0.08 % Benzol in Helium. (b) Mischung von 0.08 % Benzol und Halothan in Helium. (c) Halothan in Helium.

4.2. Sevofluran und Benzol

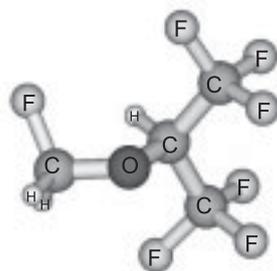


Abbildung 4.10.: *Struktur des Sevofluranmonomers, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.*

Sevofluran wurde bereits in Ref. [67] in Kombination mit verschiedenen Wasserstoffakzeptoren und -donoren untersucht. Abgesehen davon existiert jedoch wenig Literatur die spektralen Eigenschaften betreffend [82]. Die Grundzustandskonformation des Monomers wurde bereits in Ref. [83] mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht und ist in Abb. 4.10 dargestellt.

In Abb. 4.11 befinden sich ein Gasphasenspektrum (a) und Jetspektren verschiedener Konzentration von Sevofluran im CH-Streckschwingungsbereich. Bereits anhand des Gasphasenspektrums lässt sich ersehen, dass das Spektrum komplexer ist als das von Halothan. Zusätzlich zu den erwarteten drei CH-Streckschwingungen existiert hier noch eine Fermiresonanz mit dem ersten Obererton der CH₂-Knickschwingung [67], die in Tab. 4.2 entsprechend bezeichnet wurde. Die restlichen Peaks wurden durch einen Vergleich mit einer auf MP2/6-311+G(d)-Niveau durchgeführten Frequenzrechnung zugeordnet. In den Jetspektren höherer Konzentration sind Anzeichen von Selbstaggregation zu erkennen, die allerdings nicht besonders klar definiert sind (s. Markierung durch Pfeile). Im Raman-Jet sind die Dimerpeaks auf Grund der geringeren Bandenbreite leichter zu erkennen [50]. Strukturvorschläge für mögliche Aggregate befinden sich in Ref. [67], das dort verwendete Rechenniveau von B3LYP/6-31+G(d) ist für das wahrscheinlich stark von Dispersion und ähnlichen Wechselwirkungen beeinflusste System allerdings nicht ausreichend. In Ref. [50] wurden ergänzende Rechnungen bezüglich des Dimers auf MP2/6-31G(d)-Niveau durchgeführt. Die daraus resultierenden Frequenzverschiebungen liegen in der Mehrheit nah bei den beobachteten Verschiebungen, was eine Zuordnung dieser Banden zu einem Sevoflurandimer unterstützt. Die einzige signifikante Abweichung tritt bei Peak S₁ auf, wo statt der beobachteten Blauverschiebung eine Rotverschiebung vorhergesagt wird. Dies kann durch die fehlende Einbeziehung von anharmonischen Korrekturen, Fermiresonanzen etc. erklärt werden.

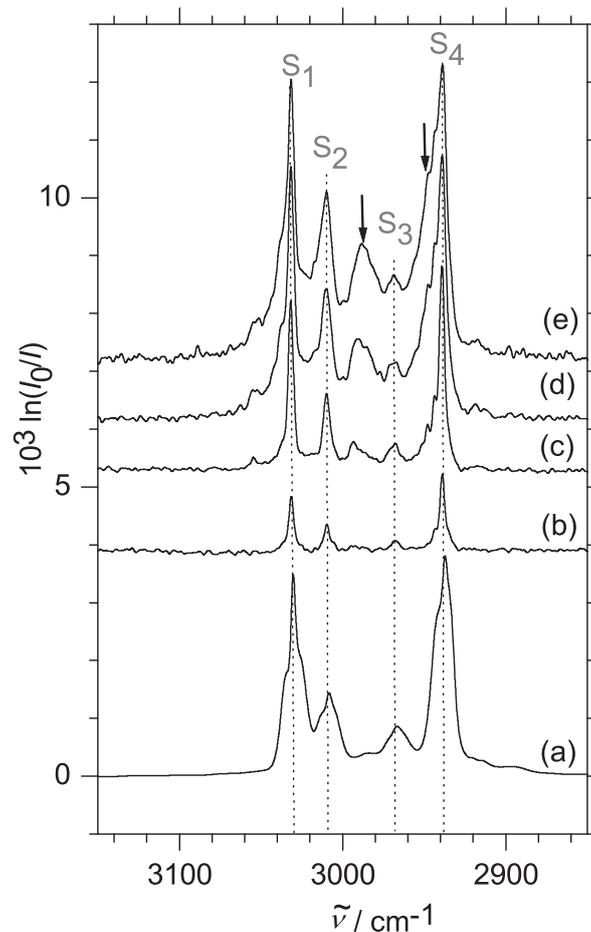


Abbildung 4.11.: Experimentelle IR-Spektren von Sevofluran im CH-Streckschwingungsbereich. (a) Gasphasenspektrum von 0.1 % Sevofluran in Helium, gemessen bei 90 mbar, skaliert mit $\frac{1}{50}$. (b-e) Jetspektren von verschiedenen Sevoflurananteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.02 % Sevofluran. (c) 0.1 % Sevofluran. (d) 0.2 % Sevofluran. (e) 0.3 % Sevofluran.

Es soll nun auf die Coexpansionen von Sevofluran und Benzol eingegangen werden. Mischungen von Sevofluran und Benzol wurden bereits in Ref. [67] mittels Jet-FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Messungen beschränken sich jedoch auf den CH-Streckschwingungsbereich. Zusätzlich zu diesem wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Bereich von 1100 bis 600 cm^{-1} untersucht (s. Abb. 4.12).

Im CH-Streckschwingungsbereich ist zunächst der offensichtliche Clusterpeak SB_1 auffällig, der wahrscheinlich einem Dimer zuzuordnen ist und der rotverschobenen antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung S_1 entspricht. Dieser Effekt lässt auf eine Beteiligung der CH_2 -Gruppe bei der Dimerbildung schließen. Die symme-

			$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
Sevofluran	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	S ₁	3032	
	$\delta_{\text{CH}_2}^{20}$	S ₂	3010	
	ν_{CH}	S ₃	2969	
	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$	S ₄	2939	
	$\nu_{\text{CO}}/\nu_{\text{CF}}$	S ₅	1038	
	$\nu_{\text{CO}}/\nu_{\text{CF}}$	S ₆	1028	
	?	S ₇	1013	
	?	S ₈	1003	
	ν_{CC}	S ₉	911	
	$\delta_{\text{C}(\text{C}_2)}$	S ₁₀	883	
	δ_{CF_3}	S ₁₁	744	
	δ_{CCO}	S ₁₂	692	
Benzol	ν_{CH}	B ₁	3101	
		B ₂	3079	
		B ₃	3048	
	γ_{CH}	B ₄	674	
Sevofluran/Benzol	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	SB ₁	3024	-7
	$\nu_{\text{CO}}/\nu_{\text{CF}}$	SB ₂	1021	-7
	γ_{CH}	SB ₃	682	8

Tabelle 4.2.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum jeweiligen Monomerpeak von Sevofluran und den gemischten Sevofluran-Benzol-Clustern in cm^{-1} .

trische CH_2 -Streckschwingung S_4 entwickelt gleichzeitig eine schwache Schulter, die allerdings nur um ca. -2 cm^{-1} verschoben ist. Die Streckschwingung der CH -Gruppe S_3 sollte sich ebenfalls bei der Aggregation verschieben, da hier der wahrscheinlichste Punkt für eine Anlagerung an das π -System des Benzolmoleküls ist. Hier findet allerdings nur eine leichte Bandenverbreiterung bei Zugabe von Benzol statt (vgl. auch Abb. 4.13), die keine Zuordnung separater Clusterpeaks erlaubt. In den in Ref. [50] aufgeführten Raman-Jetspektren sind diese Effekte deutlicher zu erkennen. Eine Verschiebung von S_3 um ungefähr -10 cm^{-1} kann hier nachgewiesen werden, da S_3 deutlich intensiver ist als im IR-Spektrum. Auch die Verschiebung von S_4 ist besser zu interpretieren da die Bandenbreite geringer ist. Sie wird in Ref. [50] zu ungefähr -5 cm^{-1} bestimmt. In Bezug auf die Verschiebung von S_1 stimmen IR- und Ramanspektren überein.

Rechnungen bezüglich des Dimers von Sevofluran und Benzol aus den Referenzen [67] und [50] sagen wie erwartet eine Struktur voraus, bei der die CH -Funktion des Sevoflurans mit dem π -System des Benzols wechselwirkt. Die entsprechenden Frequenzrechnungen prognostizieren auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau eine Rotver-

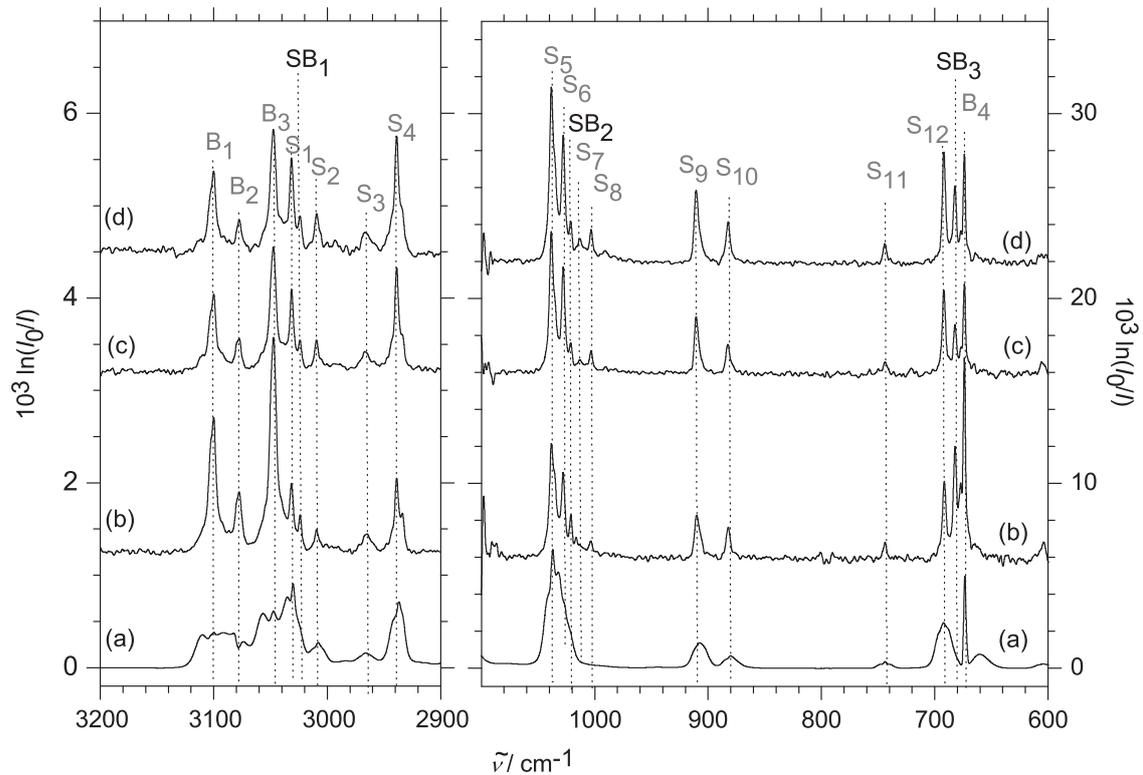


Abbildung 4.12.: Experimentelle IR-Spektren von Sevofluran und Benzol. Alle Jetspektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar gemessen. (a) Gasphasenspektrum einer Mischung von Sevofluran (0.02 % in Helium) und Benzol (0.08 % in Helium), skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-d) Jetspektren verschiedener Mischungen von Benzol und Sevofluran. (b) 0.04 % Sevofluran und 0.08 % Benzol in Helium. (c) 0.02 % Sevofluran und 0.08 % Benzol in Helium. (d) 0.02 % Sevofluran und 0.2 % Benzol in Helium.

schiebung des Peaks S_1 von 8 cm^{-1} [67] – ein Wert, der mit dem experimentellen sehr gut übereinstimmt. Allerdings sollte dieser Übereinstimmung nicht zu viel Gewicht beigemessen werden, da die B3LYP-Methode die Wechselwirkung mit dem π -System nicht ausreichend beschreibt und die erhaltene Dimerstruktur wahrscheinlich nicht mit der realen übereinstimmt.

Die in Ref. [50] beschriebenen Rechnungen auf MP2/cc-pVDZ-Niveau sind hier etwas besser geeignet. Die berechnete Verschiebung von S_1 stimmt mit ungefähr -9 cm^{-1} ebenfalls gut mit dem experimentellen Wert überein. Die anderen beiden Verschiebungen werden weniger perfekt vorhergesagt (-6 und -8 cm^{-1} für S_3 und S_4), stimmen aber bezüglich der Verschiebungsrichtung und der Größenordnung überein, was für eine Zuordnung von SB_1 zu einer derartigen Dimerstruktur spricht.

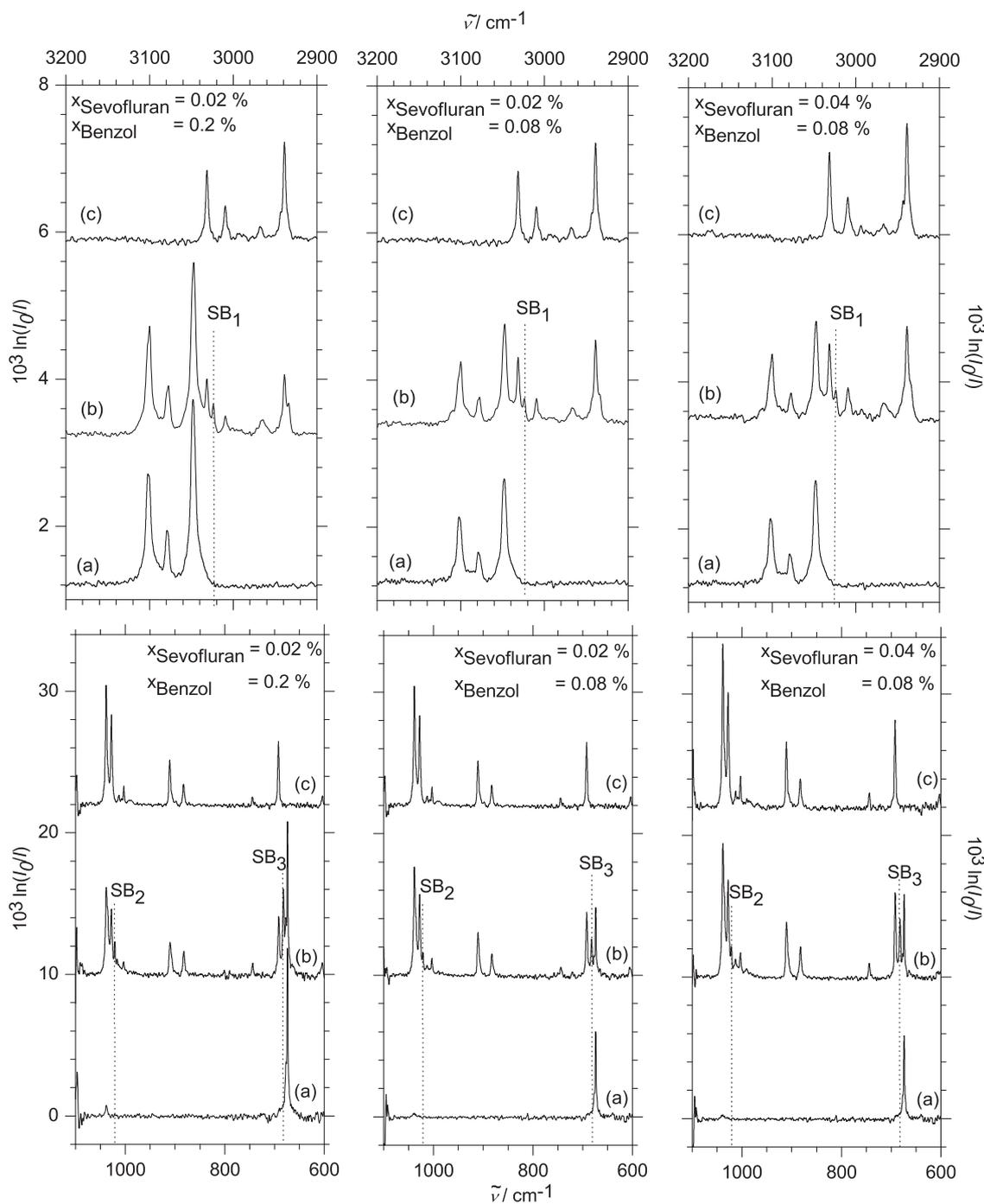


Abbildung 4.13.: Vergleich der Jetspektren von Sevofluran und Benzol in verschiedenen Mischungsverhältnissen im Bereich von 3200 bis 2900 cm^{-1} und im Bereich von 1100 bis 600 cm^{-1} . (a) Benzol in Helium. (b) Mischung von Benzol und Sevofluran in Helium. (c) Sevofluran in Helium.

Bei analogen Messungen in flüssigem Xenon treten jedoch wieder Abweichungen im Vergleich mit dem Jet-Experiment auf: S_1 und S_4 produzieren keine neuen Banden bei Benzolzugabe während S_3 eine Rotverschiebung von -5 cm^{-1} zeigt – ein Wert, der etwas unter dem hier bestimmten liegt.

Im Spektralbereich unterhalb von 1100 cm^{-1} werden ebenfalls zwei neue Clusterbanden sichtbar. Da die Spektren bei gleichen Bedingungen wie die des CH-Bereichs gemessen wurden, liegt auch hier die Zuordnung zu Dimeren nahe. Wie im Fall von Halothan reagiert die out-of-plane-Schwingung des Benzols auf die Aggregation mit einer Blauverschiebung, die hier 8 cm^{-1} beträgt und damit etwas kleiner ist als die von Halothan verursachte. Ein gemischtes Trimer mit zwei Sevofluranmolekülen wird hier nicht nachgewiesen, was sowohl an einer Überlappung mit anderen Peaks als auch an der anderen Struktur des Sevoflurans liegen kann. Ein weiteres Zeichen der Dimerbildung tritt im Bereich der C–O/C–F-Streckschwingungen (S_5 und S_6) auf. S_7 und S_8 sind in diesem Zusammenhang nicht interessant. Sie konnten mit Hilfe von Rechnungen nicht zugeordnet werden und werden wahrscheinlich durch Obertöne oder Kombinationsbanden verursacht, die mit S_5 und S_6 in Fermiresonanz treten. Laut Rechnungen bieten sich hier Obertöne der CF_3 -Knickschwingungen an. Ordnet man SB_2 dem Dimeräquivalent von S_6 zu, so erhält man eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, die -7 cm^{-1} beträgt. Vergleichswerte in flüssigem Edelgas liegen hier noch nicht vor. Es scheint jedoch alles auf die Bildung von gemischten Dimeren hinzudeuten. Sevofluran wirkt als Wasserstoffdonor, der in Wechselwirkung mit dem Benzol- π -System tritt.

4.3. Chloroform und Ammoniak

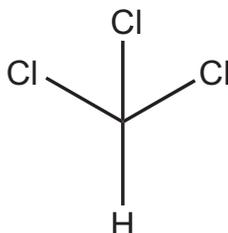


Abbildung 4.14.: Struktur von Chloroform.

Haloforme sind wie die bisher betrachteten Halogenkohlenwasserstoffe Halothan und Sevofluran gute Beispiele für atypische Wasserstoffbrücken. Entsprechende Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkung mit Protonenakzeptoren existieren für Chloroform [9, 54–62, 66, 84] (Struktur s. Abb. 4.14), Fluoroform [53, 55], Iodoform [85, 86] und Bromoform [87, 88]. Im Vergleich der vier Haloforme zeigt sich meist, dass Bromoform und Iodoform die stärksten Wechselwirkungen aufweisen und Fluoroform die schwächsten [55, 85, 86, 89, 90], wobei die Reihenfolge teilweise auch von dem verwendeten Akzeptor abzuhängen scheint. Da darüber hinaus Bromoform giftiger und teurer ist als Chloroform, und Fluoroform und Iodoform als Gas bzw. Feststoff schwerer zu handhaben sind, bietet sich Chloroform als repräsentatives Beispiel für die Haloforme an.

In Abb. 4.15 sind Spektren von Chloroform-Ammoniak-Mischungen bei verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Spektralbereichen dargestellt. Aus der Gasphase (a) ist leicht ersichtlich, dass die CH-Streckschwingung von Chloroform (Peak A) eine sehr geringe IR-Intensität aufweist. A' und A'' stellen Peaks ähnlich geringer Intensität dar und sind bei der gegebenen Skalierung kaum sichtbar. A'' kann hier der Parallelkomponente des Obertons der CH-Knickschwingung des Chloroforms A''' zugeordnet werden, A' der Senkrechtkomponente (s. rechter Teil von Abb. 4.15) [91]. Im rechten Teil der Abbildung sind in der Gasphase (a) die Fundamentele der CH-Knickschwingung, der eben erwähnte Peak A'', und die „umbrella“-Schwingung des Ammoniakmoleküls erkennbar. Die Aufteilung in zwei Peaks B und B' kommt hierbei durch die Tunnelaufspaltung in Folge der Ammoniakinversion zustande (vgl. z. B. Ref. [92]).

Es soll nun zunächst der CH-Bereich der Jetspektren betrachtet werden. Es ergibt sich hier ein recht eindeutiges Bild: Bei steigender Ammoniakkonzentration werden nacheinander drei deutlich verschobene Clusterpeaks sichtbar, die unterschiedlich skalieren und daher wahrscheinlich je einem Chloroformmolekül mit einem (C), zwei (D) oder drei (E) Ammoniakmolekülen zugeordnet werden können (vgl. Tab. 4.3, die Zuordnungen wurden den Referenzen [9] und [93] entnommen). Die CH-Streckschwingung des ungebundenen Chloroforms ist wie erwartet sehr

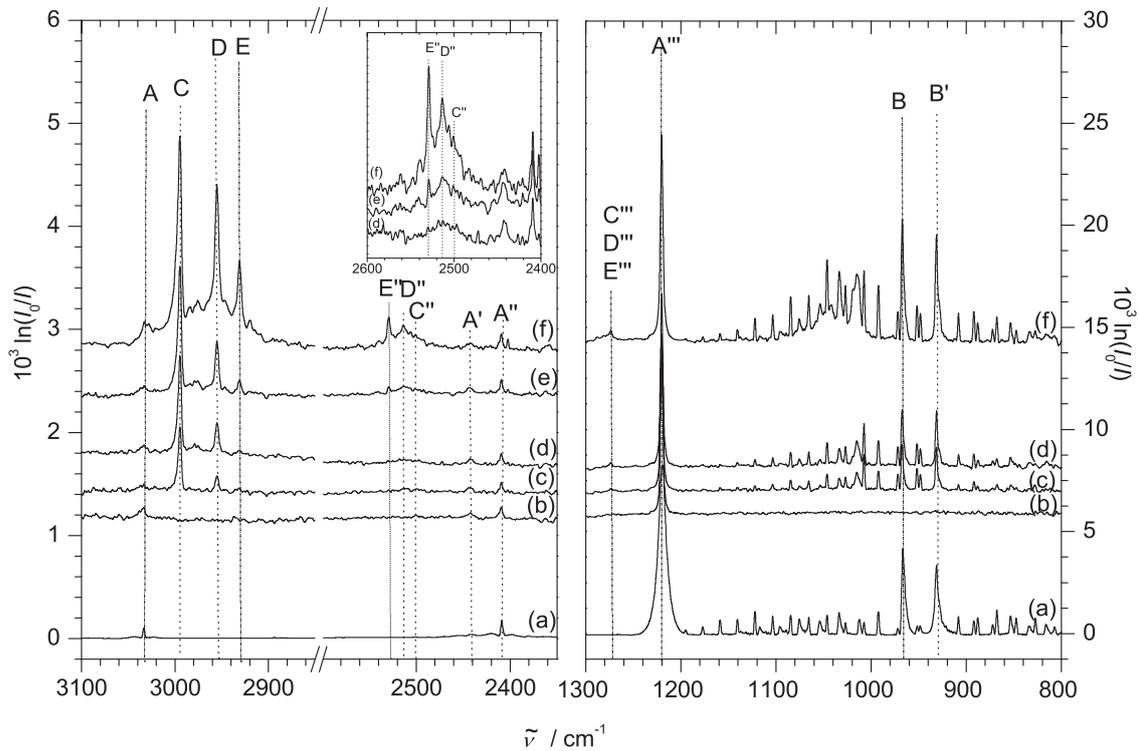


Abbildung 4.15.: IR-Spektren verschiedener Mischungen von Ammoniak und Chloroform. Alle Spektren wurden bei einer Konzentration von 0.05 % Chloroform in Helium gemessen. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einem Druck von 170 mbar und einer Konzentration von 0.3 % Ammoniak, skaliert mit $\frac{1}{50}$. (b-f) Jetspektren, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck, bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen. (b) 0.0 %. (c) 0.2 %. (d) 0.3 %. (e) 0.5 %. (f) 0.9 %.

gering in der Intensität und im Jetspektrum nur schwach sichtbar. Dass die Aggregate trotzdem deutlich erkennbar sind begründet sich in der starken Intensitätsverstärkung (ungefähr ein Faktor von 1000 auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau [9]) durch die Wasserstoffbrückenbindung. Homocluster des Ammoniaks [94–103] existieren bei den gegebenen Konzentrationen zwar, überlappen jedoch nicht mit dem betrachteten Bereich.

Die Befunde der anderen Spektralbereiche knüpfen fast nahtlos an dieses Bild an. So zeigt z. B. der Oberton der CH-Knickschwingung A'' eine deutliche Verschiebung auf Grund der Aggregation. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist nicht so gut wie im Bereich der CH-Streckschwingungen, dennoch sind zwei bis drei dem CH-Bereich entsprechende Clusterpeaks erkennbar. So weit sich das bei der begrenzten Signalintensität sagen lässt, skalieren diese Peaks auf die gleiche Art und Weise wie die Peaks C, D und E und sind somit wahrscheinlich den gleichen

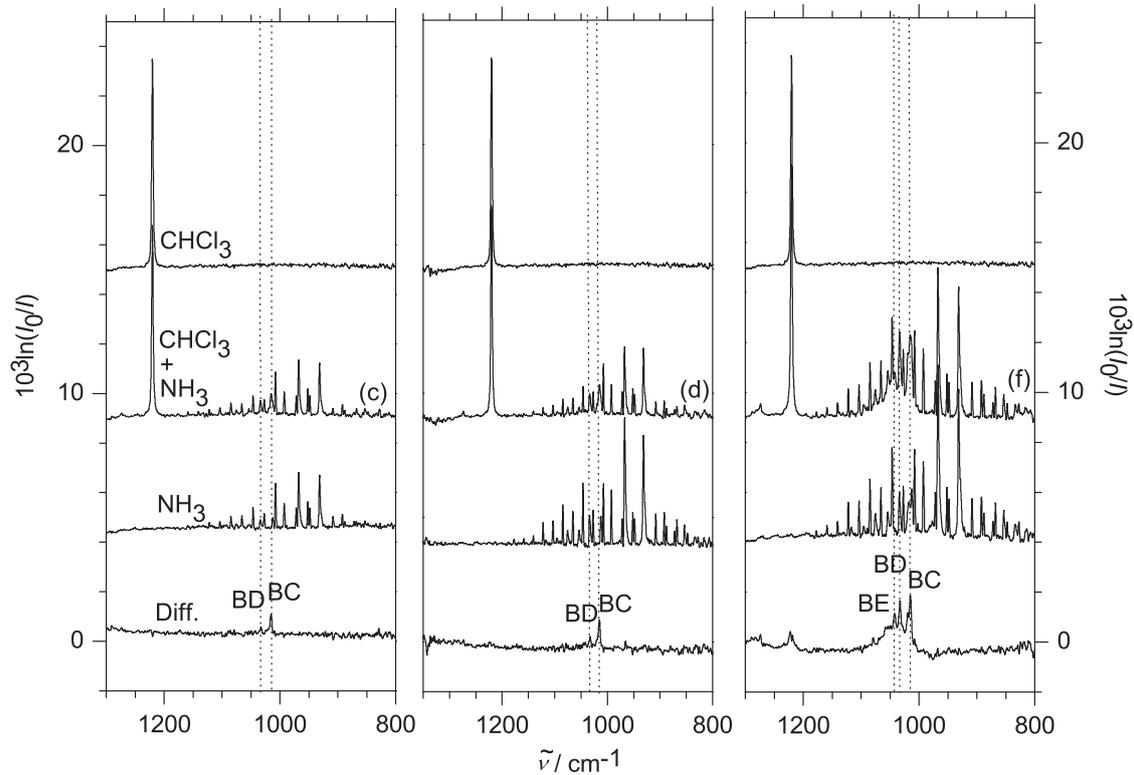


Abbildung 4.16.: Analyse der Spektren (c), (d) und (f) aus Abb. 4.15 im Bereich der NH_3 -„umbrella“-Schwingung mittels Vergleich mit separaten Chloroform- und Ammoniak-Jetspektren. Das unterste Spektrum stellt jeweils die Differenz zwischen gemischter Expansion ($\text{CCl}_3\text{H} + \text{NH}_3$) und den skalierten Einkomponentenexpansionen (oberste Spektren CCl_3H , drittoberstes Spektren Ammoniak) bei ähnlichen Bedingungen und dem gleichen Stagnationsdruck dar.

Spezies zuzuordnen: Einem Molekül Chloroform mit einem (C'') zwei (D'') oder drei (E'') Ammoniakmolekülen.

Der Grundton A'' ist schwerer zu beurteilen. Auch hier sind Anzeichen der Aggregation erkennbar, jedoch deutlich schwächer und nicht nach unterschiedlichen Clustergrößen aufgelöst. So scheinen hier die Peaks C'' , D'' und E'' alle fast die gleiche Position zu belegen. Alternativ ist es natürlich auch möglich, dass die den größeren Aggregaten zuzuordnenden Peaks eine zu geringe Intensität aufweisen und daher nur das Dimer sichtbar ist. Der Oberton A'' profitiert hier vermutlich von einer Fermiresonanz mit der CH -Streckschwingung [104–107]. Diese verstärkt sich wahrscheinlich bei den größeren Aggregaten auf Grund der Rotverschiebung der CH -Streckschwingung und der Blauverschiebung der CH -Knickschwingung und ihres Obertons, daher sind die größeren Aggregate sogar besser sichtbar (D'' und E'').

4. CH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	Label	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	
Chloroform	ν_{CH}	A	3033	
	$\delta_{\text{CH}}^{20}(\text{E})$	A'	2442	
	$\delta_{\text{CH}}^{20}(\text{A1})$	A''	2410	
	δ_{CH}^{10}	A'''	1219	
Ammoniak	δ_{NH}	B	968	
	δ_{NH}	B'	932	
Chloroform/Ammoniak	ν_{CH}	C	2995	-38
	ν_{CH}	D	2956	-77
	ν_{CH}	E	2931	-102
	$\delta_{\text{CH}}^{20}(\text{A1})$	C''	2501	91
	$\delta_{\text{CH}}^{20}(\text{A1})$	D''	2515	105
	$\delta_{\text{CH}}^{20}(\text{A1})$	E''	2530	120
	δ_{CH}^{10}	C'''	1274	55
	δ_{CH}^{10}	D'''	1274	55
	δ_{CH}^{10}	E'''	1274	55
	δ_{NH}	BC	1015	47
	δ_{NH}	BD	1033	65
	δ_{NH}	BE	1042	74

Tabelle 4.3.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum jeweiligen Monomerpeak der Spektren von Chloroform und Ammoniak in cm^{-1} .

Der Bereich der „umbrella“-Schwingung des Ammoniaks ist am schwersten zu interpretieren, da hier die Überlappung der Aggregatbanden mit den Monomerbanden am stärksten ist. Es wurden daher mit Hilfe von Einkomponenten-Jetspektren Differenzspektren erstellt, die in Abb. 4.16 dargestellt sind. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist nicht optimal, dennoch ist auch hier eine Serie langsam wachsender Peaks zu erkennen, die möglicherweise den gleichen Clusterspezies wie die bisher behandelten Peaks angehören. BC wäre dann dem Dimer zuzuordnen, BD dem Trimer und BE dem Tetramer. Obwohl Differenzspektren gebildet wurden, kann das Vorliegen von reinen Ammoniakpeaks in diesem Spektrum nicht völlig ausgeschlossen werden. BC ist relativ eindeutig gemischten Clustern zuzuordnen, da seine Position mit keinem Ammoniakpeak deckungsgleich ist (s. gestrichelte Linie in Abb. 4.16). Die reinen Ammoniakcluster, die ungefähr mit BC übereinstimmen, sind bei Bedingungen, bei denen BC schon deutlich sichtbar ist, noch nicht erkennbar. Auch bei BE scheint eine solche Übereinstimmung nicht vorzuliegen. Im Bezug auf BD kann hier keine endgültige Entscheidung getroffen werden, da durchaus ein überlappender Ammoniakpeak existiert. Auf Grund der Ähnlich-

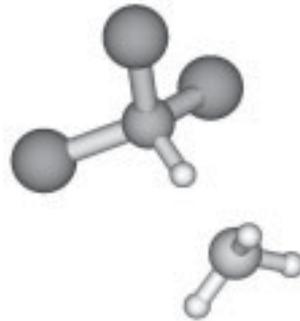


Abbildung 4.17.: Schematischer Aufbau des gemischten Dimers von Ammoniak und Chloroform.

keiten mit den anderen Spektralbereichen liegt jedoch nahe, auch hier von der Bildung dreier gemischter Clusterspezies auszugehen.

Bisher durchgeführte, aber noch nicht vollständige Rechnungen der Aggregate scheinen das Experiment zu bestätigen². Die in Ref. [9] berechnete Verschiebung der Chloroform-CH-Schwingung von -42.4 cm^{-1} (MP2/6-311++G(d,p)) für das Dimer stimmt mit der aus dem Jetexperiment bestimmten Verschiebung von C gut überein. Die zugehörige Dimerstruktur hat C_{3v} -Symmetrie und ist in Abb. 4.17 schematisch dargestellt. Auch für das Trimer existieren Rechnungen, die allerdings noch nicht veröffentlicht wurden [108]. Die entsprechende Struktur findet sich in Abb. 4.18. Es bildet sich ein Zyklus: Das bereits gebundene Ammoniakmolekül bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem Stickstoffatom des zweiten Moleküls aus, welches zusätzlich mit den Chloratomen des Chloroforms wechselwirkt. Auch die berechnete Frequenzverschiebung im CH-Bereich stimmt mit -75 cm^{-1} sehr gut mit dem Experiment und einer Zuordnung zu Peak D überein.

Die Rechnungen zu den Tetrameren sind noch nicht abgeschlossen, führen aber zu

²Alle Rechnungen zu diesem System wurden von Dr. M. Hippler durchgeführt.

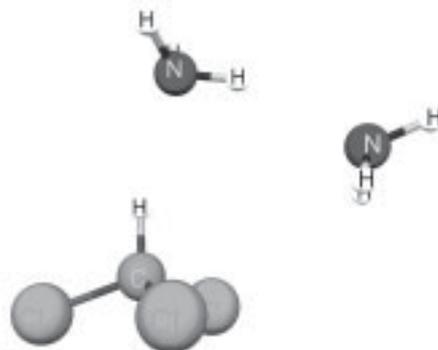


Abbildung 4.18.: Gemischtes Trimer von Ammoniak und Chloroform.

zwei lokalen Minima. Bei einer Struktur wird die Trimeranordnung um ein weiteres Ammoniakmolekül erweitert, das die gleiche Art von Wechselwirkungen ausbildet wie das zweite, aber sich dem Chloroform von einer anderen Seite nähert. Bei der wahrscheinlich stabileren Struktur findet eine Insertion statt, bei der sich das dritte Ammoniakmolekül zwischen die beiden ersten schiebt [108].

Im Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen variiert die Übereinstimmung. Eine Verschiebung der CH-Streckschwingung von Chloroform um -32 cm^{-1} wurde bei Messungen in CCl_4 -Lösung bestimmt [61], wobei ein derartiges Experiment mit Jetspektren nicht gut vergleichbar ist. In der Gasphase wurde für deuteriertes Chloroform eine Verschiebung von -12 cm^{-1} bestimmt, ein Wert für nicht deuteriertes Chloroform ist hier allerdings nicht angegeben. In Argon- und Stickstoffmatrizen können bis zu drei zusätzliche Peaks beobachtet werden [55]. Laut Ref. [55] existiert hier keine Konzentrationsabhängigkeit, so dass Aggregate verschiedener Größe ausgeschlossen werden können. Betrachtet man die Verschiebungen, die sich durchaus in einer ähnlichen Größenordnung wie die hier bestimmten bewegen, so scheint eine Übereinstimmung dennoch möglich. In der Gasphase wird eine deutlich kleinere Verschiebung von -17.5 cm^{-1} für das Dimer bestimmt [9]. Es wird jedoch bereits in Ref. [9] angemerkt, dass die Position des kalten Dimers wahrscheinlich eher bei kleineren Wellenzahlen zu finden ist und damit in besserer Übereinstimmung mit Jet und Rechnungen ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das System Chloroform/Ammoniak gut geeignet ist für die Untersuchung mittels Jet-FTIR-Spektroskopie. Es wurden mehrere Clusterspezies in unterschiedlichen Spektralbereichen nachgewiesen, deren Eigenschaften mit den bisher verfügbaren Rechnungen gut übereinstimmen.

4.4. Zusammenfassung: CH-Chromophore

Bezüglich der in diesem Kapitel betrachteten halogenierten Kohlenwasserstoffe kann gesagt werden, dass sie sich in ihrer Funktion als Protonendonator als Bindungspartner für diverse Systeme eignen. Ob dabei eine Rot- oder Blauverschiebung der entsprechenden CH-Streckschwingung auftritt und wie stark diese ist, hängt von der jeweils betrachteten Kombination an Substanzen ab.

Wie erwartet zeigt die experimentelle Verschiebung eine gewisse Temperaturabhängigkeit. So ist die Rotverschiebung in der Gasphase in allen Fällen kleiner als die Verschiebung im Jet. Im Fall von Halothan/Benzol wird scheinbar sogar ein Wechsel von einer Blauverschiebung im Jet zu einer Rotverschiebung in der Gasphase vollzogen. Die in flüssigem Edelgas aufgenommenen Spektren fügen sich nicht immer perfekt in diese Reihe ein. Wechselwirkungen der untersuchten Systeme mit dem Lösungsmittel sind hier wahrscheinlich die Ursache.

Die ergiebigsten Systeme, was die experimentellen Ergebnisse angeht, scheinen die Kombinationen mit Benzol und das NH_3 /Chloroform-System zu sein, zu de-

nen auch Veröffentlichungen in naher Zukunft geplant sind (s. u. a. [108]). In den folgenden Kapiteln soll nun untersucht werden, inwiefern atypische CH-Wasserstoffbrücken und schwache Wechselwirkungen wie Dispersion bei Systemen eine Rolle spielen, die nicht wie die hier behandelten für eine derartige Bindung prädestiniert sind.

T / K	Jet ≈ 15	Ar (l) 115	Kr (l) 153	Xe (l) 183	Gasphase 303
Benzol/Halothan	+8	–	–3	–	–19
Benzol/Sevofluran	–7/–10*/–5*	–	–	0/–5/0	–
Aceton/Halothan	–12	–	–3	–	–0.4
DME/Halothan	–12*	–	–18 [10]	–	–13
NH ₃ /Chloroform	–38	–	–8	–	–17 [9]
THF/Halothan	–38	–	–3	–	–19
NH ₃ /Halothan	–55	–57	–52	–48	–32

Tabelle 4.4.: Frequenzverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ des jeweiligen Protonendonors relativ zum Monomer in verschiedenen Medien. Die mit * markierten Werte wurden aus Raman-Spektren bestimmt, alle anderen Verschiebungen im Jet stammen aus Messungen am Filet-Jet. Gasphasenspektren und Spektren in flüssigem Edelgas wurden von B. Michielsen angefertigt.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

NH-Gruppen zeigen eine große Variabilität in ihrer Wasserstoffbrückenbindungs-fähigkeit und eine erhebliche Bedeutung in der Natur. Man findet sie z. B. in der DNA-Helix und sie bestimmen auch die Faltung von Proteinketten [109]. NH-Gruppen können dabei sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken. Die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung sowie die Struktur der dabei gebildeten Cluster hängen stark von der Hybridisierung des Stickstoffatoms und den sonstigen zur Verfügung stehenden Akzeptoren und Donoren ab. Im folgenden Kapitel soll das Verhalten verschiedener Modellsysteme untersucht werden.

5.1. Prolinester und ihre aromatischen Homologen

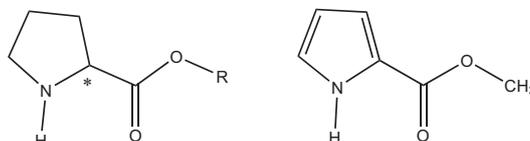


Abbildung 5.1.: Struktur der Prolinester und von 1H-Pyrrol-2-Carboxylat (MPC).

NH-Gruppen kommen in zwei wichtigen Formen vor: Der pyramidalen, die von einem sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom bestimmt wird ($N_{py}-H$) und z. B. bei Ammoniak zu finden ist und der planaren, bei der das Stickstoffatom sp^2 -hybridisiert ist ($N_{pl}-H$). Letztere ist in aromatischen Heterozyklen zu finden, bei denen das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in das π -System integriert ist. Aber auch eine benachbarte Carbonylfunktion (zu finden z. B. bei Amiden) führt auf Grund einer Resonanz mit der Doppelbindung häufig zu einer planaren Struktur.

Als Beispiel für ein pyramidales Stickstoffatom sind Derivate der Aminosäuren zu nennen. Aminosäuren selbst erreichen auf Grund der zwitterionischen Struktur [110] keine ausreichende Flüchtigkeit, um mit den zur Verfügung stehenden Mitteln in ausreichender Konzentration in die Gasphase überführt zu werden [111]. Es wurden daher Methyl- und Ethylester zur Untersuchung herangezogen [112]. Die Methylester sind flüchtiger, aber im Vergleich zu den Ethylestern mit einem noch höheren Polymerisationsrisiko behaftet, was die

Planung und Durchführung der Experimente zusätzlich erschwert.

Hier wird auf die Ester des Prolins Bezug genommen (s. Abb. 5.1). Prolin hat große Bedeutung in der Organokatalyse [113] und zeichnet sich als einzige natürliche Aminosäure durch eine in ein Ringsystem integrierte Aminofunktion aus. Dies ist von besonderer biologischer Relevanz, da in einer Peptidkette üblicherweise ein Wechsel der Sekundärstruktur ausgelöst wird [114]: Ist die Aminofunktion in eine Peptidbindung integriert, kann sie nicht mehr mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen zu den üblichen Strukturen wie Faltblättern und Helices beitragen. Durch Veränderung der Ringkonformation („Puckering“) können allerdings schwache $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen an- und ausgeschaltet werden [115]. Außerdem sollte durch das Fehlen eines zweiten Wasserstoffatoms die Interpretation der Spektren erleichtert werden. Es existiert nur eine NH-Streckschwingung und auch die Anzahl der möglichen Clusterstrukturen ist deutlich eingeschränkter.

Da darüber hinaus weder eine Untersuchung mit UV-Doppelresonanz-Techniken [116] noch mit Ionenfallen [117] möglich ist, bietet sich eine Untersuchung mittels FTIR-Spektroskopie an.

Als Modellsystem mit planarem Stickstoff wurde eine strukturell ansonsten möglichst ähnliche Substanz ausgewählt – Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylat (MPC, s. Abb. 5.1). Indem der Pyrrolidinring durch sein entsprechendes aromatisches Homologes ersetzt wird, bleibt der NH-Chromophor anders als bei einer Peptidbindung erhalten.

5.1.1. Experimentelle Ergebnisse: Prolinester

Abb. 5.2 zeigt ein Gasphasenspektrum des L-Prolinethylesters (L-PEE, Spektrum (a)) sowie mehrere Jetspektren (b-d) im NH-Streckschwingungsbereich bei unterschiedlichen Konzentrationen. Bereits hier ist eine deutliche Asymmetrie in der Bandenform der NH-Streckschwingung (A) zu erkennen, die auf die Existenz von mindestens zwei verschiedenen Konformationen in der Gasphase hindeutet. Bei deutlich höheren Wellenzahlen (s. Tab. 5.1) ist eine weitere Bande zu erkennen, die auf Grund ihrer Position keiner NH-Schwingung zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit der frequenzverdoppelten Carbonylstreckschwingung (a') zeigt allerdings, dass hier eine einfache Zuordnung in Form des Carbonylobertones möglich ist. Die aus den experimentellen Werten bestimmte Anharmonizitätskonstante von $\omega_e x_e = 11 \text{ cm}^{-1}$ entspricht den Erwartungen [110, 118]. Es scheint allerdings, anders als in machen anderen Fällen von sp^2 -hybridisierten NH-Funktionen [119], keine Fermiresonanz involviert zu sein, da die Intensität der Bande im Vergleich zum Grundton um ca. zwei Größenordnungen abfällt.

Vergleicht man das Gasphasenspektren mit Jetspektren fällt zunächst auf, dass die NH-Streckschwingung sich in mindestens zwei bzw. sogar drei scharfe Peaks auf-

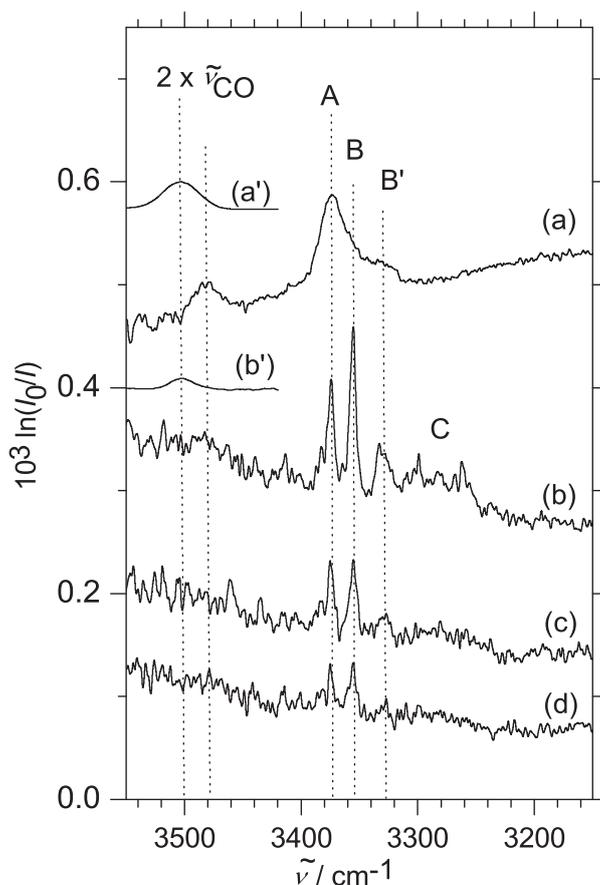


Abbildung 5.2.: *N-H* Streckschwingungsbereich im IR-Spektrum von enantiomerenreinem PEE (a) Gasphasenspektrum skaliert mit $\frac{1}{10}$ (a') Einschub eines Gasphasenspektrums der C=O-Streckschwingung mit verdoppelter Wellenzahl, skaliert mit $\frac{1}{3000}$. (b) Jetspektrum mit $< 0.01\%$ Ester in He, expandiert mit einem Stagnationsdruck von 1.3 bar, (b') Einschub eines Jetspektrums der C=O-Streckschwingung, verdoppelte Wellenzahl und skaliert mit $\frac{1}{300}$. (c) Jetspektrum mit reduziertem Stagnationsdruck (1.0 bar). (d) Weiter reduzierter Stagnationsdruck (0.7 bar).

spaltet (A, B, B'). Diese Peaks skalieren mit sinkender Esterkonzentration leicht unterschiedlich. Dies geschieht allerdings in einem derart geringen (und schlecht reproduzierbaren) Maße, dass eine Zuordnung dieser Peaks zu Monomeren nicht unwahrscheinlich ist. Die Intensitätsunterschiede könnten dann z. B. auf eine Überlagerung mit Clusterpeaks niedriger Intensität oder das Vorliegen von zwei Konformationen unterschiedlicher Stabilität zurückzuführen sein. Für letztere Erklärungsmöglichkeit spricht dabei, dass sich bereits beim Wechsel von der Gasphase zum Jetspektrum ein Wechsel im Intensitätsverhältnis erkennen lässt.

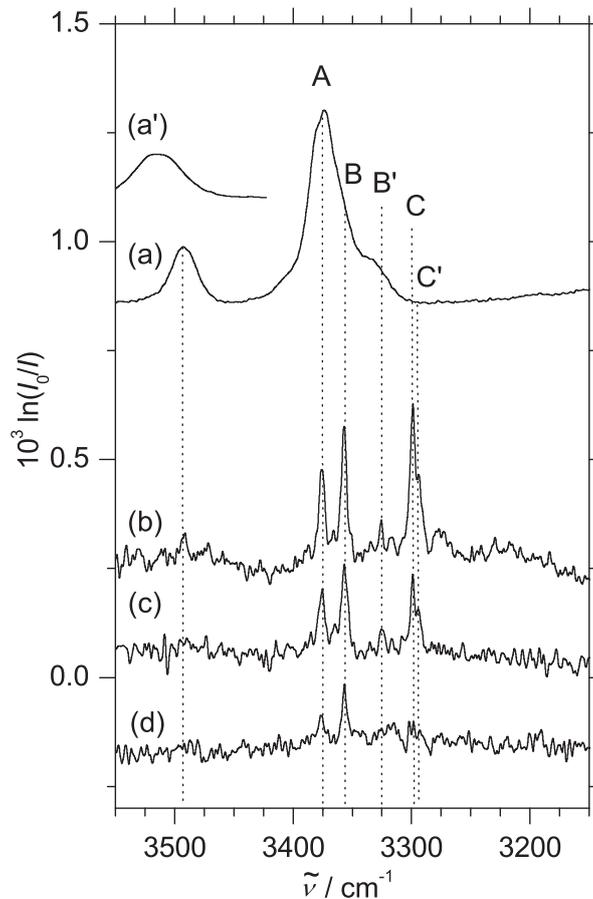


Abbildung 5.3.: *N–H* Streckschwingungsbereich im IR-Spektrum von enantiomerenreinem PME. (a) Gasphasenspektrum skaliert mit $\frac{1}{10}$ (a') Einschub eines Gasphasenspektrums der C=O-Streckschwingung mit verdoppelter Wellenzahl (b) Jetspektrum von $\approx 0.03\%$ Ester in He bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar. (c) Reduzierte Konzentration ($\approx 0.02\%$ Ester in He). (d) Reduzierter Stagnationsdruck (0.4 bar).

Bei niedrigeren Wellenzahlen ist ein breiter Bereich mit Banden niedriger Intensität zu erkennen (C). Es hat sich gezeigt, dass dieser Bereich bezüglich der genauen Peakpositionen schwer zu reproduzieren ist, daher soll auf eine genauere Interpretation an dieser Stelle verzichtet werden. Es kann aber festgehalten werden, dass das Erscheinen dieser Banden erst bei höherer Konzentration auf eine Zuordnung zu Clusterstrukturen schließen lässt.

Der in der Gasphase deutlich erkennbare Carbonyloberton ist im Jet nur noch andeutungsweise erkennbar. Um diesen Effekt zu erklären, wird einerseits das in der Wellenzahl verdoppelte Jetspektrum des Carbonylbereichs verwendet, das bis auf eine leichte Rotverschiebung bei höheren Konzentrationen keine Effekte zeigt,

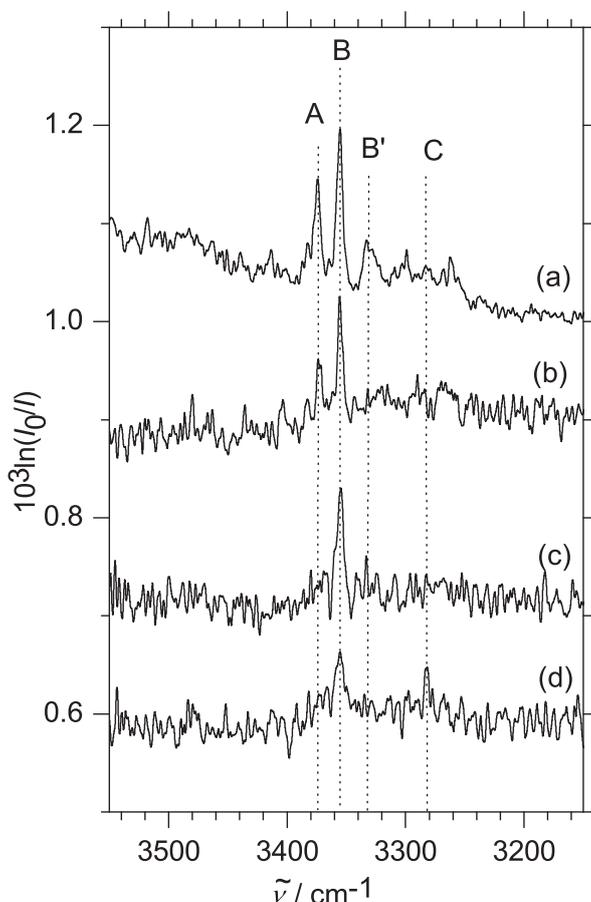


Abbildung 5.4.: *N*-H Streckschwingungsbereich im Jet-FTIR Spektrum von $< 0.01\%$ PEE in He als Funktion der Argonkonzentration bei einem Stagnationsdruck von 1.3 bar. (a) 0% Ar, (b) 1% Ar, (c) 1.5% Ar, (d) 4% Ar.

die auf Clusterbildung schließen lassen könnten (b'). Das Spektrum wurde entsprechend des Einschubs (a') skaliert und macht deutlich, dass die erwartete Intensität des Carbonylobertones im Jetspektrum sehr gering ist. Weiterhin treten hier wahrscheinlich Temperatureffekte auf. Intramolekulare Wasserstoffbrücken des Monomers, die bei der im Jet stattfindenden Abkühlung stabilisiert werden, führen zu einer Verstärkung der Intensität im Fall der NH-Streckschwingung. Bei der Carbonylstreckschwingung und deren Oberton tritt dieser Effekt allerdings nicht auf [120]. Entsprechend verliert dieser im Vergleich mit der NH-Streckschwingung an Intensität. Dieser Effekt liefert auch eine Erklärung dafür, dass der Carbonyloberton im Flüssigphasenspektrum von Prolinethylester nicht zu sehen ist.

Es soll nun zunächst die Herkunft der Peaks A und B weiter untersucht werden. Wie bereits erwähnt, ist hier eine Zuordnung beider Peaks zum Monomer die

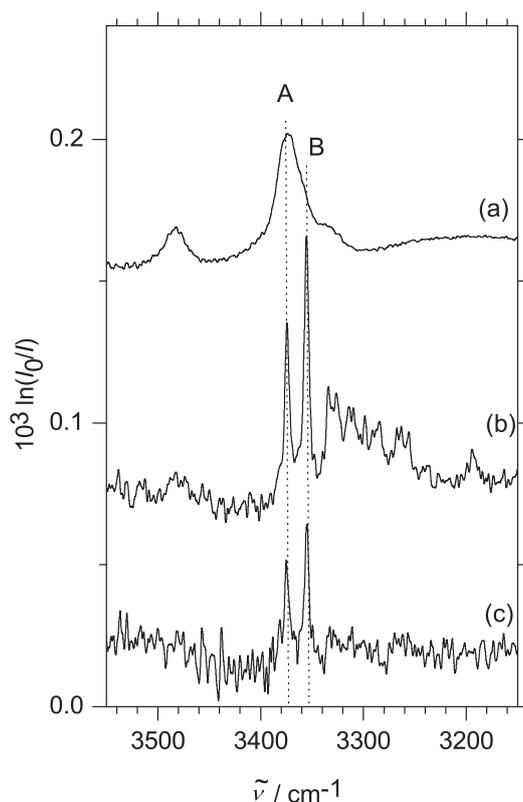


Abbildung 5.5.: *N-H-Streckschwingungsbereich im IR-Spektrum von racemischem PEE. (a) Gasphasenspektrum, skaliert mit $\frac{1}{20}$. (b) Jetspektrum von $< 0.01\%$ Ester in He bei 1.3 bar. (c) Reduzierter Stagnationsdruck (1.0 bar).*

wahrscheinlichste Lösung. Es bleiben daher im wesentlichen zwei Erklärungsmöglichkeiten: Entweder A und B repräsentieren zwei Monomerkonformationen, die sich in der Konformation des Ringsystems oder der Orientierung der Ethylgruppe (Rotation um den Diederwinkel $\angle\text{CCOC}$) unterscheiden, oder einer der beiden Peaks repräsentiert einen weiteren Oberton oder eine Kombinationsbande.

Um diese Frage zu klären wurden zunächst analoge Spektren des L-Prolinmethylesters (L-PME) aufgenommen (s. Abb. 5.3).

Es zeigt sich, dass die beiden Ester bis auf kleine Unterschiede in $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $2\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ nahezu identische Gasphasenspektren aufweisen. Auch die Jet-Spektren sind - was die Peaks A und B angeht - sehr ähnlich aufgebaut. Die Peakpositionen variieren im Vergleich zum Ethylester nur um maximal 2 cm^{-1} (vgl. Tab. 5.1). Lediglich im Clusterbereich bestehen deutliche Unterschiede, da sich hier - im Gegensatz zum Ethylester - ein scharfer Clusterpeak C mit einer Schulter C' abzeichnet. Diese offensichtlich höhere Clusterkonzentration lässt sich wahrscheinlich mit der höheren Flüchtigkeit des Methylesters und der daraus resultierenden höheren Konzentra-

	Prolinethylester	Prolinmethylester
$2\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (Gasphase)	3482	3492
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ (A)	3375	3375
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ (B)	3355	3357
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ (B')	3327	3326
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ (C,C')	3313-3245 (L)	3299, 3294 (L)
	3319-3246 (DL)	3299, 3294 (DL)
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	1752	1759

Tabelle 5.1.: Experimentelle Peakpositionen der N-H- und C=O-Streckschwingung $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der beiden Prolinester in cm^{-1} .

tion des Esters in den Jetspektren erklären. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass A und B nicht von verschiedenen Orientierungen der Ethylgruppe hervorgerufen werden.

Weiterhin wurden Spektren des L-Prolinethylesters mit verschiedenen Anteilen von Argon im Trägergas aufgenommen (s. Abb. 5.4). Argon als effektiverer Kollisionspartner sollte im Fall von zwei verschiedenen Monomerkonformationen dazu führen, dass der Peak, der die weniger stabile der beiden Konformationen repräsentiert, in der Intensität zurückgeht und nur das stabilere Monomer zurückbleibt. Außerdem wird durch Argon der Clusteranteil im Jetspektrum gesteigert. Ab einer gewissen Konzentration findet zudem eine Anlagerung von Argonatomen an die Moleküle statt („Argon-coating“), was zu einer Bandenverbreiterung und einer matrixähnlichen Rotverschiebung führt.

In den gezeigten Spektren ist deutlich erkennbar, dass bereits ab einer Argonkonzentration von ca. 1% Peak A deutlich an Intensität verliert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass Peak A und B zwei Monomerkonformationen darstellen.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass bei 4% Argon ein Peak erscheint, der zu weit tieffrequent verschoben ist, um eine Argonumhüllung darzustellen. Es lässt sich allerdings eine große Ähnlichkeit zu Peak C bzw. C' in den höher konzentrierten Spektren des Prolinmethylesters feststellen. Daher kann vermutet werden, dass dieser Peak genau wie bei dem Methylester einen Cluster darstellt, der auf Grund des geringeren Dampfdruckes des Ethylesters nur mit Hilfe von Argon sichtbar wird.

Um auszuschließen, dass A oder B einem Cluster zugeordnet werden können, wurden ebenfalls die racemischen Mischungen von Ethyl- und Methylester untersucht (s. Abb. 5.5, 5.6). Bei Dimer- oder größeren Clusterpeaks führt dieser Wechsel in der Regel dazu, dass Chiralitätserkennungseffekte auftreten [121]. Dies äußert sich in Intensitätsveränderungen und dem Auftreten neuer Peaks. Beide Effekte treten jedoch bei den Peaks A und B sowie in deren unmittelbarem Umfeld nicht auf.

Der Clusterbereich ist hier deutlich schwieriger zu interpretieren, da, obwohl auf

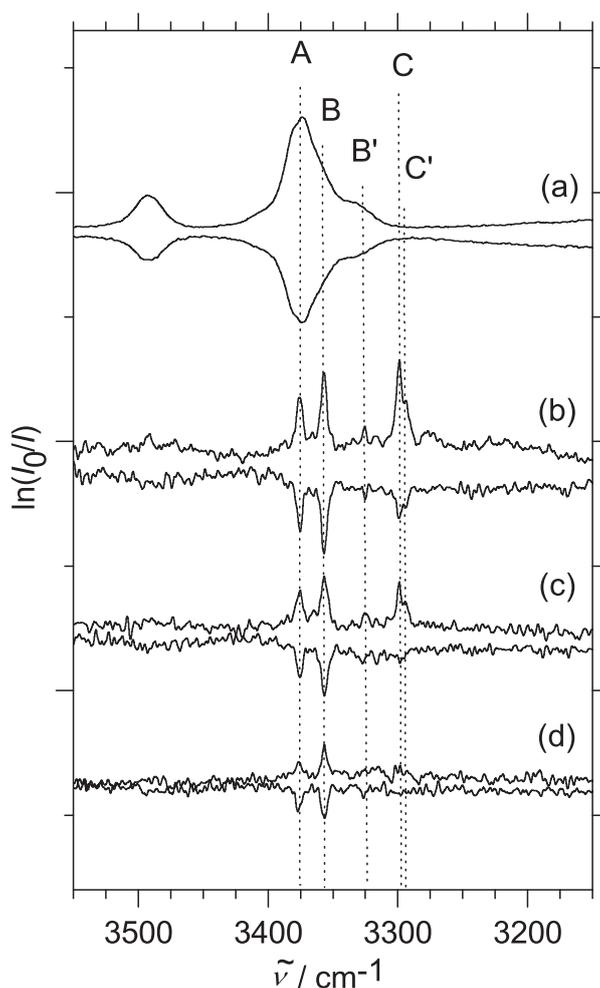


Abbildung 5.6.: Vergleich von enantiomerenreinem PME (Peaks nach oben) und racemischem PME (Peaks nach unten). (a) Gasphase und (b-d) bei abnehmender Clusterkonzentration im Jet. Die Jetspektren wurden skaliert, so dass die Absorbanz des Peaks B ungefähr übereinstimmt.

Grund der Skalierung und der starken Verschiebung davon ausgegangen werden kann, dass keine Monomere für die Peaks verantwortlich sind, kaum Unterschiede zwischen enantiomerenreinem und gemischtem Spektrum erkennbar sind. Im Fall des Ethylesters lässt sich dieser Effekt relativ leicht erklären, da die Clusterkonzentration zu gering ist und die entsprechenden Banden eine zu geringe Intensität aufweisen, um eventuell auftretende Effekte sinnvoll diskutieren zu können. Im Fall des Methylesters ist eine Interpretation schwieriger. Peak C inklusive C' ist in den racemischen Spektren weniger intensiv als in den enantiomerenreinen. Der Effekt ist jedoch schwer zu quantifizieren, da die dazu gehörigen Versuchsbedingungen nicht exakt genug reproduziert werden können. Darüber hinaus sollte im

Fall von Chiralitätserkennung nicht nur der homochirale Clusterpeak an Intensität verlieren, sondern es sollte auch wenigstens ein neuer Peak erscheinen, der den gemischten Cluster repräsentiert. Es kann daher an dieser Stelle keine endgültige Aussage darüber getroffen werden, ob C/C' nur homochirale Cluster darstellen, oder ob homochiraler und gemischter Cluster die gleiche Peakposition einnehmen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die beiden Prolinester sowohl in der Gasphase als auch im Jet in zwei Konformationen in Erscheinung treten. Die Strukturen sind wahrscheinlich über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert, die zu einer Intensitätsverstärkung der NH-Streckschwingung bei niedrigen Temperaturen führt. Der weiter rotverschobene Peak B repräsentiert dabei die stabilere Konformation. Rotationsisomerie der Estergruppe scheint für die Interpretation der Spektren keine Rolle zu spielen. Dimere oder größere Cluster existieren zwar, treten aber deutlich weniger dominant in Erscheinung als bei den strukturell verwandten Laktaten (s. Kap. 6.2.4 und Ref. [122]).

5.1.2. Quantenchemische Rechnungen: Prolinester

Die vorgestellten Rechnungen wurden größtenteils am Beispiel des Methylesters durchgeführt, da experimentell bereits gezeigt wurde, dass beide Ester sich analog verhalten sollten. Die auf diesem Wege gefundenen Strukturen wurden jedoch – sofern das Rechenniveau es zuließ – für Prolinethylester nachvollzogen.

Es wurde dementsprechend zunächst das Monomer des Prolinmethylesters untersucht. Zu diesem Zweck wurden 120 Startstrukturen erstellt, die zunächst auf niedrigem Niveau (HF/3-21+G) optimiert wurden. Es ergaben sich 8 energetische Minima, die dann auf höherem Niveau (B3LYP/6-31+G(d), B3LYP/6-311++G(d,p) und MP2/6-311+G(d)) weiter optimiert wurden. Eine Darstellung der auf MP2-Niveau optimierten Strukturen findet sich in Abb. 5.7, die dazu gehörigen Energien in Tab. 5.2.

Es ist leicht erkennbar, dass die Strukturen sich sowohl im Bezug auf die Ringkonformation als auch auf die Position von NH-Funktion und Esterfunktion unterscheiden. Wie erwartet existieren zwei Strukturen mit einem relativ kurzen NH...O=C-Abstand (224–240 pm), die zuverlässig auf allen Rechenniveaus als die mit Abstand stabilsten vorausgesagt werden. Die in der energetischen Reihenfolge nächsten Strukturen weisen ähnliche Wechselwirkungen mit dem zu der Esterfunktion gehörigen Sauerstoff auf. Entsprechende Strukturen und eine vergleichbare energetische Reihenfolge ergeben sich für Prolinethylester.

Ein Vergleich mit dem später behandelten Pyrrolidin zeigt bereits hier die Bedeutung der Esterfunktion auf, da die Ringkonformation in diesem Fall eine andere ist (s. Kap. 5.3, [123]). Auch zur Aminosäure Prolin lassen sich Unterschiede feststellen, die im Wesentlichen in der Möglichkeit zur Bildung einer OH...N-Wasserstoffbrücke begründet liegen [124]. Bei Betrachtung der beobachteten Strukturen [114, 125] lassen sich dennoch gewisse Ähnlichkeiten feststellen.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

Die beiden günstigsten Strukturen im Fall der Ester entsprechen den dritt- und viertgünstigsten Strukturen bei der Aminosäure und ließen sich für diese auch nachweisen [125,126]. Für protoniertes und deprotoniertes Prolin existieren analoge Strukturen [127]. Entsprechend kann – auch unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse – davon ausgegangen werden, dass die beiden N–H···O=C-gebundenen Strukturen die einzig relevanten sind.

Betrachtet man die Frequenzvoraussagen für die Strukturen VII und VIII (s. Tab. 5.3), so stellt man fest, dass die beiden Konformationen relativ eng zusammen liegende NH-Streckschwingungen aufweisen. Struktur VIII weist dabei die geringere Intensität sowie die höhere Wellenzahl auf. Die Carbonylbanden sowie deren Obertöne liegen derart dicht beieinander, dass eine Unterscheidung bei der gegebenen Auflösung nicht gewährleistet ist – ebenfalls eine Voraussage, die durch das Experiment gestützt wird. Alle Strukturen außer VII und VIII weisen eine deutlich geringere Intensität der NH-Streckschwingung auf, was ein weiteres Zeichen für die stabilisierende Wirkung der N–H···O=C-Wasserstoffbrückenbindung darstellt.

Auffällig ist allerdings, dass die energetische Reihenfolge der beiden Konformationen nicht mit der experimentell ermittelten überein zu stimmen scheint. Es

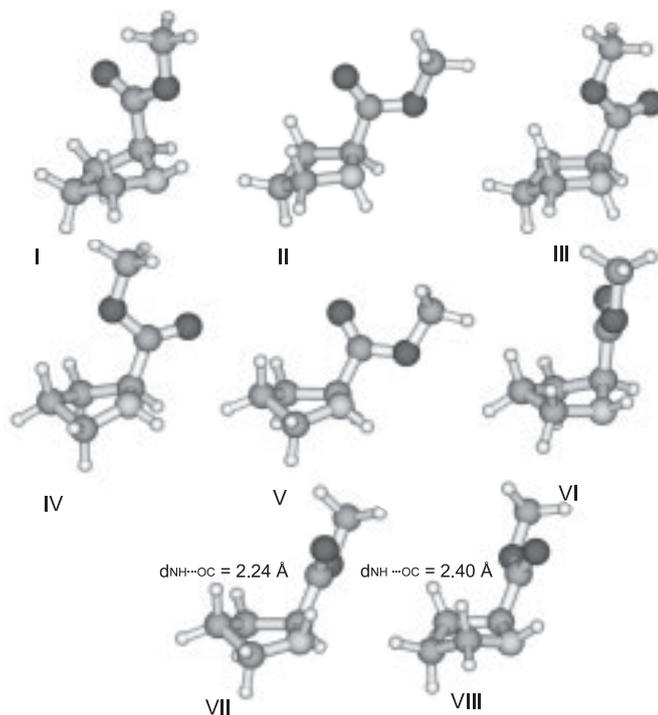


Abbildung 5.7.: Acht Konformationen des PME, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

	B3LYP/6-31+G(d)		B3LYP/6-311++G(d,p)	
	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0
III	10.86	10.73	10.75	10.61
IV	10.59	10.38	10.78	10.33
II	8.34	8.40	8.11	8.13
V	6.78	6.38	6.86	6.47
VI	8.41	7.87	8.02	7.56
I	7.31	6.80	6.42	6.41
VII	0.73	1.23	0.51	0.71
VIII	0.00	0.00	0.00	0.00
	MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0		
III	9.58	9.70		
IV	9.33	9.62		
II	8.26	8.35		
V	6.73	6.34		
VI	5.46	5.11		
I	5.20	5.10		
VII	0.90	1.06		
VIII	0.00	0.00		

Tabelle 5.2.: *Relative Energien von acht Konformationen des PME in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach fallender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

muss also bei den in Tab. 5.3 betrachteten Rechenniveaus entweder die Frequenzvorhersage oder die energetische Reihenfolge fehlerhaft sein. Da eine Umkehr des Wellenzahlunterschieds von immerhin ca. 20 cm^{-1} unwahrscheinlich ist, ist hier die Ursache wahrscheinlich in der relativen Energie zu suchen. Tatsächlich kehren sowohl eine Single-Point Rechnung als auch eine vollständige Optimierung auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau die energetische Reihenfolge um. Dies führt zu einer relativen Energie von 0.7 bzw. 0.9 kJ mol^{-1} im Fall der Struktur VIII und bietet eine sinnvolle Übereinstimmung mit dem kürzeren Abstand zwischen NH- und Carbonylfunktion im Fall der Struktur VII (224 bzw. 240 pm). Es bleibt festzustellen, dass der Frequenzunterschied von den durchgeführten Rechnungen gut wiedergegeben wird. Gemäß des vorausgesagten Intensitätsverhältnisses sollten die beiden Strukturen in ungefähr gleichen Konzentrationen vorliegen.

Um eine zufällige Übereinstimmung auszuschließen, wurden die gleichen Berechnungen für den Ethylester durchgeführt (s. Tab. 5.5). Im Zuge dessen wurde auch

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311+G(d)
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{VII})$	3495	3518	3551
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{VIII} - \text{VII})$	37	27	13
$I_{\text{NH}}(\text{VII})$	19	25	21
$I_{\text{NH}}(\text{VIII})$	15	18	11
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{VII})$	1788	1780	1782
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{VIII} - \text{VII})$	-2	0	1
$I_{\text{CO}}(\text{VII})$	224	227	187
$I_{\text{CO}}(\text{VIII})$	233	237	195

Tabelle 5.3.: Peakpositionen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und Intensitäten I in km mol^{-1} der N–H- und C=O-Streckschwingung für die beiden stabilsten Monomerstrukturen des PME auf verschiedenen Niveaus. Es wurde außerdem die Verschiebung zwischen den beiden Konformeren VIII und VII dargestellt.

Dimer	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)		
	ΔE_e	ΔE_0	D_e/n	D_0/n	ΔE_e	D_e/n	D_0/n
VIIS/VIIS (C_2)	0.45	0.00	5.96	5.13	8.00	20.16	18.90
VIIS/VIIIR (C_1)	0.47	0.81	6.21	5.08	–	–	–
VIIS/VIIIR-i (C_1)	0.00	0.93	6.69	5.38	–	–	–
VIIS/VIIS (C_1)	0.45	0.99	6.21	4.99	5.72	21.75	–
VIIS/VIIIR (C_i)	0.73	1.59	6.33	5.05	–	–	–
VIIS/VIIS-i (C_1)	0.93	1.77	6.23	4.95	7.78	21.17	–
VIIS/VIIS (C_1/C_2)	1.06	2.54	5.94	4.57	0.00	25.07	19.96
VIIS/VIIIR (C_i)	5.01	4.11	3.68	3.07	–	–	–
Trimer							
VII/VII/VII A (C_3)	0.00	0.00	11.36	9.74	–	–	–
VII/VII/VII B (C_1)	3.22	4.68	10.29	8.18	–	–	–

Tabelle 5.4.: Vergleich der relativen Energien ΔE_e und ΔE_0 sowie der Dissoziationsenergien D_e/n und D_0/n in die entsprechenden n Fragmente in kJ mol^{-1} von Dimer- und Trimerstrukturen des PME.

der Einfluss der Ethylgruppenrotation untersucht. Es ergaben sich hier nur geringe energetische Unterschiede ($\approx 0.3\text{--}1.0\text{ kJ mol}^{-1}$) und vernachlässigbare Abweichungen der Wellenzahlvorhersage ($\approx 1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ im Fall der Carbonylschwingung und $\approx 0\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ im Fall der N–H-Schwingung). Abgesehen davon stimmen sowohl energetische Reihenfolge als auch Wellenzahlvorhersage in befriedigendem Maße mit denen des Methylesters überein.

Um nun den Ursprung der Clusterpeaks näher zu beleuchten, wurden – zu-

	B3LYP 6-31+G(d)	B3LYP 6-311++G(d,p)	MP2 6-311+G(d)
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{VII})$	3490	3520	3551
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{VIII} - \text{VII})$	41	24	12
$I_{\text{NH}}(\text{VII})$	19	27	21
$I_{\text{NH}}(\text{VIII})$	16	19	11
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{VII})$	1783	1775	1777
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{VIII} - \text{VII})$	-2	0	1
$I_{\text{CO}}(\text{VII})$	231	233	193
$I_{\text{CO}}(\text{VIII})$	239	244	201

Tabelle 5.5.: Peakpositionen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und Intensitäten I in km mol^{-1} der N-H- und C=O-Streckschwingung für die beiden stabilsten Monomerstrukturen des PEE auf verschiedenen Niveaus.

nächst wieder am Beispiel des Methylesters – Untersuchungen zu verschiedenen homo- und heterochiralen Dimerstrukturen durchgeführt. Die energetisch niedrigsten Strukturen finden sich in Abb. 5.8, die dazu gehörigen relativen Energien und die Dissoziationsenergien in Tab. 5.4. Es wurden sowohl Strukturen mit zwei $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Wasserstoffbrücken als auch insertierte Strukturen untersucht, die sich durch eine $\text{NH}\cdots\text{NH}\cdots\text{OC}$ Topologie auszeichnen. Letztere wurden durch ein „i“ im Namen gekennzeichnet. Strukturen, die nicht aus den Monomeren VII und VIII bestehen, sind wie erwartet energetisch nicht konkurrenzfähig und wurden nicht mit dargestellt.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die überwiegende Mehrheit der Dimerstrukturen sich in einem engen energetischen Intervall bewegt ($\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sollten diese Dimere tatsächlich auftreten, so sollten sie eine ähnliche Häufigkeit im Jet aufweisen. Signifikante Chiralitätserkennungseffekte sind nicht erkennbar, was mit den experimentellen Erkenntnissen im Einklang steht.

Die auf B3LYP-Niveau berechneten Bindungsenergien sind verhältnismäßig klein ($\approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Wasserstoffbrücke) und entsprechen bezüglich ihrer Größenordnung ungefähr der nötigen Energie, um ein Monermolekül in eine für die Dimerbildung geeignete Konformation zu bringen. Es lässt sich daraus folgern, dass Dispersionswechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen müssen. Da diese auf B3LYP-Niveau nicht erfasst werden können, wurden einzelne Strukturen auf MP2-Niveau weiteroptimiert. Wie erwartet zeigt sich, dass sich die Dissoziationsenergien drastisch vergrößern. Auch kleinere strukturelle Veränderungen treten ein, die eine Beteiligung einiger CH-Gruppen an schwachen Wasserstoffbrückenbindungen nahe legen.

Die vorausgesagten Frequenzverschiebungen der Dimere im Vergleich zum Monomer sind – mit Ausnahme einiger insertierter Strukturen – durchgehend

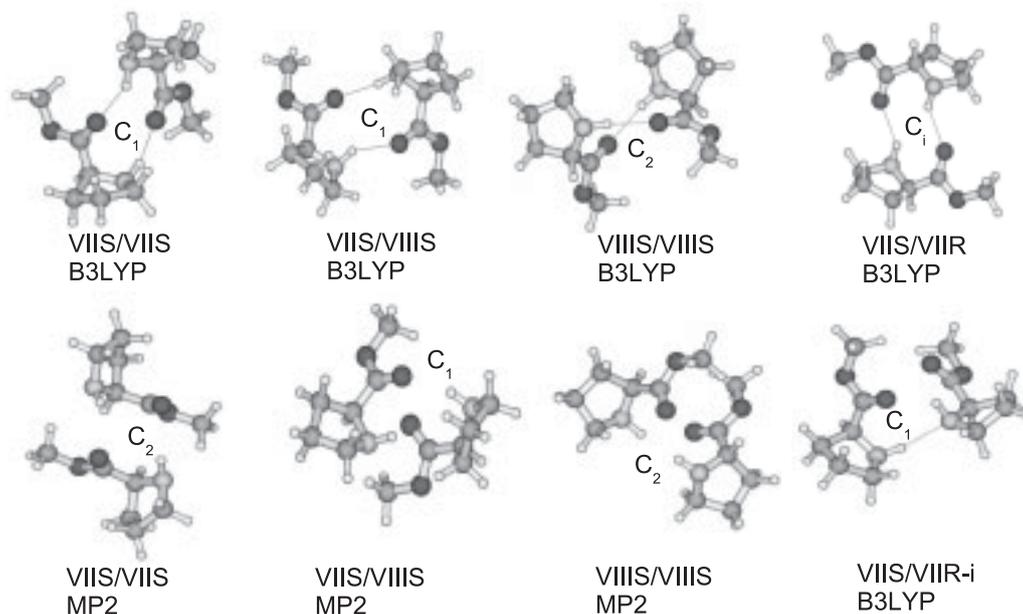


Abbildung 5.8.: Ausgewählte homo- und heterochirale Dimerstrukturen des PME auf B3LYP/6-311++G(d,p) und MP2/6-311+G(d) Niveau.

klein. Es überrascht dabei umso mehr, dass die Intensitätsverstärkung der NH-Streckschwingung dennoch recht beachtlich ist und bis zu eine Größenordnung betragen kann. Betrachtet man nun zusätzlich die graphische Darstellung der Frequenzrechnungen in Abb. 5.9 und Abb. 5.10, so wird klar, dass Dimere in den gemessenen Jetspektren höchstens in Spuren vorkommen können. Kleinere Beiträge zu den unstrukturierten Bereichen der Clusterregionen können zwar nicht ausgeschlossen werden, eine Zuordnung zu Peak C im Fall des Methyl-esters ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Für die Erstellung der Abbildungen wurde von gleichen Anteilen beider Monomere und – basierend auf den berechneten Dissoziationsenergien – einer relativen Konzentration von 2 % pro Dimerstruktur ausgegangen. Als weiteren Anhaltspunkt für die Schlüssigkeit der Ergebnisse können Vergleiche mit den Verdampfungsenthalpien der beiden Ester herangezogen werden. Die Verdampfungsenthalpie des Prolinmethyl-esters beträgt ca. 45 kJ mol^{-1} und wurde durch Erstellung einer Dampfdruckkurve mit Hilfe von Literaturwerten abgeschätzt [128–132]. Der Wert ist deutlich größer als die aus B3LYP-Rechnungen bestimmte Summe zweier Wasserstoffbrückenbindungen und deutet somit erneut auf das Auftreten von Dispersionswechselwirkungen hin. Der entsprechende Wert auf MP2-Niveau stimmt in der Größenordnung erheblich besser mit der experimentellen Verdampfungsenthalpie überein. Auch die gesteigerte Dispersionswechselwirkung beim Übergang von Methyl- zu Ethylester wird durch eine ca. 10 % höhere Verdampfungsenthalpie gut wiedergespiegelt.

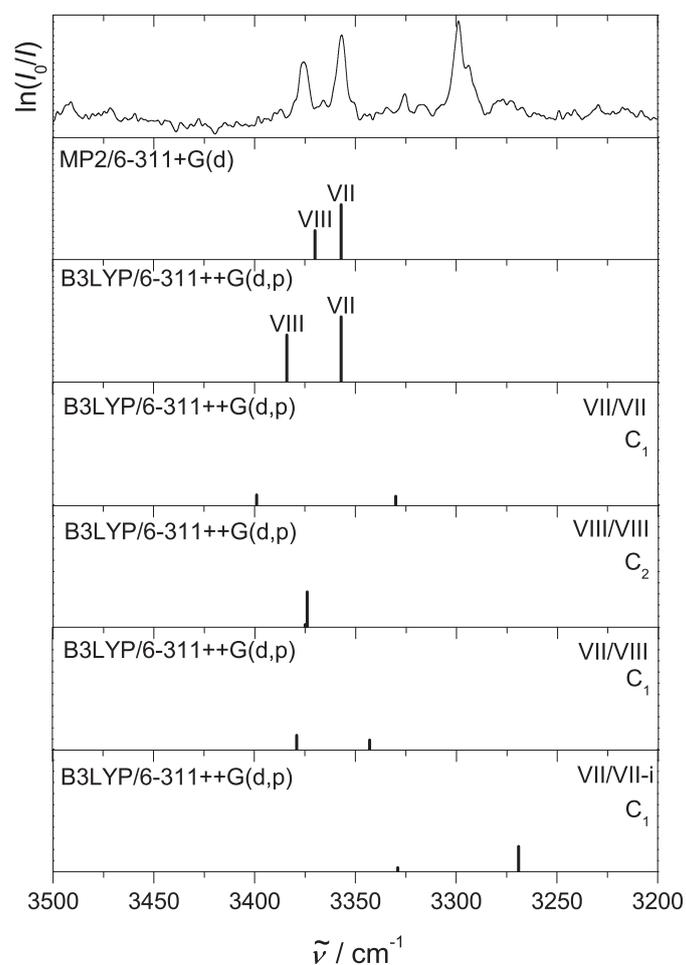


Abbildung 5.9.: *Simulation des Spektrums von enantiomerenreinem PME. Die N–H Streckschwingungen wurden verschoben, so dass die des Konformers VII mit der experimentellen Verschiebung übereinstimmt. Die Abbildung enthält mehrere Dimerstrukturen.*

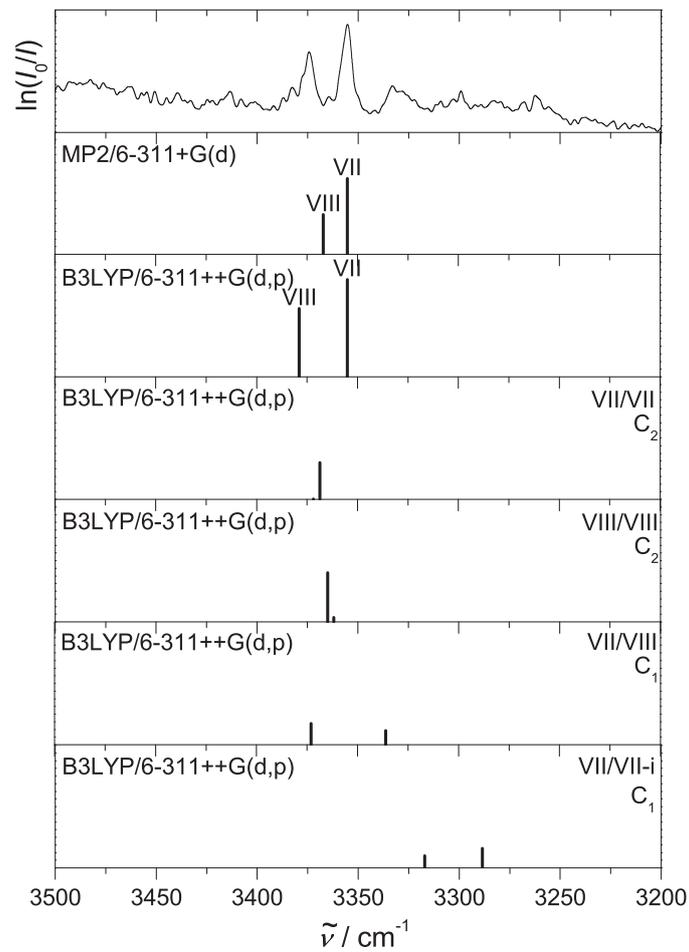


Abbildung 5.10.: *Simulation des Spektrums von enantiomerenreinem PEE. Die N–H Streckschwingungen wurden verschoben, so dass die des Konformers VII mit der experimentellen Verschiebung übereinstimmt. Die Abbildung enthält mehrere Dimerstrukturen.*

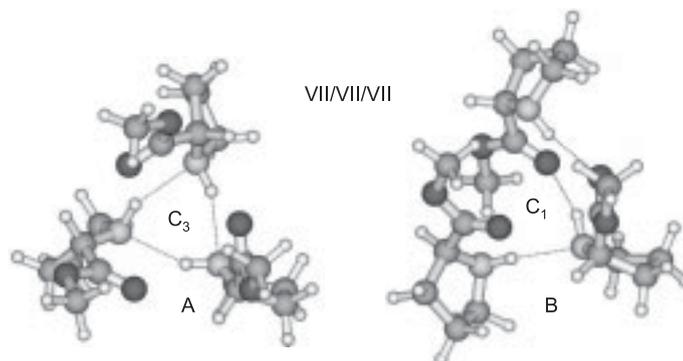


Abbildung 5.11.: *Strukturen von zwei homochiralen PME Trimeren mit unterschiedlicher Wasserstoffbrückentopologie, optimiert auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.*

Darüber hinaus wurden Rechnungen zu kleinen Modellsystemen (Dimethylamin und Methylacetat) durchgeführt, um eine Abschätzung typischer Wechselwirkungsstärken bei den beteiligten funktionellen Gruppen vornehmen zu können (s. Tab. 5.6). Auf B3LYP-Niveau scheint hier der Unterschied zwischen Modellsystem und Prolinester noch recht groß zu sein. Diese Differenz lässt sich allerdings recht leicht erklären, da für die Bildung eines Prolinesterdimers die intramolekulare Wasserstoffbrücke aufgebrochen werden muss, bevor die intermolekulare gebildet werden kann, was zusätzliche Energie erfordert. Beim Übergang zum MP2-Niveau werden diese Unterschiede wahrscheinlich durch die stärkeren Dispersionswechselwirkungen bei den größeren Estermolekülen kompensiert. Beim Vergleich des reinen Dimethylamindimers mit einem gemischten Dimer mit Methylacetat zeigt sich, dass beide Wasserstoffbrückenbindungen von vergleichbarer Stärke sind. Es ergibt sich demnach kein Grund, warum eine N–H···N–H Wechselwirkung bei Prolinesterdimeren bevorzugt auftreten sollte.

Geht man allerdings zu größeren Clustern über, liegt der Fall anders. Durch Bildung von zyklischen Strukturen (s. Abb. 5.11) kann nun mehr als eine NH···NH-Wechselwirkung realisiert werden. Dies führt zu kooperativen Effekten, die den Energiegewinn pro Wasserstoffbrücke – analog zu den Hydroxyestern [133] – deutlich steigern (s. Tab. 5.4). Frequenzvorhersagen für die entsprechende C_3 -symmetrische Struktur und die nächstgünstigste unsymmetrische Trimerstruktur finden sich in Abb. 5.12. Die Verschiebung relativ zum Monomer legt nahe, dass eine solche Trimerstruktur zumindest teilweise für die Entstehung der Clustersignale verantwortlich sein kann. Da bislang allerdings nur Rechnungen auf B3LYP-Niveau vorliegen, kann eine endgültige Zuordnung hier nicht vorgenommen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass weder Spektren noch quantenchemische Rechnungen auf ein besonderes Maß an Clusterbildung hinweisen. Die Jetspektren

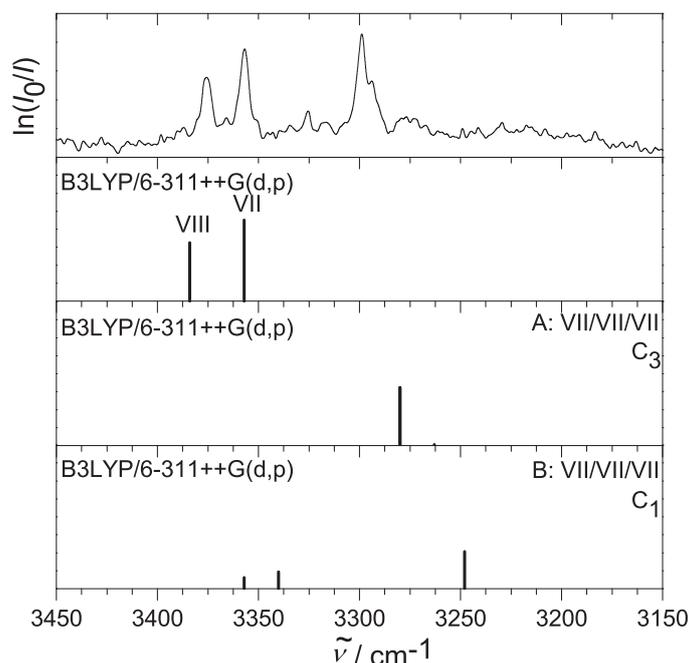


Abbildung 5.12.: *Simulation des Spektrums von enantiomerenreinem PME. Die N–H Streckschwingungen wurden verschoben, so dass die des Konformers VII mit der experimentellen Verschiebung übereinstimmt. Die Abbildung enthält 2 Trimerstrukturen. Ein Trimeranteil von ca. 2 % pro Trimerstruktur wird angenommen.*

sind im Wesentlichen von zwei Monomerstrukturen dominiert, die den Einfluss der Ringkonformation auf intramolekulare Wasserstoffbrücken verdeutlichen. Eine weitere Untersuchung mit Hilfe einer geheizten Düse ist zwar prinzipiell möglich, in diesem Fall allerdings schwer zu realisieren, da durch Erhitzen der Substanz die Polymerisationstendenz deutlich vergrößert wird. Als sinnvolle Fortführung der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse können allerdings Ramanmessungen in der Curry-Jet-Apparatur [134] genannt werden. Diese würden neben der verbesserten Aufklärung der Monomerstruktur die Möglichkeit symmetrischer Clusterstrukturen klären können und so möglicherweise eine sichere Zuordnung der Peaks C und C' erlauben.

5.1.3. Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylat (MPC)

In Abb. 5.13 sind die beiden möglichen Monomerkonformationen des Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylats (MPC) (s. auch [135]), sowie die C_{2h} -symmetrische Dimerstruktur dargestellt. Die nächstgünstigste Dimerstruktur liegt bereits ca. 20 kJ mol^{-1} höher und kann daher ausgeschlossen werden. Die Dissoziationsenergie D_e liegt für das dargestellte Dimer bei 49.3 kJ mol^{-1} (B3LYP/6-311++G(d,p)) und vergrößert sich auf MP2/6-311+G(d)-Niveau auf 60.5 kJ mol^{-1} . Die Korrekturen durch Einbeziehung der Nullpunktsenergie sind klein ($D_0 = 45.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf B3LYP-Niveau). Diese Bindungsenergie von ca. $25\text{--}30 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Wasserstoffbrücke ist somit deutlich höher als der entsprechende Wert bei den aliphatischen Prolinestern.

Ähnlich wie für die Prolinester wurden auch hier Untersuchungen zu einem Modelldimer durchgeführt – in diesem Fall Methylacetat [136] und Formamid [137] (s. Tab. 5.6). Die Dissoziationsenergien pro Wasserstoffbrückenbindung liegen in diesem Fall allerdings auf allen betrachteten Niveaus in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei den entsprechenden MPC-Dimeren. Auf vergleichende Rechnungen mit Pyrrol [138] als Wasserstoffdonor wurde verzichtet, die Resultate werden allerdings wahrscheinlich im gleichen Bereich liegen. Kleine energetische oder spektroskopische Unterschiede können hier durch das vorhandene π -Elektronensystem oder raumübergreifende intramolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden.

Der energetische Unterschied zwischen den beiden Monomerkonformationen beträgt im Einklang mit früheren Untersuchungen [135] gemäß der durchgeführten

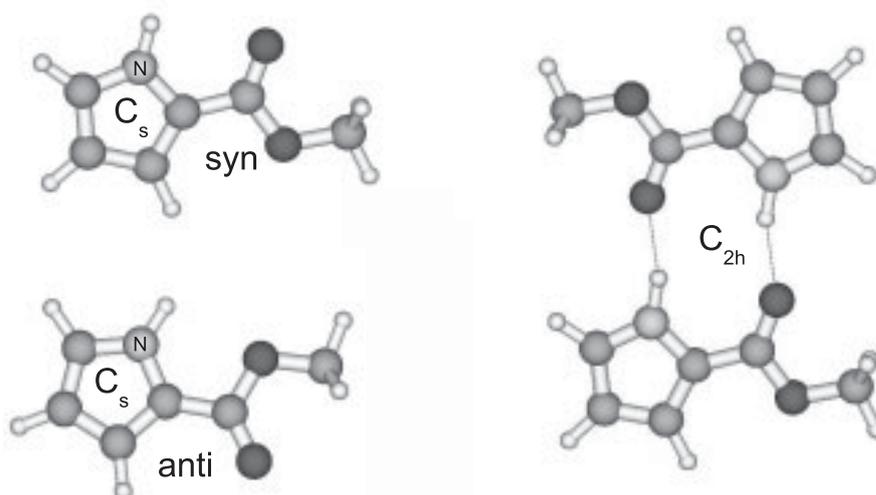


Abbildung 5.13.: Monomerstrukturen (*syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Position der N-H- und der C=O-Gruppen) und stabilste Dimerstruktur von MPC, optimiert auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

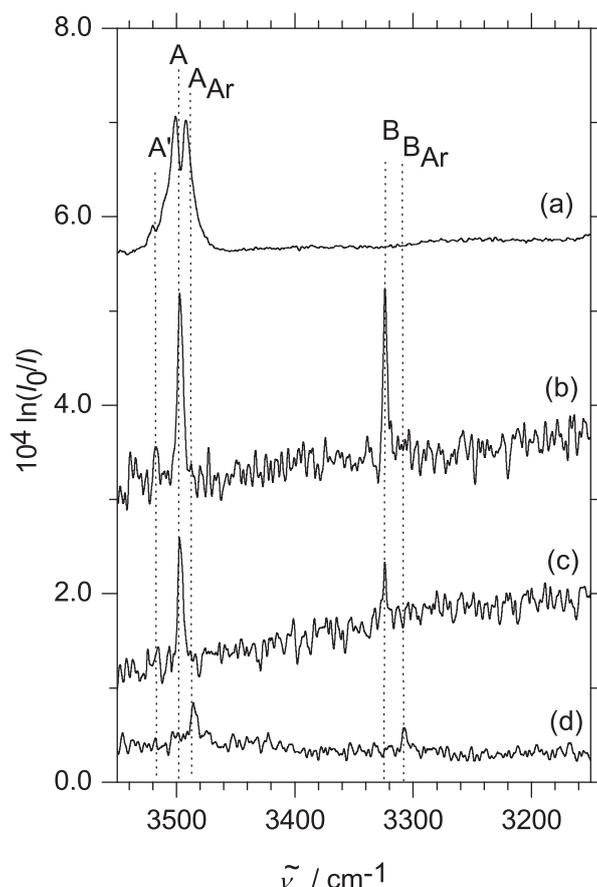


Abbildung 5.14.: Bereich der N–H-Streckschwingung im IR-Spektrum von MPC. (a) Gasphasenspektrum, skaliert mit $\frac{1}{10}$. (b) Jetspektrum von $\leq 0.003\%$ MPC in He bei einem Stagnationsdruck von 1.3 bar. (c) Reduzierter Stagnationsdruck (0.7 bar). (d) Jetspektrum von $\leq 0.003\%$ MPC in Ar bei 0.7 bar.

Rechnungen (s. Tab. 5.7) ca. $4\text{--}5\text{ kJ mol}^{-1}$. Da die Rotationsbarriere zwischen den beiden Strukturen recht hoch ist [135], wird die energetisch höher liegende Konformation wahrscheinlich im Jet ausgefroren [139].

Für das Monomer wird eine NH-Streckschwingung mittlerer Intensität vorhergesagt. Beim Wechsel zum Dimer steigt die Intensität dieser Schwingung um mehr als eine Größenordnung und harmoniert damit gut mit der im Vergleich zu den Prolinestern großen Rotverschiebung und der deutlich höheren Dissoziationsenergie. Auch die Carbonylstreckschwingung wird in Folge der Dimerisierung leicht verschoben, gewinnt aber im Vergleich zur Monomerbande nur leicht an Intensität.

Bemerkenswert ist, dass auf MP2-Niveau die prognostizierte Verschiebung deutlich kleiner ist als auf B3LYP-Niveau, obwohl auf ersterem eine höhere Dissozia-

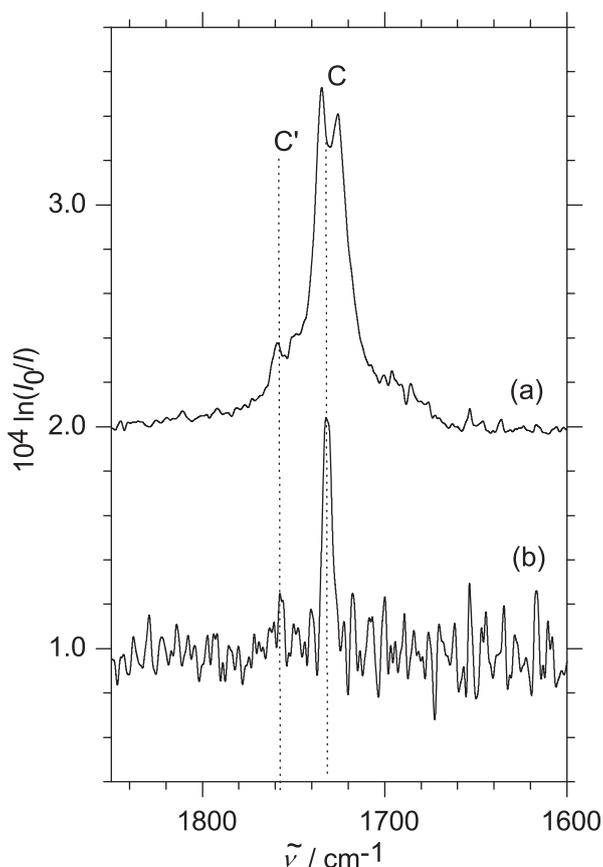


Abbildung 5.15.: Bereich der C=O-Streckschwingung im IR Spektrum von MPC. (a) Gasphasenspektrum, skaliert mit $\frac{1}{10}$. (b) Jetspektrum von $\leq 0.003\%$ MPC in He bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar.

tionsenergie bestimmt wurde. Dieser Effekt wurde bereits am verwandten Pyrrol-2-carboxaldehyd beobachtet [140] und deutet darauf hin, dass die verwendeten Pople-Basissätze in Kombination mit der MP2-Methode zumindest bei den hier untersuchten Systemen deutliche Defizite aufweisen. Dies äußert sich auch im Auftreten negativer Frequenzen bei der MP2-Rechnung (eine im Fall des Monomers, vier im Fall des Dimers). Die B3LYP-Rechnungen stellen geringere Ansprüche an die Basis und liefern eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Es sollen nun die experimentellen Spektren (s. Abb. 5.14) diskutiert und mit den Voraussagen verglichen werden. Sowohl in der Gasphase als auch in den Jetspektren ist zunächst nur eine Monomerbande erkennbar. Die zweite, ungünstigere Struktur könnte möglicherweise Ursprung der schwachen, in der Gasphase erkennbaren Schulter sein, die ihre Entsprechung in einem sehr schwachen Peak in den Jetspektren findet (A', 3517 cm^{-1} , vgl. Tab. 5.8). Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis reicht hier allerdings nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung treffen

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

Dimer		B3LYP/ 6-311++G(d,p)		MP2/ 6-311+G(d)	
		D_e/n	D_0/n	D_e/n	D_0/n
Dimethylamin/ Methylacetat	$\text{NH}_{sp^3} \cdots \text{O}=\text{C}$	13	9	23	19
Dimethylamin/ Dimethylamin	$\text{NH}_{sp^3} \cdots \text{NH}_{sp^3}$	13	9	24	21
Prolinester/ Prolinester	$\text{NH}_{sp^3} \cdots \text{O}=\text{C}$	4–6	4–6	25	
Formamid/ methyl acetate	$\text{NH}_{sp^2} \cdots \text{O}=\text{C}$	30	24	37	32
MPC/MPC	$\text{NH}_{sp^2} \cdots \text{O}=\text{C}$	25	23	30	

Tabelle 5.6.: Vergleich von MPC, den Prolinestern und einer Auswahl kleiner Modelldimere bzgl. der Dissoziationsenergien D_e/n und D_0/n pro Wasserstoffbrückenbindung in kJ mol^{-1} . Wenn mehrere Strukturen möglich sind, wurde die energetisch günstigste auf dem höchsten betrachteten Recheniveau ausgewählt.

zu können. Matrixspektren liegen für diese Substanz nicht vor. Aus in Tetrachlormethan gemessenen Flüssigphasenspektren lässt sich allerdings eine Verschiebung von 32 cm^{-1} als Folge des Lösungsmiteleinflusses auf eine neue Bandenposition von $3465\text{--}3466 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln [135, 141]. Eine zweite Bande in diesen Spektren, die bei $3479\text{--}3482 \text{ cm}^{-1}$ auftrat, könnte wiederum der zweiten Monomerstruktur zugeordnet werden [141, 142].

Was die Voraussage der Dimerverschiebung angeht, so stimmen die Prognosen auf B3LYP-Niveau gut mit dem experimentellen Wert von 173 cm^{-1} überein, während auf MP2-Niveau eine deutlich kleinere Verschiebung vorhergesagt wird. Durch Vergleich der berechneten Intensitäten mit den gemessenen Spektren lässt sich ein Dimeranteil von ca. 5 % abschätzen. Eine Variation des Trägergases von Helium zu Argon führt wie erwartet zu kleinen Verschiebungen. Dies wirkt sich bei Monomer

	E_e	E_0
B3LYP/6-31+G(d)	5.1	4.8
B3LYP/6-311++G(d,p)	4.5	4.2
MP2/6-311+G(d)	4.2	

Tabelle 5.7.: Isomerisierungsenergien für den Übergang zwischen dem energetisch günstigsten (*syn*) Konformer und dem weniger stabilen (*anti*) Konformer von MPC in kJ mol^{-1} ohne (E_e) und mit (E_0) Einbeziehung der Nullpunktsenergie.

		$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}@Ar$
$\tilde{\nu}_{NH}$	A'	3517	–
	A	3498	3486
	B	3324	3307
$\tilde{\nu}_{CO}$	C	1732	–
	C'	1757	–

Tabelle 5.8.: Experimentelle Peakpositionen der NH-Streckschwingungen $\tilde{\nu}_{OH}$ und Carbonylstreckschwingungen $\tilde{\nu}_{CO}$ in cm^{-1} von MPC.

und Dimer allerdings unterschiedlich aus (Monomer 12 cm^{-1} vs. Dimer 17 cm^{-1}) und lässt auf verschiedenartige Wechselwirkungen mit den Argonatomen schließen [143]. In Tetrachlormethan ist die gemessene Verschiebung mit $147\text{--}149\text{ cm}^{-1}$ deutlich kleiner [135, 141]. Allerdings sind Vergleiche mit thermisch angeregten Lösungen nur begrenzt sinnvoll, da die Wasserstoffbrückenbindung hier geschwächt ist und außerdem immer eine Konkurrenz zu der Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen auftritt [118]. Ein Vergleich mit dem verwandten Aldehyd [140] zeigt, dass dieser den besseren Akzeptor darstellt, da hier eine eindeutig größere Verschiebung auftritt (220 cm^{-1} im Fall der NH-Streckschwingung).

In keinem der Spektren wurde ein Hinweis auf π -Stacking oder pyrrolähnliche $NH\cdots\pi$ Wechselwirkungen gefunden [144, 145]. Dies kann als klarer experimenteller Nachweis der Überlegenheit der $NH\cdots O=C$ -Bindung über $\pi\cdots\pi$ - [119] oder $\pi\cdots HN$ -Bindungen (vgl. Kap. 5.3.3 und 5.3.4). angesehen werden.

Der Carbonylbereich liefert, was die Interpretation des Monomers angeht, ähnliche Ergebnisse wie der NH-Bereich (s. Abb. 5.15). Erneut ist in der Gasphase im Wesentlichen eine intensive Bande erkennbar (C), die dem stabileren der beiden Monomere zugeordnet werden kann. Eine Schulter sowie ein schwacher Peak (C') im Jetspektrum scheinen auf die zweite Monomerkonformation hinzuweisen, doch auch hier ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht gut genug, um eine zweifelsfreie Zuordnung vorzunehmen.

Im Gegensatz zu der NH-Streckschwingung ist für den Carbonylbereich in den Jetspektren keine Dimerbande erkennbar. Die Ursache liegt hier wahrscheinlich in der kleinen Dimerkonzentration und der kleineren Intensitätsverstärkung vom Monomer zum Dimer. Dies führt zu einem wenig intensiven Dimerpeak, der – ähnlich wie das zweite Monomer – im Rauschen verschwindet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den Spektren des MPCs vor allem eine Monomerkonformation dominant in Erscheinung tritt. Die Spektren sind auf B3LYP-Niveau gut zu beschreiben. Die Dimerstruktur weist eine starke Rotverschiebung im NH-Streckschwingungsbereich auf und liefert ein gutes Beispiel für starke Wasserstoffbrückenbindungen, wobei dispersive Wechselwirkungen und schwache, CH-gebundene Wasserstoffbrücken hier nahezu keine Rolle spielen.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	MP2/ 6-311+G(d)
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{M})$	3644	3645	3653
$I_{\text{NH}}(\text{M})$	91	100	96
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{M} - \text{D}_{\text{Ra}})$	175	200	135
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{M} - \text{D}_{\text{IR}})$	164	188	126
$I_{\text{NH}}(\text{D}_{\text{IR}})$	1887	1985	1656
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{M})$	1746	1740	1762
$I_{\text{CO}}(\text{M})$	413	420	330
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{M} - \text{D}_{\text{Ra}})$	29	32	12
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{M} - \text{D}_{\text{IR}})$	22	24	13
$I_{\text{CO}}(\text{D}_{\text{a}})$	1406	1447	1174

Tabelle 5.9.: Peakpositionen der N–H-Streckschwingung des stabilsten Monomers ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{M})$) und des stabilsten Dimers in cm^{-1} (Raman-aktiv $\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{D}_{\text{Ra}})$, IR-aktiv $\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{D}_{\text{IR}})$) von MPC und Intensitäten I in km mol^{-1} , berechnet mit verschiedenen Rechenniveaus. Die Ergebnisse der MP2-Rechnung können allerdings nur begrenzt verwendet werden, da sowohl für das Monomer, als auch für das Dimer auf Grund des kleinen Basissatzes imaginäre Frequenzen aufgetreten sind [140].

Dies ist einerseits auf die starre Struktur des MPC-Monomers zurückzuführen, die praktisch keine Möglichkeit für zusätzliche, stabilisierende Wechselwirkungen bietet. Andererseits macht es den Effekt der NH-Hybridisierung deutlich: Ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom führt zu deutlich stärkeren Wechselwirkungen, die eine Struktur mit entsprechenden funktionellen Gruppen immer dominieren werden.

5.2. Prolinol

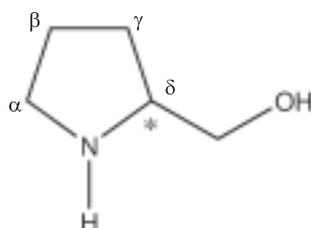


Abbildung 5.16.: Struktur von Prolinol.

Das Prolinolmolekül (s. Abb. 5.16) ist strukturell ein naher Verwandter des Prolins. Es stellt eine reduzierte, flüchtigere Variante der Aminosäure dar und ist daher in Ansätzen auch im Filet-Jet analysierbar.

Abb. 5.17 enthält eine Mittelung aller verfügbaren Jetspektren (b) von Prolinol und ein Gasphasenspektrum (a). Im unteren Bereich der Abbildung befinden sich Spektrensimulationen des Prolinolmonomers.

Das Gasphasenspektrum zeigt vor allem die OH-Streckschwingung des Prolinols. Die NH-Streckschwingung hat eine zu geringe IR-Intensität und ist daher nicht sichtbar – auch im Jet wird sie voraussichtlich nicht in Erscheinung treten. Im Jet spaltet sich die breite OH-Streckschwingung in zwei Peaks ungefähr gleicher Intensität im Abstand von 23 cm^{-1} auf. Das Spektrum ähnelt daher sehr den Spektren der Prolinester, die (hier allerdings bezüglich der NH-Schwingung) eine vergleichbare Aufspaltung aufweisen. Cluster sind hier nur zu erahnen und sollen daher an anderer Stelle mit der Hilfe einer heizbaren Düse näher untersucht werden [146]. Auch was quantenchemische Rechnungen betrifft soll hier nur auf das Monomer eingegangen werden.

Wie sich herausstellt existieren auch hier zwei energetisch eng beieinander liegende Monomerstrukturen (s. Tab. 5.10¹), die sich bezüglich der Ringkonformation unterscheiden (s. Abb. 5.18). Wie bei den Prolinestern weist der Pyrrolidinring eine

¹Die zugehörigen Rechnungen wurden durchgeführt von J. Lee.

	B3LYP/6-311+G(d)		MP2/6-311+G(d)	MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	(single point) ΔE_e	ΔE_e	ΔE_0
I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
II	0.51	0.76	1.02	1.35	1.35

Tabelle 5.10.: Relative Energien der beiden stabilsten Monomerstrukturen des Prolinols in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie.

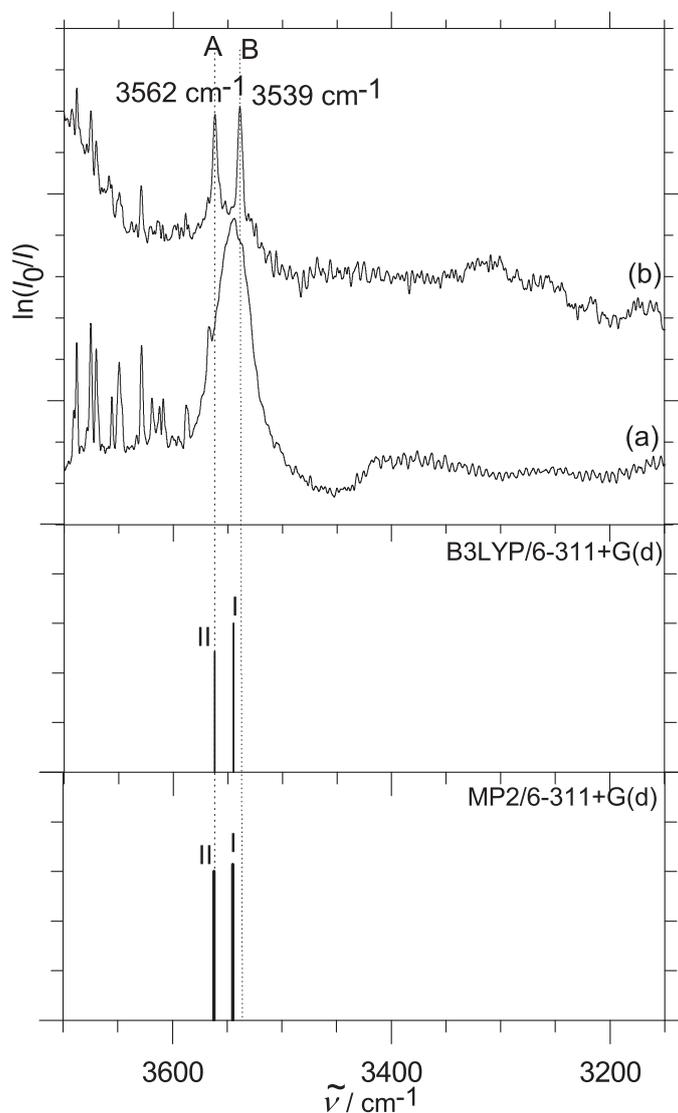


Abbildung 5.17.: Experimentelle Spektren (oberer Teil) und Spektrensimulation (unterer Teil) des OH-Streckschwingungsbereichs von Prolinol. Die experimentellen Spektren beinhalten eine Gasphase (a), gemessen bei 160 mbar, und ein Jetspektrum (b) bei 0.7 bar Stagnationsdruck. Beide Spektren wurden bei einer Konzentration von ungefähr 0.003 % Substanz in Trägergas gemessen. Die Spektrensimulationen enthalten die IR-Intensitäten der beiden stabilsten Monomerstrukturen bei Annahme eines 1:1-Verhältnisses, berechnet auf B3LYP/6-311+G(d)- und MP2/6-311+G(d)-Niveau.



Abbildung 5.18.: Zwei energetisch günstige Monomerstrukturen des Prolinols, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Briefumschlag-Form auf. Die „Spitze“ des Briefumschlags ist jedoch im Gegensatz zu den Prolinestern, wo sie am β -Kohlenstoffatom lokalisiert ist, hier am α -Kohlenstoffatom zu finden.

Der wesentliche strukturelle Unterschied im Vergleich zu den Aminosäureestern entsteht aus der Anwesenheit der OH-Funktion. Die Aminogruppe wirkt hier nicht als Wasserstoffdonor, sondern als Akzeptor, was wahrscheinlich auch die Unterschiede in der Ringkonformation erklärt.

Experimentelle und berechnete Verschiebung stimmen recht gut überein (s. Tab. 5.11 und Abb. 5.17). Wie bei den Prolinestern stellt sich auch hier die Frage, welches der beiden Monomere das stabilere ist. Alle bisher durchgeführten quantenchemischen Rechnungen stimmen darin überein, dass Struktur I die stabilere sein sollte (entsprechend Peak B im experimentellen Spektrum). Dieser Befund konnte jedoch leider nicht durch entsprechende Experimente untermauert werden. Sowohl Messungen in Neon als auch mit einem gewissen Anteil an Argon (bis zu 16% in Helium) hatten auf das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks keinen merkbaren Einfluss. Bei Verwendung von reinem Argon als Trägergas verschwanden beide Peaks in Folge der Bandenverbreiterung im Rauschen. Es empfiehlt sich demnach wahrscheinlich, für die Monomere Rechnungen auf höherem Niveau durchzuführen um die Ergebnisse zu untermauern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Prolinol in einigen Bereichen ähnliche Eigenschaften aufweist wie die Prolinester. Das Clusterverhalten kann an Hand einer heizbaren Düse [147] näher untersucht werden – eine Methode, die bei den Prolinestern auf Grund der hohen Polymerisationstendenz nicht möglich war.

	B3LYP/6-311+G(d)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I_{IR}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I_{IR}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}
I	3676	42	3532	0	3724	44	3560	2
II	3693	34	3530	1	3741	42	3560	2

Tabelle 5.11.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{OH} und I_{NH} in km mol^{-1} der beiden stabilsten Prolinolmonomere auf verschiedenen Rechenniveaus.

5.3. Pyrrol und Pyrrolidin

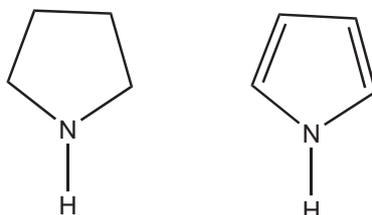


Abbildung 5.19.: Struktur von Pyrrolidin und Pyrrol.

Im folgenden Kapitel sollen zwei einfachste Beispiele für Moleküle mit NH-Funktion vorgestellt und experimentell sowie theoretisch untersucht werden: Pyrrol und Pyrrolidin (s. Abb. 5.19). Wie die Prolinester und MPC unterscheiden sich Pyrrolidin und Pyrrol vor allem in Bezug auf die Hybridisierung der NH-Gruppe (sp^2 im Fall des Pyrrols, sp^3 im Fall des Pyrrolidins). Entsprechend sollten bereits in den Spektren der Reinsubstanzen Unterschiede im Bezug auf Clusterkonzentration und Verschiebung der NH-Streckschwingung der entsprechenden Cluster relativ zum Monomer festzustellen sein.

Durch das Fehlen der Carbonylgruppe als potentieller Wasserstoffbrückenakzeptor grenzt sich die Zahl der möglichen Clusterstrukturen stark ein. Zyklische Strukturen, wie sie auch am Beispiel des Prolinmethylesters untersucht wurden, sind allerdings immer noch möglich und sogar wahrscheinlich.

Um das Wechselspiel von NH-Funktion und π -Elektronensystem als Wasserstoffbrückenakzeptor näher zu beleuchten, wurden auch Mischungen der beiden Substanzen untersucht. Bezüglich der Reinsubstanzen soll an dieser Stelle vor allem auf die Spektren des Pyrrolidins eingegangen werden, da Pyrrol und seine Derivate bereits an anderer Stelle ausführlich behandelt wurden [11, 148].

5.3.1. Experimentelle Ergebnisse: Pyrrolidin

Pyrrolidin wurde bereits auf unterschiedliche Weise experimentell untersucht. Es finden sich Mikrowellenspektren von gasförmigem Pyrrolidin [149] und auch von Jet-gekühltem [150, 151], Elektronenbeugungsexperimente [152] sowie IR- und Ramanpektren von Gas- und Flüssigphase [153–158]. Auch Matrixspektren existieren bereits [157] (s. Tab. 5.12 für einen Vergleich von Jetspektrum und Matrixspektrum). Alle genannten Literaturstellen beziehen sich allerdings auf das Pyrrolidinmonomer. Selbst wenn eindeutig Cluster beobachtet wurden [157], wurde keine weiterführende Interpretation durchgeführt, so dass bezüglich der Pyrrolidinaggregate noch zahlreiche Fragen offen sind.

Abb. 5.20 stellt einige FTIR-Jetspektren im NH-Streckschwingungsbereich bei unterschiedlichen Konzentrationen sowie ein Gasphasenspektrum vor. Bereits in der

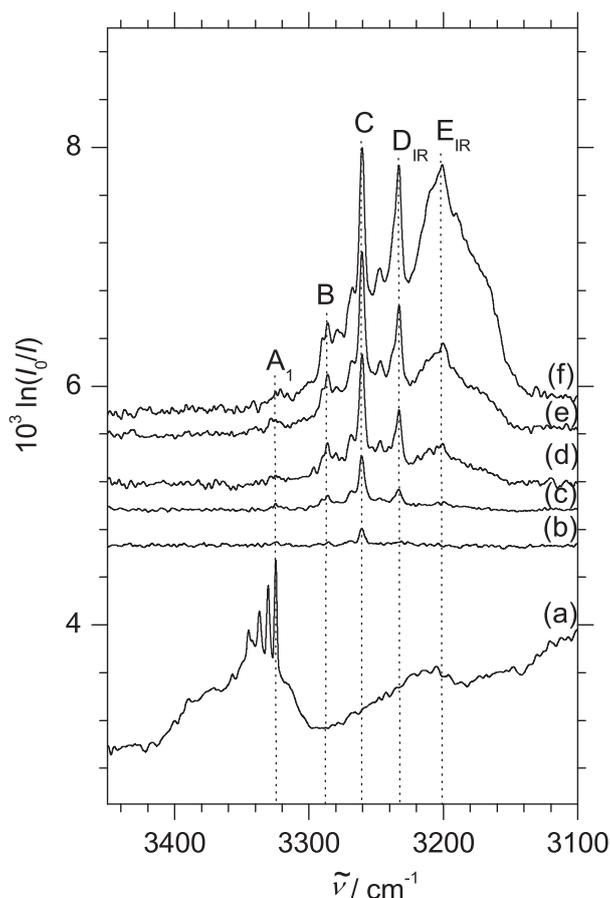


Abbildung 5.20.: *N-H* Streckschwingungsbereich des FTIR-Spektrums von Pyrrolidin. (a) Gasphasenspektrum skaliert mit $\frac{1}{3}$. (b) Jetspektrum mit einer Konzentration von 0.003 % Pyrrolidin in He, expandiert bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar. (c) Jetspektrum mit reduziertem Stagnationsdruck (0.4 bar) und erhöhter Konzentration (0.012 %). (d)-(f) Weiter erhöhte Konzentrationen: (d) 0.018 %, (e) 0.06 %, (f) 0.12 %.

Gasphase (a) lässt sich ein interessantes Bandenprofil erkennen: Es ist nicht nur – wie bei einem einzelnen NH-Oszillator zu erwarten wäre – ein Peak erkennbar, sondern eine Serie von mindestens vier separaten Peaks. Diese Struktur lässt sich über eine Wechselwirkung der NH-Streckschwingung mit der Ringtorsion erklären. Weiterhin ist leicht ersichtlich, dass die NH-Streckschwingung eine sehr geringe IR-Intensität aufweist – es ist demnach zweifelhaft, ob im Jet überhaupt Monomer sichtbar sein wird.

Darüber hinaus kann auf Grund bereits vorliegender Arbeiten (vgl. z. B. Ref. [150]) davon ausgegangen werden, dass das Pyrrolidinmonomer in zwei verschiedenen Konformationen vorliegt. Im IR-Spektrum ist nur die Bande der stabileren Kon-

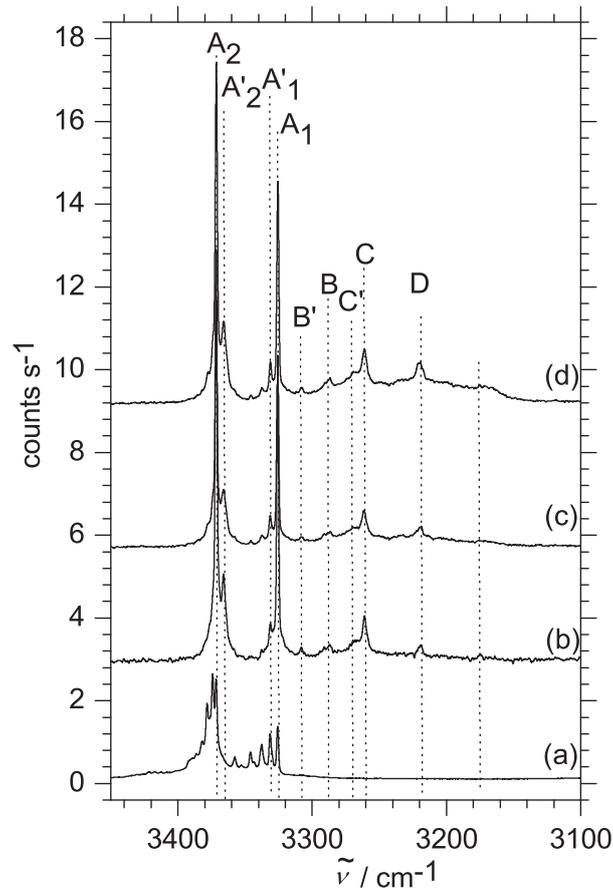


Abbildung 5.21.: *N-H* Streckschwingungsbereich des Raman-Spektrums von Pyrrolidin. (a) Gasphasenspektrum skaliert mit $\frac{1}{30}$, gemessen bei einem Druck von 2 bar mit einer Maximalkonzentration von ca. 0.3 % Pyrrolidin in Helium. (b)-(d) Jetspektren unterschiedlicher Konzentration, gemessen mit einem Stagnationsdruck von ca. 0.7 bar. (b) $x_{\max} = 0.3\%$ Pyrrolidin in Helium. (c) $x_{\max} = 0.6\%$. (d) $x_{\max} = 0.9\%$.

formation sichtbar, bei der die NH-Funktion sich in äquatorialer Position befindet. Um die Erklärung der Monomermultipletts über heiße Banden zu verifizieren, wurde das Verhältnis der Intensitäten je zweier benachbarter Peaks in dem Multiplett um A_1 mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung ausgewertet:

$$\frac{I_{v+1}}{I_v} = e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

I bezeichnet hier die Intensität des jeweiligen Peaks, v die Quantenzahl des Torsionsschwingungsniveaus, aus dem der Übergang startet, R die Gaskonstante, T die Temperatur in K und ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden

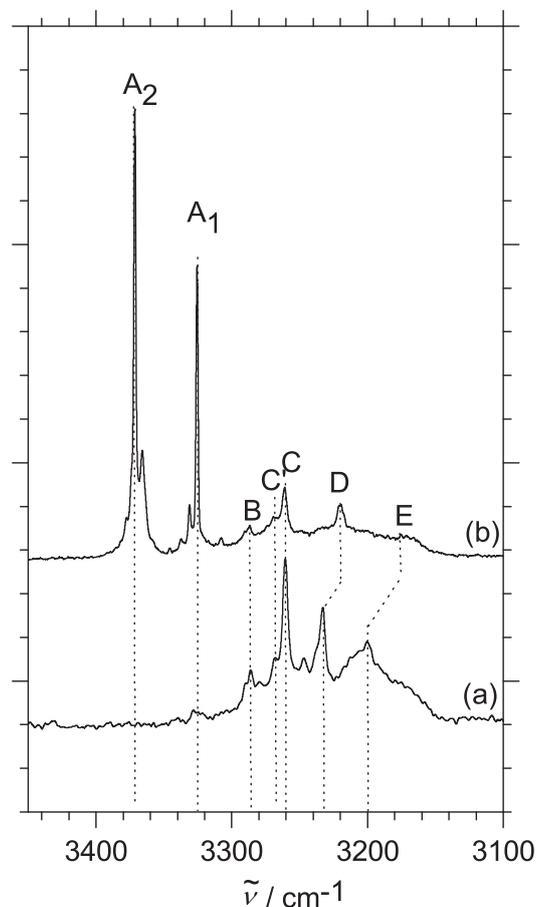


Abbildung 5.22.: Vergleich von Raman- und IR-Jetspektrum von Pyrrolidin. (a) FTIR-Jetspektrum, gemessen bei 0.4 bar Stagnationsdruck und einer Konzentration von 0.02 % Pyrrolidin in Helium. (b) Raman-Jetspektrum, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck und einer Maximalkonzentration von 0.9 %.

betrachteten Niveaus der Torsionsschwingung. Es kann so die erwartete Position der Torsionsschwingung berechnet werden, indem die Energiedifferenz ΔE in cm^{-1} ausgerechnet wird. Es ergaben sich, je nach betrachtetem Intensitätspaar, die Werte 33 cm^{-1} , 64 cm^{-1} und 62 cm^{-1} . Diese Werte stimmen überwiegend gut mit dem experimentellen Wert von 65 cm^{-1} [154] für die Torsionsschwingung überein und bestätigen damit die Interpretation.

Wechselt man nun zu den Jetspektren (b-f), so bestätigt sich zunächst die Vermutung, dass hier nur schwer Monomer nachzuweisen sein wird: Ein Peak an entsprechender Stelle ist bestenfalls zu erahnen (A_1). Geht man zu höheren Konzentrationen über, so erscheinen nacheinander diverse rotverschobene Peaks, die eindeutig Clustern zugeordnet werden können. Durch Vergleich der Skalierung

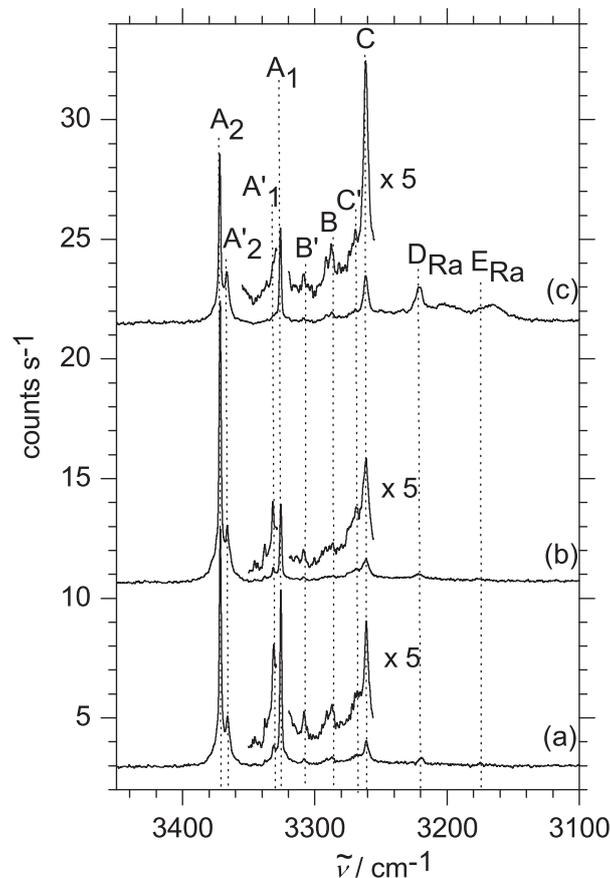


Abbildung 5.23.: Raman-Jetspektren von Pyrrolidin, gemessen mit unterschiedlichen Trägergasen. (a) 100 % Helium. (b) 5 % Argon in Helium. (c) 100 % Neon. Alle Spektren wurden gemessen bei einer Konzentration von ca. 0.3 % Pyrrolidin in Trägergas und bei einem Stagnationsdruck von ca. 0.8 bar.

der einzelnen Peaks bei ansteigender Konzentration kann auf die Existenz von mindestens drei verschiedenen Clustergrößen geschlossen werden. Diese sind wahrscheinlich Dimer (Peak B und C, für Peakpositionen und Verschiebungen relativ zum Monomer vgl. auch Tab. 5.12), Trimer (Peak D_{IR}) und Tetramer (Peak E_{IR}). Auch das Vorkommen größerer Cluster kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist es bereits bei Peak E_{IR} schwieriger, eine scharfe Peakposition zu bestimmen. Größere Cluster weisen wahrscheinlich auch eine größere Vielfalt an möglichen Geometrien auf mit geringeren Rotverschiebungen im Vergleich zum nächstkleineren Aggregat, so dass sich hier keine einzelnen Peaks mehr separieren lassen.

Um die Interpretation der Spektren zu erleichtern, wurden zusätzlich Ramanmessungen am Curry-Jet-Experiment durchgeführt [134]. Hier sollten der bzw.

		$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ (Jet)	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ (N ₂ -Matrix [157])
Pyrrolidin	A ₁	3326		
	A' ₁	3331	5	–
	A ₂	3371	45	–
	A' ₂	3366	40	–
	B	3287	–39	–
	B'	3308	–18	–
	C	3261	–65	–78
	C'	3268	–58	–67
	D _{IR}	3233	–93	–99
				–102
	D _{Ra}	3219	–107	–
	E _{IR}	3200	–126	–130
	E _{Ra}	3175	–151	–
Pyrrol	P	3533		
Pyrrol+Pyrrolidin	F	3227	–99	
	G	3194	–132	
	H	3404	–129	

Tabelle 5.12.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ in cm^{-1} für die Jetspektren von reinem Pyrrolidin, hochverdünntem reinem Pyrrol und einer Mischung beider Substanzen. Außerdem sind die Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ relativ zum jeweiligen Monomer und Vorschläge für eine äquivalente Verschiebung aus [157] in cm^{-1} enthalten.

die Monomerpeaks besser sichtbar sein. Außerdem kann aus einer Kombination beider Spektrensätze geschlossen werden, welche der Clusterpeaks wahrscheinlich zu symmetrischen Strukturen gehören, da die Peaks dann in IR- und Ramanpektrum nicht die gleiche Position haben.

Eine entsprechende Konzentrationsreihe von Ramanspektren inklusive Gasphasenspektrum (a) findet sich in Abb. 5.21. Hier sind zwei Peakserien in der Gasphase erkennbar, die wahrscheinlich mit zwei Monomerkonformationen zu deuten sind (Peak A₁ und A₂). Beim Übergang zu den Jetspektren verschwinden die Nebenpeaks weitestgehend, und nur die „Hauptpeaks“ bleiben über. Einzig A'₁ könnte hier als Überbleibsel der vorherigen Bandenstruktur interpretiert werden.

Bei höheren Konzentrationen wird eine Kombination von Clusterpeaks sichtbar, die gut mit der im Filet-Jet beobachteten zu korrelieren scheint. Peak C stimmt mit seinem IR-Äquivalent überein, außerdem sind bei verbessertem Signal-zu-Rausch-Verhältnis noch eine Schulter C' sowie zwei kleine Peaks B und B' sichtbar, die mit steigender Konzentration alle gleich skalieren und damit

wahrscheinlich (zusammen mit A_2') einem oder mehreren Dimeren zuzuordnen sind. Dafür spricht auch, dass bei zwei Monomerkonformationen auch mindestens vier verschiedene Dimerstrukturen möglich sind. Ein einzelner Dimerpeak wäre also eher überraschend gewesen.

Die stärker verschobenen Peaks D_{Ra} und E_{Ra} sind nicht mit Peaks aus den IR-Spektren zur Deckung zu bringen (s. auch Abb. 5.22), auf Grund ihres Skalierungsverhaltens aber wahrscheinlich D_{IR} und E_{IR} zuzuordnen. D und E stellen somit Clusterstrukturen dar, die höchstwahrscheinlich symmetrisch sind – z. B. zyklische Trimer- oder Tetramerstrukturen.

Im Ramanexperiment wurde außer dem Einfluss der Konzentration auch der Einfluss verschiedener Trägergase untersucht (s. Abb. 5.23). Da sowohl Argon als auch Neon einen stärkeren Relaxationseffekt als reines Helium zeigen, kann bei Vorhandensein mehrerer Strukturen gleicher Clustergröße eventuell eine Unterscheidung bezüglich der Stabilität getroffen werden: Der zur energetisch höher gelegenen Struktur gehörige Peak verliert im Verhältnis zu dem der stabileren Struktur an Intensität. Außerdem sind durch den stärkeren Kühlungseffekt höhere Clusterkonzentrationen zu erwarten.

Bezüglich der beiden Monomerpeaks entsprechen die Beobachtungen den Erwartungen: Der weiter blauverschobene Peak A_1 verliert mit einem Helium-Argon-Gemisch als Trägergas an Intensität. Das hier durchgeführte Experiment unterstützt demnach die bisherigen Erkenntnisse [151]: Es existieren zwei Monomerkonformationen des Pyrrolidins. Laut Literatur sollten beide eine Briefumschlag-Konformation aufweisen und sich über die Position der NH-Funktionalität unterscheiden. Die stabilere Konformation sollte hier die NH-Gruppe in äquatorialer Position haben.

Weiterhin ist zu beobachten, dass der Peak A_1' sowie die Schulter C' in reinem Neon an Intensität verlieren. Die naheliegendste Erklärung wäre, dass beide Peaks der gleichen, höherenergetischen Dimerspezies angehören (Donor- und Akzeptorpeak). Bei Peak A_1' kann dies jedoch nicht als sicher angesehen werden, da er bezüglich der Position genau mit einem Peak des NH-Multipletts übereinstimmt, das bereits in der Gasphase sichtbar ist. Dieses Multiplett verliert zwar bereits im Heliumjet an Intensität, verschwindet jedoch nur in Neon vollständig. Es kann sich demnach ebenso um unvollständig gekühltes Monomer handeln. Dennoch kann in Folge der C'-Relaxation die Existenz von mindestens zwei Dimerstrukturen als gesichert angenommen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bereits die rein experimentellen Ergebnisse einiges an Rückschlüssen zulassen: Es existieren zwei Monomerkonformationen (Briefumschlag mit äquatorialem und axialem NH), mindestens zwei Dimerkonformationen und zwei symmetrische größere Cluster (wahrscheinlich Trimer und Tetramer). Die genaue Struktur dieser Dimere und Cluster soll nun mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen näher beleuchtet werden.

5.3.2. Quantenchemische Rechnungen: Pyrrolidin

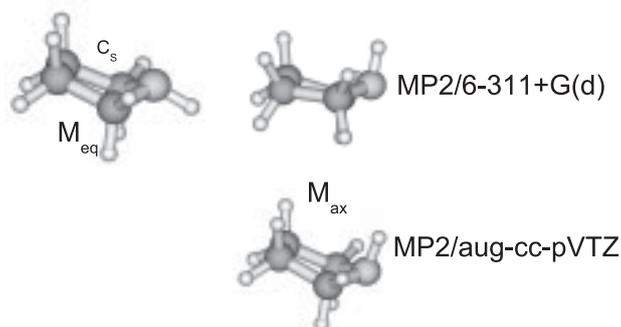


Abbildung 5.24.: Zwei energetische Minima des Pyrrolidinmonomers. M_{eq} hat C_2 -Symmetrie, M_{ax} ist je nach betrachtetem Rechenniveau unterschiedlich stark verzerrt.

Bezüglich des Monomers wurde – unabhängig von schon veröffentlichten Ergebnissen (s. unter anderem [123, 152, 158–160]) – eine Geometrieoptimierung von 11 Startstrukturen vorgenommen, die sich bezüglich Ringkonformation (Briefumschlag vs. Twist) und Position der NH-Gruppe unterschieden. Auf B3LYP-Niveau wurden zwei energetische Minima gefunden, die sich mit den experimentell und theoretisch ermittelten (s. Ref. [123, 150, 151, 158], Abb. 5.24) decken: Beide Strukturen besitzen eine Briefumschlag-Konformation und unterscheiden sich bezüglich der NH-Position. Der energetische Unterschied zwischen beiden ist relativ gering (je nach Rechenmethode maximal 1 kJ mol^{-1} , s. Tab. 5.13), was erklärt, warum beide im Jet sichtbar sind. Die vorhergesagte Frequenzverschiebung zwischen M_{ax} und M_{eq} stimmt ebenfalls gut mit der experimentell bestimmten überein (s. Tab. 5.14), genau so wie die Tatsache, dass beide Monomere im IR-Spektrum nahezu unsichtbar sein sollten, während sie im Raman-Spektrum gut nachweisbar sind.

Auf MP2-Niveau lässt sich die axiale Struktur nicht als Minimum isolieren. Eine Struktur ohne negative Frequenzen in der anschließenden Frequenzrechnung lässt sich nur durch leichtes Verdrillen der Ringstruktur zu einer mehr twistförmigen

	B3LYP				MP2					
	6-31+G(d)		6-311++G(d,p)		6-311+G(d)		6-311G(2df,p)		aug-cc-pVTZ	
	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0
M_{eq}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
M_{ax}	1.06	0.99	0.76	0.69	0.71	0.91	0.51	0.76	0.85	0.53

Tabelle 5.13.: Relative Energien der beiden Monomerstrukturen des Pyrrolidins in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

		$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
B3LYP/6-31+G(d)	M_{eq}	3515	0.0	140
	M_{ax}	3474	0.9	88
B3LYP/6-311++G(d,p)	M_{eq}	3536	0.2	149
	M_{ax}	3499	0.6	102
MP2/6-311+G(d)	M_{eq}	3558	0.3	126
	M_{ax}	3538	0.6	80
MP2/6-311G(2df,p)	M_{eq}	3540	1.2	120
	M_{ax}	3515	0.4	70
MP2/aug-cc-pVTZ	M_{eq}	3546	1.3	–
	M_{ax}	3513	1.0	–

Tabelle 5.14.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ der beiden Pyrrolidinmonomere auf verschiedenen Rechenniveaus.

	B3LYP/6-31+G(d)				B3LYP/6-311++G(d,p)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
$M_{\text{ax}}^{\text{D}} M_{\text{eq}}^{\text{A}}$	1.10	1.20	13.92	10.91	0.84	0.73	13.24	10.49
$(M_{\text{eq}})_2$	0.06	0.11	13.91	11.01	0.11	0.34	13.21	10.19
$(M_{\text{ax}})_2$	0.93	0.78	15.15	12.31	0.55	0.61	14.29	11.30
$M_{\text{eq}}^{\text{D}} M_{\text{ax}}^{\text{A}}$	0.00	0.00	15.02	12.11	0.00	0.00	14.08	11.22
	MP2/6-311+G(d)							
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0				
$M_{\text{ax}}^{\text{D}} M_{\text{eq}}^{\text{A}}$	0.00	0.00	31.48	28.43				
$(M_{\text{eq}})_2$	1.07	0.77	29.70	26.75				
$(M_{\text{ax}})_2$	2.42	2.90	29.77	26.44				
$M_{\text{eq}}^{\text{D}} M_{\text{ax}}^{\text{A}}$	3.31	3.37	28.18	25.06				

Tabelle 5.15.: Relative Energien und Dissoziationsenergien in die jeweiligen Monomerkonformationen von vier möglichen Dimerstrukturen des Pyrrolidins in kJ mol^{-1} , mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie auf B3LYP- und MP2-Niveau mit verschiedenen Basissätzen.

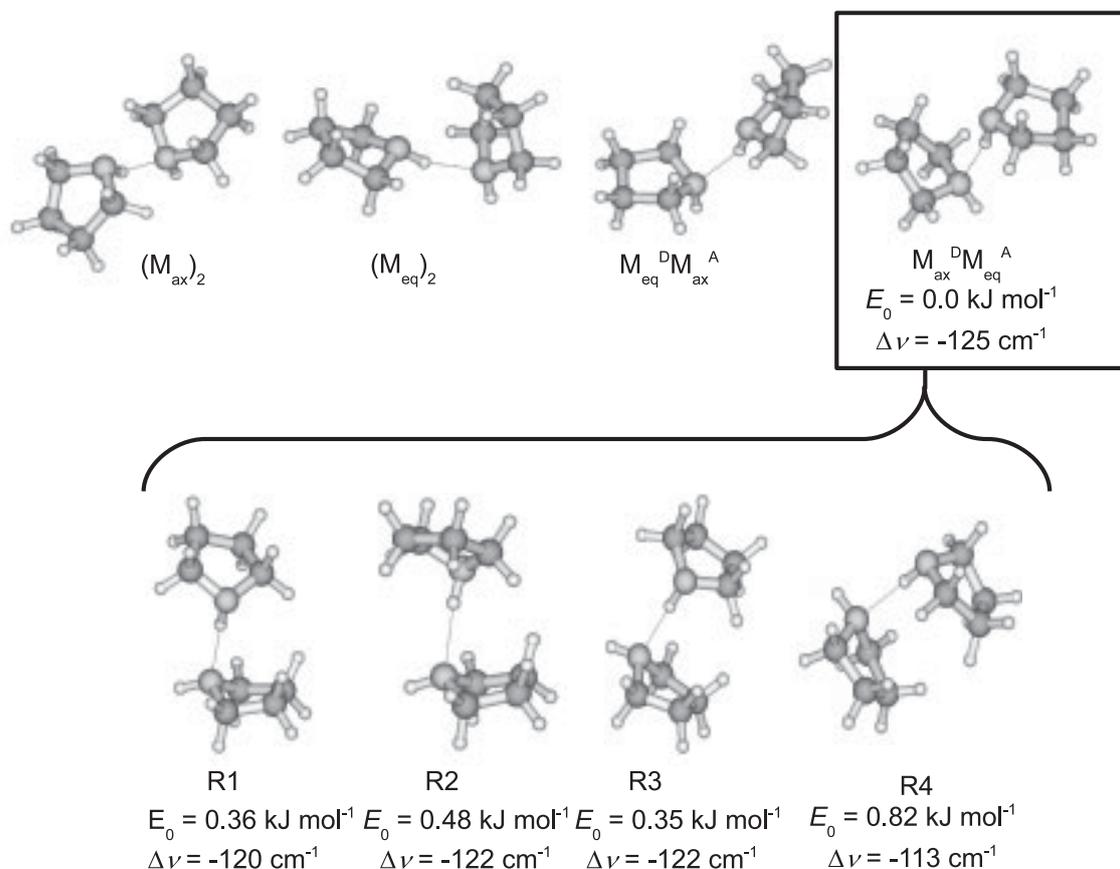


Abbildung 5.25.: Mögliche Dimerstrukturen von Pyrrolidin, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Für $M_{ax}^D M_{eq}^A$ sind außerdem verschiedene Rotationsisomere R1–R4 inklusive relativer Energie unter Miteinbeziehung der Nullpunktsenergie E_0 in kJ mol^{-1} und Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ der Donorbande relativ zu M_{eq} in cm^{-1} dargestellt.

Konformation erreichen. Auch dies kommt nicht sehr überraschend, da auch schon in älteren Arbeiten Probleme bei der Optimierung dieser Struktur festgestellt wurden [154]. Bei Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes ist die Verdrillung allerdings wieder so klein, dass die Struktur fast C_S -Symmetrie erreicht. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [151] ist daher davon auszugehen, dass die tatsächliche Struktur einer Briefumschlag-Form entspricht.

Für die Pyrrolidindimere wurde bereits vermutet, dass es vier mögliche Kombinationen von Monomeren gibt. M_{ax} und M_{eq} können jeweils als Wasserstoffakzeptor und Wasserstoffdonor fungieren und erzeugen so Dimere der Form $(M_{ax})_2$, $(M_{eq})_2$, $M_{ax}^D M_{eq}^A$ und $M_{eq}^D M_{ax}^A$, deren C–N···N–C-Diederwinkel jeweils noch variiert werden können. Es wurden für jede Kombination diverse Startstrukturen erstellt, die sich bezüglich des C–N···N–C-Winkels unterscheiden (Variation in 10° -Schritten) und

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

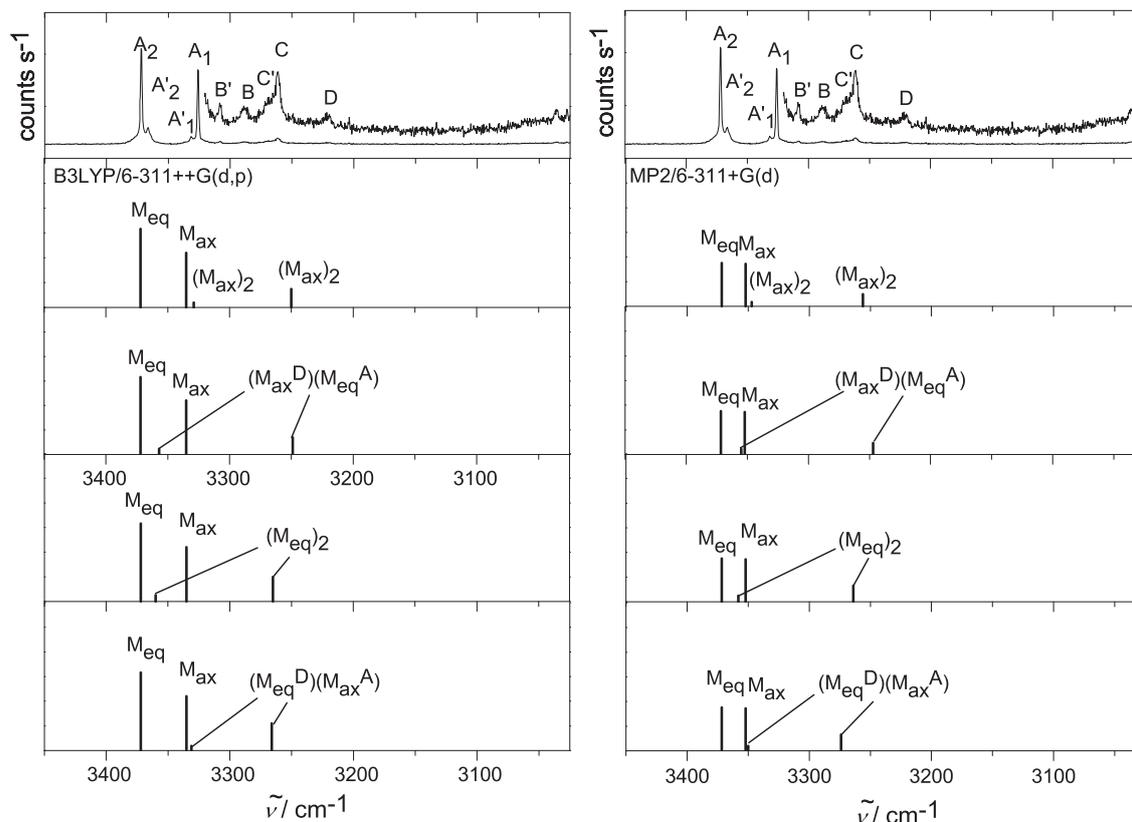


Abbildung 5.26.: *Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs von Pyrrolidin. Die Abbildung enthält die Ramanintensitäten beider Monomerstrukturen und verschiedener mögliche Dimerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)- und MP2/6-311+G(d)-Niveau.*

auf MP2-Niveau optimiert. Es wurden so für jede Kombination drei bis sechs Minima erhalten, die energetisch allerdings sehr nah beieinander liegen (nie mehr als 2 kJ mol^{-1} Unterschied in der relativen Energie auf MP2/6-311+G(d)-Niveau) und wahrscheinlich über eine flache Rotationsbarriere miteinander verbunden sind. Allgemein gilt (auf MP2-Niveau): $E(M_{\text{ax}}^{\text{D}}M_{\text{eq}}^{\text{A}}) < E((M_{\text{eq}})_2) < E((M_{\text{ax}})_2) < E(M_{\text{eq}}^{\text{D}}M_{\text{ax}}^{\text{A}})$. Es wird hier zunächst auf die Auflistung aller Strukturen verzichtet und nur die jeweils stabilste auf MP2-Niveau diskutiert (genaue Energien s. Tab. 5.15, Strukturen s. Abb. 5.25, oberer Teil). Aus dieser Reihenfolge lässt sich schließen, dass hier ein äquatorialer Wasserstoffakzeptor gegenüber einem axialen bevorzugt ist, während es beim Wasserstoffdonor genau umgekehrt ist. Wahrscheinlich werden auf diese Art und Weise die Dispersionswechselwirkungen optimiert – eine These, für die auch der Wechsel in der energetischen Reihenfolge in Tab. 5.15 beim Übergang von B3LYP- zu MP2-Niveau spricht.

Geht man über zur Frequenzvorhersage (s. Abb. 5.26 und Tab. 5.16), so zeigt sich,

dass auch diese relativ leicht in Übereinstimmung mit dem Experiment zu bringen ist^{2,3}. Die Donor-NH-Schwingungen passen recht gut zu den Peaks C und C', wobei der axiale Donor immer weiter rotverschoben ist als der äquatoriale, also eher zu Peak C passen würde. Da im Experiment Peak C' als energetisch höher liegend nachgewiesen wurde (s. Kap. 5.3.1), besteht hier keinerlei Widerspruch zwischen Experiment und Theorie. Bei Betrachtung der Intensitäten wird außerdem deutlich, dass diese Strukturen nur deshalb im IR-Spektrum sichtbar sind, weil sie eine extreme Intensitätsverstärkung im Vergleich zum Monomer erfahren

²Da im Fall des Dimers die Peakpositionen in Raman- und FTIR-Experiment übereinstimmen, wurde hier nur ein Vergleich mit dem Ramanspektrum durchgeführt.

³Die Intensitäten wurden skaliert, um sie dem experimentellen Spektrum anzupassen. Die Verhältnisse entsprechen – wenn alle Simulationen mit einbezogen werden – 81.5% Monomer, 16.3% Dimer, 1.4% Trimer und 0.7% Tetramer. Für die Berechnung der Konzentrationen wurde von zwei Monomerkonformationen, vier Dimerkonformationen (jeweils alle Konformationen zu gleichen Teilen besetzt) und jeweils einer Trimer- und Tetramerstruktur ausgegangen.

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
$(M_{\text{eq}})_2$	3416	268	505	3429	269	469
	3506	0	113	3524	0	118
$(M_{\text{ax}})_2$	3402	212	355	3414	235	347
	3470	1	85	3493	1	91
$M_{\text{eq}}^{\text{D}} M_{\text{ax}}^{\text{A}}$	3419	296	538	3430	307	515
	3472	1	84	3495	1	91
$M_{\text{ax}}^{\text{D}} M_{\text{eq}}^{\text{A}}$	3400	195	342	3413	208	327
	3503	0	110	3521	0	113
	MP2/6-311+G(d)					
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$			
$(M_{\text{eq}})_2$	3450	241	224			
	3544	0	82			
$(M_{\text{ax}})_2$	3442	222	204			
	3533	1	74			
$M_{\text{eq}}^{\text{D}} M_{\text{ax}}^{\text{A}}$	3460	230	233			
	3536	1	106			
$M_{\text{ax}}^{\text{D}} M_{\text{eq}}^{\text{A}}$	3433	215	320			
	3541	0	115			

Tabelle 5.16.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36} \text{m}^2 \text{sr}^{-1}$ verschiedener Pyrrolidindimere auf verschiedenen Rechenniveaus.

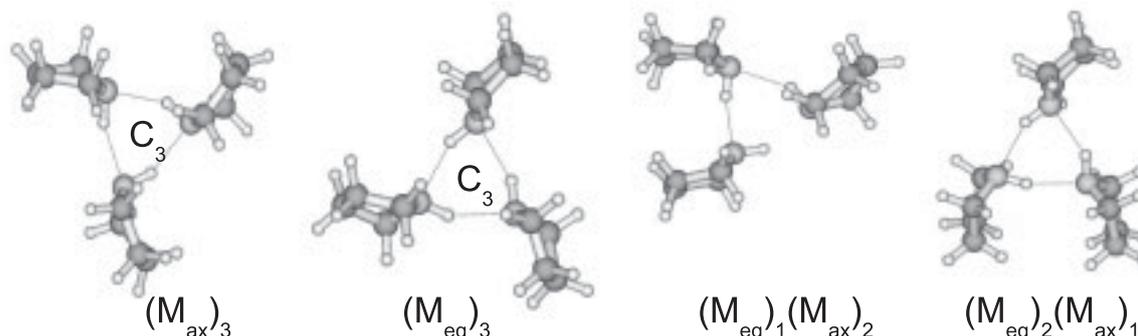


Abbildung 5.27.: Mögliche Trimerstrukturen von Pyrrolidin, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

(ca. 3 Größenordnungen im Fall von M_{eq}). Bei den Akzeptorschwingungen lässt sich die äquatoriale recht zweifelsfrei Peak A_2' zuordnen. Die axiale Akzeptorschwingung könnte B' oder A_1' zugeordnet werden (oder genau unter A_1 liegen) – eine endgültige Aussage ist zunächst schwierig, da die Genauigkeit der Rechnungen hier an ihre Grenzen stößt. Geht man davon aus, dass zumindest die Richtung der Verschiebung – also zu geringeren Wellenzahlen – richtig vorhergesagt wurde, so ist eine Zuordnung zu B' allerdings wahrscheinlicher. Peak B kann in dieser Interpretation keiner speziellen Struktur zugeordnet werden.

	B3LYP/6-31+G(d)				B3LYP/6-311++G(d,p)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
$(M_{ax})_3$	0.00	0.00	46.87	39.27	0.00	0.00	43.66	36.17
$(M_{eq})_1(M_{ax})_2$	1.19	1.53	44.62	36.76	1.22	1.19	41.68	34.29
$(M_{eq})_2(M_{ax})_1$	2.02	1.50	42.74	35.80	2.00	1.48	40.14	33.31
$(M_{eq})_3$	2.31	2.07	41.39	34.24	2.31	2.37	39.06	31.74
	MP2/6-311+G(d)							
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0				
$(M_{ax})_3$	0.00	0.00	81.42	74.48				
$(M_{eq})_1(M_{ax})_2$	0.94	0.04	79.77	73.54				
$(M_{eq})_2(M_{ax})_1$	2.50	1.03	77.51	71.64				
$(M_{eq})_3$	3.90	2.65	75.40	69.12				

Tabelle 5.17.: Relative Energien und Dissoziationsenergien in die jeweiligen Monomerkonformationen von vier möglichen Trimerstrukturen des Pyrrolidins in kJ mol^{-1} , mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktenergie auf B3LYP- und MP2-Niveau mit verschiedenen Basissätzen.

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
$(\text{M}_{\text{ax}})_3$	3348	0	769	3359	3	724
	3365	393	214	3377	410	198
	3366	395	214	3379	405	196
$(\text{M}_{\text{eq}})_3$	3373	5	983	3380	7	903
	3389	425	306	3398	444	273
	3391	426	299	3401	435	269
$(\text{M}_{\text{eq}})_1(\text{M}_{\text{ax}})_2$	3355	28	726	3365	34	675
	3369	334	234	3381	352	217
	3383	447	365	3395	452	330
$(\text{M}_{\text{eq}})_2(\text{M}_{\text{ax}})_1$	3362	39	745	3372	45	701
	3378	355	352	3388	378	299
	3391	436	356	3403	433	330
	MP2/6-311+G(d)					
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}				
$(\text{M}_{\text{ax}})_3$	3385	1				
	3408	380				
	3408	378				
$(\text{M}_{\text{eq}})_3$	3398	1				
	3422	430				
	3422	430				
$(\text{M}_{\text{eq}})_1(\text{M}_{\text{ax}})_2$	3358	278				
	3434	119				
	3444	330				
$(\text{M}_{\text{eq}})_2(\text{M}_{\text{ax}})_1$	3368	236				
	3450	260				
	3421	283				

Tabelle 5.18.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ verschiedener Pyrrolidintrimere auf verschiedenen Rechenniveaus.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-31+G(d)				B3LYP/6-311++G(d,p)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
$(M_{ax})_4$	0.00	0.00	70.66	58.53	0.00	0.00	68.63	56.93
$(M_{eq})_2(M_{ax})_2$	2.62	0.72	68.13	57.81	2.53	1.18	64.58	54.37
$(M_{eq})_4$	2.55	1.77	65.99	54.78	2.68	2.45	62.90	51.72
	MP2/6-311+G(d)							
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0				
$(M_{ax})_4$	0.00	138.61						
$(M_{eq})_2(M_{ax})_2$	1.00	136.20						
$(M_{eq})_4$	4.31	131.47						

Tabelle 5.19.: Relative Energien und Dissoziationsenergien in die jeweiligen Monomerkonformationen von drei möglichen Tetramerstrukturen des Pyrrolidins in kJ mol^{-1} , mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktenergie auf B3LYP- und MP2-Niveau mit verschiedenen Basissätzen.

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\tilde{\nu}_{NH}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\tilde{\nu}_{NH}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
$(M_{ax})_4$	3322	659	110	3331	673	105
	3322	659	110	3331	673	105
	3331	151	453	3342	161	413
	3302	0	945	3311	0	875
$(M_{eq})_4$	3333	890	19	3343	891	14
	3333	890	19	3343	891	14
	3342	18	772	3353	15	691
	3311	0	1423	3321	0	1311
$(M_{eq})_2(M_{ax})_2$	3323	615	37	3335	645	37
	3335	925	58	3346	968	57
	3340	99	739	3351	55	663
	3308	7	1135	3318	0	1046

Tabelle 5.20.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{NH}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36} \text{m}^2 \text{sr}^{-1}$ verschiedener Pyrrolidintetramere auf verschiedenen Rechenniveaus.

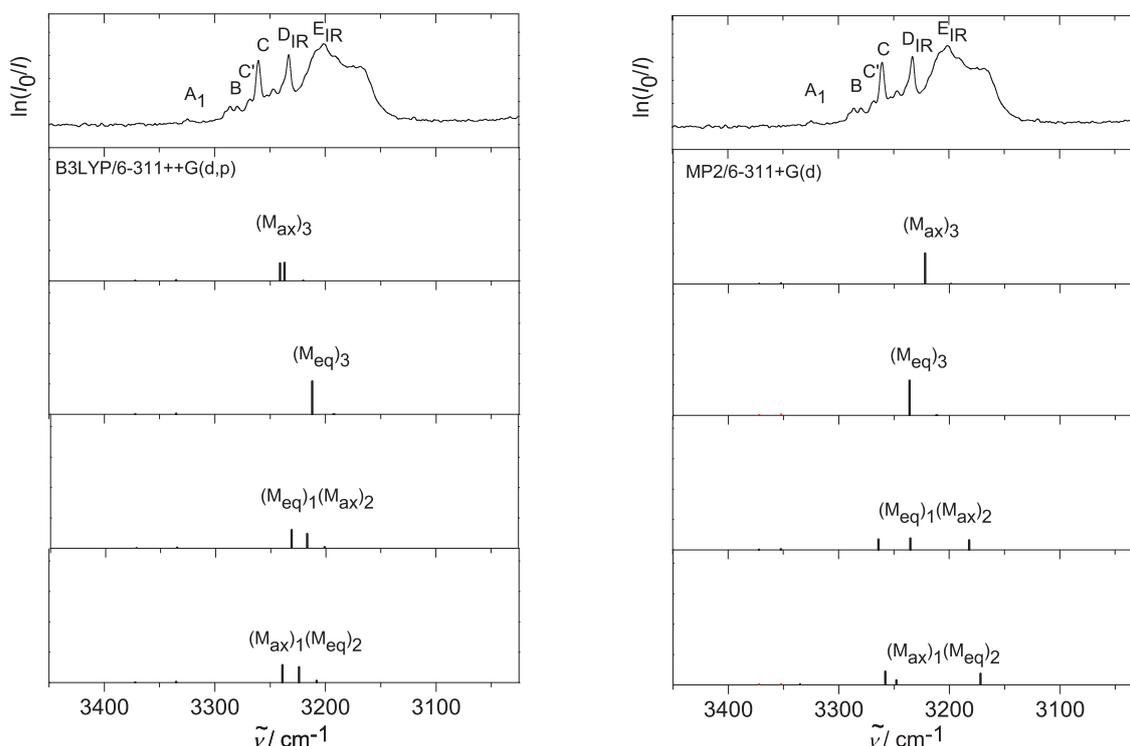


Abbildung 5.28.: Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs von Pyrrolidin. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten beider Monomerstrukturen und verschiedener mögliche Trimerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)- und MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Da innerhalb jeder Kombination zweier Monomere kleine Unterschiede bezüglich der Frequenzrechnung festgestellt wurden, sollen diese hier exemplarisch an Hand der Kombination $M_{ax}^D M_{eq}^A$ untersucht werden. Im unteren Teil von Abb. 5.25 sind die verschiedenen lokalen Minima dargestellt, die durch Variation des C–N···N–C-Diederwinkels von $M_{ax}^D M_{eq}^A$ und anschließende Geometrieoptimierung erhalten werden. Die ebenfalls enthaltenen relativen Energien sind alle kleiner als 1 kJ mol^{-1} und die berechneten Frequenzverschiebungen relativ zu M_{eq} bewegen sich mehrheitlich im Bereich um -122 cm^{-1} . Die Ausnahme bildet die Sandwich-artige Struktur R4, die fast 10 cm^{-1} weniger verschoben ist. Analoge Betrachtungen können für $(M_{ax})_2$ angestellt werden: Auch hier existieren Sandwich-Strukturen, die sich bezüglich der Frequenzverschiebung von den anderen Rotationsisomeren abgrenzen. Die durch eine äquatoriale Donorfunktion verknüpften Dimere können derartige Strukturen nicht ausbilden.

Es eröffnet sich so eine zweite Möglichkeit der Interpretation für den Dimerbereich: Peak C könnte der axialen Donorschwingung von $M_{ax}^D M_{eq}^A$, R1-R3 oder den analogen $(M_{ax})_2$ -Abkömmlingen zuzuordnen sein während C' R4 oder ein analoges

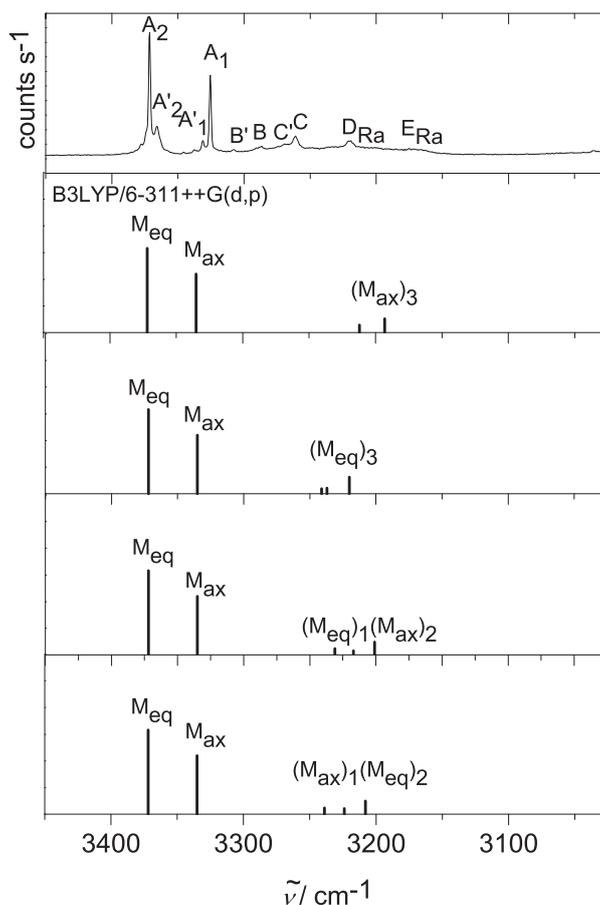


Abbildung 5.29.: Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs von Pyrrolidin. Die Abbildung enthält die Ramanintensitäten beider Monomerstrukturen und verschiedener mögliche Trimerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

$(M_{ax})_2$ -Sandwich repräsentiert. Die äquatoriale Donorschwingung passt in diesem Fall zu B. Auch diese Interpretation harmoniert mit den Relaxationsexperimenten, da sowohl B als auch C' bei Trägergasvariation an Intensität verlieren. Eine Zuordnung von R4 zu B ist unwahrscheinlich, da R4 sowohl auf MP2- als auch auf B3LYP-Niveau eine größere Verschiebung relativ zum Monomer aufweist als die am weitesten verschobene äquatoriale Donorschwingung. Der Vorteil dieser zweiten Interpretationsmöglichkeit ist, dass hier alle Peaks zugeordnet werden können, während bei der ersten Möglichkeit B unberücksichtigt bleibt. Bei einer flachen Barriere würden allerdings alle Rotationsisomere in das günstigste relaxieren. Da dann nur die vier erstgenannten Dimere (s. Abb. 5.25 oben) in Frage kommen, spricht dies eher für die erste Zuordnungsmöglichkeit. Eine endgültige Entscheidung kann ohne Kenntnis der genauen Höhe der Rotationsbarriere allerdings nicht

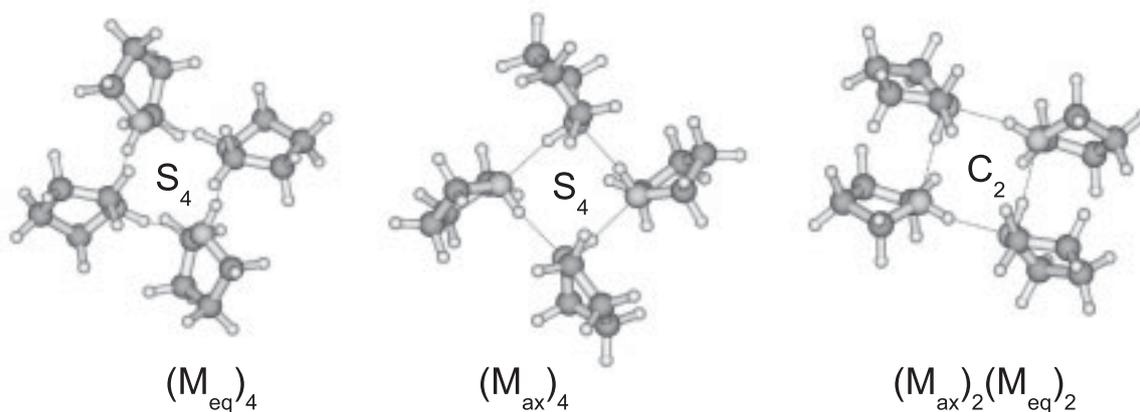


Abbildung 5.30.: Mögliche Tetramerstrukturen von Pyrrolidin, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

getroffen werden.

Im Fall des Trimers wurde bereits über die IR/Raman-Nichtübereinstimmung gezeigt, dass dieses höchstwahrscheinlich symmetrisch ist. Dementsprechend bieten sich zyklische Strukturen an. Wie bei vielen Verbindungen des Typs R–XH sind diese Strukturen stabiler als offenkettige, da die Zahl der Kontakte zwischen den Molekülen maximiert wird und die Wechselwirkungen sich durch die auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen statt findende Polarisierung verstärken. In diesem Fall wurden die beiden C_3 -symmetrischen Trimere $(M_{ax})_3$ und $(M_{eq})_3$ behandelt, sowie (testweise) zwei gemischte und daher unsymmetrische Strukturen $((M_{eq})_2(M_{ax})_1)$ und $(M_{eq})_2(M_{ax})_1$, s. Abb. 5.27). Eine versuchsweise gerechnete offenkettige Struktur befindet sich auf MP2/6-311+G(d)-Niveau wie erwartet bereits ca. 10 kJ mol^{-1} über dem Minimum und ist nicht mit abgebildet. Für die anderen Strukturen finden sich relative Energien und Dissoziationsenergien in Tab. 5.17. Wieder liegen die Strukturen energetisch relativ dicht beieinander. Wie erwartet ist allerdings ein symmetrisches $(M_{ax})_3$ -Trimer das mit der niedrigsten Energie. Betrachtet man zunächst die Frequenzvorhersage für die IR-Spektren (s. Tab. 5.18, Abb. 5.28), so wird ersichtlich, dass alle Strukturen vom allgemeinen Frequenzbereich her zu einer Zuordnung zu Peak D_{IR} passen würden. Bei den nicht symmetrischen wären allerdings mehrere Peaks zu erwarten, die eine ungefähr gleiche Intensität aufweisen sollten. Bezüglich der Ramanspektren (s. Abb. 5.29) verhält es sich ähnlich, wobei hier auf Grund des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die Existenz weiterer Trimerpeaks leichter ausgeschlossen werden kann. Bezieht man die energetische Reihenfolge der Trimere mit ein, so erscheint die $(M_{ax})_3$ -Struktur als die wahrscheinlichste.

Abschließend für dieses Unterkapitel sollen einige Tetramerstrukturen vorgestellt werden. Auf Grund des erhöhten Rechenaufwands wurden hier weniger Startstrukturen optimiert als bei den kleineren Clustern (s. Abb. 5.30, Energien in Tab. 5.19).

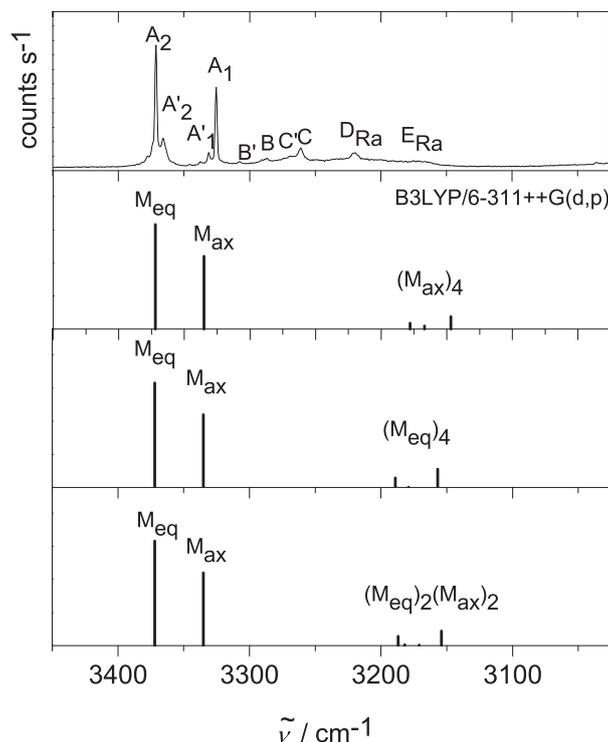


Abbildung 5.31.: *Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs von Pyrrolidin. Die Abbildung enthält die Ramanintensitäten beider Monomerstrukturen und verschiedener möglicher Tetramerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.*

Wie bei den Trimeren ist auch hier eine symmetrische, zyklische Struktur die wahrscheinlichste. Eine planare Wasserstoffbrückenordnung mit C_4 -Symmetrie konnte allerdings nicht ohne imaginäre Frequenzen isoliert werden. Die gefundenen Strukturen bilden alle leicht geknickte Ringe, die im Fall der gleichwertigen Monomerkonformation zu einer S_4 -Symmetrie führen.

Was die Frequenzrechnungen betrifft, so ist die Interpretation bei der gegebenen Clustergröße schwierig, da die IR-Spektren nur eine recht breite Tetramerbande aufweisen (Peak E_{IR}) und die Ramanspektren eine von sehr geringer Intensität (Peak E_{Raman}). Wieder zeigt sich jedoch, dass die Prognose mit dem Experiment verhältnismäßig gut übereinstimmt (s. Abb. 5.31, 5.32 und Tab. 5.20). Ob einer oder mehrere Tetramerpeaks in den Spektren vorhanden sind, lässt sich bei dem gegebenen Signal-zu-Rausch-Verhältnis nur noch schwer sagen. Folgt man der energetischen Reihenfolge auf MP2-Niveau (s. Tab. 5.19), so bietet sich erneut eine rein axiale Struktur an ($(M_{ax})_4$), mit letzter Sicherheit kann dies jedoch hier nicht entschieden werden.

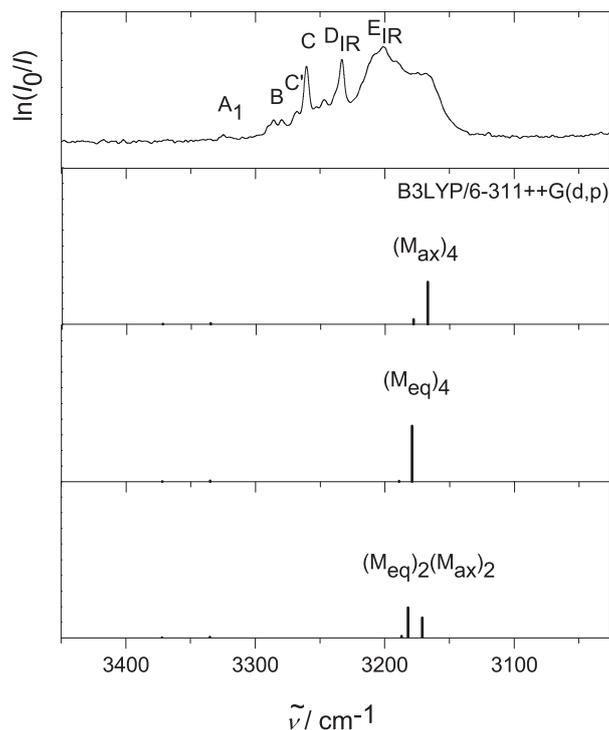


Abbildung 5.32.: *Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs von Pyrrolidin. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten beider Monomerstrukturen und verschiedener mögliche Tetramerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.*

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spektren des Pyrrolidins bis zum Tetramer verhältnismäßig gut interpretiert werden konnten. Es zeigt sich, dass Cluster aus drei oder mehr Monomereinheiten üblicherweise zyklisch sind – somit ergeben sich wie erwartet Parallelen zu den strukturell komplexeren Prolinestern (s. Kap. 5.1). Im Fall des Pyrrolidins können auf Grund der höheren Flüchtigkeit allerdings auch größere Cluster experimentell nachgewiesen werden – und wegen der kleineren Molekülgröße auch mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen analysiert werden. Auch hier ist bei Clustern verschiedener Größe die Beteiligung von CH-Wasserstoffbrücken möglich. Im Fall der Dimere ist eine Ausbildung von Sandwich-Strukturen möglich, die derartige Wechselwirkungen optimal ausnutzen würden. Bei größeren Clustern (> Pentamer) zeigten Testrechnungen, dass die Zyklen sich „zusammenfallen“, um ein Optimum an Wechselwirkungen zu erreichen.

Um weitere Einblicke in das System zu erhalten, bietet sich die Untersuchung methylierter (ggf. auch anderweitig substituierter) Pyrrolidinderivate an. Wenn durch geeignete Substitution eine deutliche Bevorzugung einer der beiden möglichen Monomerkonformationen erreicht werden kann, sollte sich das Jetspektrum

drastisch vereinfachen. Rückschlüsse über die bevorzugte Bildung von $(M_{ax})_n$ - oder $(M_{eq})_n$ -Aggregaten wären so möglich.

Auch der Übergang zu dem analogen Vierringsystem Azetidin stellt eine Möglichkeit dar, das Spektrum zu vereinfachen, da durch den kleineren Ring die Bildung mehrerer Monomerkonformationen wahrscheinlich vermieden wird.

5.3.3. Experimentelle Ergebnisse: Mischungen von Pyrrolidin und Pyrrol

Mischt man Pyrrolidin und Pyrrol im Jet, so bietet sich die Möglichkeit, eine sp^3 -hybridisierte NH-Gruppe und ein π -System bezüglich ihrer Fähigkeit als Wasserstoffbrückenakzeptor bzw. -donor direkt zu vergleichen.

Zu diesem Zweck wurden zwei Spektrensätze aufgenommen. Zunächst wurde durch Variation der Befüllungszeiten des Reservoirs eine Mischung geeigneter Konzentration erstellt. Idealerweise sollten für die beiden Reinsubstanzen hier keine oder

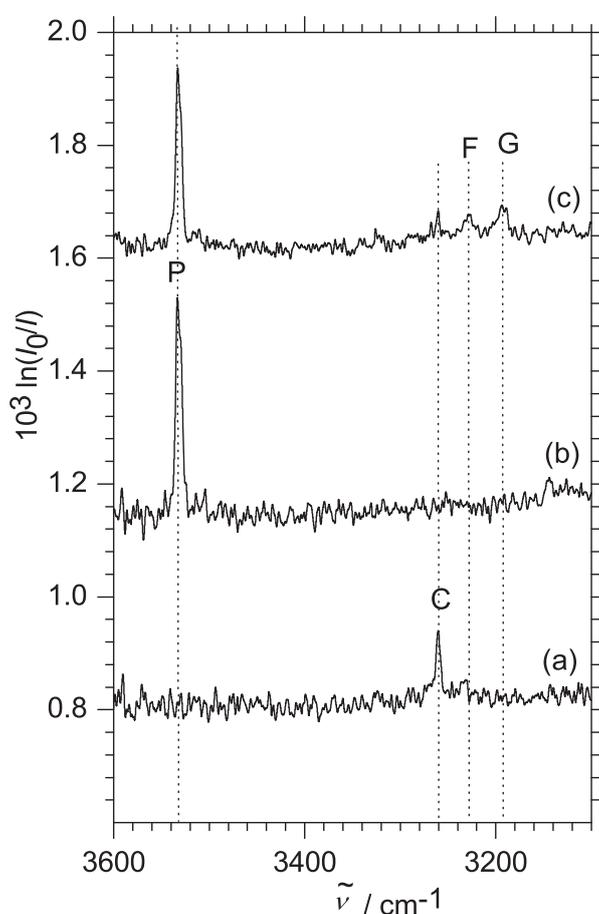


Abbildung 5.33.: (a) FTIR-Jetspektrum von Pyrrolidin, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7bar und einer Konzentration von 0.01% in Helium. (b) FTIR-Jetspektrum von Pyrrol, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7bar und einer Konzentration von 0.01%. (c) FTIR-Jetspektrum einer Mischung aus Pyrrolidin und Pyrrol in Helium, Stagnationsdruck und Konzentrationen entsprechen den Spektren (a) und (b).

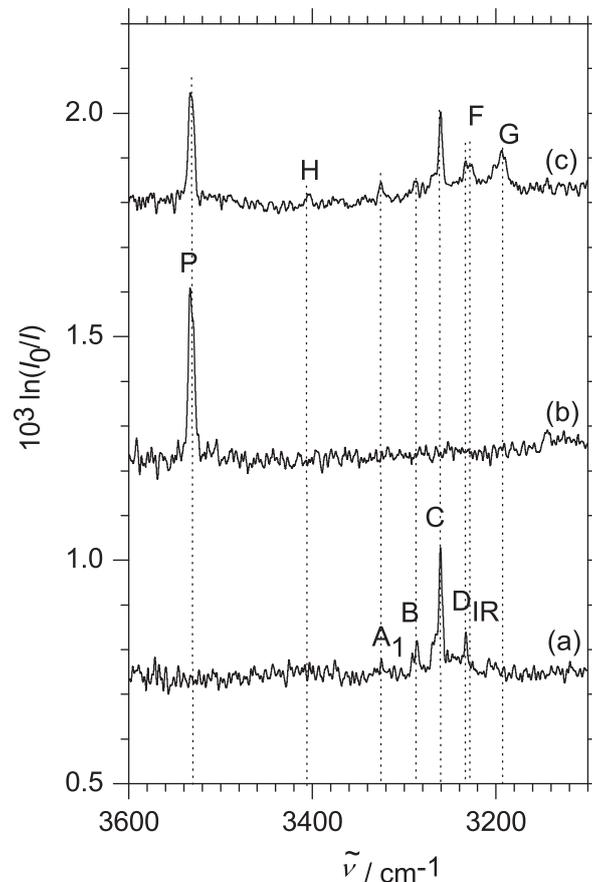


Abbildung 5.34.: (a) FTIR-Jetspektrum von Pyrrolidin, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.02 % in Helium. (b) FTIR-Jetspektrum von Pyrrol, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.01 %. (c) FTIR-Jetspektrum einer Mischung aus Pyrrolidin und Pyrrol in Helium, Stagnationsdruck und Konzentrationen entsprechen den Spektren (a) und (b).

nur wenig Cluster zu sehen sein, damit Peaks gemischter Cluster einwandfrei zugeordnet werden können. Dies wurde allerdings dadurch erschwert, dass im Fall des Pyrrolidins das Monomer im FTIR-Jet schwer nachzuweisen ist. Ein gewisser Anteil an reinem Pyrrolidindimer wurde daher in Kauf genommen. In Abb. 5.33 finden sich die beiden Reinsubstanzspektren (a) und (b) sowie das Mischspektrum (c). Da auch bei diesen Bedingungen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Bereich der gemischten Cluster noch nicht optimal war wurde ein weiteres Spektrum bei höherer Pyrrolidinkonzentration erstellt (s. Abb. 5.34).

Bei beiden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass abgesehen von den zu erwartenden reinen Pyrrolidin- und Pyrrolpeaks auch Signale gemischter Cluster hinzu

kommen (F, G und H, Peakposition s. Tab. 5.12). Angesichts der kleinen Konzentrationen scheint es vernünftig, hier zunächst von 1:1-Clustern, also gemischten Dimeren, auszugehen. Da von Pyrrolidin erwiesenermaßen zwei Monomerkonformationen existieren, sind so bereits zwei Kombinationen möglich. Nimmt man weiterhin an, dass beide Substanzen sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungieren können, kommt man zu insgesamt vier Möglichkeiten der Dimerbildung. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in beiden Spektren nicht gut genug ist, um die Skalierung der Clusterpeaks zu beurteilen, kann auch die Existenz größerer Cluster nicht völlig ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein reiner Pyrrolidindimere unterstützt diese Möglichkeit sogar. Hier sind natürlich deutlich mehr Strukturen möglich als im Fall des Dimers, daher ist eine nähere Untersuchung mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen nötig.

5.3.4. Quantenchemische Rechnungen: Mischungen von Pyrrolidin und Pyrrol

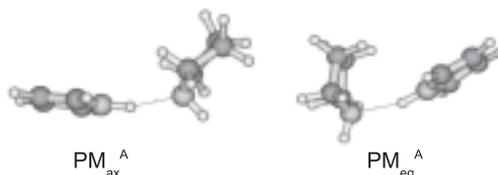


Abbildung 5.35.: Mögliche gemischte Dimerstrukturen von Pyrrolidin und Pyrrol, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Zunächst wurden die gemischten Dimere zwischen Pyrrol und Pyrrolidin betrachtet. Wie bereits erwähnt gibt es generell vier Möglichkeiten der Anordnung: Die beiden Pyrrolidinmonomere M_{ax} und M_{eq} können jeweils als Wasserstoffdonor und -akzeptor wirken. Außerdem existieren mehrere kombinatorische Möglichkeiten bezüglich der Position der beiden Moleküle relativ zueinander. Es zeigt sich allerdings, dass in diesem Fall die Verhältnisse deutlich klarer sind als bei den reinen Pyrrolidindimeren. Die Bildung von Dimeren, bei denen ein Pyrrolidinmolekül als Wasserstoffdonor fungiert, kann nahezu vollständig ausgeschlossen werden, da die entsprechenden Strukturen mindestens 17 kJ mol^{-1} über dem Minimum liegen (berechnet auf MP2/6-311+G(d)-Niveau). Auf B3LYP-Niveau können die entsprechenden Minima teilweise noch nicht einmal isoliert werden, sondern vertauschen bezüglich des Akzeptor-Donorverhaltens während der Geometrieoptimierung die Positionen. Weiterhin wurde für die verbleibenden beiden Dimere nur jeweils ein energetisches Minimum isoliert (PM_{ax}^A und PM_{eq}^A , s. Abb. 5.35), und nicht – wie bei den reinen Pyrrolidindimeren – mehrere dicht beieinander liegende.

	B3LYP/6-31+G(d)				B3LYP/6-311++G(d,p)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
PM_{eq}^A	0.75	0.64	29.36	25.34	0.95	0.82	28.04	24.13
PM_{ax}^A	0.00	0.00	31.17	26.97	0.00	0.00	29.75	25.64
	MP2/6-311+G(d)							
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0				
PM_{eq}^A	0.00	0.00	47.80	42.05				
PM_{ax}^A	2.79	2.78	45.71	40.18				

Tabelle 5.21.: Relative Energien und Dissoziationsenergien von zwei möglichen gemischten Dimerstrukturen zwischen Pyrrol und Pyrrolidin in kJ mol^{-1} , mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie auf B3LYP- und MP2-Niveau mit verschiedenen Basissätzen.

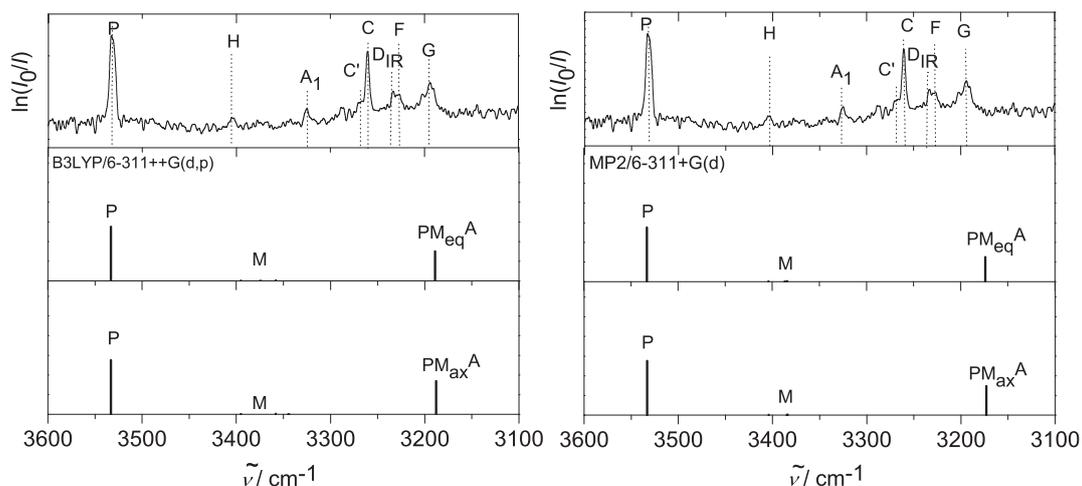


Abbildung 5.36.: Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs einer Pyrrolidin/Pyrrol-Mischung. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten beider Monomerstrukturen von Pyrrolidin (M), des Pyrrolmonomers (P) und verschiedener möglicher gemischter Dimerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)- und MP2/6-311+G(d)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Pyrrolmonomer übereinstimmen.

Es ist festzustellen, dass die beiden Dimere energetisch relativ dicht beieinander liegen (s. Tab. 5.21). M_{eq} scheint allerdings als Wasserstoffbrückenakzeptor wie auch schon bei den reinen Pyrrolidindimeren die günstigere Wahl zu sein. Die Dissoziationsenergien liegen mit ca. 40 kJ mol^{-1} auf MP2/6-311+G(d)-Niveau mehr als 10 kJ mol^{-1} höher als die der Pyrrolidindimere, womit die Bildung dieser Strukturen als durchaus wahrscheinlich angesehen werden kann. Es zeigt sich außerdem, dass erneut die sp^2 -hybridisierte NH-Funktion der bessere Wasserstoffdonor ist. Auch die Frequenzrechnung (s. Tab. 5.22 und Abb. 5.36⁴) ist mit den experimentellen Ergebnissen gut in Einklang zu bringen. Die beiden gemischten Dimere sind von der Peakposition her fast identisch und stimmen gut mit dem experimentellen Peak G überein. Dies heißt allerdings auch, dass diese beiden Strukturen nicht für eine vollständige Interpretation der Spektren ausreichen. Es müssen demnach

⁴Bei Erzeugung der Spektrensimulation wurden die berechneten Intensitäten gemäß einem Anteil von 61.2% Pyrrolidinmonomer, 30.6% Pyrrolmonomer, 2.0% Dimer (bei Annahme von zwei Dimerstrukturen) und 6.1% Trimer (bei Annahme von sechs Trimerstrukturen) skaliert. Zumindest die Trimerkonzentration ist wahrscheinlich zu hoch gewählt, da jedoch bei kleinerer Skalierung die Position im Strichspektrum nicht mehr zu erkennen ist, wurde hier zu Gunsten der Übersichtlichkeit auf eine korrektere Skalierung verzichtet.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
PM _{eq} ^A	3327	1131	509	3330	1126	471
	3502	1	103	3516	2	106
PM _{ax} ^A	3330	1251	569	3329	1270	537
	3470	0	69	3486	1	76
	MP2/6-311+G(d)					
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$			
PM _{eq} ^A	3328	942	323			
	3541	2	114			
PM _{ax} ^A	3327	1105	390			
	3539	2	80			

Tabelle 5.22.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ verschiedener gemischter Pyrrolidin/Pyrroldimere auf verschiedenen Rechenniveaus.

auch größere Cluster – vor allem Trimere – weiter untersucht werden. Wie bereits erwähnt existieren für gemischte Trimere mehrere Kombinationsmöglichkeiten. Für jede Möglichkeit wurden zwei bis drei Startstrukturen generiert und optimiert. Im Falle mehrerer energetischer Minima wurde das günstigste auf MP2-Niveau ausgewählt. Die erhaltenen Strukturen sind in Abb. 5.37 dargestellt, die zugehörigen Energien finden sich in Tab. 5.23. Die Strukturen lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen: Trimere mit zwei Pyrrolidinmolekülen und einem Pyrrolmolekül (Typ PM₂) und Trimere mit einem Pyrrolidin- und zwei Pyrrolmolekülen (Typ P₂M). Die in Tab. 5.23 angegebenen relativen Energien beziehen sich immer auf die günstigste Struktur innerhalb dieser Gruppe. Es lässt sich erneut feststellen, dass die Strukturen energetisch dicht beieinander liegen (in einem Intervall von weniger als 4kJ mol^{-1} auf MP2/6-311+G(d)-Niveau). Bei den Trimeren des P₂M-Typs ist hierbei wie bei den Dimeren das ein M_{eq}-Molekül als Wasserstoffakzeptor enthaltende das stabilere. Bei den Trimeren des Typs PM₂ scheint die Reihenfolge – in Analogie zu den Pyrrolidintrimeren – entgegengesetzt zu verlaufen. Was einen Vergleich der beiden Trimertypen betrifft, so weist der Typ PM₂ eine geringere Dissoziationsenergie auf (ca. 10kJ mol^{-1} weniger auf MP2-Niveau). Es sollte daher aus energetischer Sicht eine gewisse Präferenz zur Bildung von P₂M-Trimeren bestehen. Andererseits war im Experiment eher ein Pyrrolidinüberschuss vorhanden, so dass nicht zwingend davon ausgegangen werden kann, dass sich diese Prognose erfüllt.

Bei Betrachtung der Strukturen fällt auf, dass zwar einige, aber nicht alle Strukturen zyklisch sind, wie es auf Grund der Erfahrungen mit Pyrrol- und Pyrrolidin-

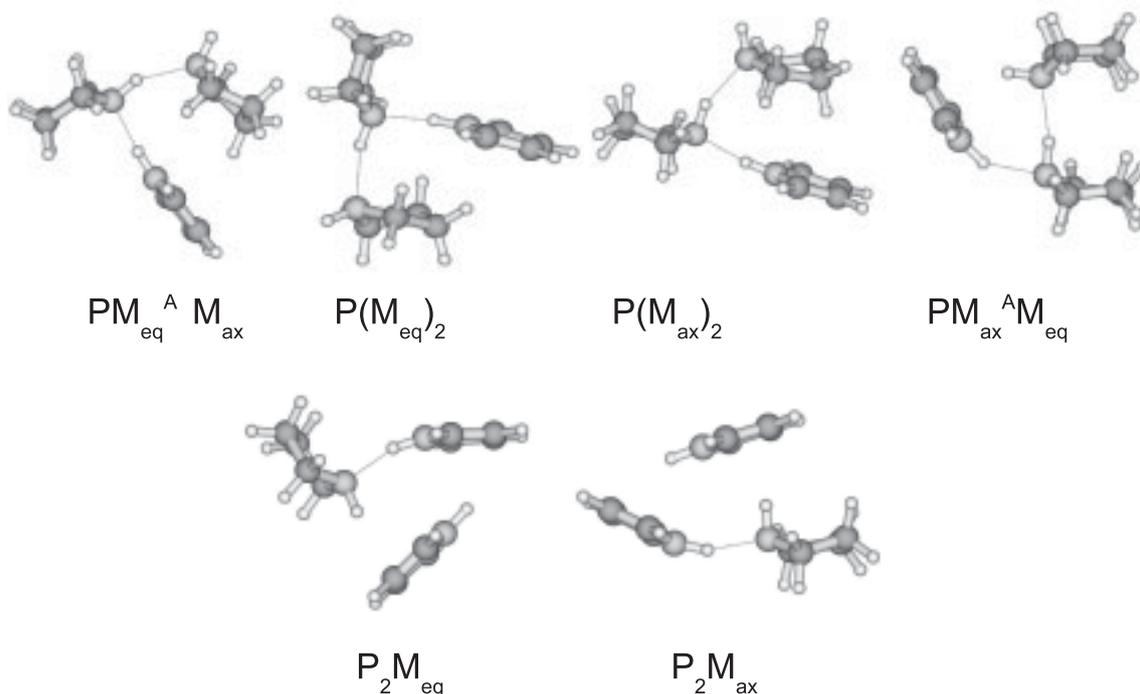


Abbildung 5.37.: Mögliche gemischte Trimerstrukturen von Pyrrolidin und Pyrrol, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Der Index „A“ bezeichnet hier das Molekül, das gegenüber dem Pyrrolmolekül direkt als Akzeptor fungiert.

selbstaggregaten zu erwarten gewesen wäre. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zunächst ist es natürlich möglich, dass die entsprechende Struktur noch nicht isoliert wurde. Bei $P(M_{eq})_2$ wurde z. B. eine zyklische Struktur isoliert, die jedoch auf MP2-Niveau ca. 3 kJ mol^{-1} höher in der Energie lag als das letztendlich ausgewählte Konformer. Hier könnte also höchstens versucht werden, die relative Anordnung der Moleküle zueinander zu variieren, um eine günstigere Struktur gleicher Topologie zu erzeugen.

Andererseits erzeugen Trimere als verhältnismäßig kleine Cluster auch relativ gespannte Zyklen. Es ist so durchaus vorstellbar, dass es speziell bei der unsymmetrischen Geometrie der gemischten Cluster günstiger ist, den verstärkenden Effekt eines perfekten Dreiringes zu opfern um eine weniger gespannte Clustergeometrie zu erreichen. Bei den entsprechenden Strukturen fällt außerdem auf, dass statt der $NH \cdots \pi$ -Wechselwirkung eine stabilisierende Wechselwirkung der Pyrrolidin-CH-Gruppen mit dem π -System eintritt. Diese kann in Kombination mit der geringeren Ringspannung den energetischen Verlust wahrscheinlich kompensieren.

Auch hier ist die Frequenzrechnung mit den experimentellen Ergebnissen gut in Einklang zu bringen (s. Tab. 5.24 und Abb. 5.38). Die beiden Trimergruppen sind auch spektroskopisch eindeutig zu unterscheiden: alle PM_2 -Trimere bewegen

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-31+G(d)				B3LYP/6-311++G(d,p)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
$PM_{ax}^A M_{eq}$	0.29	0.71	52.19	44.35	0.86	0.58	49.54	41.98
$P(M_{ax})_2$	-0.46	0.04	53.99	46.01	0.00	0.00	51.17	43.25
$PM_{ax} M_{eq}^A$	0.00	0.00	52.47	45.06	0.67	0.49	49.74	42.07
$P(M_{eq})_2$	1.50	1.19	49.91	42.89	1.83	1.64	47.81	40.23
$P_2 M_{ax}$	0.00	0.00	54.67	47.11	0.00	0.00	51.15	43.86
$P_2 M_{eq}$	1.20	1.36	52.41	44.76	1.22	1.48	49.17	41.70
	MP2/6-311+G(d)							
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0				
$PM_{ax}^A M_{eq}$	0.00	0.00	102.04	91.90				
$P(M_{ax})_2$	0.09	0.46	102.66	92.34				
$PM_{ax} M_{eq}^A$	2.81	2.53	99.23	89.36				
$P(M_{eq})_2$	3.42	2.29	97.92	88.69				
$P_2 M_{ax}$	0.00	0.00	116.84	103.68				
$P_2 M_{eq}$	2.68	2.08	113.45	100.69				

Tabelle 5.23.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien von sechs möglichen gemischten Dimerstrukturen zwischen Pyrrol und Pyrrolidin in kJ mol^{-1} , mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktenergie auf B3LYP- und MP2-Niveau mit verschiedenen Basissätzen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf das lokale Minimum mit gleicher Stöchiometrie.*

sich in einem Frequenzbereich, der gut zu einer Zuordnung zu Peak F passt. Die P_2M -Trimere hingegen könnten z. B. eine Erklärung für Peak H liefern. Zwar weisen auch die PM_2 -Trimere in dieser Region kleine Peaks auf, diese sind jedoch schon in der gegebenen Skalierung im Strichspektrum nicht zu erkennen. Geht man davon aus, dass die Trimerkonzentration hier wahrscheinlich außerdem noch zu hoch gewählt ist, so kann diese Zuordnung ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch von den Mischspektren von Pyrrol und Pyrrolidin eine schlüssige Interpretation gelungen zu sein scheint. Zwar sind die Spektren für sich nicht leicht zu deuten, da die Skalierung der Clusterpeaks sich nicht unterscheiden lässt, doch mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen konnte dennoch eine plausible Zuordnung erreicht werden. Die genaue Geometrie insbesondere der gemischten Trimere kann an dieser Stelle noch nicht endgültig festgelegt werden, da sich die Strukturen spektroskopisch ähnlich zu verhalten scheinen und energetisch nicht weit voneinander entfernt sind. Auch die Existenz aller Trimere (und beider Dimere) gleichzeitig kann

	B3LYP/6-31+G(d)			B3LYP/6-311++G(d,p)			MP2/6-311+G(d)		
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	I_{Raman}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	I_{Raman}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	I_{Raman}
$\text{PM}_{\text{ax}}^{\text{A}}\text{M}_{\text{eq}}$	3272	1	206	3255	1	209	3281	1	–
	3350	450	398	3357	453	374	3380	349	–
	3465	1	81	3485	1	89	3553	1	–
$\text{P}(\text{M}_{\text{ax}})_2$	3254	0	211	3254	0	211	3281	0	–
	3345	375	251	3345	375	251	3364	338	–
	3486	1	86	3486	1	86	3551	1	–
$\text{PM}_{\text{ax}}\text{M}_{\text{eq}}^{\text{A}}$	3273	1	206	3256	2	220	3317	213	–
	3359	271	271	3366	289	254	3348	1004	–
	3490	27	205	3506	29	173	3516	78	–
$\text{P}(\text{M}_{\text{eq}})_2$	3256	1	211	3256	1	211	3281	1	–
	3358	403	360	3358	403	360	3359	413	–
	3515	0	100	3515	0	100	3557	1	–
$\text{P}_2\text{M}_{\text{ax}}$	3265	0	162	3284	0	160	3289	0	–
	3457	45	141	3450	32	140	3490	87	–
	3603	218	138	3606	209	146	3571	318	–
$\text{P}_2\text{M}_{\text{eq}}$	3264	0	166	3284	0	163	3289	0	–
	3483	57	206	3478	44	212	3501	111	–
	3602	214	138	3603	207	147	3579	284	–

Tabelle 5.24.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} und Ramanstreuquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ verschiedener gemischter Pyrrolidin/Pyrroltrimere auf verschiedenen Rechen-niveaus.

nicht völlig ausgeschlossen werden. Die generelle Zusammensetzung der zu den jeweiligen Clusterpeaks gehörigen Aggregate (PM_2 , P_2M , PM) wirkt jedoch schlüssig. Die gefundenen Strukturen bestätigen größtenteils die Erwartungen: M_{eq} ist ein besserer Akzeptor als M_{ax} und ein sp^2 -hybridisiertes NH ein besserer Donor als sp^3 -hybridisiertes NH. Sie bringen jedoch auch neue Ergebnisse: Nicht immer ist ein „perfekter Zyklus“ bei diesen Systemen die günstigste Struktur.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

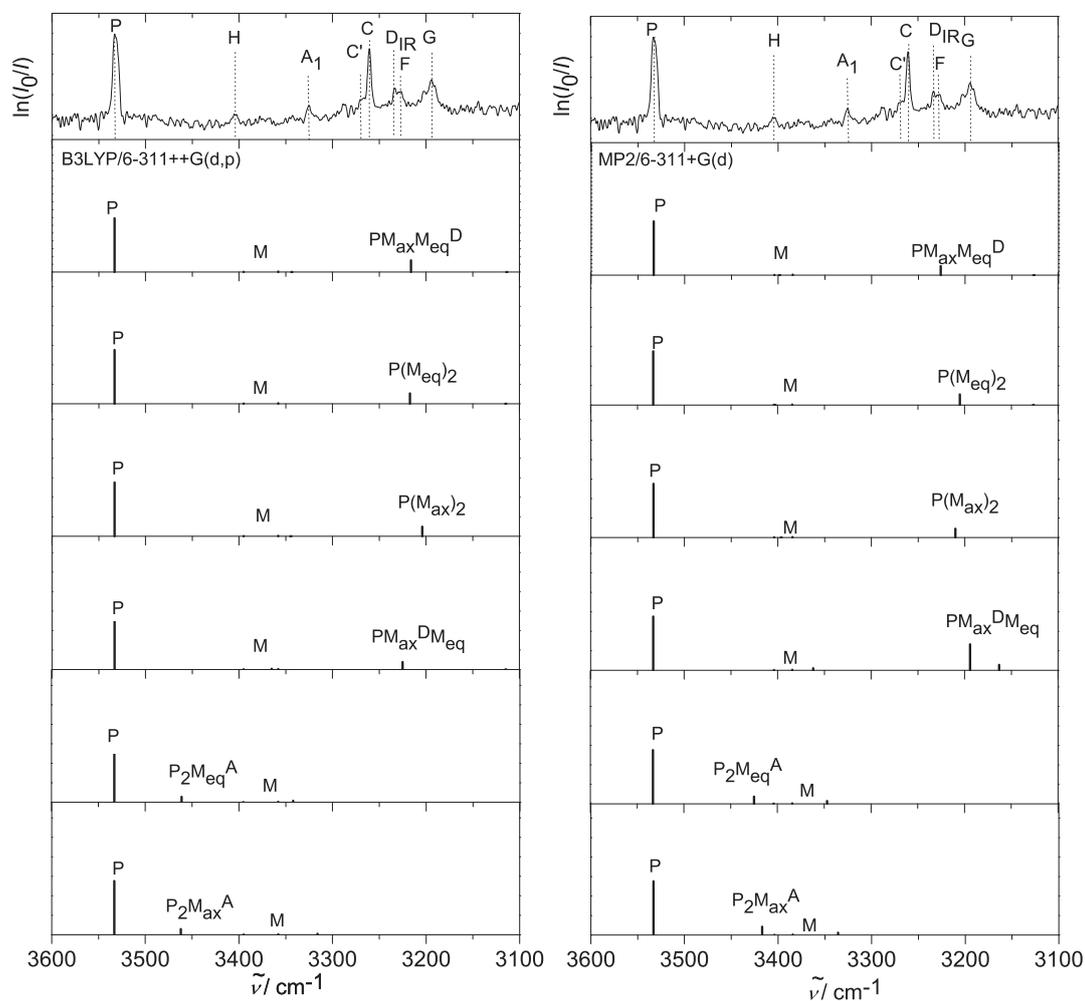


Abbildung 5.38.: Spektrensimulation des NH-Streckschwingungsbereichs einer Pyrrolidin/Pyrrol-Mischung. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten beider Monomerstrukturen von Pyrrolidin (M), des Pyrrolmonomers (P) und verschiedener möglicher gemischter Trimerstrukturen, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)- und MP2/6-311+G(d)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Pyrrolmonomer übereinstimmen.

5.4. Anilin

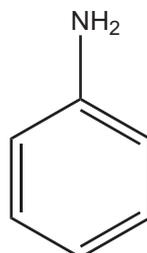


Abbildung 5.39.: Struktur von Anilin.

Anilin nimmt innerhalb dieses Kapitels eine Sonderrolle ein, da es als einziges Molekül die NH-Funktionalität nicht in einen Zyklus integriert hat (vgl. Abb. 5.39). Die Aminogruppe ist der einzige Wasserstoffbrückendonator im System, als Akzeptor kann aber auch das π -System des Benzolringes wirken.

Anilin ist ein bereits recht umfassend untersuchtes Molekül, das mit verschiedensten spektroskopischen Methoden analysiert wurde [161–170]. Besonderes Augenmerk lag dabei oft auf der Inversion der NH_2 -Gruppe bzw. der daraus resultierenden Tunnelaufspaltung [171–176]. Auch seine Fähigkeit, über Wasserstoffbrücken mit anderen Molekülen Cluster zu bilden, war bereits Gegenstand verschiedener Veröffentlichungen [177–183]. Zu den reinen Anilindimeren existieren allerdings bis jetzt nur Rechnungen auf recht niedrigem Niveau [184] und einige experimentelle Arbeiten [185, 186].

5.4.1. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Spektren des Anilins befinden sich in Abb. 5.40, die dazu gehörigen Peakpositionen in Tab. 5.25. Sowohl Gasphasenspektrum (a) als auch Jetspektren stimmen weitestgehend mit den Erwartungen überein [173, 186]. Die im Gasphasenspektrum noch sichtbare Tunnelaufspaltung der NH-Streckschwingung verschwindet beim Übergang zu den Jetspektren in Folge

		$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$
Monomer	A	3509
	A'	3422
Dimer	B	3465
	C	3393
Trimer?	D	3356

Tabelle 5.25.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ in cm^{-1} aus den FTIR-Jetspektren des Anilins

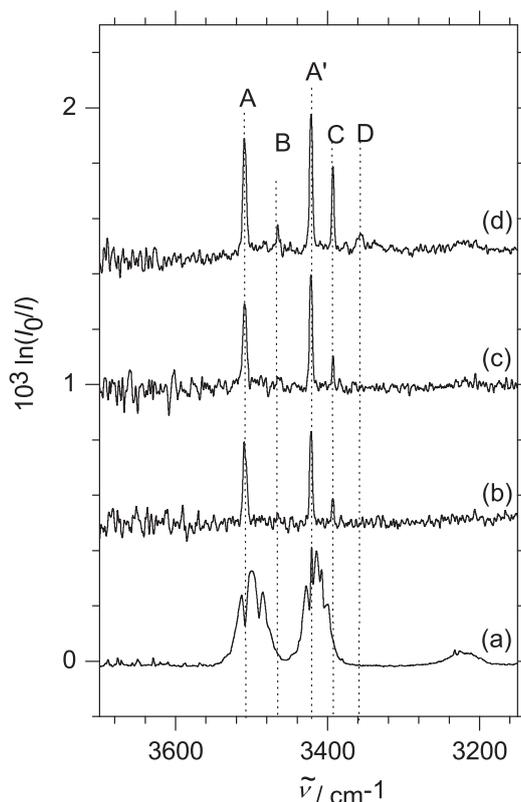


Abbildung 5.40.: Experimentelle IR-Spektren des NH-Streckschwingungsbereichs von Anilin. (a) Gasphasenspektrum bei einem Gesamtdruck von 360 mbar und einer Anilinkonzentration von 0.02 % in Helium. (b) Jetspektrum, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.01 % Anilin in Helium. (c) Erhöhte Konzentration (0.02 %). (d) Erhöhter Druck (1.3 bar).

der Abkühlung, so dass nur zwei Monomerpeaks (A, A') übrig bleiben. Die Banden B und C gewinnen mit steigender Konzentration deutlich stärker an Intensität als A und A' und sind wahrscheinlich dem Dimer zuzuordnen [186]. D ist von zu geringer Intensität um das Skalierungsverhalten eindeutig beurteilen zu können. Es ist wahrscheinlich, dass hier ein größerer Cluster wie z. B. ein Trimer vorliegt. Diese Aussage kann allein aus den experimentellen Ergebnissen allerdings nicht bewiesen werden.

5.4.2. Quantenchemische Rechnungen

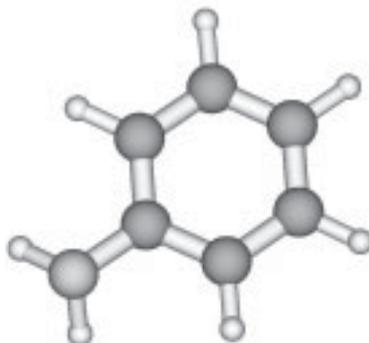


Abbildung 5.41.: Grundzustandskonformation von Anilin, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Das Anilinmolekül stellt eine recht unflexible Struktur dar – entsprechend lässt sich die Grundzustandskonformation mit verhältnismäßig hoher Sicherheit festlegen (s. Abb. 5.41, vgl. auch Ref. [187–189]). Bezüglich der Dimere ist fraglich, ob eine Optimierung auf B3LYP-Niveau sinnvolle Ergebnisse liefern kann, da hier die Auswirkungen des π -Systems nicht ausreichend mit einbezogen werden. Es wurden dennoch einige Testrechnungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt, bei denen sich allerdings herausstellte, dass B3LYP und MP2 hier deutlich voneinander abweichen. Dies zeigt sich in komplett anderen Strukturen auf B3LYP-Niveau und erheblich voneinander abweichenden Frequenzrechnungen (33% geschätzter Dimeranteil auf Basis des MP2-Niveaus vs. 2.4% auf Basis des B3LYP-Niveaus, unterschiedliche Frequenzverschiebungen vom Dimer relativ zum Monomer). Es kann davon ausgegangen werden, dass die B3LYP-Rechnungen unzuverlässig sind.

Alle auf MP2-Niveau optimierten Dimerstrukturen weisen eine Sandwich-artige Struktur auf (s. Abb. 5.42, auf B3LYP-Niveau dargestellte Strukturen sind nicht

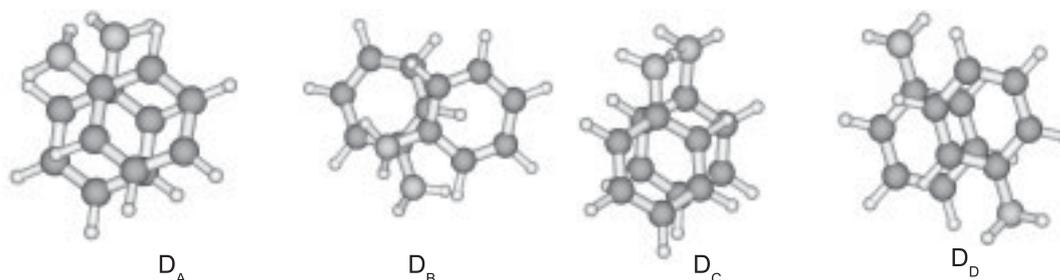


Abbildung 5.42.: Vier mögliche Dimerkonformationen von Anilin, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

5. NH-Chromophore in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	D_e
D _A	0.15	0.25	60.35	54.72	0.00	52.74
D _B	-0.04	0.05	60.53	54.92	2.57	50.17
D _C	0.81	0.74	59.68	54.23	4.13	48.61
D _D	0.00	0.05	60.50	54.97	10.15	42.60

Tabelle 5.26.: Relative Energien und Dissoziationsenergien der stabilsten Dimerstrukturen von Anilin in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie.

		B3LYP/6-31+G(d)		B3LYP/6-311++G(d,p)	
		$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}
A	s	3550	12	3568	18
	a	3647	13	3666	16
MP2/6-311+G(d)					
		$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}		
A	s	3586	12		
	a	3693	13		

Tabelle 5.27.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} des Anilinmonomers auf verschiedenen Rechenniveaus.

B3LYP/6-311++G(d,p)					
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}		$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	I_{IR}
A	3539	15	C	3538	15
	3629	15		3628	15
	3641	47		3640	50
	3488	404		3490	413
B	3537	12	D	3541	15
	3627	15		3631	16
	3639	62		3643	44
	3493	284		3493	387

Tabelle 5.28.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I_{NH} in km mol^{-1} verschiedener Anilindimere auf verschiedenen Rechenniveaus.

enthalten), wobei die sonstige relative Orientierung der Moleküle zueinander stark variiert. Die in [184] favorisierte Dimerstruktur ist hier mit ca. 10 kJ mol^{-1} (vgl. Tab. 5.26) die ungünstigste, was deren Auftreten im Experiment natürlich entsprechend unwahrscheinlich macht.

Die Ergebnisse der Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. 5.27 und Tab. 5.28. Sie scheinen eine Zuordnung des stabilsten Dimers zu den Peaks B und C zu unterstützen. Allerdings muss auch die Frequenzrechnung auf MP2-Niveau mit Vorsicht betrachtet werden, da sie drei negative Frequenzen aufweist. Weitere Frequenzrechnungen sowie eine Optimierung mit engeren Konvergenzkriterien stehen noch aus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für dieses System noch einiger Arbeit bedarf, bis eine endgültige Interpretation der Spektren möglich ist. Es kann als sicher angesehen werden, dass das Dimer eine Sandwich-artige Struktur aufweist, wobei die genaue Orientierung der beiden Moleküle innerhalb dieser Struktur noch weiter untersucht werden muss.

5.5. Zusammenfassung: NH-Chromophore

Aus den in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnissen kann bereits versucht werden, einige allgemeine Tendenzen abzuleiten. Im Fall der Pyrrolidinderivate wurde durchgehend die Existenz zweier Konformationen nachgewiesen. Je nach Substituent variiert jedoch die genaue Konformation des Ringes.

Die behandelten Pyrrolidinderivate und Pyrrol tendieren zur Bildung von zyklischen Clustern bei einer Anzahl von drei oder mehr beteiligten Monomereinheiten. Im Fall von MPC konnten – auch auf Grund der geringen Flüchtigkeit – keine größeren Cluster isoliert werden. Diese sind allerdings im Vergleich zum Dimer wahrscheinlich nicht attraktiv, da letzteres auf Grund der Anordnung von funktionellen Gruppen im MPC-Molekül eine sehr stabile, β -Faltblatt-ähnliche Struktur annehmen kann, die nicht sinnvoll zu einem Trimer ergänzt werden kann.

Allgemein bilden Moleküle mit einer sp^2 -hybridisierten NH-Funktion stabilere Cluster. In diesem Fall sind oft B3LYP-Rechnungen zur Beschreibung des Systems ausreichend, da Dispersionswechselwirkungen keine große Rolle spielen. Sobald jedoch in dem System verstärkt Dispersionswechselwirkungen auftreten, müssen auch MP2-Rechnungen zu Rate gezogen werden. Beispiele sind hier die Prolinesester, Pyrrolidin und Pyrrol wegen der Beteiligung des π -Systems.

Am Beispiel der Pyrrol/Pyrrolidinmischung lässt sich außerdem verdeutlichen, dass eine sp^3 -hybridisierte NH-Gruppe einen guten Wasserstoffakzeptor darstellt, aber keinen guten Donor, während es bei sp^2 -hybridisierten NH-Funktionen genau umgekehrt ist.

Anilin nimmt in dieser Gruppe von Systemen eine Sonderrolle ein, da die NH_2 -Gruppe des Moleküls nicht planar ist, deren freies Elektronenpaar aber trotzdem in das π -Elektronensystem des Rings involviert ist. Um das Clusterverhalten dieses Moleküls zu verstehen, sind deutlich aufwändigere Rechnungen nötig, als im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Wahrscheinlich sind sowohl Dimere als auch größere Cluster π -Stacking-dominiert, d. h. es bilden sich stapelartige Komplexe.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

Carbonylgruppen gehören zu den vielseitigsten und bedeutendsten funktionellen Gruppen im Bezug auf Wasserstoffbrücken. Sie sind für die Struktur der DNA-Doppelhelix und von Peptidketten [2,190–193] wesentlich mit verantwortlich. Darüber hinaus finden sie sich in vielen organischen Komponenten, die Bedeutung als Lösungsmittel oder Edukt in der Synthesechemie haben. Einige prominente Beispiele sind hier Ketone wie z. B. Aceton sowie Ester und Laktone, die als Lösungsmittel in Gebrauch sind. Auch Polymere wie Polymethylmethacrylat und Polyamide enthalten Carbonylgruppen, die in ihrer Funktion als gute Wasserstoffbrückenakzeptoren [8] wesentlichen Einfluss auf die letztendlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften haben.

Im weiteren Sinne kann auch Kohlenstoffdioxid dieser Gruppe von Stoffen zugeordnet werden. Es findet bereits Verwendung als Lösungsmittel für verschiedene Stoffe [194–196], wobei die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und auch Wechselwirkungen mit dem Quadrupolmoment des CO_2 -Moleküls von Bedeutung sind.

In fast allen Fällen trägt die Einführung einer polaren, als Wasserstoffbrückenakzeptor wirkenden $\text{C}=\text{O}$ -Funktion zu einer Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkungen bei. Dieses Phänomen lässt sich auch schon an relativ kleinen Modellsystemen (z. B. CO_2 , kleine Ester, Ketone und Laktone) untersuchen. Für diese Experimente eignet sich der Filet-Jet. Weniger flüchtige Substanzen können mittels einer heizbaren Düse [147] ähnlichen Untersuchungen unterworfen werden. Die Carbonylstreckschwingung selbst zeigt dabei teilweise nur geringe Verschiebungen, die allerdings oft trotzdem zum Nachweis der gewünschten Aggregate reichen. In den meisten Fällen können auch andere, charakteristische Banden zu Rate gezogen werden, die die Interpretation der Experimente erleichtern und so indirekt Rückschlüsse über die Funktion der Carbonylgruppe erlauben.

6.1. Ester und Laktone

6.1.1. Nomenklatur

Da das untersuchte Gebiet der Ester, Laktone und Carbonate sehr weitreichend ist und für die Zukunft weitere Untersuchungen zu diesem Thema geplant sind,

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

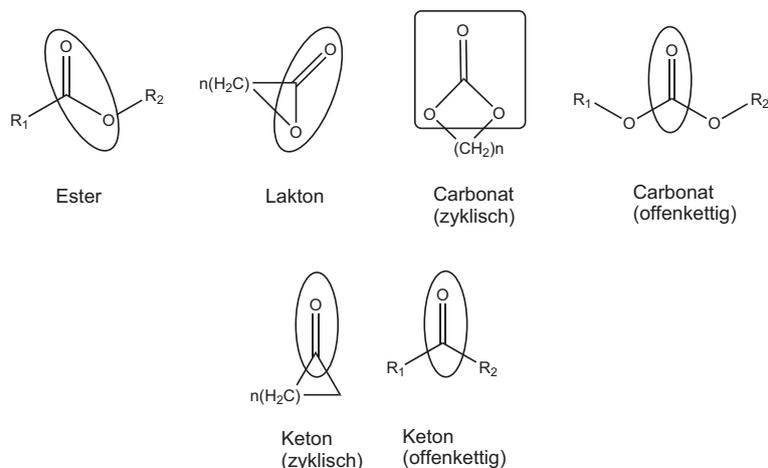


Abbildung 6.1.: Prinzipieller Aufbau von Estern, Laktone, Carbonaten und Ketonen.

wurde im Zuge der Forschungsarbeiten eine kompakte Nomenklatur für einfache Ester, Laktone, Carbonate und Ketone erstellt (s. auch Ref. [197]).

In Abb. 6.1 ist der generelle Aufbau dieser Substanzen dargestellt. Jede dieser Substanzen besteht aus der entsprechenden, für die Zuordnung zu einer der Klassen verantwortlichen, funktionellen Gruppe (s. Markierungen in Abb. 6.1) und variablen Resten.

Die Benennung einer Substanz erfolgt über einen Buchstaben, der die jeweilige Stoffklasse repräsentiert: „E“ für Ester, „L“ für Lakton, „C“ für Carbonat und „K“ für Keton. Dazu enthält jedes Kürzel eine oder zwei Zahlen, die die Anzahl der restlichen Kohlenstoffatome in der Hauptkette repräsentiert. Im Fall der Ester steht die Zahl, die der Kohlenstoffkette auf Carbonylgruppenseite entspricht vor dem E, die den Alkoxyrest repräsentierende Zahl danach. Entsprechendes gilt für offenkettige Ketone und Carbonate. Im Fall der zyklischen Substanzen steht die Zahl vor dem Buchstaben. Sie entspricht bei Laktone und Carbonaten der Zahl n aus Abb. 6.1 und bei Ketonen $n + 1$.

Methylacetat wird in dieser kompakten Schreibweise dementsprechend mit 1E1, Methylpropionat mit 2E1, γ -Butyrolakton mit 3L, Ethylencarbonat mit 2C und Cyclopentanon mit 4K bezeichnet. Für weitere Beispiele s. auch Refs. [198, 199]

6.1.2. Methylacetat (1E1) und Kohlenstoffdioxid

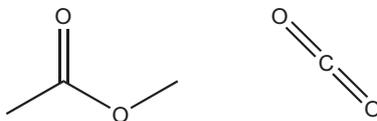


Abbildung 6.2.: Strukturen von Methylacetat (1E1) und Kohlenstoffdioxid.

Überkritisches Kohlenstoffdioxid ist schon lange Forschungsgegenstand hinsichtlich seiner Verwendung als „grünes“, ungiftiges und preisgünstiges Lösungsmittel. Entsprechend existieren vielfältige Untersuchungen bezüglich der intermolekularen Wechselwirkungen von CO₂ mit fluorierten Kohlenwasserstoffen [194, 200–205], Zuckern [195], Polymeren [196, 206, 207] und diversen anderen Substanzen [202, 208–217]. Hierbei spielt die Bildung von typischen und atypischen Wasserstoffbrücken genau so wie die Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des CO₂-Moleküls eine entscheidende Rolle. Auch das Löslichkeitsverhalten von CO₂ in Wasser [218, 219] und anderen Lösungsmitteln [220] waren in diesem Zusammenhang von Interesse. Selbstaggregate des CO₂-Moleküls wurden bereits mittels quantenchemischer Rechnungen [12] und spektroskopischer Methoden in unterschiedlicher Art und Weise untersucht [13–15].

Methylacetat (1E1, s. Abb. 6.2) auf der anderen Seite ist zwar als Lösungsmittel in Gebrauch, bezüglich der intermolekularen Wechselwirkungen jedoch noch wenig untersucht. Wie die meisten offenkettigen Ester hat es einen relativ niedrigen Siedepunkt (330 K, s. Ref. [221]), was auf geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen untereinander schließen lässt (vgl. auch Kap. 6.1.3). Es existieren einige Veröffentlichungen bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften [222–225], die sich im Wesentlichen mit dem Monomer beschäftigen.

Erste Untersuchungen zu den gemischten Clustern von CO₂ und Carbonylverbindungen mit Acetaldehyd und Methylacetat existieren bereits, umfassen jedoch vor allem quantenchemische Rechnungen zu den 1:1-Dimeren [226] und bei hohem Druck gemessene Gasphasen-IR-Spektren [209, 227]. Jetspektren, die schmalere Banden aufweisen, lassen hier genauere Untersuchungen zu.

6.1.2.1. Experimentelle Ergebnisse

Von 1E1 und CO₂ wurden Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung erstellt und mittels der Filet-Jet-Apparatur untersucht. Außerdem wurden jeweils die Reinsubstanzen untersucht, um durch Selbstaggregation verursachte Effekte von gemischten Clustern abgrenzen zu können. Spektren des Carbonylbereichs von 1E1 finden sich in Abb. 6.3. Das Gasphasenspektrum (a) erfüllt in jeder Hinsicht die Erwartungen: Es ist eine breite Monomerschwingung erkennbar. Anders

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$		$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$		$\tilde{\nu}_{\text{CH}}$
A	1774	H	1251	O	3032
B	1769	I	1254	P	3001
C	1762	J	1259	Q	2965
D	1756	K	1264	R	2952
E	1749	L	1267	S	2918
F	1745	M	1278	T	2857
G	1741	N	1284		

Tabelle 6.1.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ für die Spektren von 1E1/CO₂-Coexpansionen in cm⁻¹.

als bei vielen anderen Carbonylverbindungen scheinen hier keine Fermiresonanzen mit im Spiel zu sein, die zu einer Verkomplizierung des Spektrums führen würden. Die Peaks A und B in den darüber liegenden Jetspektren gehören auf Grund der gleichen Skalierung bei steigender Konzentration beide zum Monomer. Sie sind in Abbildungen und Tabellen als getrennte Peaks aufgelistet, stellen jedoch wahrscheinlich den P- und R-Zweig (näherungsweise symmetrischer Kreisel) der Monomerschwingung dar (vgl. 2E1 in Kap. 6.1.3). Durch Vergleich mit dem Gasphasenspektrum lässt sich über die \sqrt{T} -Abhängigkeit des P/R-Zweiges eine Temperatur von ca. 30 K im Jet errechnen. Dieser Wert ist etwas höher als erwartet, daher wurde auf eine Zusammenfassung der beiden Peaks verzichtet. Allerdings ist bei hohen Konzentrationen, die bei flüchtigen Komponenten wie 1E1 auftreten können, eine etwas höhere Temperatur im Jet nicht ungewöhnlich. Die Deutung als Rotationsstruktur führt zu einem ungefähren Bandenzentrum von ca. 1772 cm⁻¹ für das Monomer im Jet (vgl. Tab. 6.1).

Selbstaggregation findet bei den höheren Konzentrationen definitiv statt, auf die Auflistung der Selbstaggregate des 1E1 wurde an dieser Stelle jedoch verzichtet. Da die Jetspektren und die Struktur des Monomers sehr denen des später behan-

	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$
B-A	-5
C-A	-12
D-A	-18
E-A	-25
F-A	-29
G-A	-33

Tabelle 6.2.: Experimentelle Verschiebungen der Carbonylstreckschwingung von 1E1 $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ der gemischten Clusterpeaks relativ zum Monomerpeak A in cm⁻¹.

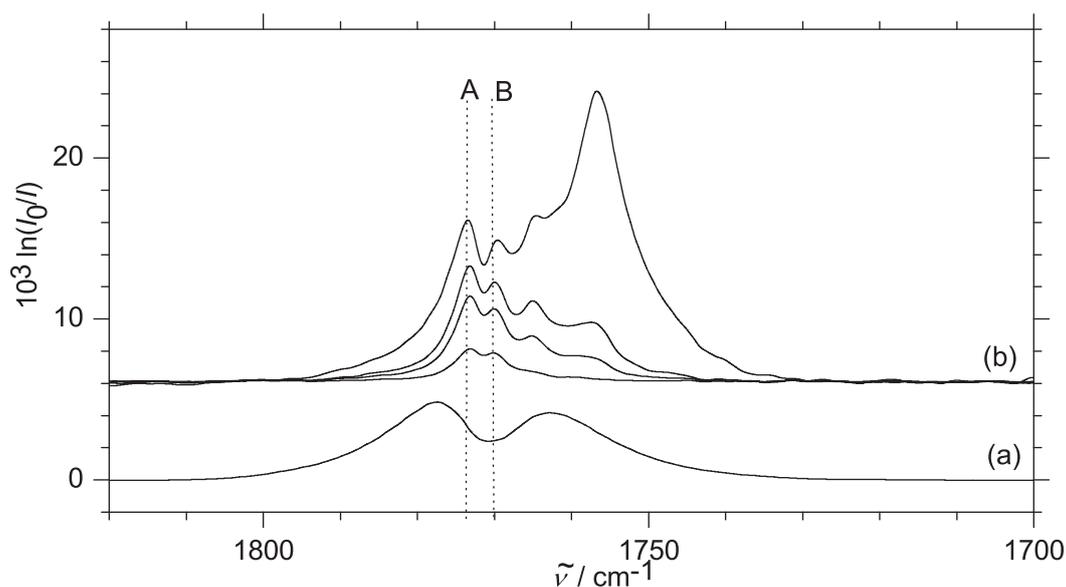


Abbildung 6.3.: Experimentelle FTIR-Spektren des Carbonylstreckschwingungsbereichs von 1E1. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einem Druck von 170 mbar und einer 1E1-Konzentration von 0.38 % in Helium. Das Spektrum wurde mit einem Faktor von $\frac{1}{600}$ skaliert. (b) Jetspektren mit folgenden 1E1-Konzentrationen in Helium (von unten nach oben): 0.03 %, 0.08 %, 0.13 %, 0.38 %.

delten 2E1 ähneln (vgl. Kap. 6.1.3.3), sind wahrscheinlich auch die Dimere und Trimere ähnlich aufgebaut. An dieser Stelle sind allerdings vor allem gemischte Cluster interessant und die Spektren der Reinsubstanz dienen eher dem Vergleich mit den entsprechenden Mischspektren.

In Abb. 6.4 ist eine Übersicht der angefertigten Jetspektren im Carbonylbereich dargestellt. Es wurden insgesamt vier verschiedene 1E1-Konzentrationen und fünf CO_2 -Konzentrationen in unterschiedlichen Kombinationen untersucht (je Graph eine 1E1-Konzentration bei unterschiedlichen CO_2 -Anteilen). Da bei der kleinsten 1E1-Konzentration noch fast keine Selbstaggregation des 1E1 erkennbar ist, fällt hier eine Zuordnung der gemischten Cluster am leichtesten. Durch die CO_2 -Zugabe kommt es zu einer Verbreiterung der Banden, daher ist bei den jeweils obersten Spektren auch das Monomer kaum noch zu erkennen. In allen Spektrensätzen ist allerdings deutlich, dass eine massive Bildung von gemischten Clustern stattfindet. Bereits bei der kleinsten CO_2 -Konzentration erscheinen – rotverschoben zu A und B – zusätzliche Peaks, die gemischte Cluster unterschiedlicher Größe repräsentieren. Unter Einbeziehung aller Spektren können bis zu fünf unterschiedliche Clusterpeaks definiert werden. Die Verschiebungen relativ zu Peak A liegen bei maximal -33 cm^{-1} (-31 cm^{-1} wenn A und B gemittelt betrachtet

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

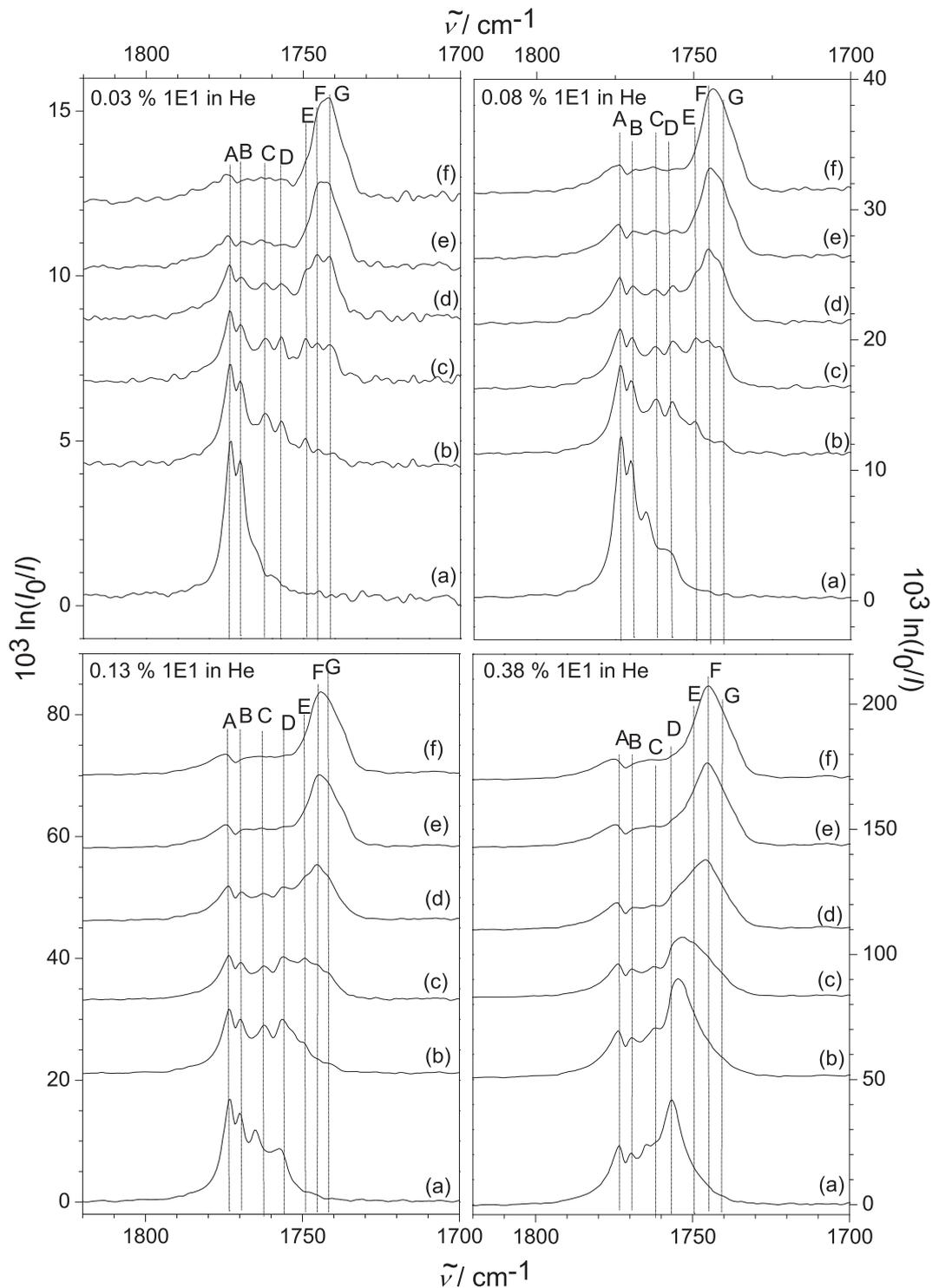


Abbildung 6.4.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren verschiedener Mischungen von 1E1 und CO₂ in Helium im Carbonylstreckschwingungsbereich, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. Die 1E1-Konzentration ist innerhalb jedes Graphen konstant. (a) 0.0% CO₂. (b) 0.3% CO₂. (c) 0.5% CO₂. (d) 0.6% CO₂. (e) 1.0% CO₂. (f) 1.2% CO₂.

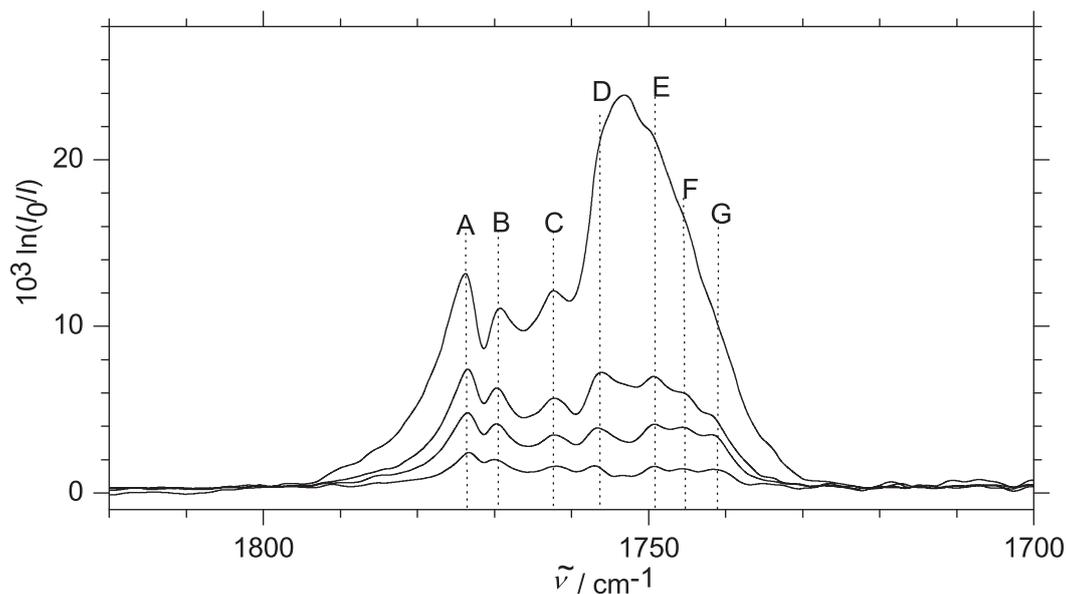


Abbildung 6.5.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren des Carbonylstreckschwingungsbereichs von 1E1 bei einer konstanten CO_2 -Konzentration von 0.5 %. Die Spektren enthalten folgende 1E1-Konzentrationen in Helium (von unten nach oben): 0.03 %, 0.08 %, 0.13 %, 0.38 %.

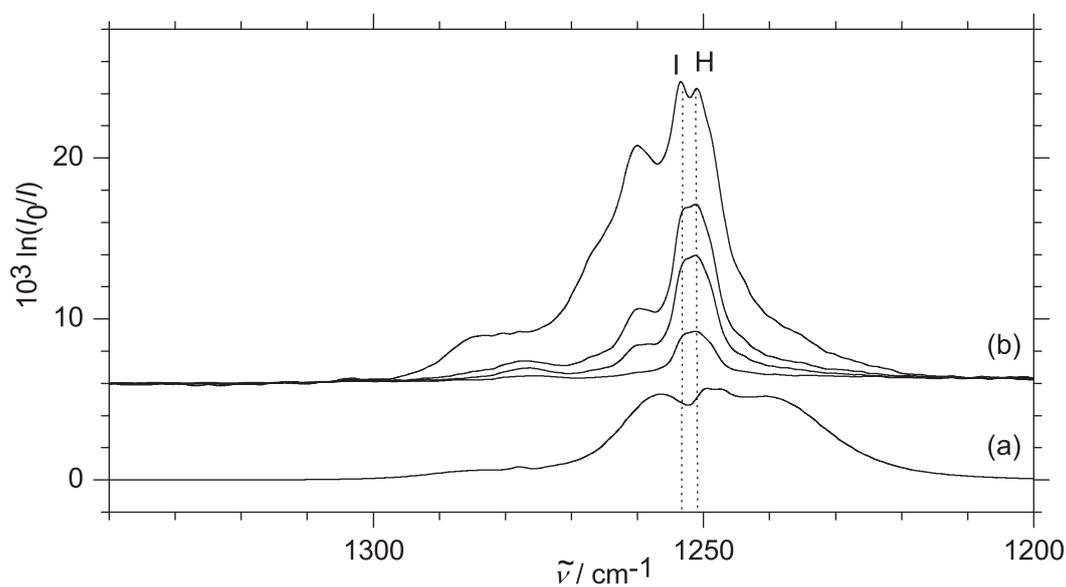


Abbildung 6.6.: Experimentelle FTIR-Spektren des C-O-Streckschwingungsbereichs von 1E1. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einem Druck von 170 mbar und einer 1E1-Konzentration von 0.38 % in Helium. Das Spektrum wurde mit einem Faktor von $\frac{1}{600}$ skaliert. (b) Jetspektren mit verschiedenen 1E1-Konzentrationen in Helium (von unten nach oben): 0.03 %, 0.08 %, 0.13 %, 0.38 %.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

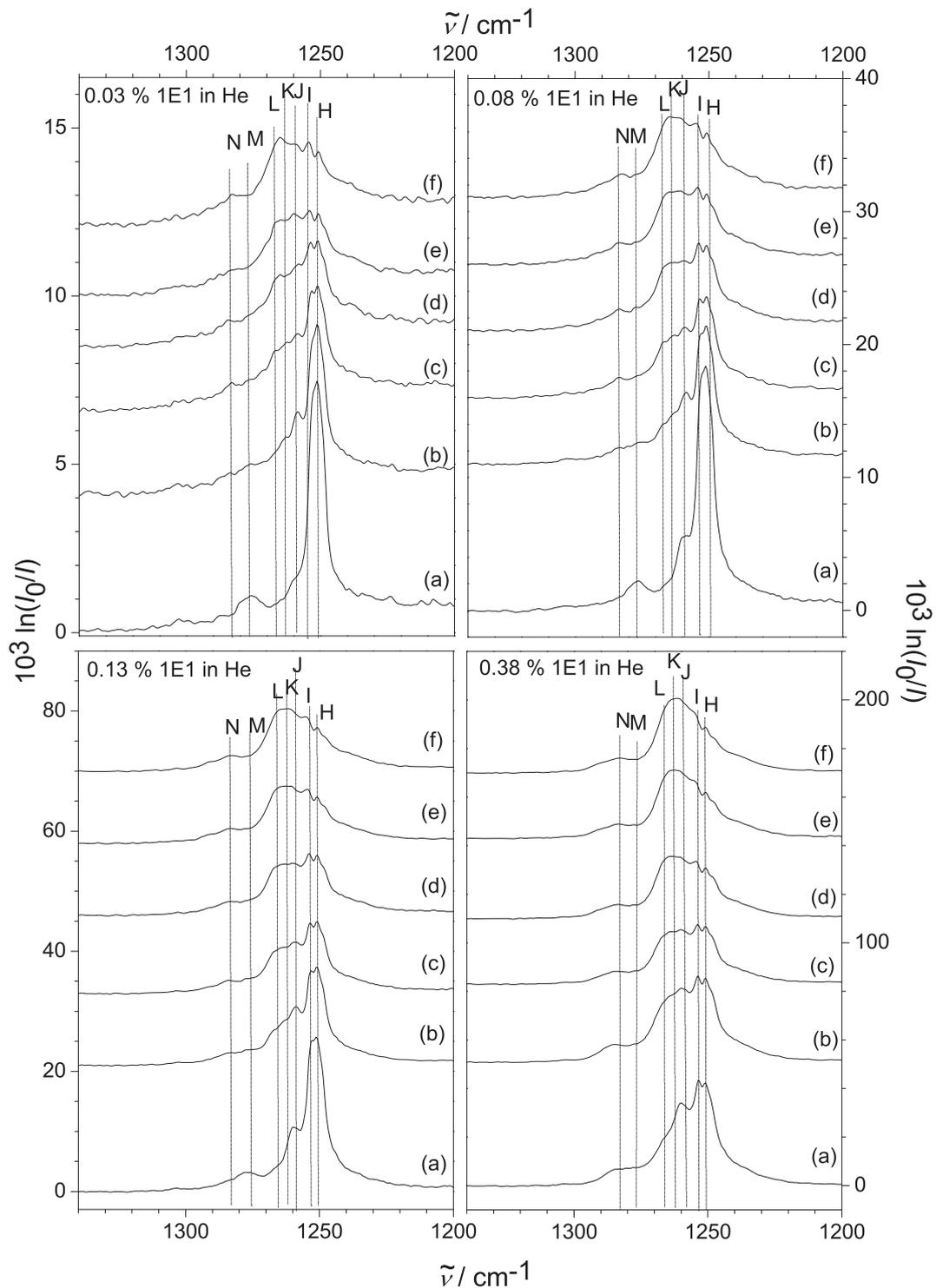


Abbildung 6.7.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren verschiedener Mischungen von 1E1 und CO₂ in Helium im C–O-Streckschwingungsbereich, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. Die 1E1-Konzentration ist innerhalb jedes Graphen konstant. (a) 0.0 % CO₂. (b) 0.3 % CO₂. (c) 0.5 % CO₂. (d) 0.6 % CO₂. (e) 1.0 % CO₂. (f) 1.2 % CO₂.

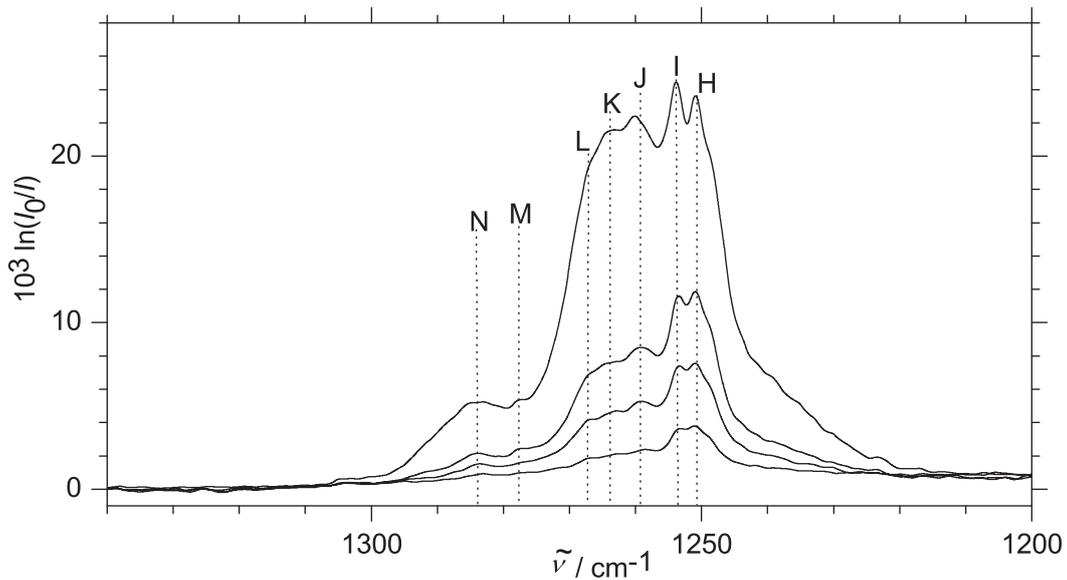


Abbildung 6.8.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren des C–O-Streckschwingungsbereichs bei einer konstanten CO₂-Konzentration von 0.5%. Die Spektren enthalten verschiedene 1E1-Konzentrationen in Helium (von unten nach oben): 0.03 %, 0.08 %, 0.13 %, 0.38 %.

werden) (vgl. Tab. 6.2) und sind damit in der gleichen Größenordnung wie die mittels Gasphasenspektren bei Raumtemperatur bestimmte Wellenzahländerung von -17 cm^{-1} [209]. Die Clusterpeaks überlagern sich größtenteils auf Grund der gegebenen Bandenbreite und der geringen Verschiebung relativ zum Monomer und zueinander. Ein einzelnes Spektrum wäre daher kaum aussagekräftig. Gerade im Vergleich mehrerer Spektren gleicher CO₂-Konzentration (s. Abb. 6.5) zeigt sich jedoch, dass die einzelnen „Schultern“, die die Aggregate repräsentieren, sehr gut reproduziert werden können. Auf Grund der unterschiedlichen Skalierung der Peaks kann eine Zuordnung zu Clustern von einem 1E1-Molekül mit einem, zwei, drei, vier oder fünf CO₂-Molekülen vorgeschlagen werden. Gerade bei höheren 1E1-Konzentrationen kommt jedoch auch eine Überlappung mit 1E1-Clustern und Aggregaten von mehreren 1E1-Molekülen und CO₂ in Frage. Die konkreten Zuordnungen müssen daher mit Vorsicht betrachtet werden. Eine Interpretation auf die oben beschriebene Art und Weise ist jedoch nicht unwahrscheinlich.

Bei hohen CO₂-Konzentrationen zeigt sich bei allen vier Spektrensätzen ein intensiver Clusterpeak im Bereich von F und G, der wahrscheinlich vollständig von CO₂ umhülltes 1E1 (Monomer und Cluster) darstellt. Im Hinblick auf die Effizienz von CO₂ als Lösungsmittel ist hier festzustellen, dass alle anderen, den Selbstaggregaten von 1E1 zuzuordnenden Peaks zu Gunsten dieses Peaks zurückzugehen scheinen. Dies kann als Zeichen dafür gedeutet werden, dass die

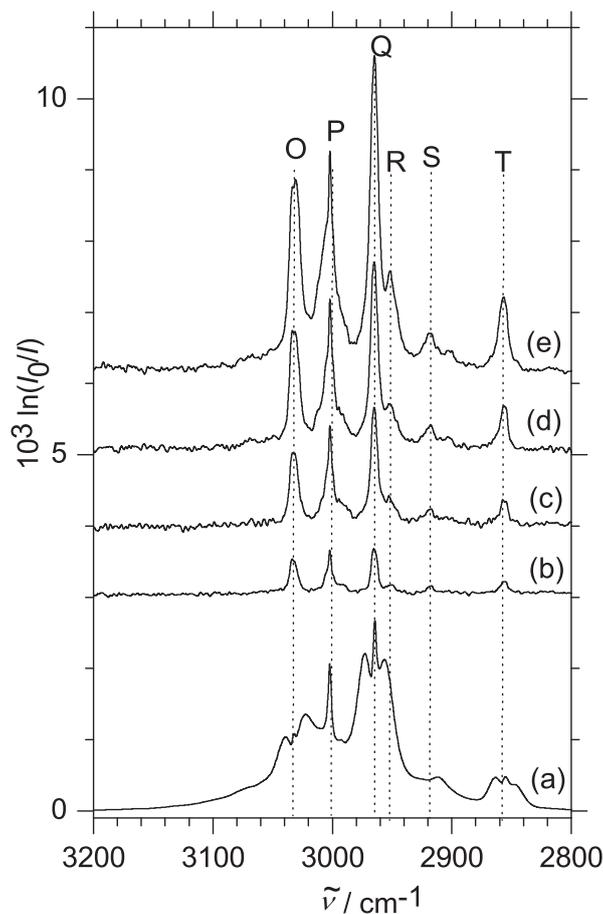


Abbildung 6.9.: Experimentelle FTIR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs von 1E1. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einem Druck von 170 mbar und einer 1E1-Konzentration von 0.38 % in Helium. Das Spektrum wurde mit einem Faktor von $\frac{1}{100}$ skaliert. (b-e) Jetspektren verschiedener Konzentrationen von 1E1 in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.03 %. (c) 0.08 %. (d) 0.13 %. (e) 0.38 %.

Aggregation mit CO_2 bevorzugt abläuft im Vergleich zu der mit anderen 1E1-Molekülen. Auch wenn Konzentrationseffekte nicht völlig ausgeschlossen werden können (CO_2 liegt im Überschuss vor) deutet dies auf eine gute Solvatation der 1E1-Moleküle in überkritischem CO_2 hin. Jetspektren können somit als Indiz für das Löslichkeitsverhalten verschiedener Moleküle in überkritischem CO_2 dienen. Zur Untermauerung der Ergebnisse wurde auch der Bereich der C–O-Streckschwingung untersucht. Spektren von reinem 1E1 finden sich in Abb. 6.6. Bereits das Gasphasenspektrum (a) lässt erahnen, dass dieser Bereich schwerer zu interpretieren ist als der Carbonylstreckschwingungsbereich. Gemäß Rechnungen

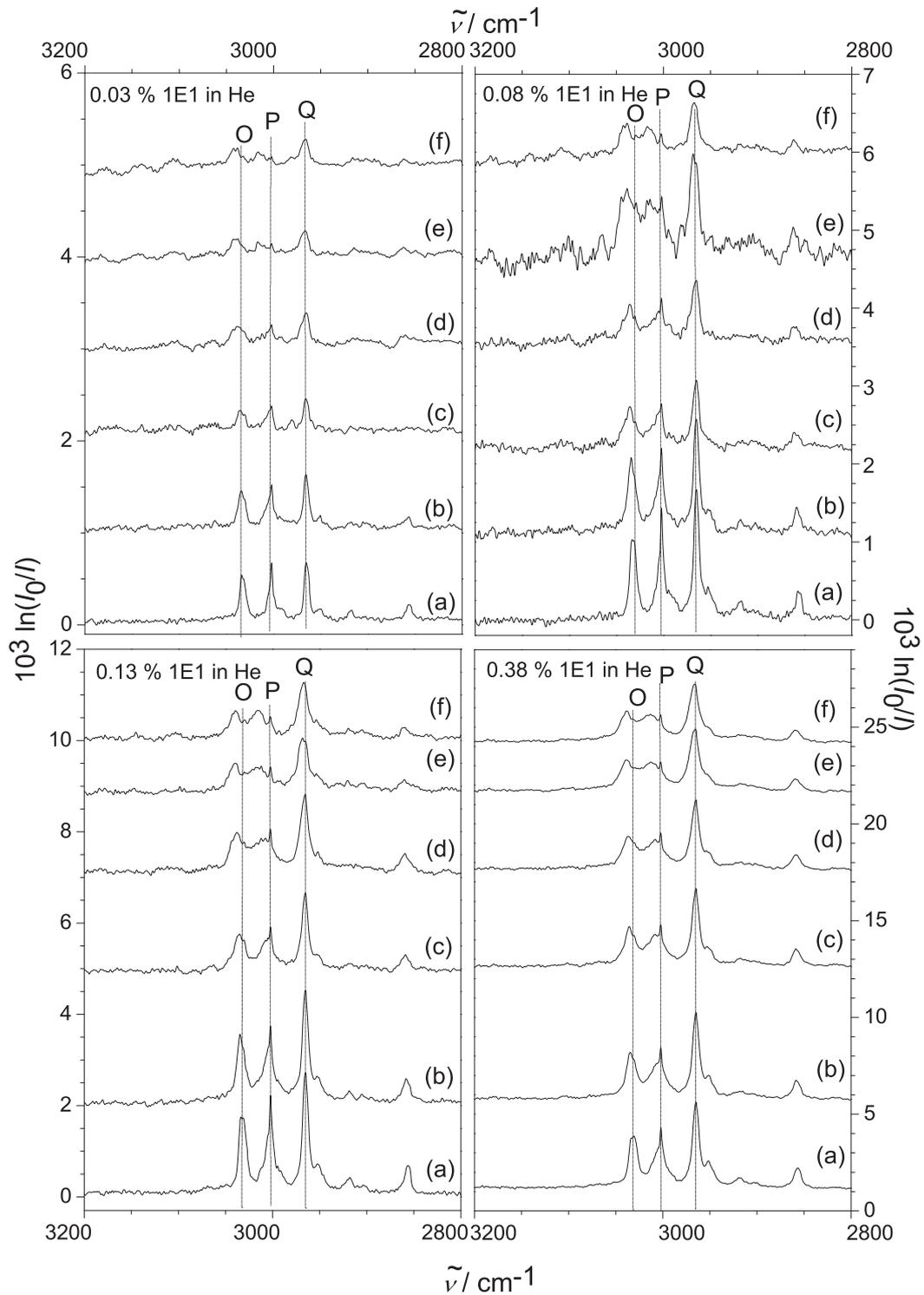


Abbildung 6.10.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren verschiedener Mischungen von 1E1 und CO₂ in Helium im CH-Streckschwingungsbereich, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. Die 1E1-Konzentration ist innerhalb jedes Graphen konstant. (a) 0.0 % CO₂. (b) 0.3 % CO₂. (c) 0.5 % CO₂. (d) 0.6 % CO₂. (e) 1.0 % CO₂. (f) 1.2 % CO₂.

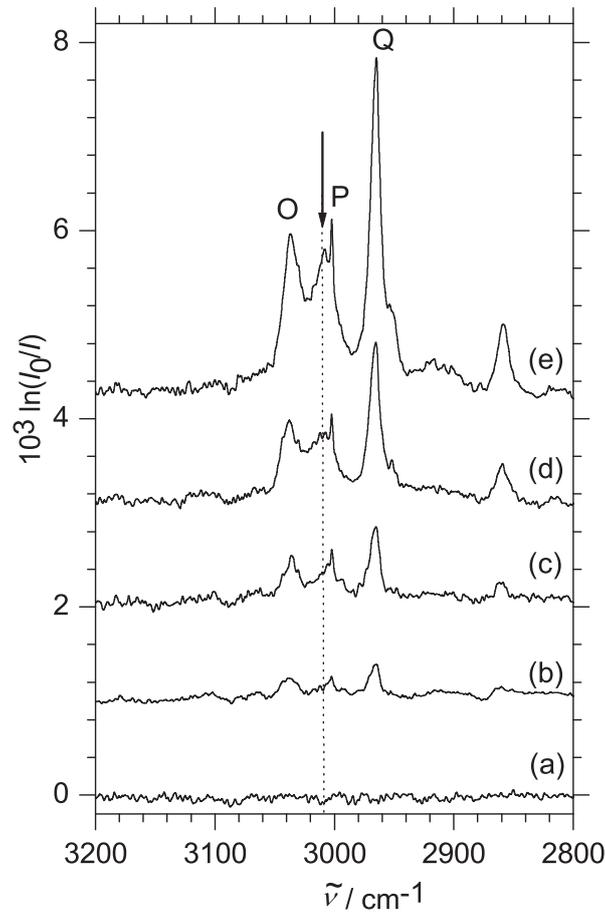


Abbildung 6.11.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren des CH-Streckschwingungsbereichs bei einer konstanten CO_2 -Konzentration von 0.5 %. Die Spektren enthalten verschiedene 1E1-Konzentrationen in Helium: (a) 0 %. (b) 0.03 %. (c) 0.08 %. (d) 0.13 %. (e) 0.38 %. Gemischte Aggregate von 1E1 und CO_2 sind mit einem Pfeil markiert.

(vgl. Kap. 6.1.2.2) wäre hier eine Bande zu erwarten, da die zweite C–O-Streckschwingung, die der $\text{CH}_3\text{–O}$ -Bindung entspricht, bei deutlich niedrigen Wellenzahlen liegen sollte. Dass dennoch eine gewisse Struktur innerhalb der Hauptbande zu erkennen ist, lässt auf den Einfluss von Kombinationsbanden oder Obertönen schließen. Eine zweite Monomerkonformation sollte gemäß Rechnungen und Literatur (s. z. B. Ref. [224]) nicht vorliegen. In den Jetspektren sind erneut nur die (mutmaßlichen) Monomerpeaks markiert. Hier ist allerdings eine eindeutige Zuordnung auf Grund der Überlappung schwierig. Vermutlich liegt das Bandenzentrum des Monomers im Jet bei H, aber endgültig kann die Frage, ob H und I einzelne Peaks oder P- und R-Zweig darstellen, nicht

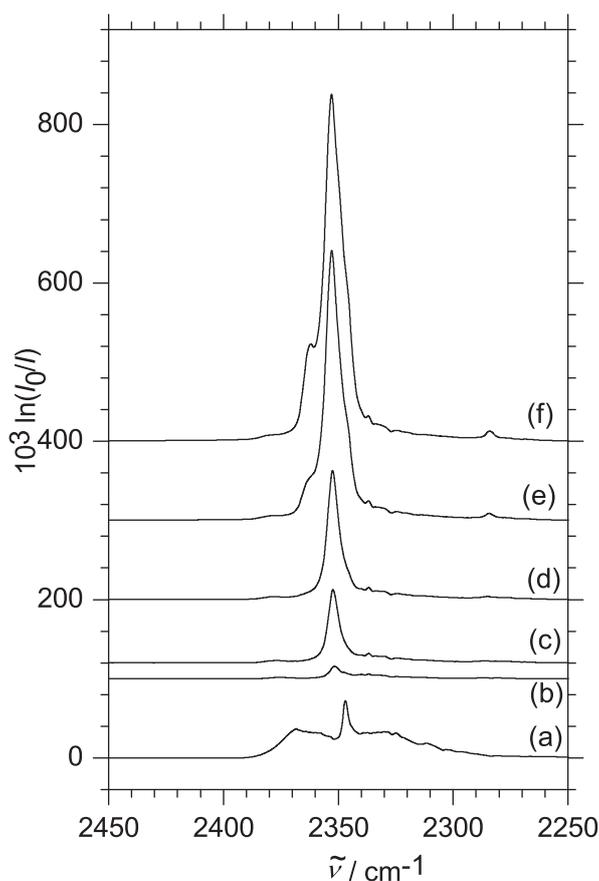


Abbildung 6.12.: Experimentelle FTIR-Spektren von CO_2 im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einer Konzentration von 1.2 % CO_2 in Helium und 170 mbar Gesamtdruck. (b-f) Jet-Spektren verschiedener Konzentrationen von CO_2 in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.0 % CO_2 . (c) 0.3 % CO_2 . (d) 0.5 % CO_2 . (e) 0.6 % CO_2 . (f) 1.0 % CO_2 . (g) 1.2 % CO_2 .

beantwortet werden. Wahrscheinlich ist auch die breite Schulter bei ca. 1280 cm^{-1} dem Monomer zuzuordnen, diese überlappt jedoch bei höheren Konzentrationen mit den Clusterpeaks, die sich zwischen dieser Schulter und I aufbauen.

Entsprechend schwierig gestaltet sich die Interpretation der gemischten Jetspektren (s. Abb. 6.7). Auch hier sind deutlich Änderungen in den Spektren bei CO_2 -Zugabe sichtbar, diese sind jedoch deutlich schwerer zu definieren. Die Peaks J-N sind oft nur als undeutliche Schulter zu erkennen und überlagern sich mit reinen 1E1-Peaks. In einem Vergleich verschiedener 1E1-Konzentrationen bei gleicher CO_2 -Konzentration (s. Abb. 6.8) sind zwar auch diese Schultern relativ reproduzierbar, dennoch ist eine Zuordnung hier spekulativer als im

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

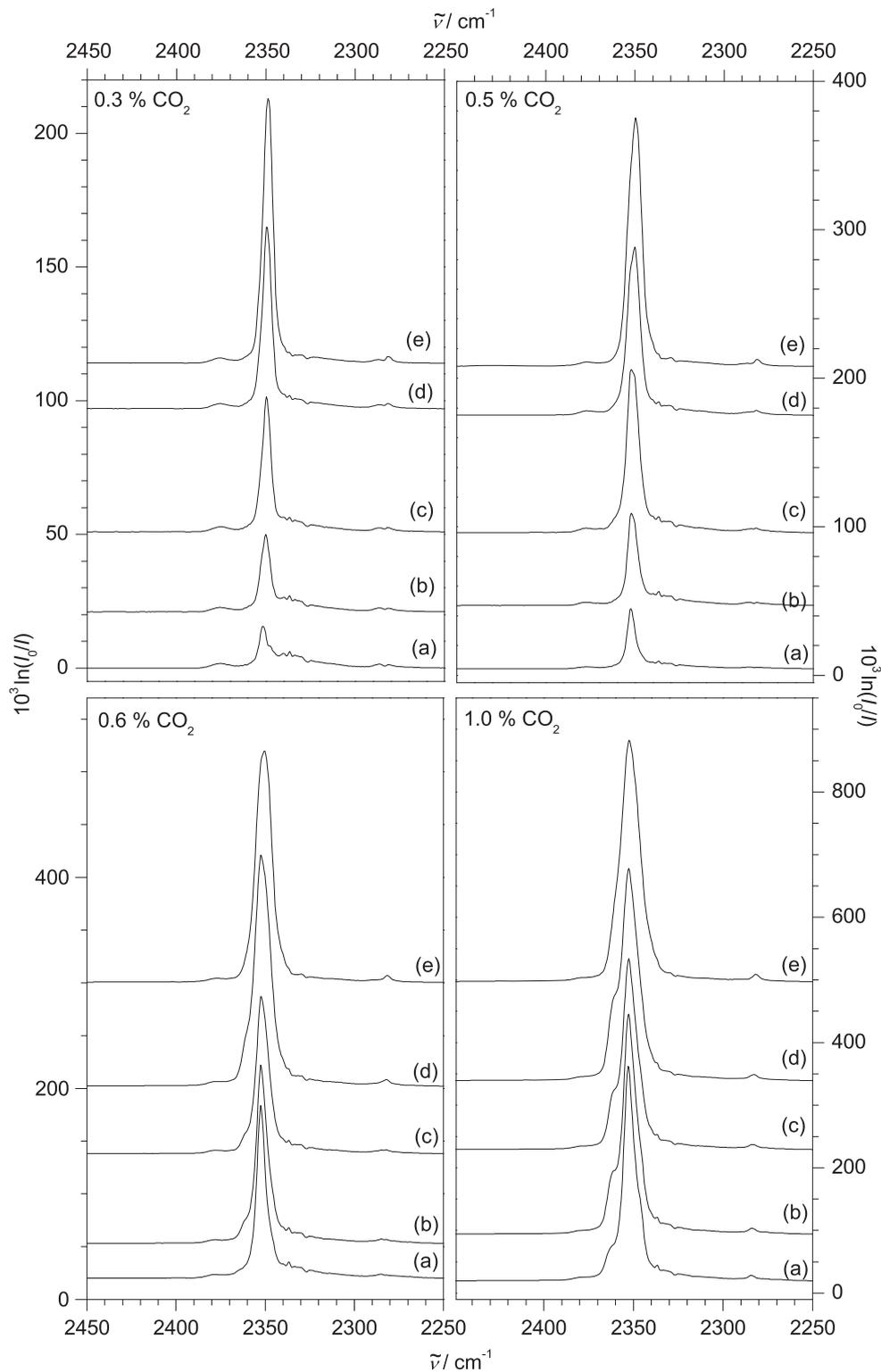


Abbildung 6.13.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren verschiedener Mischungen von 1E1 und CO₂ in Helium im Bereich der asymmetrischen Streck-schwingung von CO₂, gemessen bei 0.7bar Stagnationsdruck. Die CO₂-Konzentration ist innerhalb jedes Graphen konstant. (a) 0.0 % 1E1. (b) 0.03 % 1E1. (c) 0.08 % 1E1. (d) 0.13 % 1E1. (e) 0.38 % 1E1.

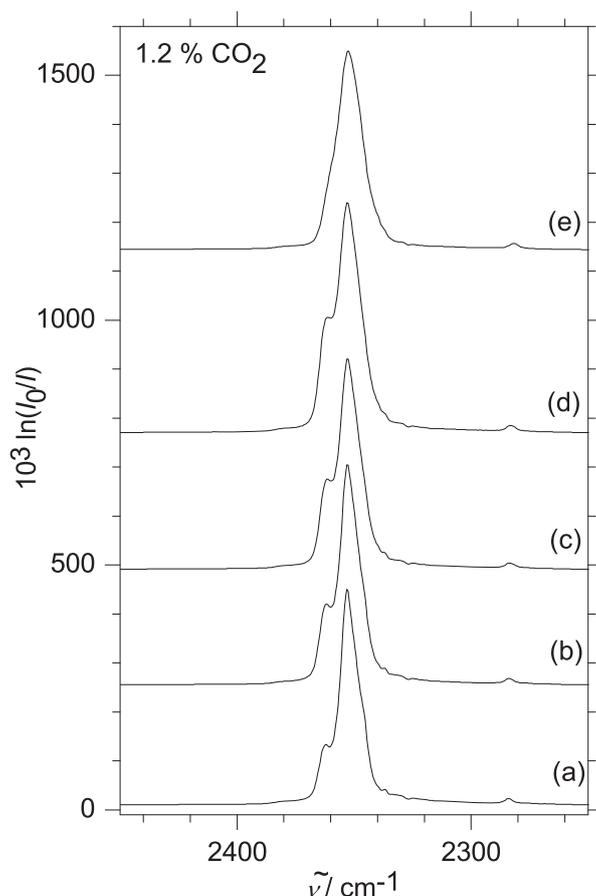


Abbildung 6.14.: Experimentelle Jet-FTIR-Spektren von 1.2 % CO_2 in Helium im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung bei verschiedenen 1E1-Konzentrationen, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (a) 0.0 % 1E1. (b) 0.03 % 1E1. (c) 0.08 % 1E1. (d) 0.13 % 1E1. (e) 0.38 % 1E1.

Carbonylbereich. Der Bereich von J, K und L ist recht eindeutig dem Bereich der gemischten Cluster zuzuordnen, wobei die unterschiedliche Skalierung auf einen steigenden CO_2 -Anteil von J zu L hinzuweisen scheint. Darüber hinaus sind hier schwer Aussagen zu machen.

Als nächstes soll kurz auf den Bereich der CH-Streckschwingungen eingegangen werden. In Abb. 6.9 finden sich Spektren des reinen 1E1. Im Gasphasenspektrum (a) sind im Wesentlichen drei intensive Peaks sichtbar (O, P und Q), die den CH-Streckschwingungen entsprechen. R, S und T sind wahrscheinlich Obertönen zuzuordnen [209]. Deutlich separierte Clusterpeaks sind in keinem der Jetspektren erkennbar. Vergleicht man die Spektren (b-e) miteinander, so fällt allerdings die leicht unterschiedliche Skalierung der Peaks auf. Wahrscheinlich überlagern sich

die Cluster des 1E1 nahezu perfekt mit den Monomerpeaks und machen sich so nur durch Intensitätsveränderungen bemerkbar.

In den gemischten Spektren mit CO₂ sind ähnlich wenige Effekte zu erkennen (s. Abb. 6.10). Da sich durch Selbstaggregation des 1E1 die Peakpositionen nicht verändern, lassen sich die wenigen sichtbaren Veränderungen allerdings recht eindeutig den gemischten Clustern zuordnen. So baut sich in allen vier Spektrensets zwischen den Peaks O und P bei steigender CO₂-Konzentration eine breite Bande auf, die dementsprechend von den 1E1-CO₂-Aggregaten verursacht wird. Peak O verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen. In Abb. 6.11 sind erneut einige Spektren gleicher CO₂-Konzentration gegenübergestellt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Der Clusterpeak (hier mit einem Pfeil markiert) liegt bei ungefähr 3015 cm⁻¹. Einzelne Maxima, die die Anlagerung einzelner CO₂-Moleküle andeuten, sind allerdings nicht zu erkennen. Abgesehen davon weisen speziell die Spektren niedriger 1E1-Konzentration ein sehr schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Dies ist teilweise auf die allgemein geringere Intensität der CH-Streckschwingungen zurückzuführen. Bei den hohen CO₂-Konzentrationen kommt allerdings noch hinzu, dass Wellen im Spektrum auftreten können und so die Interpretation erschweren. Diese werden möglicherweise durch Streueffekte auf Grund der Bildung von CO₂-Partikeln verursacht.

Der Vollständigkeit halber wurden auch Spektren im Bereich der asymmetrischen CO₂-Streckschwingung mit in diese Arbeit aufgenommen. In den Spektren ohne 1E1-Beimischung (s. Abb. 6.12) sind nur sehr kleine Änderungen auf Grund von Clusterbildung zu erkennen. Es tritt eine Änderung der Peakposition von 2352 auf 2353 cm⁻¹ vom Spektrum niedrigster Konzentration zum Spektrum höchster Konzentration auf und es bildet sich eine schwache Schulter aus. Auch bei Zugabe von 1E1 werden diese Effekte nur wenig größer (s. Abb. 6.13 und 6.14). Neue Peaks sind nicht sichtbar. Die Bildung gemischter Cluster kann hier nur an leichten Intensitätsänderungen festgemacht werden.

Zusammenfassend lässt sich zu den experimentellen Ergebnissen sagen, dass zweifelsfrei die Bildung gemischter Cluster gezeigt werden konnte. Je nach betrachtetem Spektralbereich unterscheiden sich die Effekte in Deutlichkeit und Reproduzierbarkeit. Zumindest im Bereich der Carbonylstreckschwingung lässt sich allerdings möglicherweise sogar die Anlagerung einzelner CO₂-Moleküle verfolgen.

6.1.2.2. Quantenchemische Rechnungen

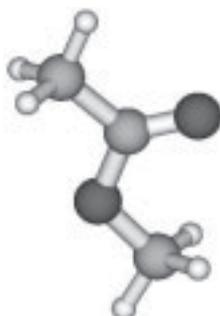


Abbildung 6.15.: Monomerstruktur von 1E1, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

In diesem Kapitel werden einige Testrechnungen zu den gemischten Clustern von 1E1 und CO₂ vorgestellt. Auf Grund der Vielfalt an möglichen Strukturen soll hier kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben, sondern nur ein erster Einblick gegeben werden. Zu den Dimeren von 1E1 und CO₂ existieren wie bereits erwähnt schon Rechnungen [202,209], zu den größeren Clustern fehlen jedoch noch jegliche Daten.

In Abb. 6.15 befindet sich die eine Darstellung der Monomerstruktur von 1E1. Die Strukturen der beiden gemischten Dimere, die bereits in den Referenzen [209]

	MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
D _A	0.00	0.00	14.45	12.33
D _B	0.46	0.13	14.00	12.21
Tr _A	0.00	0.00	33.76	29.35
Tr _B	3.65	3.32	30.11	26.03
T _A	0.00	0.00	56.55	49.97
T _B	-0.03	0.32	56.57	49.65
T _C	3.22	2.91	53.33	47.06
T _D	3.78	3.12	52.77	46.85
T _E	6.95	6.74	49.59	43.23
T _F	7.02	6.46	49.53	43.51

Tabelle 6.3.: Relative Energien und Dissoziationsenergien einiger gemischter Clusterstrukturen von 1E1 und CO₂ in kJ mol⁻¹ mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

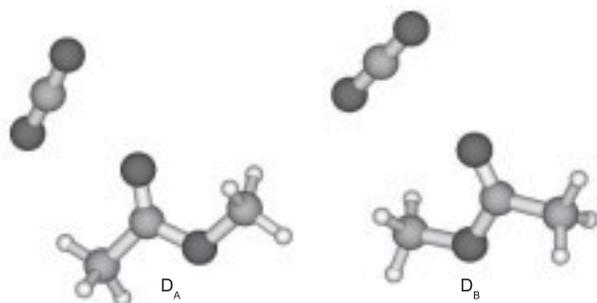


Abbildung 6.16.: Strukturen zweier möglicher gemischter Dimere von 1E1 und CO_2 , optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

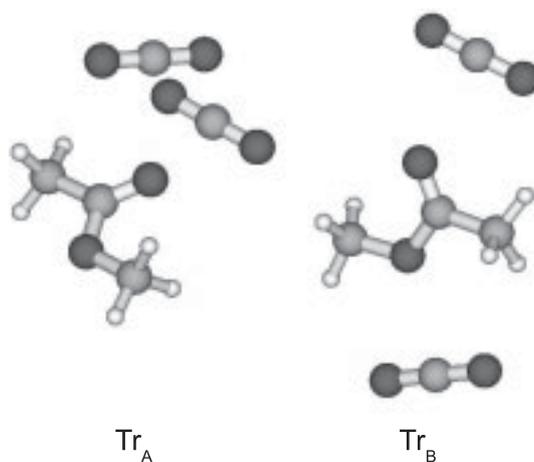


Abbildung 6.17.: Strukturen zweier möglicher gemischter Trimere von 1E1 und CO_2 , bestehend aus je einem Molekül 1E1 und zwei CO_2 -Molekülen, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

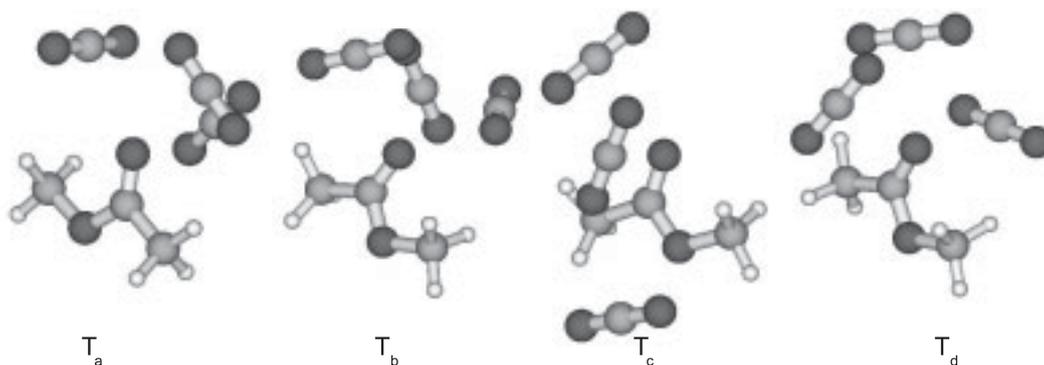


Abbildung 6.18.: Strukturen von vier möglichen gemischten Tetrameren von 1E1 und CO_2 , bestehend aus je einem Molekül 1E1 und drei CO_2 -Molekülen, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

und [202] analysiert wurden, wurden auf MP2/6-311+G(d)-Niveau nachvollzogen (s. Abb. 6.16). Beide Dimerstrukturen weisen eine Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom des CO₂-Moleküls auf. Außerdem werden die Dimere durch eine Wasserstoffbrücke zwischen einem CO₂-Sauerstoff und einer CH₃-Gruppe stabilisiert. Die Dissoziationsenergien sind mit ungefähr 14 kJ mol⁻¹ (MP2/6-311+G(d), ohne Nullpunktsenergie, s. Tab. 6.3) durchaus signifikant.

Für die Anlagerung weiterer CO₂-Moleküle existieren verschiedenste Möglichkeiten (vgl. Abb. 6.17 und 6.18), die sich bezüglich ihrer relativen Energie oft nur wenig unterscheiden. Die Dissoziationsenergien steigen zwar mit der Clustergröße an, jedoch nicht überproportional, d. h. die Bildung größerer Cluster gegenüber den 1:1-Dimeren sollte nicht bevorzugt verlaufen. Solche Cluster können wahrscheinlich nur durch den im Experiment gegebenen CO₂-Überschuss gebildet werden.

Die Frequenzrechnungen (s. Tab. 6.4) sagen recht kleine Verschiebungen der gemischten Cluster relativ zum Monomer voraus. Im Carbonylbereich sind dies durchgängig Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen, die jedoch -17 cm^{-1} nicht überschreiten. Die Verschiebungen der beiden Dimere liegen mit -6 bzw. -3 cm^{-1} unter der experimentellen Verschiebung, wenn man von einer Zuordnung von Peak C zum Dimer ausgeht. Der Befund der bereits veröffentlichten Frequenzrechnung auf MP2/6-31+G(d)-Niveau liegt mit -6 bzw. -7 cm^{-1} in einem ähnlichen Bereich wie der hier berechnete [209]. Abgesehen von der mangelnden Genauigkeit des Experiments ist allerdings auch die Präzision der Frequenzrechnungen hier wahrscheinlich nicht hoch genug, um eine realistische Abschätzung machen zu können. Besonders bei den größeren Clustern kommt hinzu, dass das globale Minimum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch nicht gefunden wurde. Die prognostizierten Verschiebungen schwanken relativ stark. Es lässt sich lediglich ein gewisser Trend ablesen, dass die Rotverschiebung mit steigender Clustergröße zunehmen sollte, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt.

Im Fall der C–O-Streckschwingung sind die Befunde ähnlich vage – und entsprechend den experimentellen Ergebnissen noch schwieriger zu interpretieren. In fast allen Fällen wird eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen vorausgesagt, die genauen Werte schwanken jedoch wieder stark. Eine signifikante Intensitätsverstärkung der betrachteten Schwingungen durch die Clusterbildung findet in keinem der beiden Fälle statt. Dies legt nahe, dass die Clusterkonzentrationen im Jet bereits recht hoch sein müssen, da sie sonst spektroskopisch nicht nachweisbar wären.

Die Vorhersagen für den Bereich der CH-Streckschwingungen sind hier nicht dargestellt. Es werden durchgängig sehr kleine Verschiebungen im Bereich weniger cm^{-1} berechnet – wieder in Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Rechnungen [209] und dem Experiment.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die quantenchemischen Rechnungen bis jetzt noch nicht umfangreich genug sind, um zu den größeren Clustern Prognosen

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

MP2/6-311+G(d)				
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
1E1	1799	241	1296	352
D _A	1793	276	1304	362
D _B	1796	270	1304	323
Tr _A	1787	284	1310	364
Tr _B	1795	285	1293	332
T _A	1786	299	1318	300
T _B	1785	309	1317	331
T _C	1790	251	1299	313
T _D	1782	271	1313	314
T _E	1790	292	1300	336
T _F	1785	268	1310	366

Tabelle 6.4.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} des 1E1-Monomers und der günstigsten Clusterstrukturen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

abzugeben. Bezüglich des Dimers scheint eine Präferenz für ein CCH₃-gebundenes CO₂-Molekül vorzuliegen (etwas günstiger auf MP2/6-311+G(d)- und MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau [202]). Die diesbezüglichen Frequenzrechnungen sind allerdings nicht exakt genug, um sinnvolle Vergleiche mit dem Experiment anzustellen.

Der experimentelle Befund legt ein schrittweises Anlagern der CO₂-Moleküle an die 1E1-Moleküle nahe. Der wichtigste Befund ist jedoch wahrscheinlich, dass hier die Konkurrenz zwischen Selbstaggregation und Mischaggregation im Jet dargestellt werden kann und zu Rückschlüssen über das Verhalten eines Moleküls als Lösungsmittel führt. Die Interpretation der Spektren ist zwar meist durch Überlagerungen der entsprechenden Banden erschwert, dennoch lassen sich hier Tendenzen ableiten, die mit anderen Methoden weiter untersucht werden können.

Als Folgeprojekt wäre hier z. B. die Kombination von CO₂ mit einem Laktone denkbar. Die spektroskopischen Effekte sind hier auf Grund des höheren Dipolmoments im Vergleich zu offenkettigen Estern wahrscheinlich deutlich ausgeprägter. Die Interpretation der Spektren kann allerdings durch die größere Tendenz der Laktone zur Selbstaggregation erschwert werden (vgl. Kap. 6.1.3).

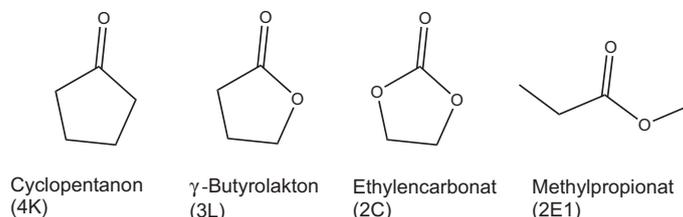
6.1.3. γ -Butyrolakton und verwandte Substanzen

Abbildung 6.19.: Strukturen von Cyclopentanon (4K), γ -Butyrolakton (3L), Ethylencarbonat (2C) und Methylpropionat (2E1).

Der Umfang des Flüssigkeitsbereichs gehört zu den wichtigsten Eigenschaften von organischen Lösungsmitteln. Entsprechend ist es von großem Interesse, Siedepunkte mittels Gruppen-Beiträgen [228], quantitativen Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften [229] oder ab Initio Berechnungen [230] vorherzusagen.

Laktone weisen im Vergleich zu den entsprechenden offenkettigen Homologen sehr hohe Siedepunkte auf (3L 205 °C [231] vs. 2E1 80 °C [232]; 2C 256.1 °C [221] vs. 1C1 90.7 °C [221]), obwohl ihre Molmasse sogar etwas geringer ist und die funktionellen Gruppen analog sind. Bei den strukturell entsprechenden homologen Alkanen (Methylcyclopentan 72 °C [221] vs. 3-Methylpentan 64 °C [221]), Ketonen (4K 131 °C [221] vs. 3-Pentanon 102 °C [221]) und Ethern (Tetrahydro-2-Methyl-Furan 80 °C [221] vs. Isobutylmethylether 58 °C [233]) sind solche Unterschiede

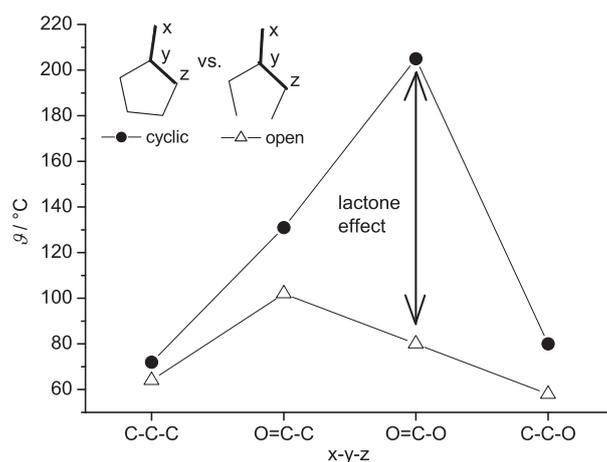


Abbildung 6.20.: Siedepunkte ϑ von analogen zyklischen und offenkettigen Alkanen, Ketonen, Laktonen/Estern und Ethern in °C.

wesentlich weniger ausgeprägt.

Es müssen daher besondere Arten der Wechselwirkung existieren, die bei den offenkettigen Homologen nicht möglich sind. Der wesentliche strukturelle Unterschied zwischen Laktonen (bzw. zyklischen Carbonaten) und Estern (bzw. azyklischen Carbonaten) besteht in dem COCC-Torsionswinkel. Dieser beträgt in den azyklischen Systemen 180° und bewirkt so eine antiparallele Ausrichtung der partiellen Dipolmomente (erzeugt durch C=O-Gruppe und C–O–C-Fragment) und eine Minimierung der sterischen Abstoßung [234, 235]. In den zyklischen Lakton- und Carbonatsystemen beträgt dieser Winkel dagegen ungefähr 0° , was zu einem insgesamt größeren Dipolmoment führt. Diese Änderung des Torsionswinkels hat entscheidenden Einfluss auf substanzspezifische Eigenschaften wie den Siedepunkt: Bei größeren Laktonen wie dem flexibleren 9-Ring-Lakton, das fähig ist, einen Torsionswinkel von 180° einzunehmen, findet man gegenüber Kleinringlaktonen wieder eine Zunahme der Flüchtigkeit [236]. Der Effekt wird in der Literatur bisher kaum erwähnt [236, 237], obwohl er für industrielle Anwendungen wie die Verwendung von Carbonaten als nicht-wässrige Lösungsmittel in Batterien durchaus essentiell ist [238].

Erklärungen für das Phänomen, die über eine einfache Argumentation auf Basis der Polarität [236, 239] und von Unterschieden in der Dielektrizitätskonstante hinausgehen, beziehen sich auf recht ungenaue Rechenmethoden und sind dementsprechend wenig zufrieden stellend [237]. Unterschiede bezüglich der C–H-Azidität [240, 241] und eine erhöhte Basizität der Laktone [242] deuten möglicherweise auf schwache Wasserstoffbrückeneffekte hin [8]. Die Verknüpfung zwischen diesen einzelnen Aspekten erfordert allerdings eine systematische Studie bezüglich des Aggregationsverhaltens.

Es ist durchaus wahrscheinlich, dass die entscheidenden Unterschiede zwischen Laktonen, Carbonaten und ihren offenkettigen Homologen sich bereits bei der Bildung von Dimeren zeigen. Diese Unterschiede sollten dann schwingungsspektroskopisch nachweisbar sein. In der kondensierten Phase sind frühe Untersuchungen dieser Art [236] ohne Ergebnis geblieben. Die Möglichkeit von Fermi-Resonanzen verkompliziert die Zuordnung noch zusätzlich [243, 244]. Darüber hinaus hängen derartige Effekte üblicherweise stark von den verwendeten Lösungsmitteln ab [245]. Eine Untersuchung mittels Jet-FTIR-Spektroskopie bietet sich daher an. Die in diesem Kapitel erörterten Substanzen wurden bisher im flüssigen Zustand (3L [246, 247], 2E1 [248], 2C [249–251], 4K [252–258]), in Lösung (3L [243, 259–261], 2E1 [245], 2C [245, 262, 263], 4K [256–258, 260, 264–267]) und in Edelgasmatrizen untersucht (3L [268–270], 2E1 [271], 4K [269, 270]). Darüber hinaus wurden die Monomerstrukturen von 3L [272], 2C [273, 274] und 4K [275] in der Gasphase mittels Mikrowellenspektroskopie untersucht.

Bezüglich der FTIR-Spektren werden deutliche Effekte in den Bereichen der Carbonyl- und der $C_{\text{carbonyl}}\text{--O}$ -Streckschwingungen erwartet. Erstere ist weniger empfindlich auf Konformationsänderungen als der Fingerprint-Bereich [234]. Sie

reflektiert allerdings die Polarität der benachbarten Gruppen. Anders als bei Wasserstoffstrettschwingungen sind die erwarteten Verschiebungen hier eher klein – es muss mit einer unvollständigen Bandenseparation bezüglich Monomer und Dimer gerechnet werden. Wie auch schon im Fall von 1E1 und CO₂ kann allerdings angenommen werden, dass die Effekte dennoch ausreichen, um eine sinnvolle Interpretation zu ermöglichen.

6.1.3.1. γ -Butyrolakton (3L): Experimentelle Ergebnisse

Die deutlichsten Effekte bezüglich der Clusterbildung von Laktone werden im Bereich der Carbonylstrettschwingung erwartet. In Abb. 6.21 sind sowohl C=O-Schwingung (links) als auch die C–O-Strettschwingung (rechts) dargestellt. In den Tabellen 6.6 und 6.5 sind Peakpositionen und Verschiebungen relativ zum Monomer zusammengefasst. Im Gasphasenspektrum (a) sind zwei intensive, breite Banden entsprechend der beiden Fundamentalen erkennbar, die vom Monomer stammen. Eine leichte Asymmetrie im Bandenprofil lässt die Anwesenheit von Fermiresonanzen im Carbonylbereich vermuten. In den stark verdünnten Jetspektren (b) und (c) des Carbonylbereichs sind diese Banden, die ungefähr in gleichem Maße wie der dominante Peak A skalieren, leichter erkennbar (Peaks B und C). Im Bereich der C–O-Strettschwingung sind derartige Hinweise weniger offensichtlich. Bei Steigerung der Konzentration und des Stagnationsdruckes werden in beiden Bereichen zusätzliche Peaks sichtbar, die stärker als die Peaks A, B und C mit der Konzentration skalieren. Die etwas langsamer wachsenden Peaks werden hier mit D bzw. D', die schneller wachsenden mit E bzw. E' benannt. Die Zuordnung ist auf Grund der Überlappungen zwischen den einzelnen Peaks nicht immer eindeutig. Die Skalierung scheint aber bei allen betrachteten Bedingungen konsistent zu verlaufen. Es wurden auch Flüssigphasenspektren mittels ATR- und Transmissions-techniken gemessen. Im Fall der ATR-Spektren wurde eine einfache Korrektur der Eindringtiefe vorgenommen ($\frac{1}{\lambda}$). Wie erwartet erfahren intensive und breite Banden hier eine Verschiebung gegenüber Transmissionspektren [276], die mittels

	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	(@Ar)	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	(@Ar)
A	1825	(1814)	1155	–
B	1817	(1807)	–	–
C	1846	–	–	–
D	1809	(1807)	1172	(1188)
D'	1804	(1800)	1179	–
E	1790	(1785)	1190	(1177)

Tabelle 6.5.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ der Spektren von 3L in cm^{-1} mit (@Ar) und ohne Argonumhüllung.

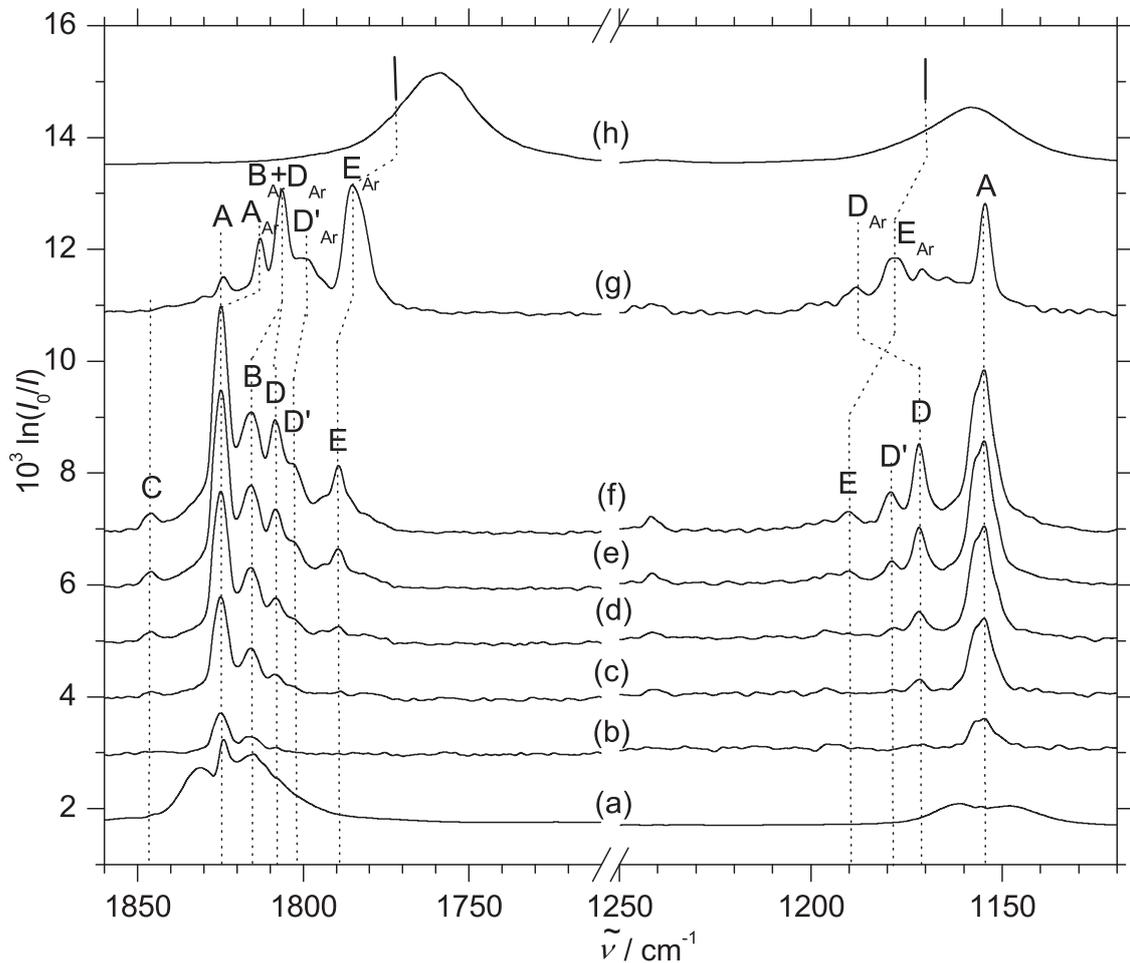


Abbildung 6.21.: FTIR-Spektren der C–O und C=O Streckschwingungen von γ -Butyrolakton (3L). (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einer Konzentration von 0.02 % 3L in Helium und einem Druck von 340 mbar, skaliert mit $\frac{1}{50}$. (b–f) Jetspektren in Helium mit steigendem Clusteranteil: (b) 0.005 % 3L in bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar. (c) Erhöhte Konzentration (ca. 0.01 %). (d) Weiter erhöhte Konzentration (ca. 0.02 %). (e) Erhöhter Stagnationsdruck (0.7 bar). (f) Weiter erhöhter Stagnationsdruck (1.3 bar). (g) Gleiche Bedingungen wie (e) aber mit Argon als Trägergas. Einige durch Argonumhüllung entstandene Peaks sind entsprechend beschriftet. (h) ATR-Spektrum der Flüssigkeit bei Raumtemperatur, skaliert mit $\frac{1}{2500}$. Die Bandenpositionen des entsprechenden Transmissionsspektrums sind mit senkrechten Linien markiert.

	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$
B-A	-8	-
C-A	21	-
D-A	-16	17
D'-A	-21	24
E-A	-35	35

Tabelle 6.6.: Experimentelle Verschiebungen in den Spektren von 3L $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ relativ zu A in cm^{-1} .

senkrechter Linien im Spektrum markiert wurde. Unabhängig von dieser Verschiebung ist klar, dass die Position der am stärksten verschobenen Clusterbande im Carbonylbereich immer noch bei höheren Wellenzahlen liegt als die Bandenposition im Flüssigphasenspektrum. Dies wiegt umso schwerer wenn in Betracht gezogen wird, dass die Flüssigphasenspektren bei Raumtemperatur gemessen wurden und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dementsprechend durch thermische Anregung geschwächt sind. Im Bereich der C–O-Streckschwingung tritt der umgekehrte Fall ein: Die Verschiebungen der Aggregate relativ zum Monomer sind eindeutig größer als die der Flüssigphasenspektren.

Monomerpeak B wird wahrscheinlich durch eine Kombinationsbande verursacht (keine Relaxation bei Zugabe geringer Mengen Argon zum Trägergas) und profitiert von einer Fermiresonanz mit der Fundamentalen der Carbonylstreckschwingung. Eine mögliche Erklärung bietet hier eine Kombination aus der C–O-Streckschwingungsfundamentalen und der C–O–C-Knickschwingung bei ca. 660 cm^{-1} , wobei auch andere Möglichkeiten existieren. Die Verschiebung von A auf Grund dieser Resonanz wird – basierend auf einer Aufspaltung von 8 cm^{-1} und einem Intensitätsverhältnis von 3:1 – 1 cm^{-1} wahrscheinlich nicht überschreiten. Entsprechendes gilt für die schwache Bande C. Demnach kann die experimentell beobachtete Peakposition A als verlässliche Referenz für die Clusterbedingten Verschiebungen betrachtet werden, wenn Vergleiche mit quantenchemischen Rechnungen angestellt werden.

Es bietet sich in diesem Zusammenhang an, die Peaks D und D' vorläufig Dimeren zuzuordnen, während die stärker skalierenden und weiter verschobenen Peaks E und E' wahrscheinlich größeren Aggregaten wie Trimeren entsprechen. Der verhältnismäßig geringe Unterschied bezüglich der Skalierung sowie die geringe Substanzkonzentration in den Jetspektren machen eine Erklärung mittels Trimeren hier wahrscheinlicher als die Existenz von Tetrameren. Auf Grund der Bandenüberlappung ist diese Zuordnung nicht gesichert – so ist z. B. ein gewisser Beitrag des Monomers zu Peak D durchaus wahrscheinlich.

In Spektrum (e) wird der Einfluss des Trägergases auf das Jetspektrum untersucht. Einige Banden verschieben sich in Folge der Argon-Umhüllung (Index Ar).

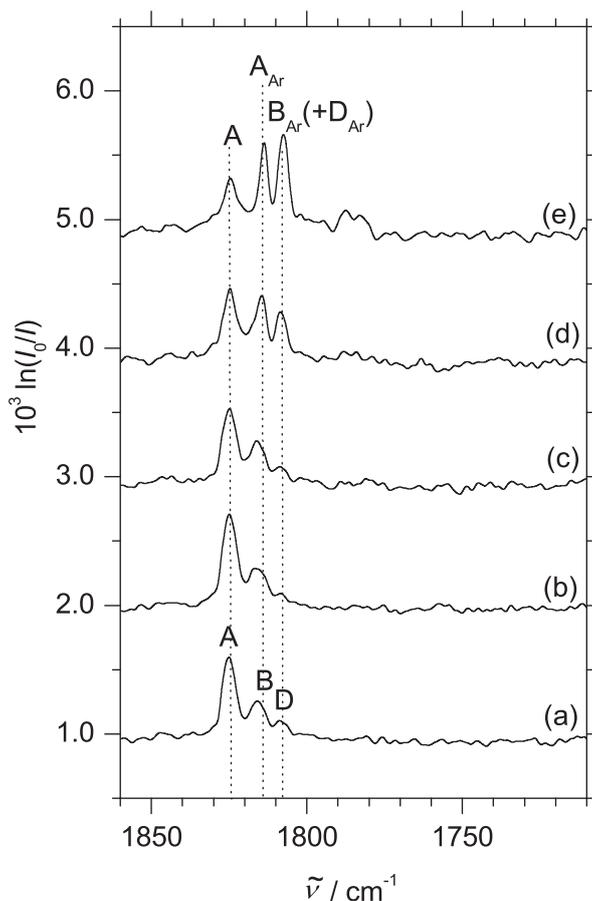


Abbildung 6.22.: FTIR-Spektren der Carbonylstreckschwingung von 3L bei einer Konzentration von ungefähr 0.01 % in Trägergas. (a) 100 % Neon. (b-e) Jetspektren bei einem steigenden Argonanteil in Helium, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar. (b) 0 % Argon. (c) 14 % Argon. (d) 76 % Argon. (e) 100 % Argon.

Gleichzeitig steigt der Clusteranteil der Spektren signifikant an. In Abb. 6.22 wird der Einfluss verschiedener Trägergasgemische detaillierter und bei geringeren 3L-Konzentrationen analysiert. In Spektrum (a) wurde als Trägergas Neon verwendet, das ebenfalls stärkere Relaxationseffekte zeigen sollte als reines Helium, ohne dabei Umhüllung wie im Fall von Argon zu erzeugen. Das Spektrum ähnelt stark der Heliumexpansion, was zeigt, dass A und B wahrscheinlich von der gleichen Monomerkonformation verursacht werden, während D auch Dimeranteile enthalten sollte. Zunehmende Anteile von Argon in Helium (Spektren (c) und (d)) führen zur Bildung einer Schulter auf der niederfrequenten Seite von B, die wahrscheinlich Peak A bei argonumhülltem Monomer entspricht (A_{Ar}). Peak B geht ebenfalls in der Intensität zurück zu Gunsten eines Peaks an der gleichen Position wie D.

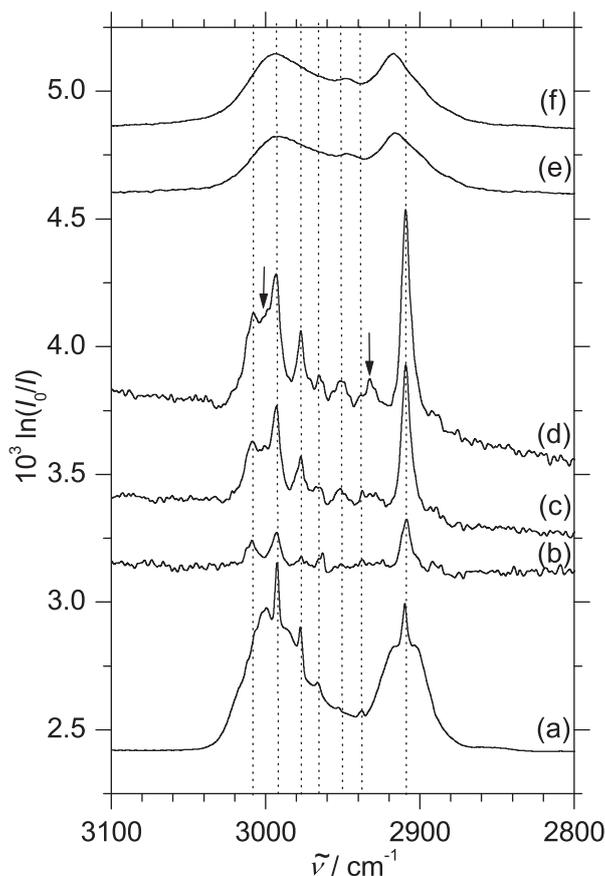


Abbildung 6.23.: FTIR-Spektren der C–H-Streckschwingungsregion von 3L. (a) Gasphasenspektrum bei einer Konzentration von 0.02 % 3L in Helium, gemessen bei 350 mbar und skaliert mit einem Faktor $\frac{1}{25}$. (b) Jetspektrum von 0.01 % 3L in Helium, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar. (c) Erhöhter Stagnationsdruck (0.7 bar) und erhöhte Konzentration (0.02 %). (d) Erhöhter Stagnationsdruck (1.3 bar). (e) ATR-Spektrum. (f) Transmissionsspektrum von flüssigem 3L. Die Spektren (e) und (f) sind mit einem Faktor von $\frac{1}{1250}$ skaliert.

Dieser Peak wird hier als B_{Ar} bezeichnet, hat jedoch auch einige Clusteranteile (s. Abb. 6.21). In reinem Argon (Spektrum (e)) wird das Spektrum von argonumhüllten A und B-Banden dominiert. Diese liegen hier näher beieinander als beim freien Monomer und ähneln einander mehr bezüglich der Intensität. Die Effekte deuten auf eine stärkere Fermi-Resonanz im Zustand der Argonumhüllung hin. Eine eindeutige Zuordnung ist – erneut auf Grund der Bandenüberlappung – allerdings nicht möglich.

Es sollen nun kurz Vergleiche der Dimerverschiebung von ca. -16 cm^{-1} mit be-

reits veröffentlichten Zuordnungen vorgenommen werden. In CCl_4 -Lösung wird eine Ramanbande der gleichen Verschiebung beobachtet und der unserem Peak D entsprechenden Bande eines zyklischen Dimers mit antiparallelen Dipolmomenten zugeordnet [259]. In Anbetracht der Tatsache, dass die Lösungsmittel-induzierte Verschiebung 30 cm^{-1} übersteigt und der Temperaturunterschied sehr groß ist, sollte diese Übereinstimmung eher zufälliger Natur sein. Eine Übereinstimmung der Verschiebung mit der einer Lösungsmittel-induzierten, vom Verhalten im Jet abweichenden Struktur ist möglich [247]. Die noch größere Verschiebung von mehr als 60 cm^{-1} in der reinen Flüssigkeit [247] sollte nicht mit Dimeren in Verbindung gebracht werden. Die zu Grunde liegenden Wechselwirkungen sind eindeutig durch thermische Anregung geschwächt und entsprechen einer Verschiebung, die sogar fünf mal größer sein sollte als die hier dem Dimer zugeordnete. Die Verschiebung wird eindeutig durch große Aggregate verursacht.

Der Bereich der C–O-Streckschwingung zeigt Unterschiede im Vergleich zum Bereich der Carbonylschwingung. Wie in Abb. 6.21 erkennbar ist, wirkt das Monomerspektrum weniger komplex. Es wird von einer einzelnen Absorption A in der Gasphase (Spektrum (a)) dominiert. Auch in den Jetspektren ist dieser Peak A sichtbar, wobei bei höheren Konzentrationen und Stagnationsdrücken auch weitere, blauverschobene Peaks sichtbar werden, die Aggregaten zuzuordnen sind. Wieder sind D und D' wahrscheinlich mit Dimeren zu erklären (wobei dies im Fall von D' nicht eindeutig ist), während E eher dem Trimer entspricht. Beim Wechsel zu Argon als Trägergas (Spektrum (g)) verliert A an Intensität – das argonumhüllte Äquivalent ist hier allerdings nicht einfach zu identifizieren. Dimer D verringert seine Intensität ebenfalls – analog dazu erscheinen weiter blauverschobene Banden (D_{Ar}). Erstaunlicherweise scheint die im Carbonylbereich beobachtete Intensitätsverstärkung von E bei Verwendung von Argon sich im C–O-Bereich nicht wiederzuspiegeln. Eine mögliche Auflösung dieser Problematik ist eine durch Argonumhüllung induzierte Rotverschiebung von E (E_{Ar}), entsprechend der Beschriftung in Abb. 6.21.

Das ATR-Spektrum (h) ist dem Bandenzentrum der Monomerbande im Gasphasenspektrum erstaunlich nahe. Wahrscheinlich tragen verschiedene Effekte zu dieser annähernden Übereinstimmung bei. Thermische Anregung reduziert die Blauverschiebung, und die ATR-Verschiebung relativ zum Bandenzentrum des Transmissionsspektrums (s. senkrechte Linie) ist ebenfalls erwähnenswert. Der entscheidende Effekt ist wahrscheinlich die Konkurrenz zwischen Ester-Sauerstoff und Carbonylsauerstoff bezüglich der Bildung von schwachen Wasserstoffbrücken. Dieser Effekt kommt bei der Bildung von Dimeren wahrscheinlich noch nicht zum Tragen, daher ist der Unterschied zwischen Gasphase und ATR hier deutlich kleiner als im Carbonylbereich, obwohl die Verschiebungen der Dimerpeaks durchaus vergleichbar sind. Diese Erklärung harmonisiert ebenfalls mit der Zuordnung von E_{Ar} bei niedrigeren Wellenzahlen als E.

In Abb. 6.23 ist der Bereich der CH-Streckschwingungen von 3L bei verschiedenen

Bedingungen dargestellt. Das Gasphasenspektrum (a) zeigt eine gewisse Komplexität, die ihren Ursprung in den sechs gekoppelten Oszillatoren hat, die wahrscheinlich überdies noch Fermiresonanzen eingehen. In den Jetspektren geringster Konzentration ((b) und (c)) sind wenigstens drei intensive und vier weniger intensive Peaks zu erkennen. Sechs dieser Banden stimmen mit den im Gasphasenspektrum sichtbaren Q-Zweigen überein, wobei die höchstfrequente der Banden im Gasphasenspektrum schwer zuzuordnen ist. Erhöhte Substanzkonzentrationen im Jet führen nur zu sehr subtilen Effekten. Die Lücke zwischen den beiden Peaks höchster Frequenz füllt sich und einige schwächere Banden ändern Intensität oder Position, während der niederfrequente Peak recht stabil bezüglich Form und Position ist. Im ATR-Spektrum (e) (und ebenfalls im entsprechenden Transmissionsspektrum (f)) erfährt diese dominante Bande eine signifikante Blauverschiebung, analog zu einer Ramanstudie der reinen Flüssigkeit im Vergleich zu gelöstem 3L [243]. In Zahlen ausgedrückt bedeutet dies eine Verschiebung der reinen Flüssigkeit relativ zur CCl_4 -Lösung in der Ramanstudie von $2922-2913 = 9 \text{ cm}^{-1}$, während die Verschiebung vom Flüssigphasenbandenmaximum zum kalten Bandenzentrum $2917-2909 = 8 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Auf Grund der fehlenden Bandenzuordnung im Bereich der CH-Streckschwingung ist eine definitive Aussage bezüglich der Aggregationseffekte schwierig. Grob vereinfacht scheint die Blauverschiebung der niedrigfrequenten Bande mit der Bildung großer Cluster verknüpft zu sein, während Dimere vor allem Veränderungen im Bereich der schwachen, hochfrequenten Banden bewirken. In harmonischer Näherung (s. nächstes Unterkapitel) sind letztere wahrscheinlich vor allem C-H_α - und C-H_γ -Moden zuzuordnen.

6.1.3.2. 3L: Quantenchemische Rechnungen

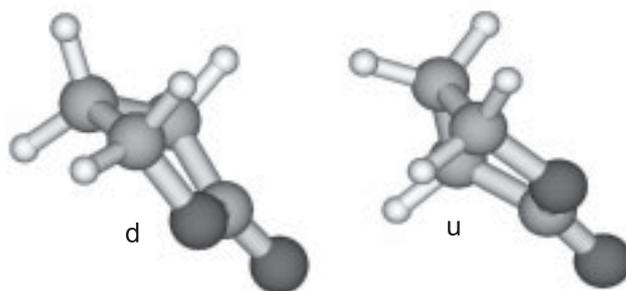


Abbildung 6.24.: Die zwei Enantiomere von 3L, optimiert auf $\text{MP2}/6-311+G(d)$ -Niveau, beschriftet mit den Bezeichnungen *d* und *u* (s. Text).

Quantenchemische Rechnungen zu den Monomeren von 3L sind bereits publiziert [277–279]. Es war hier vor allem das Torsionspotential des Ringsystems von

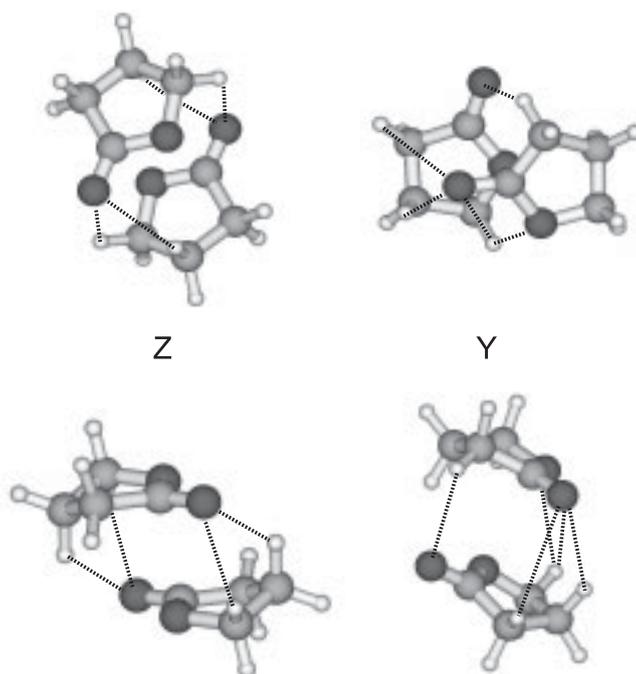


Abbildung 6.25.: Zwei Grundstrukturen des Dimers von 3L (Z_{het} , Y_{hom}), optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Vgl. auch Fig. 6.26.

Interesse. Entsprechende Ergebnisse zu den Dimeren oder größeren Clustern sind weniger zahlreich [243, 247] oder konzentrieren sich auf semi-empirische Methoden [237].

Die Geometrieoptimierungen sagen eine einzelne, chirale Monomerstruktur für 3L voraus (s. Abb. 6.24, Frequenzen in Tab. 6.7). Das Ringsystem weist hier eine „Briefumschlag“-Konformation auf, bei der die der Laktonfunktionalität gegenüberüberstehende CH_2 -Gruppe aus der Ebene ausgelenkt ist. Die beiden Enantiomere des Monomers sollen wie folgt definiert werden: Das Molekül wird so ausgerichtet, dass das Sauerstoffatom im Ring der Carbonylgruppe im Uhrzeigersinn nachfolgt. Wenn die CH_2 -Gruppe nun vom Beobachter weg zeigt, wird das Enantiomer mit d bezeichnet („down“), andernfalls mit u („up“).

Die stabilsten Dimerstrukturen (s. Abb. 6.25 und 6.26) können als Sandwichartige Stapel beschrieben werden, die durch elektrostatische Wechselwirkungen und wahrscheinlich zusätzliche $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen in der Ringperipherie zusammen gehalten werden [243]. Diese Dimere werden gemäß ihrer Monomeranordnung klassifiziert: In einem Typ existieren zwei Wasserstoffbrücken von jeder Monomereinheit zur anderen. Diese Dimere werden auf Grund der antiparallelen Orientierung der beiden Carbonylgruppen mit Z benannt. In der anderen, weniger symmetrischen Dimervariante gehen von einer der Monomereinheiten bis zu vier

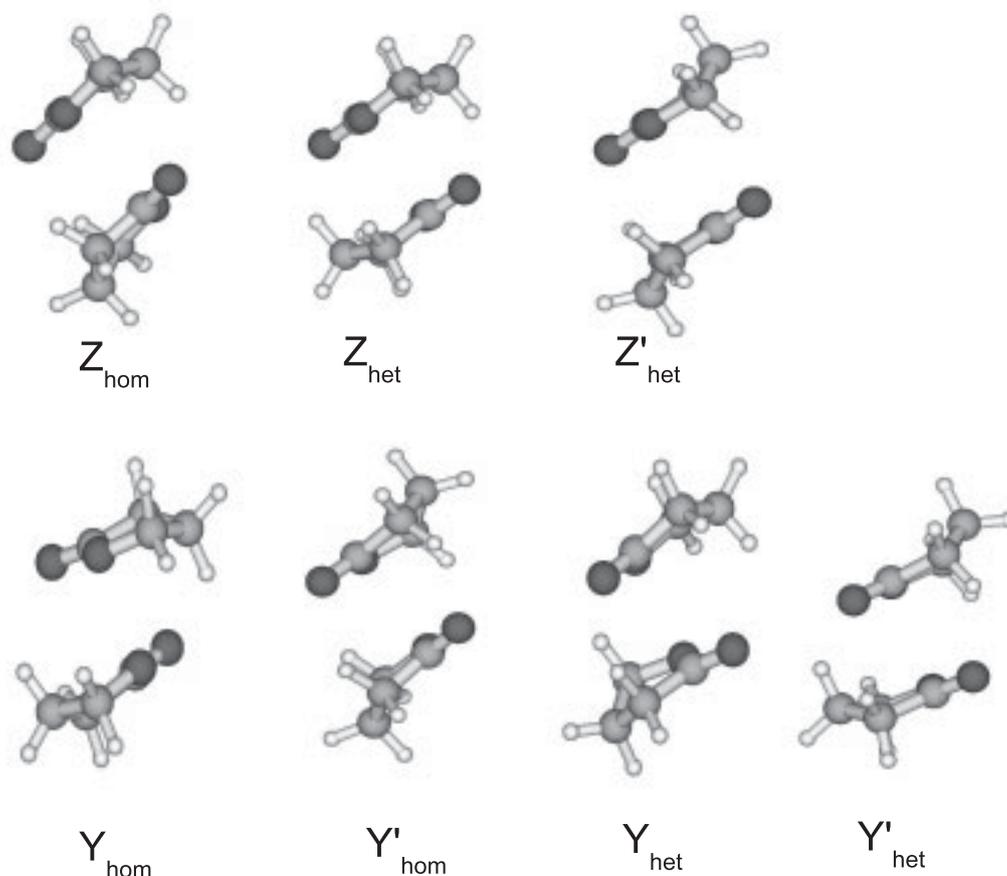


Abbildung 6.26.: Sieben mögliche Dimerstrukturen von 3L, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Wasserstoffbrücken aus, während die andere nur eine beisteuert. Sie wird hier mit Y bezeichnet.

Wenn eine Dimerstruktur aus zwei gleichen Enantiomeren besteht, wird sie mit „hom“ bezeichnet (Homokonfiguration), andernfalls mit „het“ (Heterokonfiguration). Es existieren zwei Z_{het} -Strukturen (vgl. Abb. 6.26), von denen die mit nach außen stehenden CH_2 -Gruppen als Z'_{het} bezeichnet wird. Es gibt allerdings nur eine Z_{hom} -Struktur, bei der eine der CH_2 -Gruppen nach außen und eine nach in-

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
3L	1850	457	1157	228	1842	380	1185	229

Tabelle 6.7.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} des 3L-Monomers auf verschiedenen Rechenniveaus.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
Z _{het}	0.71	0.33	24.58	21.56	0.00	0.00	52.88	49.13
Z _{hom}	0.41	0.42	24.88	21.47	2.57	2.34	50.31	46.78
Y' _{het}	1.53	1.06	23.77	20.83	2.98	2.88	49.89	46.25
Z' _{het}	0.00	0.00	25.30	21.88	3.03	3.13	49.84	46.00
Y' _{hom}	0.94	0.63	24.36	21.25	3.33	3.42	49.55	45.71
Y _{hom}	3.22	2.35	22.07	19.53	4.00	3.45	48.87	45.68
Y _{het}	1.99	1.60	23.31	20.29	3.94	3.70	48.94	45.43

Tabelle 6.8.: Relative Energien und Dissoziationsenergien von sieben möglichen Konformationen des 3L-Dimers in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	MP2/ 6-311+G(d)
Z _{het}	0 (0)	4 (4)
Z _{hom}	2 (1)	3 (2)
Y' _{het}	1 (1)	3 (0)
Z' _{het}	2 (2)	2 (2)
Y' _{hom}	2 (1)	2 (1)
Y _{hom}	2 (0)	1 (1)
Y _{het}	2 (1)	2 (2)

Tabelle 6.9.: Anzahl der $\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen, die kürzer sind als 2.65 \AA (2.60 \AA) bezüglich der Dimerstrukturen von 3L.

	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	MP2/ 6-311+G(d)
Z _{het}	4.0/4.0	5.4/5.4
Z _{hom}	-4.0/7.7	-5.0/-0.4
Y' _{het}	-9.0/-45.1	-2.5/-37.5
Z' _{het}	-15.4/-15.4	-20.6/-20.6
Y' _{hom}	-6.4/-40.7	-1.0/-35.7
Y _{hom}	-23.7/-34.2	4.5/-36.8
Y _{het}	5.1/-33.6	6.8/-33.6

Tabelle 6.10.: Abweichungen des Winkels zwischen der C–O-Bindung und dem $\text{O} \cdots \text{C}_{\text{carbonyl}}$ -Kontakt von 90° in den Sandwich-förmigen 3L-Dimeren.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
Z_{het}	1819	0	1177	380	1823	0	1201	373
	1836	789	1165	0	1839	640	1186	0
Z_{hom}	1820	8	1178	363	1816	50	1209	318
	1836	790	1164	4	1835	595	1186	29
Y'_{het}	1819	159	1175	382	1822	277	1203	345
	1832	711	1167	23	1830	386	1188	19
Z'_{het}	1813	0	1182	338	1808	0	1213	301
	1833	815	1163	0	1828	675	1191	0
Y'_{hom}	1819	180	1176	371	1822	274	1202	322
	1832	672	1165	11	1829	388	1185	12
Y_{hom}	1820	113	1178	364	1827	261	1201	385
	1832	765	1166	47	1830	402	1187	7
Y_{het}	1824	196	1176	365	1825	224	1202	343
	1833	616	1162	13	1829	438	1184	18

Tabelle 6.11.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von sieben 3L-Dimerstrukturen auf verschiedenen Rechenniveaus.

nen zeigt. Im Fall der Y-Strukturen existieren insgesamt vier Möglichkeiten. Die hom-Struktur, bei der die CH_2 -Gruppen nach außen zeigen, wird – analog zu den Z-Strukturen – als Y'_{hom} bezeichnet. Die het-Struktur, bei der das Monomer mit drei Wasserstoffbrückendonoren nach außen zeigt wird mit Y'_{het} benannt.

In Tab. 6.8 finden sich relative Energien und Bindungsenergien dieser sieben Dimerstrukturen auf verschiedenen Rechenniveaus. Die Z-förmigen Strukturen werden fast einheitlich bevorzugt, wobei ein gewisser Überlapp zwischen den instabilsten Z- und den stabilsten Y-Strukturen existiert. Innerhalb der Z-Gruppe werden auf B3LYP-Niveau deutlich kleinere energetische Unterschiede vorhergesagt, die eine Präferenz zu Gunsten der nach außen zeigenden Methylengruppen zeigen. Auf MP2-Niveau ist dies genau umgekehrt: Die nach innen gerichteten Methylengruppen der Z_{het} -Struktur führen zu dem mit einem Abstand von mehr als 2kJ mol^{-1} günstigsten Dimer. Dies kann als Zeichen für den Einfluss von $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich zu den elektrostatischen Effekten gedeutet werden, auch wenn die Bindungsenergie auf diesem Rechenniveau wahrscheinlich zu hoch prognostiziert wird.

Um diese Balance der Wechselwirkungen genauer zu analysieren, wird in Tab. 6.9 die Anzahl der $\text{C=O}\cdots\text{H}$ -Kontakte mit einer Länge unter 2.65 \AA (2.6 \AA) für die sieben Dimere zusammengefasst. Es gibt einen klaren Zusammenhang zwischen einer niedrigen relativen Energie und der Anzahl an kurzen Kontakten auf MP2-Niveau.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
T _B	5.18	4.64	50.94	44.93	0.00	0.00	105.80	98.76
T _A	0.00	0.00	56.12	49.57	0.82	1.12	104.98	97.64

Tabelle 6.12.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien von zwei möglichen Trimerstrukturen von 3L in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
T _B	1814	14	1184	448	1816	45	1210	358
	1823	354	1173	58	1823	127	1196	55
	1828	861	1170	26	1833	735	1192	58
T _A	1803	54	1173	20	1816	220	1208	324
	1817	615	1181	23	1818	165	1196	50
	1824	748	1190	438	1831	526	1189	93

Tabelle 6.13.: *Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von zwei möglichen Trimerstrukturen von 3L auf verschiedenen Rechenniveaus.*

Auf B3LYP-Niveau ist dieser Zusammenhang weniger deutlich, aber immer noch vorhanden. In beiden Fällen repräsentiert das Dimer mit der höchsten Anzahl derartiger Kontakte das globale Minimum auf dem jeweiligen Rechenniveau.

In Tab. 6.10 befindet sich eine Auflistung der Winkel zwischen der Ring-C-O-Funktion und dem Abstandsvektor zwischen dem Ringsauerstoff und dem benachbarten Carboxyl-Kohlenstoffatom. Es kann festgestellt werden, dass ein Winkel von 90° , der ein Optimum an elektrostatischer Wechselwirkung darstellt, mit einer hohen Bindungsenergie einhergeht. Ohne zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen gäbe es keinen Antrieb, von diesem günstigen Winkel abzuweichen. Besonders bei Z'_{het} zeigt sich so, dass derartige Wechselwirkungen existieren müssen. Es kann gefolgert werden, dass schwache Wasserstoffbrücken wahrscheinlich eine gewisse Rolle bezüglich der energetischen Reihenfolge im Fall der Dimere spielen. Was die Packungsdichte der Strukturen angeht, so soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass die kürzesten Schweratomabstände im Z_{het} -Dimer 3.0 Å, 3.1 Å und 3.3 Å betragen (MP2/6-311+G(d)).

Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der Frequenzvorhersagen mit dem Experiment verglichen. Die Abbildungen 6.27 und 6.28 zeigen Simulationen des C=O- und C-O-Streckschwingungsbereichs für die drei auf MP2-Niveau stabilsten Dimere. Eine Zuordnung des Peaks D zu einer oder mehreren Dimerstruktu-

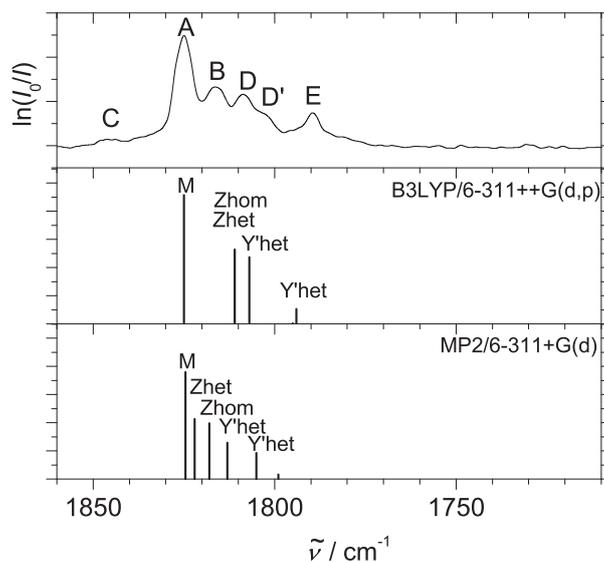


Abbildung 6.27.: Spektrensimulation von 3L. Die Carbonylschwingung wurde verschoben, so dass die experimentelle und die berechnete Peakposition des Monomers übereinstimmen. Die Abbildung enthält die drei stabilsten Dimerstrukturen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Nur Clusterpeaks hoher Intensität sind entsprechend beschriftet.

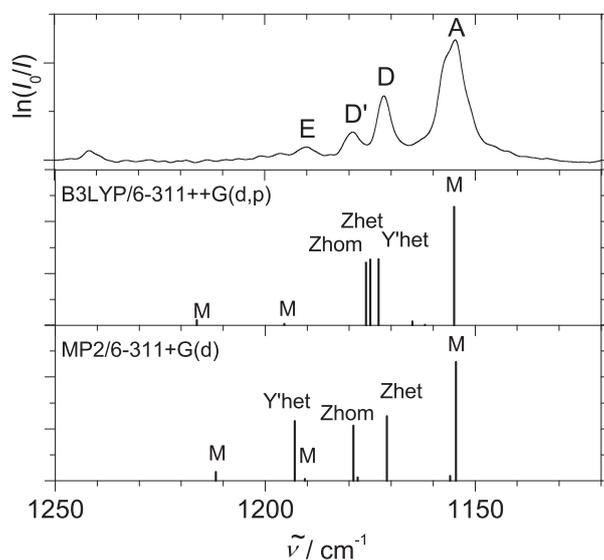


Abbildung 6.28.: Spektrensimulation von 3L. Die C–O-Streckschwingungen wurden verschoben, so dass experimentelle und berechnete Peakposition des Monomers übereinstimmen. Die Abbildung enthält die drei stabilsten Dimerstrukturen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Nur Clusterpeaks hoher Intensität sind entsprechend beschriftet.

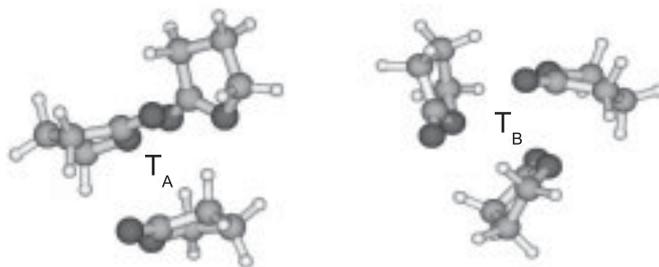


Abbildung 6.29.: Zwei mögliche Trimerstrukturen von 3L, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

ren scheint gemäß der beobachteten Verschiebungen durchaus wahrscheinlich (s. auch Tab. 6.7 und 6.11). Eine oder mehrere dieser Strukturen sollten daher auch im Jet existieren.

Aus den Frequenzrechnungen kann an dieser Stelle nicht auf die genaue Struktur des Dimers geschlossen werden. Eine Zuordnung zu den stabileren Z-Typ-Dimeren scheint jedoch wahrscheinlicher. Z_{het} allein kann die beobachteten Effekte erklären, dennoch kann die Anwesenheit anderer Dimerstrukturen hier nicht endgültig widerlegt werden. Außerdem ist es möglich, dass die im Monomer beobachteten Resonanzen auch im Dimer vorliegen und so z. B. eine Erklärung für schwache Banden wie die Schulter D' liefern.

Um die Bedeutung größerer Aggregate zu verstehen, wurden ebenfalls Testrechnungen zu Trimerstrukturen durchgeführt, von denen die beiden energetisch günstigsten hier vorgestellt werden (s. Abb. 6.29). T_A ist asymmetrisch und kann als Dimer mit einem zusätzlich angelagerten Monomer beschrieben werden. T_B dagegen ist zyklisch und zeigt eine andersartige Bindungstopologie. Auf MP2-Niveau stellt es die stabilere der beiden Strukturen dar. Die Bindungsenergien (s. Tab. 6.12) übersteigen die der Dimere um etwas mehr als das doppelte. Das weist darauf hin, dass diese Strukturen sich nicht bevorzugt im Jet bilden werden, aber durchaus repräsentativ für größere Cluster sind. Einzelne Testrechnungen zu den Tetrameren unterstützen dies. Ein Vorliegen von Tetrameren im Jet ist allerdings auf Grund der geringen Flüchtigkeit von 3L nicht sehr wahrscheinlich.

Spektrensimulationen für die Trimere (s. Tab. 6.13 sowie Abb. 6.30 und 6.31) veranschaulichen, dass der spektrale Unterschied im Vergleich zu den Dimeren nicht allzu groß ist, aber eine gewisse Tendenz zu größeren Verschiebungen in Carbonyl- und C–O-Streckschwingungsbereich als die Dimere zeigt. Eine Zuordnung der E-Banden zu Trimeren ist demnach möglich, kann aber nicht endgültig gesichert werden.

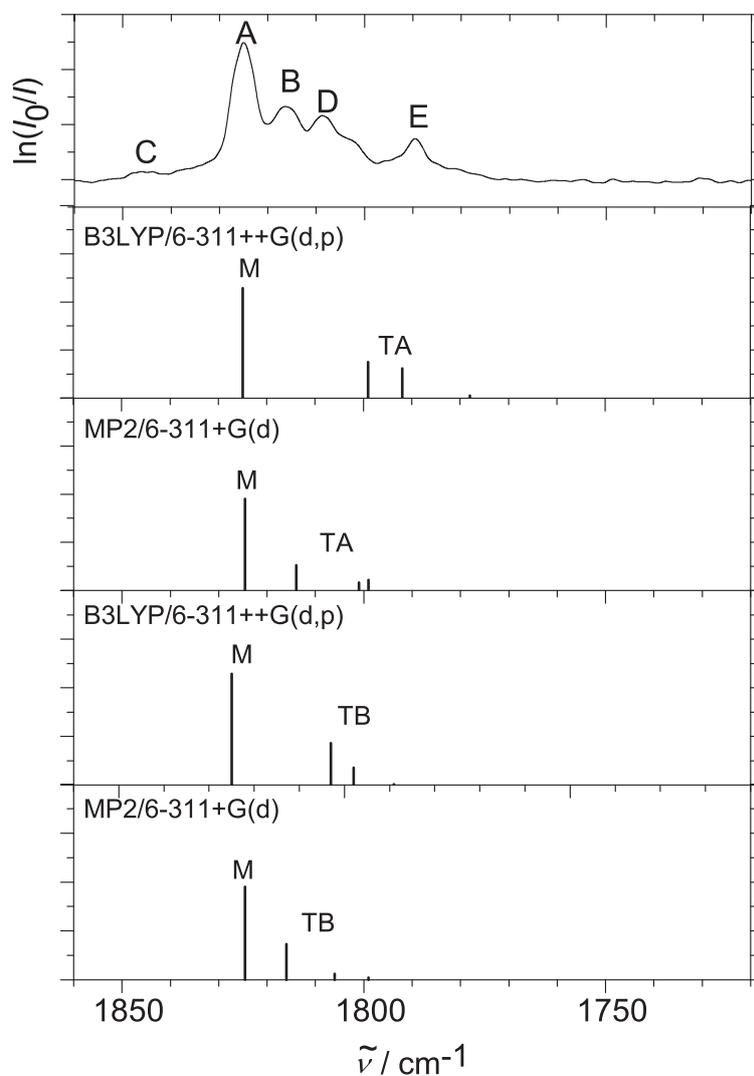


Abbildung 6.30.: *Spektrensimulation des C=O-Streckschwingungsbereichs von 3L. Die Spektren wurden verschoben, so dass die experimentellen Peakpositionen mit den berechneten des Monomers übereinstimmen. Die Abbildung enthält die beiden stabilsten Trimerstrukturen.*

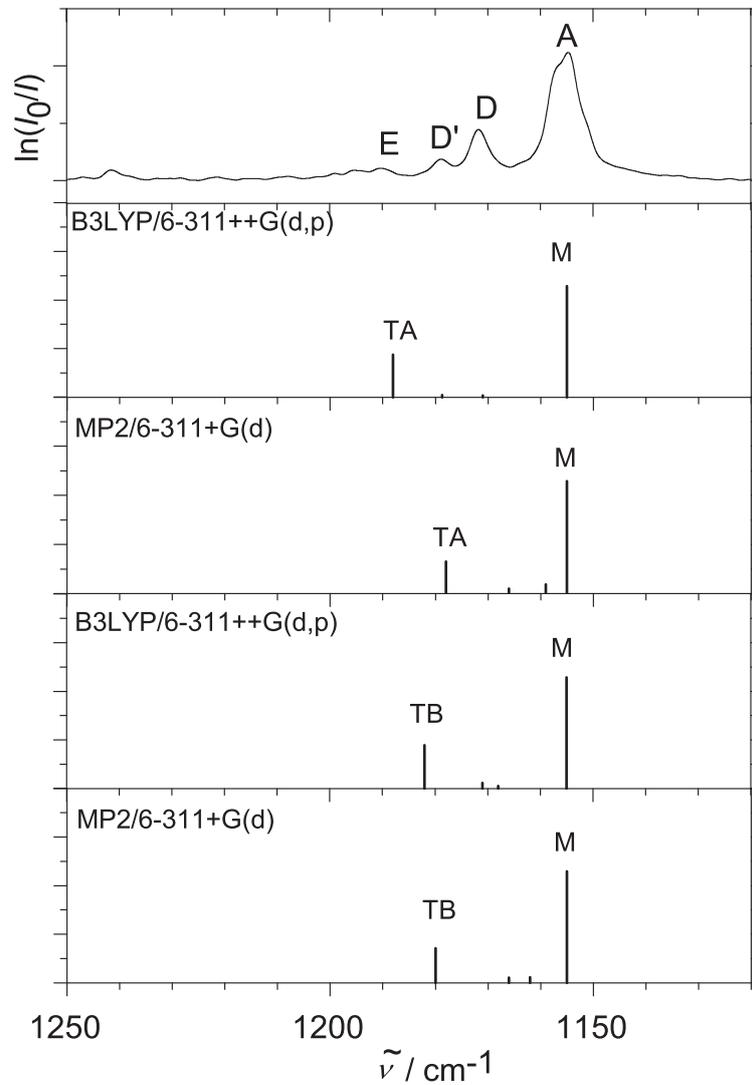


Abbildung 6.31.: *Spektrensimulation des C–O-Streckschwingungsbereichs von 3L. Die Spektren wurden verschoben, so dass die experimentellen Peakpositionen mit den berechneten des Monomers übereinstimmen. Die Abbildung enthält die beiden stabilsten Trimerstrukturen.*

6.1.3.3. Methylpropionat (2E1): Experimentelle Ergebnisse

Eine Spektrenreihe von 2E1, dem offenkettigen Homologen von 3L, wird in Abb. 6.32 dargestellt, wobei der gleiche Spektralbereich wie in Abb. 6.21 verwendet wurde, um Vergleiche zu erleichtern. Die Spektren ähneln einander teilweise, weisen jedoch auch entscheidende Unterschiede auf. Die Carbonylstreckschwingung (A) liegt hier bei geringeren Wellenzahlen als im Fall von 3L, wobei auch die P/R-Struktur im Jet aufgelöst ist (entsprechend einer Temperatur von ca. 30 K). Die Aggregationseffekte spielen sich bei 2E1 in einem deutlich engeren Spektralbereich ab als bei 3L. Auf Grund der stärkeren Flüchtigkeit von 2E1 können höhere Konzentrationen erreicht und der Clusteranteil dementsprechend weiter in die Höhe getrieben werden, bis das Monomer nur noch als schwache Schulter erkennbar ist (Spektrum (g)). Im Bereich der C–O-Schwingung sind zwei getrennte Übergänge erkennbar (s. Spektrum (b)). Mit steigender Konzentration erscheinen blauverschobene Clusterpeaks. Auch hier sind die Verschiebungen relativ zum Monomer kleiner als bei 3L (vgl. Tab. 6.14 und 6.15). Eine Verwendung von Argon als Trägergas erzielt ähnliche Effekte wie im Fall von 3L, die geringen Abstände zwischen den Peaks erschweren hier allerdings eine Zuordnung. Sowohl für die C=O-Bande als auch für die C–O-Peaks sind die Verschiebungen von den größten Aggregaten zur Bandenposition im Flüssigphasentransmissionsspektrum eher gering. Dies zeigt, dass intermolekulare Wechselwirkungen über große Distanz hinweg hier schwächer ausgeprägt sind als im Fall von 3L. Es ist

	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$
A	1767	1207
A'	–	1184
D	1762	1216
D'	–	1190
E	1756	1216
E'	1754	1190

Tabelle 6.14.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} der Spektren von 2E1 in Helium.

	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$
–	– A'-A	-23
D-A	-5 D'/E'-A'	6
E-A	-11 D/E-A	9
E'-A	-13 –	–

Tabelle 6.15.: Experimentelle Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} in den Spektren von 2E1.

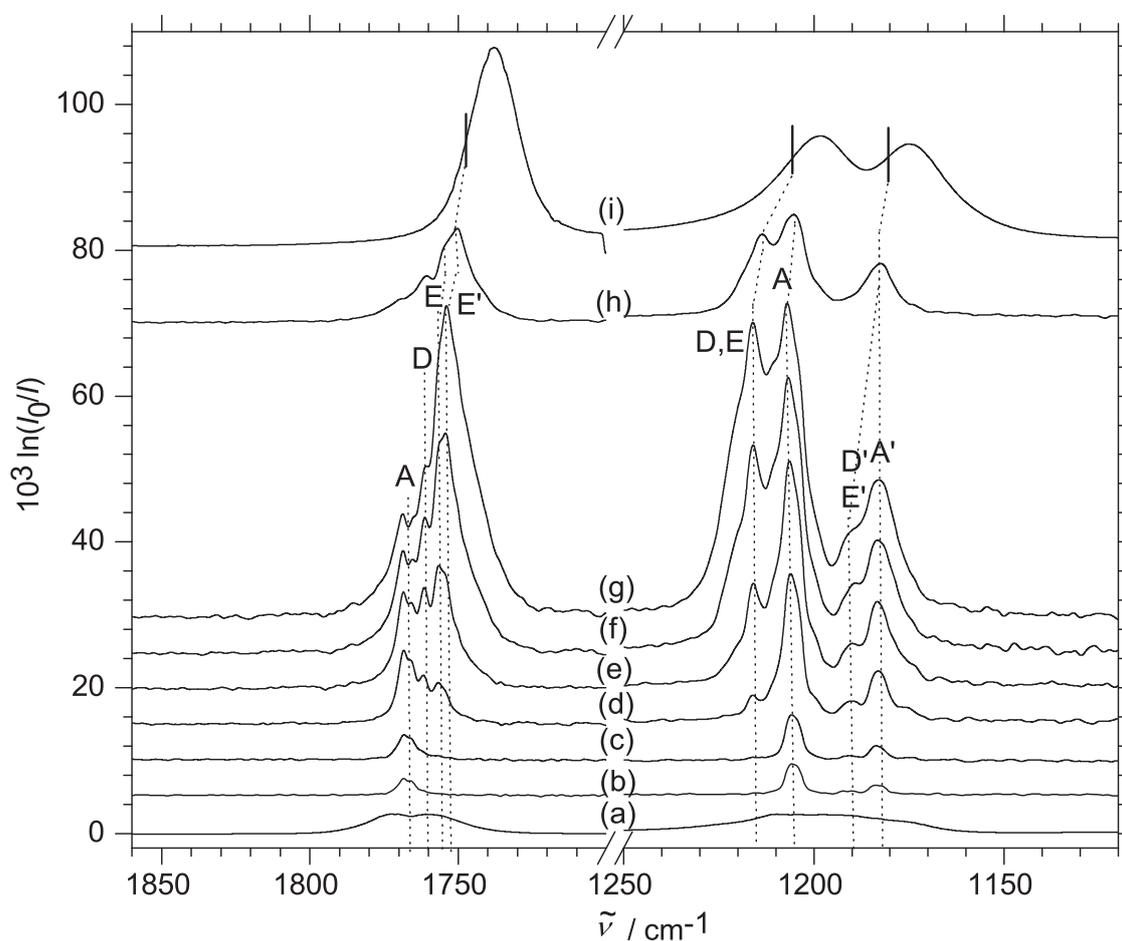


Abbildung 6.32.: FTIR-Spektren von 2E1 im Bereich der C=O- und C-O-Streckschwingungen, gemessen in Helium. (a) Gasphasenspektrum von 3% 2E1 in Helium, gemessen bei einem Druck von 80 mbar und skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{2000}$. (b-g) Jetspektren unterschiedlicher Konzentration, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.02%. (c) 0.05%. (d) 0.1%. (e) 0.3%. (f) 0.5%. (g) 0.7%. (h) Jetspektrum von 0.1% 2E1 in Argon, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar. (i) ATR-Spektrum, skaliert mit $\frac{1}{100}$. Die Bandenpositionen des Transmissionsspektrums sind mit senkrechten Linien markiert.

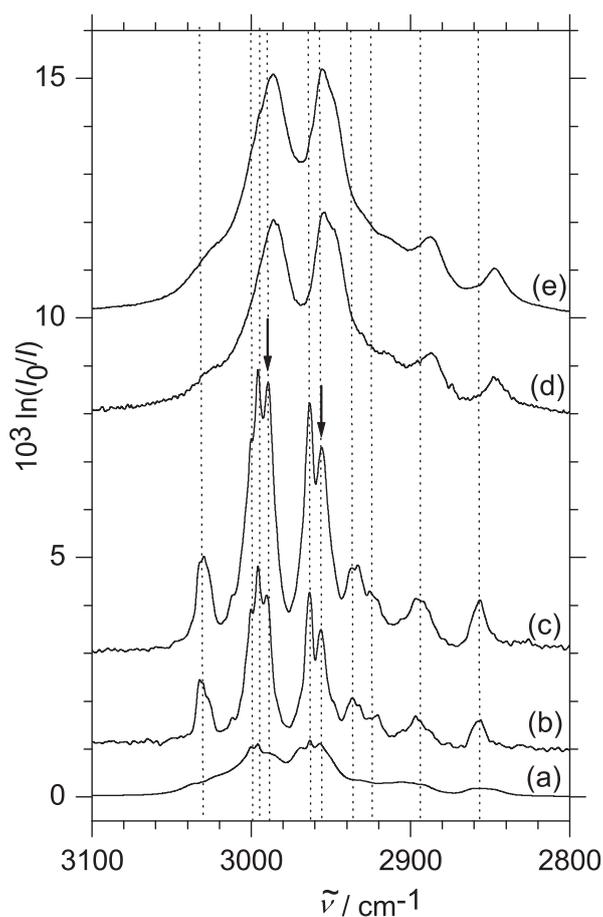


Abbildung 6.33.: FTIR-Spektren des C–H-Streckschwingungsbereichs von 2E1. (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei einer Konzentration von 0.7% 2E1 in Helium und einem Druck von 80 mbar, skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{400}$. (b) Jetspektrum bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar und einer Konzentration von 0.4% 2E1 in Helium. (c) Erhöhte Konzentration (0.7%). (d) ATR-Spektrum, skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{100}$. (e) Transmissionsspektrum von flüssigem 2E1, skaliert mit $\frac{1}{100}$.

auffällig, dass im C–O-Bereich sogar eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen relativ zum Monomer stattfindet. Dies lässt vermuten, dass in der flüssigen Phase die C–O-Gruppe wesentlich in die intermolekularen Wechselwirkungen involviert ist, da eine überwiegende Beteiligung der Carbonylgruppe hier zu einer Blauverschiebung führen würde.

Die Effekte bezüglich des C–H-Streckschwingungen (s. Abb. 6.33) sind wie bei 3L subtil, aber hier einheitlich rotverschoben. Dies spricht für eine unterschiedliche Interaktion der Esterfunktion mit den C–H-Gruppen in den beiden Systemen.

6.1.3.4. 2E1: Quantenchemische Rechnungen

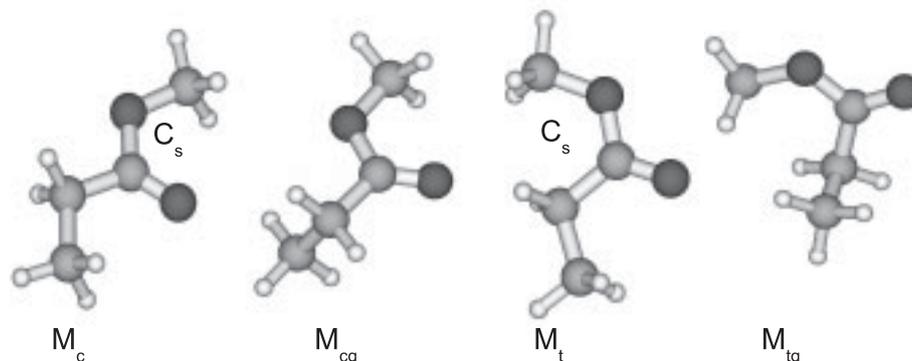


Abbildung 6.34.: Vier mögliche Monomerstrukturen von 2E1, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

In Abb. 6.34 sind mögliche Monomerstrukturen von 2E1 dargestellt (vgl. auch Ref. [280]). Die stabilste ist dabei eindeutig M_c , welche eine *cis*-Ester-Konformation und eine *trans*-Konformation der Hauptkette aufweist. Die *gauche*-Konformation M_{cg} ist allerdings nur $2\text{--}4\text{ kJ mol}^{-1}$ höher in der Energie (s. Tab. 6.16) und wird daher zumindest im bei Zimmertemperatur zur Bandenintensität beitragen. Unter Expansionsbedingungen wird sie wahrscheinlich nicht sichtbar sein [143]. Im Carbonylbereich sind die beiden Strukturen darüber hinaus schwer zu unterscheiden ($\Delta\tilde{\nu}_{cg-g} \approx -2\text{ cm}^{-1}$), aber im Bereich der C–O-Streckschwingungen sollten deutliche Unterschiede sichtbar sein ($\Delta\tilde{\nu}_{cg-g} \approx 90/44\text{ cm}^{-1}$, MP2/6-311+G(d)). Die *trans*-Ester-Strukturen M_t und M_{tg} sind deutlich höher in der Energie und selbst bei Raumtemperatur nicht konkurrenzfähig.

Unter den möglichen Dimerstrukturen sollen an dieser Stelle nur die aus M_c -Strukturen bestehenden betrachtet werden. Entsprechende Strukturen unter Einbeziehung der *gauche*-Konformation wurden ebenfalls untersucht, erwiesen sich

	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0
M_{cg}	3.45	4.19	1.74	2.66
M_t	33.42	32.89	35.54	35.33
M_{tg}	39.94	40.65	39.96	40.93

Tabelle 6.16.: Energien von drei möglichen Monomerstrukturen von 2E1 relativ zur stabilsten Konformation M_c in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

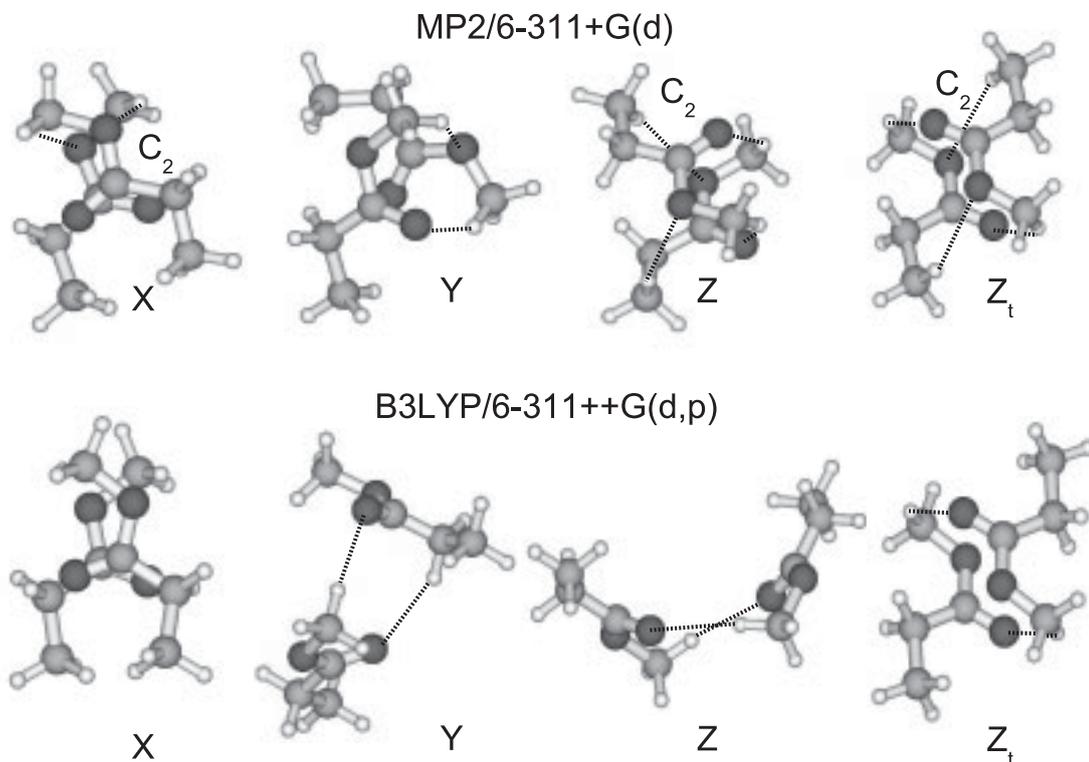


Abbildung 6.35.: Vier Dimerstrukturen von 2E1 mit der niedrigsten relativen Energie auf MP2/6-311+G(d)-Niveau und 3L-äquivalente Dimerstruktur Z_t .

jedoch nicht als stabiler. Die Konkurrenz zwischen verschiedenen Typen der Dimerstrukturen ist hier deutlich subtiler als im Fall von 3L. Es wurden Sandwich-Strukturen isoliert (X), bei denen die Carboxyl-Kohlenstoffatome fast übereinanderliegen, allerdings auch andere Strukturen, die den Z- oder Y-Dimeren von 3L ähneln und eine oder zwei $O_{\text{Ester}}-C$ Kontakte realisieren. Es konnte auch eine recht stabile, Z-förmige Struktur für die *trans*-Ester-Konformation von 2E1 isoliert werden (Z_t). Während sich X und Z_t beim Wechsel von MP2 zu B3LYP kaum verändern (s. Abb. 6.35), ist dies bei den Z- und Y-Strukturen sehr wohl der Fall. Sie verlieren ihren Sandwich-Charakter auf B3LYP-Niveau, was auf ein empfindliches Gleichgewicht zwischen Wasserstoffbrücken und elektrostatischen Kräften hindeutet.

In Bezug auf die Dissoziationsenergie (s. Tab. 6.17) sind X, Y und Z einander auf MP2-Niveau sehr ähnlich, während die aus Rückoptimierung von Z auf B3LYP-Niveau erhaltene Struktur hier klar die energetisch günstigste ist. Z_t ist bezüglich der Dissoziation in zwei M_c -Einheiten nur metastabil, weist jedoch bei Dissozia-

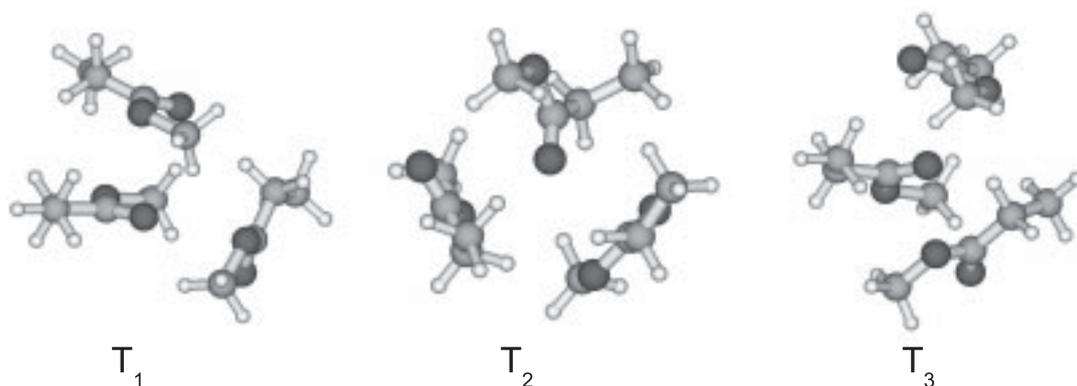


Abbildung 6.36.: Drei mögliche Trimerstrukturen von 2E1, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

tion in zwei M_t -Moleküle eine Stabilität vergleichbar mit den 3L-Dimeren auf. Dieser Befund spiegelt den wesentlichen Grund für die geringere Flüchtigkeit von 3L wieder: Die erzwungene *trans*-Konformation im zyklischen System ermöglicht eine starke zwischenmolekulare Wechselwirkung, während ein offenkettiges System einen hohen energetischen Nachteil in Kauf nehmen muss, um die entsprechende Struktur zu erreichen.

Eine Analyse der Wasserstoffbrückenkontakte (s. Tab. 6.18) zeigt, dass diese hier nicht die entscheidende Triebkraft für eine starke Bindung darstellen. Die Z-Struktur realisiert mindestens genau so viele derartige Kontakte wie die Z_t -Struktur, weist aber eine deutlich geringere Dissoziationsenergie auf. Auf MP2-Niveau wird sie von den X- und Y-Dimeren übertroffen, obwohl diese weniger enge Wasserstoffbrückenkontakte haben. Die kürzesten intermolekularen Schweratomabstände im X-Dimer betragen 3.1 Å, 3.2 Å und 3.4 Å ($=C \cdots O=$, $=C \cdots C=$ und $-O \cdots C-O$, MP2/6-311+G(d)) und sind damit größer als im Dimer von 3L. Basierend auf diesen Daten wäre in flüssigem 3L eine höhere Packungsdichte als bei flüssigem 2E1 zu erwarten.

In Tab. 6.19 sind relative Energien und Dissoziationsenergien für einige mögliche Trimerstrukturen aufgeführt (vgl. Abb. 6.36), wobei auch eine Struktur mit M_{cg} -Beteiligung mit einbezogen wurde. Die Steigerung der Dissoziationsenergie gegenüber den Dimeren ist nicht besonders ausgeprägt. Überdies liegen die Werte dicht beieinander. Dies spricht, was größere Cluster angeht, für eine unspezifische Aggregation ähnlich wie bei 3L.

Es werden nun die Frequenzrechnungen der behandelten Aggregate betrachtet. In Abb. 6.37 sind Spektrensimulationen für den Carbonylbereich der 2E1-Dimere dargestellt (gleiche Skalierung wie in Abb. 6.27, vgl. auch Tab. 6.20 und 6.21). Erneut ist der experimentell bestimmte Peak D konsistent mit den stabilsten Dimerstrukturen, ohne dass allerdings die Möglichkeit gegeben ist, zwischen den einzelnen

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
X	3.73	3.30	6.90	4.71	0.00	0.00	34.78	31.92
Y	1.71	1.64	8.92	6.36	-0.52	0.35	35.30	31.57
Z	0.00	0.00	10.63	8.01	0.09	1.07	34.69	30.86
Z _t	53.2	52.8	24.3	21.0	46.6	48.0	59.3	54.6
			(-42.5)	(-44.8)			(-11.8)	(-16.1)

Tabelle 6.17.: Relative Energien und Dissoziationsenergien von vier möglichen Dimerkonformationen von 2E1 in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert. Für Z_t wurden außerdem die Dissoziationsenergien für eine Spaltung in zwei M_t-Monomere in Klammern angegeben.

Dimer	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	MP2/ 6-311+G(d)
X	0 (0)	2 (2)
Y	2 (2)	2 (1)
Z	2 (2)	4 (4)
Z _t	2 (2)	4 (2)

Tabelle 6.18.: Anzahl der $\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen, die kürzer sind als 2.65 \AA (2.60 \AA) bezüglich der Dimerstrukturen von 2E1.

Trimer	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	D_e
T ₁	0.00	0.00	16.78	12.46	0.00	72.56
T ₂	1.21	1.54	15.56	10.92	1.54	72.76
T ₃	1.94	2.29	14.83	10.17	2.84	69.73

Tabelle 6.19.: Relative Energien und Dissoziationsenergien drei möglichen Trimerkonformationen von 2E1 in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert. Bei den Dissoziationsenergien wird jeweils die Dissoziation in die strukturell ähnlichste Monomerkonformation angegeben.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
M_c	1793	244	1195	212	1794	204	1221	151
			1215	194			1245	241
M_{cg}	1790	286	1237	183	1792	236	1265	175
			1307	106			1335	87
M_t	1814	333	1147	151	1804	273	1157	146
			1225	177			1256	189
M_{tg}	1808	360	1229	154	1800	297	1259	151
			1301	67			1329	70

Tabelle 6.20.: Berechnete Peakpositionen von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} inklusive IR-Intensität I in km mol^{-1} von vier möglichen Monomerstrukturen von 2E1 auf verschiedenen Rechenniveaus.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)							
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I				
X	1778	137	1187	34	1791	169	1210	32				
			1786	300			1199	201	1792	206	1223	152
							1212	6			1238	12
							1218	417			1246	413
Y	1775	93	1200	110	1786	173	1217	152				
			1782	418			1216	188	1791	204	1221	108
							1226	256			1241	149
Z	1776	42	1198	75	1786	147	1219	60				
			1781	507			1202	111	1787	238	1225	101
							1226	109			1247	42
							1228	418			1254	364
Z_t	1777	0	1150	0	1774	0	1179	0				
			1797	578			1157	200	1793	463	1186	176
							1238	0			1257	0
							1237	342			1267	340

Tabelle 6.21.: Berechnete Peakpositionen von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} inklusive IR-Intensität I in km mol^{-1} von vier möglichen Dimerstrukturen von 2E1 auf verschiedenen Rechenniveaus.

B3LYP/6-311++G(d,p)				
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$	I
T ₁	1768	105	1198	61
	1780	192	1199	90
	1784	515	1202	142
			1223	216
			1225	10
			1228	602
T ₂	1773	202	1191	121
	1782	309	1194	301
	1789	309	1200	106
			1212	43
			1215	219
			1227	286
T ₃	1771	159	1195	181
	1779	333	1196	176
	1787	285	1201	92
			1214	163
			1215	
			1227	

Tabelle 6.22.: Berechnete Peakpositionen von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} inklusive IR-Intensität I in km mol^{-1} von drei möglichen Trimerstrukturen von 2E1 auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

Strukturen zu unterscheiden. M_t und die daraus gebildeten, stark verschobenen Dimere sind – in Übereinstimmung mit ihrer hohen relativen Energie – nicht in den experimentellen Spektren wiederzufinden. Trimere tragen wahrscheinlich zu den größeren Verschiebungen bei, die mit E bzw. E' markiert sind, eine genaue Zuordnung ist allerdings nicht möglich (vgl. Tab. 6.22).

Geht man zum C–O-Bereich über (s. Abb. 6.38, s. auch Tab. 6.21), so findet man das Monomerspektrum von den MP2-Rechnungen gut reproduziert. Ein Vergleich mit den betrachteten Schwingungen liefert im Fall von A eine gegenphasige C–O-Streckung und H–C–O-Knickbewegung, während A' dem gleichen Bewegungsmuster in Phase entspricht. Das M_{cg} -Monomer wird bei deutlich höheren Wellenzahlen erwartet, daher kann seine Existenz im Jet ausgeschlossen werden. Dimer X stimmt mit den experimentellen Erwartungen mäßig gut überein. Das Ausmaß der Verschiebung wird allerdings unterschätzt. Dimer Y ist nicht mit dem experimentellen Befund kompatibel, da hier rotverschobene Peaks vorhergesagt werden. Dimer Z passt von den Spektrensimulationen her am besten zu den experimentellen Ergebnissen, besonders auf MP2-Niveau, wo die Sandwich-förmige Struktur

ausgebildet wird. Dimer Z_t und das entsprechende Monomer M_t sind eindeutig abwesend. Wie im Carbonylbereich passen die Spektrensimulationen bezüglich der Trimere zu den experimentellen Befunden, ohne dass allerdings genaue Zuordnungen möglich sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spektrensimulationen die Existenz von Z- und eventuell X-förmigen Dimeren in der Expansion nahe legt. Das Monomer lässt sich als planare *trans*-Ester-Konformation beschreiben. Die Verschiebungen relativ zum Monomer sind wesentlich kleiner als im Fall von 3L, in Übereinstimmung mit der niedrigeren Dissoziationsenergien (s. Tab. 6.30). Die Wechselwirkungen zwischen 3L-Molekülen sind offensichtlich deutlich stärker ausgeprägt als zwischen 2E1-Molekülen, was auch mit dem höheren Dipolmoment von 3L im Einklang ist (s. Tab. 6.31). Das Ausmaß dieses Unterschiedes wird auf MP2-Niveau wahrscheinlich unterschätzt (BSSE und andere Basissatz-bedingte Ungenauigkeiten) und auf B3LYP-Niveau überschätzt (Unterschätzung von $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen und anderen dispersionsdominierten Wechselwirkungen). Ein Faktor von zwei bezüglich der Bindungsenergie könnte der realen Situation nahe kommen. Obwohl demnach hier keine quantitativen Aussagen zur Bedeutung von elektrostatischen Wechselwirkungen und schwachen Wasserstoffbrückenbindungen gemacht werden können scheint klar zu sein, dass Elektrostatik dominiert während $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Kontakte eine untergeordnete Rolle spielen.

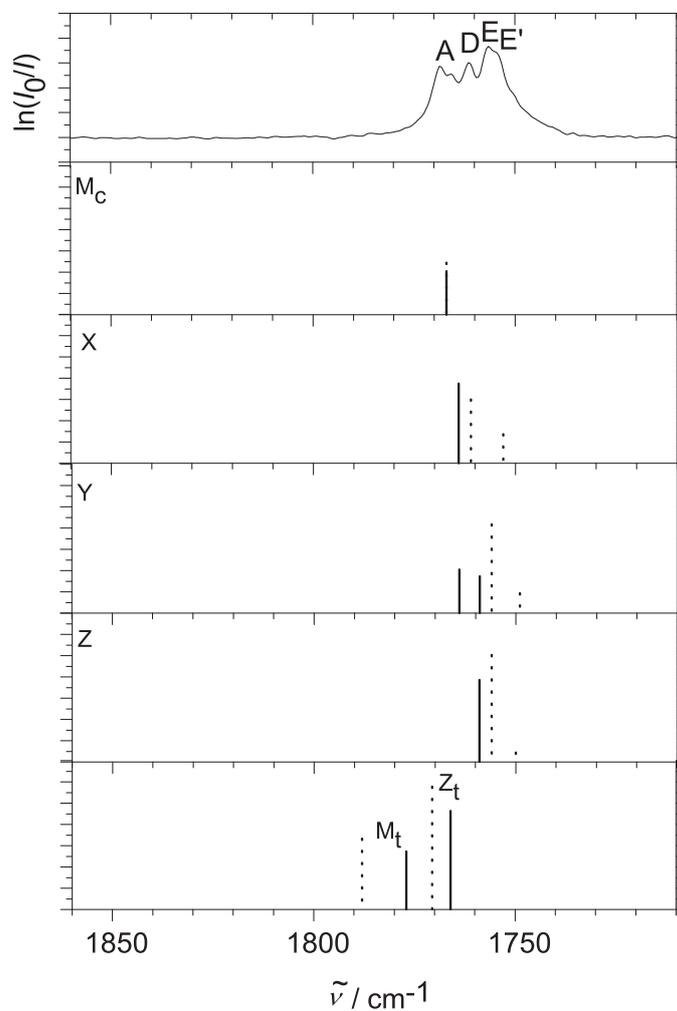


Abbildung 6.37.: *Spektrensimulation des Carbonylbereichs von 2E1. Die Spektren wurden verschoben, so dass die experimentellen Peakpositionen mit den berechneten des Monomers M_c übereinstimmen. Rechnungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau sind gestrichelt eingezeichnet, MP2/6-311+G(d) mit durchgehender Linie. Die Abbildung enthält die stabilsten Dimerstrukturen und das Z_t -Dimer, aufgebaut aus zwei M_t -Monomeren.*

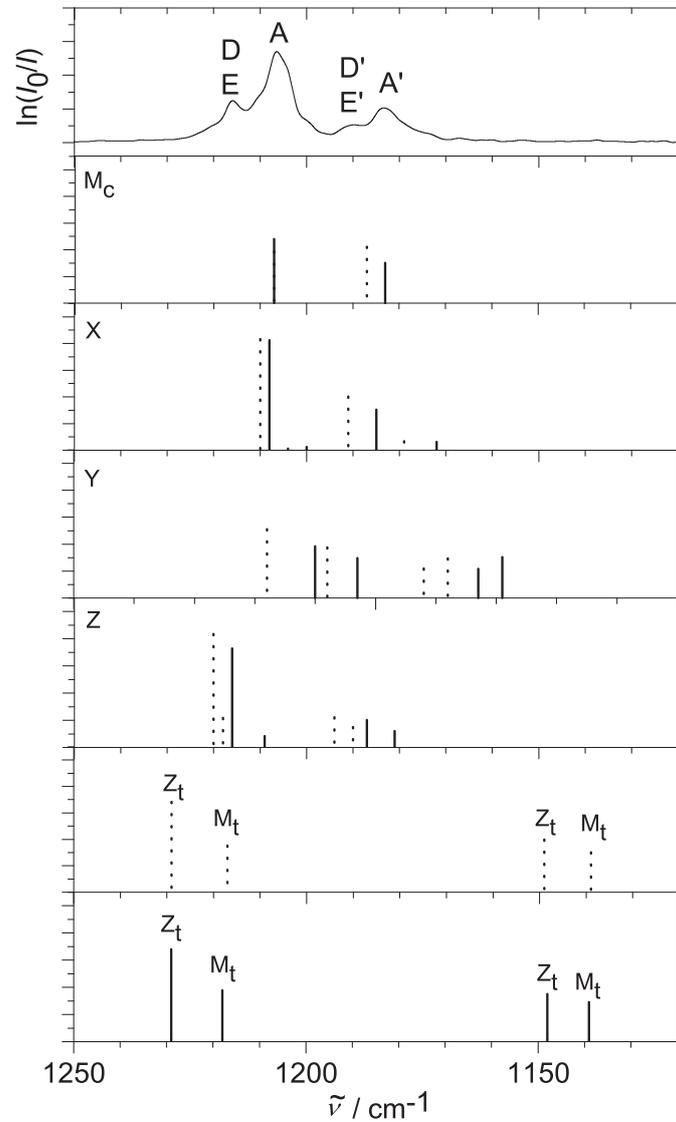


Abbildung 6.38.: *Spektrensimulation des C–O-Streckschwingungsbereichs von 2E1. Die Spektren wurden verschoben, so dass die experimentellen Peakpositionen mit den berechneten des Monomers M_c übereinstimmen. Rechnungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau sind gestrichelt eingezeichnet, MP2/6-311+G(d) mit durchgehender Linie. Die Abbildung enthält die stabilsten Dimerstrukturen und das Z_t -Dimer, aufgebaut aus zwei M_t -Monomeren.*

6.1.3.5. Cyclopentanon (4K): Experimentelle Ergebnisse

Cyclopentanon ist wie 2E1 ein naher struktureller Verwandter des γ -Butyrolaktons. Es existieren auch hier bereits diverse Veröffentlichungen, die die spektroskopischen Eigenschaften dieses Moleküls beschreiben. Die Schwerpunkte lagen hierbei auf der Untersuchung der Ringtorsion bzw. der Konformation des Monomers [252, 254, 256, 275, 281–286] und Messungen der Carbonylstreckschwingung mittels Raman und IR-Methoden [253, 255, 257, 258, 260, 264–267, 269, 270, 287–293]. Im Bezug auf die Carbonylschwingung wurden wiederholt Aufspaltungen der Bande beobachtet deren Interpretation bis heute zur Diskussion steht. Die beiden wesentlichen Lösungsvorschläge beziehen sich auf die Entstehung von Aggregaten (entweder durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder durch Bildung von $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken) oder das Auftreten von Fermiresonanzen. Die aktuellste Veröffentlichung [264] spricht sich für eine Deutung mittels schwacher Wasserstoffbrücken aus. Diese Möglichkeit macht das System interessant für Jet-Experimente – insbesondere, da nahezu alle bisher existierenden Veröffentlichungen sich auf die flüssige Phase beziehen, wo Aggregationseffekte nur schwer zu quantifizieren sind. Ausnahmen sind die Referenzen [269, 270, 291], die Matrixspektren beinhalten, welche aber noch nicht ausführlich interpretiert wurden und Ref. [294], in der experimentelle Gasphasenpeaks zugeordnet werden, aber die Carbonylaufspaltung nicht näher behandelt wird. Darüber hinaus kann 4K natürlich als weitere Vergleichssubstanz zu 3L dienen.

Auch hier liegt ein niedrigerer Siedepunkt als bei 3L vor (404 K [221]), was auf Grund der bereits vorliegenden Ergebnisse bezüglich 3L und 2E1 nicht überraschend ist. Das Dipolmoment liegt mit 3.3 D [295] zwischen denen von 3L und 2E1 (vgl. Kap. 6.1.3.8), entsprechend werden stärkere intermolekulare Wechselwirkungen als bei 2E1, aber schwächere als im Fall von 3L erwartet. Zu 3L analoge Dimerstrukturen sind nicht möglich und auch die Wechselwirkungen in größeren Aggregaten sollten durch das fehlende Ringsauerstoffatom abweichen.

		$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
$\nu_{\text{C=O}}$	A	1770	
	A'	1733	-37
	B	1762	-8
	C	1756	-14
	D	1753	-17
$\delta_{\text{C-H}}$	A''	1145	
	B'	1156	11
	A'''	1180	

Tabelle 6.23.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ für die Spektren von 4K in cm^{-1} .

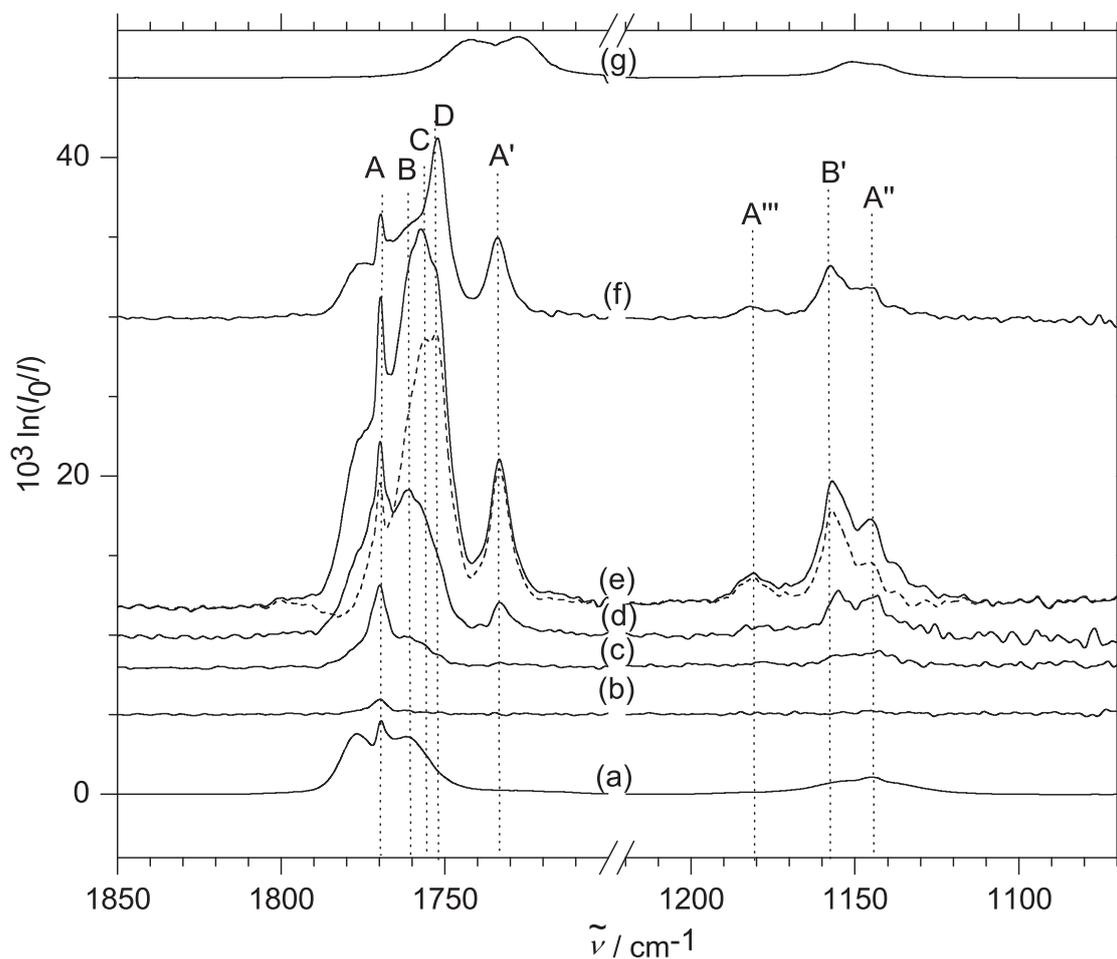


Abbildung 6.39.: FTIR-Spektren von 4K im Bereich der C=O-Streckschwingung und C-H-Knickschwingungen. (a) Gasphasenspektrum von 0.3 % 4K in Helium, gemessen bei einem Druck von 80 mbar und skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{300}$. (b-e) Jetspektren mit steigendem Clusteranteil. (b) Gemessen bei 0.4 bar Stagnationsdruck und einer Konzentration von 0.01 % in Helium. (c) Erhöhte Konzentration (0.1 %). (d) Weiter erhöhte Konzentration (0.3 %). (e) Erhöhter Stagnationsdruck (1.0 %). Die gestrichelte Linie zeigt das gleiche Spektrum nach Subtraktion warmer Monomerbeiträge. (f) Jetspektrum von 0.3 % 4K in Argon, gemessen bei 0.4 bar Stagnationsdruck. (g) ATR-Spektrum von flüssigem 4K bei Raumtemperatur, skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{1000}$.

In Abb. 6.39 finden sich Spektren des Carbonylbereichs. Eine C–O-Streckschwingung existiert in diesem Fall natürlich nicht. Es wurden allerdings im Gegensatz zu 3L und 2E1 Aggregationseffekte im Bereich der CH-Knickschwingungen festgestellt, daher ist dieser Bereich im rechten Teil der Abbildung mit dargestellt. Bei Betrachtung des Carbonylbereichs ist sofort ersichtlich, dass dieser noch undifferenzierter ausfällt als im Fall von 2E1. Das Gasphasenspektrum (a) überrascht zunächst nicht, da es lediglich eine breite, leicht asymmetrische C=O-Bande aufweist. Spektrum (b) zeigt die entsprechende Bande in der Jetexpansion bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen (gemessen an anderen Spektren dieser Substanz). Sobald man zu Bedingungen übergeht, bei denen auch Aggregationseffekte auftreten (c-e), verbreitert sich der Monomerpeak A. P- und R-Zweig werden sichtbar und zeigen, dass die Expansion sich nicht im idealen Temperaturbereich bewegt – ein Effekt, der wahrscheinlich auf die hohen Konzentrationen zurückzuführen ist. Es sind trotzdem Aggregationsbanden erkennbar, diese sind allerdings ebenfalls breit und überlappen stark. Eine genaue Peakposition abzulesen ist nur schwer möglich.

Für Spektrum (e) wurde der Versuch unternommen, die Interpretation zu erleichtern, indem ein skaliertes Gasphasenspektrum von dem Jetspektrum subtrahiert wird. Das im Jet vorliegende warme Monomer sollte so aus dem Spektrum entfernt werden. Das Ergebnis ist mit gestrichelter Linie in der Abbildung eingezeichnet. Die Peaks C und D sind hier etwas besser erkennbar, der Effekt ist jedoch nicht stark und es treten außerdem leicht Artefakte auf (negative Spektrenbereiche). Die Schulter B verliert durch die Subtraktion an Intensität, ist aber immer noch sichtbar. Es ist wahrscheinlich, dass auch sie einem Cluster (und nicht dem Monomer) zugeordnet werden kann, aus den experimentellen Ergebnissen ist dies allerdings schwer endgültig zu beweisen. Auf Grund der unterschiedlichen Skalierung der Peaks B, C und D liegt eine Zuordnung zu Dimer, Trimer und Tetramer nahe. Der Übergang zwischen den Bandenmaxima (vgl. auch Tab. 6.23) und den unterschiedlichen Skalierungen ist allerdings fließend und schwer zu definieren.

Peak A' fällt in diesem Spektrum aus dem Rahmen, da seine Verschiebung (s. Tab. 6.23) deutlich höher ist als die des nächstgelegenen Peaks D. Da der restliche Carbonylbereich eher undifferenzierte Effekte erwarten lässt, überrascht diese Peakposition. Die Verschiebung von mehr als 30 cm^{-1} liegt sogar über der von 3L. Trotz der eher auf eine Clusterzuordnung hinweisenden Skalierung der Intensität scheint eine derartige Interpretation daher unwahrscheinlich. Das Auftreten einer Fermiresonanz, wie sie bei flüssigem Cyclopentanon schon oft diskutiert wurde [253, 255, 257, 258, 264–267, 287–290, 292, 293] erscheint hier deutlich logischer. Der Intensitätsanstieg kann über eine Zunahme der Resonanz durch die Carbonylbandenverschiebung der Aggregate erklärt werden. Ein laut Ref. [253] und [288] wahrscheinlicher Kandidat für die Zuordnung ist die Kombinationsbande aus CH₂- und C=O-Knickschwingung. Die in Ref. [288] angegebenen Werte von 1278 und 473 cm^{-1} beziehen sich auf Flüssigphasenspektren, stimmen aber

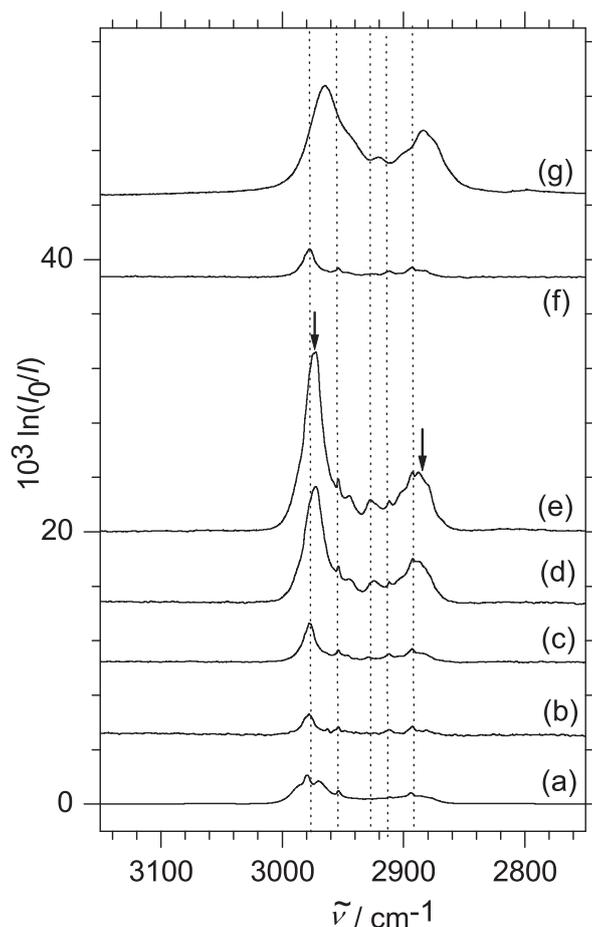


Abbildung 6.40.: FTIR-Spektren von 4K im Bereich der C–H-Streckschwingungen. (a) Gasphasenspektrum von 0.3 % 4K in Helium, gemessen bei einem Druck von 80 mbar und skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{300}$. (b–e) Jetspektren mit steigendem Clusteranteil. (b) Gemessen bei 0.4 bar Stagnationsdruck und einer Konzentration von 0.01 % in Helium. (c) Erhöhte Konzentration (0.1 %). (d) Weiter erhöhte Konzentration (0.3 %). (e) Erhöhter Stagnationsdruck (1.0 %). (f) Jetspektrum von 0.01 % 4K in Argon, gemessen bei 0.4 bar Stagnationsdruck. (g) ATR-Spektrum von flüssigem 4K bei Raumtemperatur, skaliert mit einem Faktor von $\frac{1}{100}$. Bereiche mutmaßlicher Clusterbanden sind mit Pfeilen markiert.

mit den in Ref. [294] angegebenen Gasphasenpositionen von 1280 und 467 cm^{-1} fast überein.

Im Bereich der CH-Knickschwingungen wirken die Aggregationseffekte etwas definierter. Auch hier ist in der Gasphase eine breite Bande zu erkennen, die in dem am niedrigsten konzentrierten Jetspektrum nicht sichtbar ist. Bei etwas

höherer Konzentration erscheinen zwei dem Monomer zuzuordnende Banden (A'' und A''') und eine stärker skalierende Clusterbande B'. Die Peakposition ist hier eindeutiger festzustellen als im Carbonylbereich, eine Differenzierung der einzelnen Clusterspezies ist jedoch nicht möglich. Die Auswirkungen des warmen Restmonomers auf das Spektrum ist in diesem Bereich geringer: Das Spektrum ändert sich durch Subtraktion der Gasphase nur in der Intensität.

Auch der Einfluss des Trägergases wurde bei dieser Substanz untersucht (Spektrum (f)). Relaxationseffekte – die bei derartig breiten Banden sowieso schwierig zu analysieren wären – treten allerdings nicht auf. Es kann nur eine deutliche Erhöhung des Clusteranteils beobachtet werden.

Spektrum (g) repräsentiert ein Flüssigphasenspektrum (ATR) von 4K bei Raumtemperatur. Transmissionsspektren wurden von dieser Substanz nicht gemessen, es liegen allerdings Literaturdaten der Carbonylschwingung vor, die zwei Maxima bei 1728 und 1744 cm^{-1} nachweisen [264]. Die Verschiebungen relativ zum Clusterpeak D betragen entsprechend -9 bzw. -25 cm^{-1} . Folgt man der Interpretation in Ref. [264], so stellt ersteres die Verschiebung relativ zu „freiem“, ungebundenem 4K in Flüssigkeit dar, während letzteres die Verschiebung zu wasserstoffbrückengebundenem 4K (ebenfalls in Flüssigkeit) repräsentiert. Ob diese Zuordnung realistisch ist, wird allerdings durch die im Jet beobachtete Fermiresonanz in Frage gestellt: Eine Erklärung der Bandenaufspaltung im Flüssigphasenspektrum ebenfalls durch Fermiresonanz scheint hier wahrscheinlicher. Die Verschiebung zwischen D und Transmissionsspektrum beträgt dann -9 cm^{-1} . Bezüglich der CH-Knickschwingung liegt das A'' entsprechende Bandenmaximum im Transmissionsspektrum laut [264] bei ca. 1152 cm^{-1} und stimmt damit ungefähr mit dem Clusterpeak B' überein.

Bezüglich des CH-Streckschwingungsbereichs (s. Abb. 6.40) lassen sich hier ähnlich wenige Aussagen machen wie bei 3L und 2E1. Es sind zwar Aggregationseffekte sichtbar, diese sind allerdings schwer zu quantifizieren. Allgemein scheint ein Trend zu Rotverschiebungen bei Aggregation vorzuliegen, der in den konzentriertesten Jetspektren (d) und (e) genau so wie in dem ATR-Spektrum sichtbar wird. Substitution des Trägergases Helium durch Argon (Spektrum (f)) führt zu keinem sichtbaren Effekt, was allerdings auch nicht besonders überrascht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 4K definitiv Zeichen der Aggregation zeigt, diese allerdings schwer zu deuten sind, da keine typischen Jetspektren mit schmalen Banden erreicht werden konnten. Die durch Aggregation verursachten Verschiebungen im Carbonylbereich bewegen sich von der Größenordnung her zwischen denen von 3L und 2E1.

6.1.3.6. 4K: Quantenchemische Rechnungen

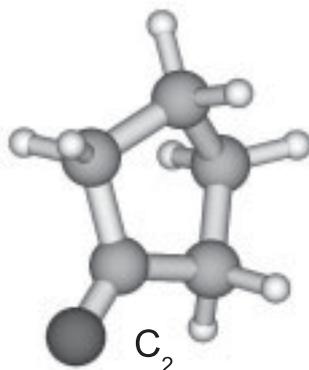


Abbildung 6.41.: Monomerstruktur von 4K, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Die Konformation des 4K-Monomers wurde schon in einigen Veröffentlichungen untersucht (s. z. B. Ref. [264, 281, 282, 286]). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Geometrieoptimierungen führen zu dem gleichen Ergebnis wie jene Untersuchungen: Die im Experiment vorliegende Monomerstruktur ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine „Twist“-Struktur mit C_2 -Symmetrie, die in zwei enantiomeren Formen vorliegen kann (s. Abb. 6.41). Einige Testrechnungen einer C_s -symmetrischen Briefumschlagform ergaben ausschließlich Resultate mit mindestens einer imaginären Frequenz, die darüber hinaus deutlich instabiler in der Energie waren (ungefähr 14 kJ mol^{-1} auf MP2/6-311+G(d)-Niveau, ohne Einbeziehung der Nullpunktsenergie). Eine derartige Struktur kann dementsprechend ausgeschlossen werden.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen zu möglichen Dimerstrukturen durchgeführt. Eine Optimierung von 30 Startstrukturen auf verschiedenen Rechenniveaus

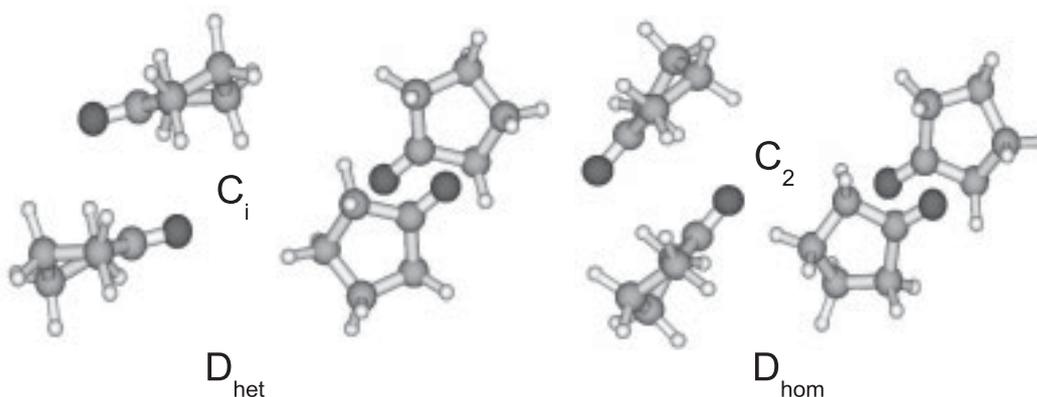


Abbildung 6.42.: Zwei mögliche Dimerstrukturen von 4K, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
D _{het}	0.27	0.73	14.01	11.44	0.00	0.00	37.76	34.85
D _{hom}	0.00	0.00	14.28	12.17	0.22	0.12	37.54	34.73
Tr _{st}	6.80	6.51	25.25	21.32	0.00	0.00	77.01	71.92
Tr _{zyk}	0.00	0.00	32.04	27.83	1.07	1.93	75.94	69.99

Tabelle 6.24.: Relative Energien und Dissoziationsenergien zweier möglicher Dimerstrukturen und zweier möglicher Trimerstrukturen von 4K in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	δ_{CH}	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	δ_{CH}	I
Monomer	1810	281	1147	72	1788	189	1186	43
D _{hom}	1790	2	1157	111	1775	0	1197	82
	1798	572	1154	14	1780	375	1196	5
D _{het}	1791	1	1154	4	1776	0	1198	79
	1799	566	1156	118	1780	376	1197	0
Tr _{zyk}	1783	2	1159	3	1776	132	1196	9
	1792	522	1159	3	1782	249	1196	7
Tr _{st}	1792	522	1161	165	1783	276	1199	84
	1778	104	1154	86	1771	28	1196	4
	1796	25	1154	1	1777	3	1196	0
	1800	687	1162	78	1780	492	1203	88

Tabelle 6.25.: Berechnete Peakpositionen von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und δ_{CH} in cm^{-1} inklusive IR-Intensität I in km mol^{-1} des 4K-Monomers, zweier möglicher Dimerstrukturen und zweier möglicher Trimerstrukturen.

fürte letztendlich zu zwei signifikanten Strukturen (s. Abb. 6.42): Eine heterochirale (D_{het}) mit C_i -Symmetrie und eine homochirale (D_{hom}) mit C_2 -Symmetrie. Die beiden Strukturen liegen energetisch sehr nah beieinander und sind daher mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit im Experiment anzutreffen. Die Strukturen sind gleich aufgebaut: Beide werden offenbar im Wesentlichen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den beiden Carbonylgruppen zusammengehalten. Eine gewisse Mitwirkung der axial zum Partnermonomer zeigenden Wasserstoffatome kann nicht völlig ausgeschlossen werden, die kürzesten Abstände zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatom sind mit 2.68 Å allerdings eindeutig größer als die in Kapitel 6.1.3.4 und 6.1.3.2 festgelegten Grenzen für kurze Wasserstoff-Sauerstoff-Kontakte. Die entsprechenden Wechselwirkungen sollten also auch im Vergleich mit 2E1 eine kleine Rolle spielen. Die Dissoziationsenergien der Dimere erreichen etwas höhere Werte als im Fall von 2E1, liegen jedoch deutlich niedriger als die von 3L (vgl. Tab. 6.24 und 6.30). Dieser Befund ist mit der Größenabfolge der Dipolmomente (s. Kap. 6.1.3.8) konsistent und spricht damit für eine entscheidende Rolle der elektrostatischen Wechselwirkungen. Die kürzesten Schweratomabstände liegen mit 3.0 Å, 3.2 Å und 3.3 Å im Bereich derer von 3L. Zyklische, über $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimere wurden auch untersucht, erweisen sich auf MP2-Niveau aber um mehr als 17 kJ mol^{-1} instabiler als die energetisch niedrigste Struktur.

Im Fall der Trimere ist die Situation ähnlich: Engere Wasserstoffbrückenkontakte sind hier zwar in geringem Maße vorhanden (s. Abb. 6.43, zwei Kontakte $< 2.65\text{ Å}$ bei Struktur Tr_{zyk}), leisten aber offenbar nicht den Hauptbeitrag zur Wechselwirkung. So ist die am Dimer orientierte, stapelartige und auf Dipol-

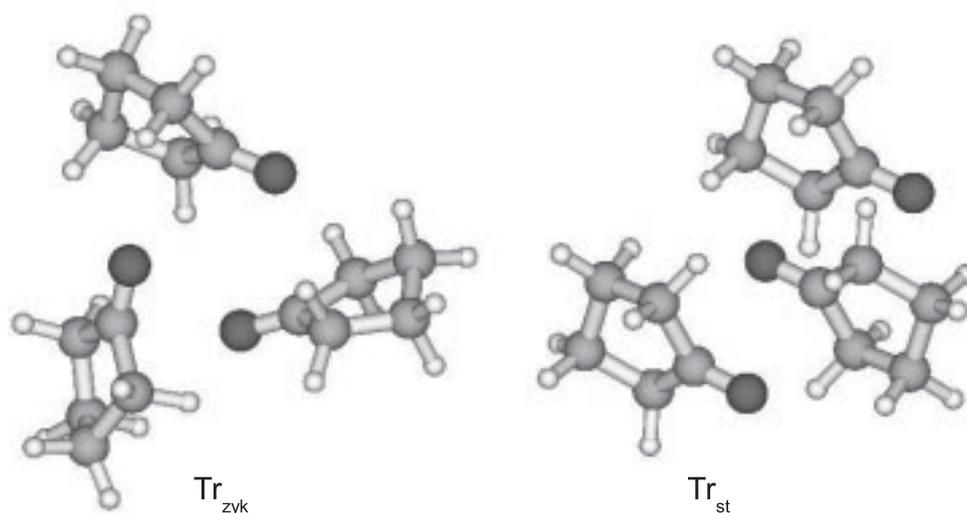


Abbildung 6.43.: Zwei mögliche Dimerstrukturen von 4K, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

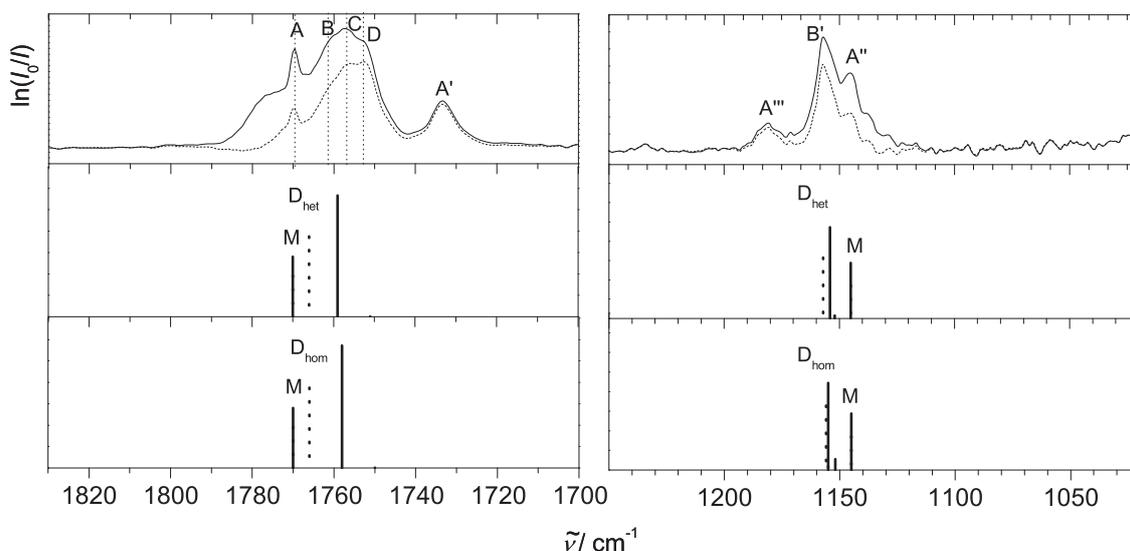


Abbildung 6.44.: Spektrensimulationen im Bereich der Carbonylstreckschwingung und der CH-Knickschwingungen. Es sind das 4K-Monomer und die beiden Dimerstrukturen auf B3LYP/6-311++G(d,p)- (volle Linie) und MP2/6-311+G(d)-Niveau (gepunktete Linie) enthalten.

Dipol-Wechselwirkungen basierende Struktur Tr_{st} auf MP2/6-311+G(d)-Niveau etwas über 1 kJ mol^{-1} stabiler als die zyklische. Darüber hinaus ist festzustellen, dass Tr_{zyk} beim Wechsel von B3LYP- zu MP2-Niveau seine Geometrie ändert. Die auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur ist C_3 -symmetrisch und weist sogar drei kurze Kontakte auf, die jedoch beim Wechsel zum MP2-Niveau teilweise abgebaut werden. Die Dissoziationsenergien (s. Tab. 6.24) liegen wie im Fall der Dimere zwischen den Werten für 3L und 2E1.

In Abb. 6.44 sind Spektrensimulationen der beiden Dimerstrukturen auf verschiedenen Rechenniveaus dargestellt (vgl. auch Tab. 6.25). Die Verschiebungen passen bezüglich des Carbonylbereichs zu einer Zuordnung zu B oder C. Auch im Bereich der CH-Knickschwingung passen die Vorhersagen zu dem experimentellen Befund. Die zu der Fermiresonanz im Carbonylbereich beitragenden Fundamentalen werden zu 1273 und 476 cm^{-1} bestimmt und sind damit fast deckungsgleich mit den entsprechenden berechneten Schwingungen des Monomers (1273 und 475 cm^{-1}). Es scheint daher plausibel, dass diese Kombinationsbande, die ihre Position bei Aggregation nicht ändern sollte, an Intensität zunimmt, wenn sich die Carbonylbande bei der Dimerbildung zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Ein ähnlicher Effekt lässt sich auch in der flüssigen Phase bei Variation des Lösungsmittels erzielen [267, 287, 289]. Trimere sind in Abb. 6.44 nicht enthalten, verhalten sich jedoch in beiden Spektralbereichen kaum anders als die Dimere. Auf Grund der vielfältigen Möglichkeiten der Trimerbildung und der begrenzten

Zahl der durchgeführten Rechnungen kann im Fall der Trimere nicht unbedingt davon ausgegangen werden, dass das globale Minimum im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde. Die Strukturen sind wahrscheinlich ähnlich undifferenziert und vielfältig wie die von 2E1, scheinen jedoch dem Experiment nicht zu widersprechen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Monomer und Dimer von 4K mittels quantenchemischer Rechnungen recht klar definiert werden können. Wasserstoffbrückenbindungen scheinen hier, anders als in [264] vorgeschlagen, keine Rolle zu spielen. Auch die entsprechende Erklärung der Carbonylbandenaufspaltung im Flüssigphasenspektrum erscheint vor diesem Hintergrund zweifelhaft. Da die Jetspektren das Auftreten einer Fermiresonanz zumindest nahe legen, scheint es logisch, dass diese auch in der flüssigen Phase auftritt. Die Verschiebung zwischen Transmission und Peak D beträgt dann 9 cm^{-1} . Dieser Befund harmoniert mit den anderen Erkenntnissen, die Cyclopentanone bezüglich seiner Eigenschaften zwischen 2E1 und 3L ansiedeln. Dass experimentelle Verschiebungen und Dissoziationsenergien höhere Werte erreichen als im Fall von 2E1, aber geringere als bei 3L, ist wahrscheinlich auf effektivere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (3L 4.27 D [295], 4K 3.3 D [295], 2E1 1.66 D [296], vgl. Kap. 6.1.3.8) zurückzuführen.

6.1.3.7. Ethylencarbonat (2C): Quantenchemische Rechnungen

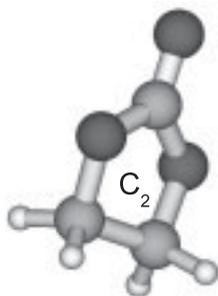


Abbildung 6.45.: Monomerstruktur von 2C, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Zu Ethylencarbonat (2C) sollen an dieser Stelle nur einige erste quantenchemische Rechnungen vorgestellt werden. Vergleiche mit Messergebnissen werden in Ref. [198] ausführlicher behandelt.

Die Monomerstruktur von 2C ist bereits theoretisch [249, 274, 297, 298] und mittels Mikrowellenspektroskopie [274] in der Gasphase untersucht worden. Mit Hilfe von Röntgenbeugung [230, 299] wurde die Konformation des Moleküls im Kristall ermittelt. Die auch im Rahmen dieser Arbeit gefundene, C_2 -symmetrische, chirale Twist-Struktur des 2C-Monomers kann daher als gesichert gelten (vgl. Abb. 6.45). Auch bezüglich der Aggregate existieren bereits Veröffentlichungen [249, 298], deren Ergebnisse mit den Erwartungen übereinstimmen. Es wurden teilweise mehr mögliche Dimerstrukturen isoliert als im Rahmen dieser Arbeit, die jedoch in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen nicht als globales Minimum in Frage kommen. Eine Darstellung der entsprechenden stabilsten Dimer- und Trimerstrukturen findet sich in den Abbildungen 6.46 und 6.47. Wie im Fall von 3L und 4K ist die Dimerstruktur recht klar definiert. Sie entspricht im Wesentlichen

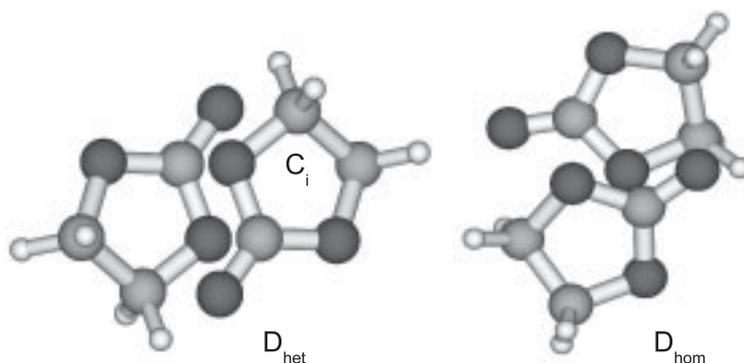


Abbildung 6.46.: Zwei mögliche Dimerstrukturen von 2C, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
D _{het}	0.00	0.00	30.19	26.49	0.00	0.00	59.90	52.82
D _{hom}	1.51	1.33	28.68	25.16	6.56	3.47	53.34	49.35
Tr _{zykA}	0.00	–	64.24	–	0.00	–	115.69	–
Tr _{zykB}	4.53	–	59.71	–	2.78	–	112.91	104.68
Tr _{st}	8.61	–	55.62	49.48	3.21	–	112.48	–

Tabelle 6.26.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien zweier möglicher Dimerstrukturen und dreier möglicher Trimerstrukturen von 2C in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

	B3LYP/6-311++G(d,p)	MP2/6-311+G(d)
D _{hom}	2(2)	3(3)
D _{het}	2(2)	2(2)

Tabelle 6.27.: *Anzahl der $\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ Wasserstoffbrückenbindungen der Dimerstrukturen von 2C, die kürzer sind als 2.65 \AA (2.60 \AA).*

	B3LYP/6-311++G(d,p)	MP2/6-311+G(d)
D _{hom}	9.9/6.3	15.1/0.4
D _{het}	8.8/8.8	7.8/7.8

Tabelle 6.28.: *Abweichungen des Winkels zwischen der C–O-Bindung und dem $\text{O} \cdots \text{C}_{\text{carbonyl}}$ -Kontakt von 90° in den Sandwich-förmigen 2C-Dimeren.*

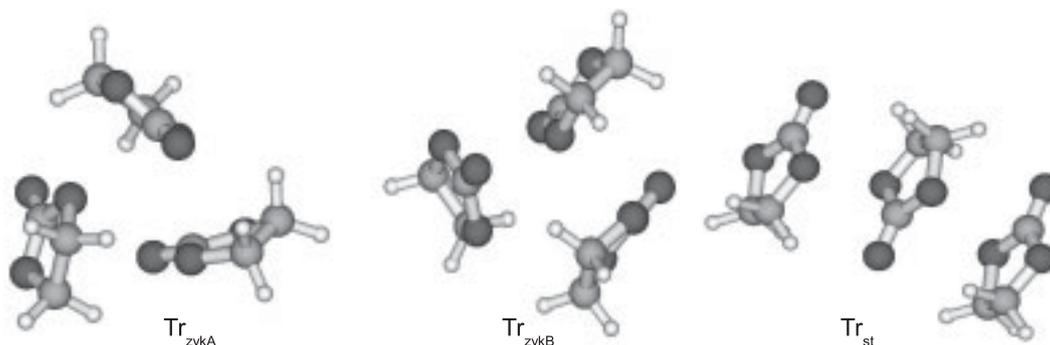


Abbildung 6.47.: Drei mögliche Trimerstrukturen von 2C, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

dem Z-Motiv, dass sich bereits bei 3L als stabil erwiesen hat und auf Grund der strukturellen Ähnlichkeiten auch für 2C zu erwarten war. Die antiparallele Anordnung der Dipolmomente harmonisiert auch mit der festen Phase und teilweise den Wechselwirkungen in der Flüssigkeit [249]. Da die Monomerkonformation eine andere ist (Twist statt Briefumschlag), existiert nicht die gleiche Vielfalt an Variationen dieser Grundstruktur wie bei 3L. Strukturen vom Typ Y wurden nicht isoliert. Auch hier wurden sowohl homo- als auch heterochirale Dimerstrukturen optimiert, allerdings wurden nur zwei Strukturen innerhalb einer Intervalls von 10 kJ mol^{-1} auf MP2-Niveau (vgl. Tab. 6.26) gefunden. Eine der beiden Strukturen ist C_i -symmetrisch (D_{het}), während die andere asymmetrisch ist. Beide weisen kurze $\text{CH} \cdots \text{O}$ -Abstände auf (vgl. Tab. 6.27), die auf die Beteiligung von CH -Wasserstoffbrücken bei der Dimerbildung hinweisen. Die Struktur mit den meisten solchen Kontakten ist allerdings nicht die stabilste, was auf eine untergeordnete Rolle dieser Wasserstoffbrückenkontakte hinweist.

Auch die Abweichungen des Winkels zwischen der C–O-Bindung und dem $\text{O} \cdots \text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Kontakt von 90° bewegen sich in ähnlichen Bereichen wie im Fall von 3L (s. Tab. 6.28). Es spricht demnach alles dafür, dass die Bindungssituation der von 3L sehr ähnlich ist. Auch die Trimerstrukturen (s. Abb. 6.47) sind dementsprechend ähnlich den 3L-Trimeren: Es existieren sowohl stapelartige als auch zyklische Strukturen, wobei die zyklischen¹ etwas stabiler sind. Auch hier kann auf Grund der strukturellen Vielfalt allerdings keine endgültige Aussage zu der Struktur und Bindungstopologie größerer Aggregate gemacht werden.

Beim direkten Vergleich der Dissoziationsenergien (s. Tab. 6.26) zeigt sich, dass auf beiden Rechenniveaus die Werte für Dimer und Trimer etwas größer sind als im Fall von 3L. Die Unterschiede sind nicht besonders groß und lassen nicht auf grundsätzliche Unterschiede in der Art der Wechselwirkung schließen. Auf Grund des größeren Dipolmoments im Fall von 2C (s. Tab. 6.31) liegt aber wahrscheinlich

¹Beide zyklischen Trimerstrukturen weisen auf B3LYP-Niveau imaginäre Frequenzen auf.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)					
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\delta}_{\text{C-O}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	I	$\tilde{\delta}_{\text{C-O}}$	I		
Monomer	1896	685	889	4	1898	627	885	12		
			1050	13			1078	45		
			1090	214			1123	211		
			1115	286			1141	260		
D _{het}	1876	1195	898	0	1885	1084	905	0		
	1853	0	898	0			1861	0	906	3
			1039	16					1069	0
			1040	0					1070	34
			1082	0					1111	0
			1092	343					1122	333
			1139	0					1161	0
			1148	503					1173	480
D _{hom}	1877	1211	897	0	1885	1037	903	2		
	1853	18	898	0			1862	84	907	2
			1040	5					1069	23
			1042	4					1074	13
			1084	22					1113	70
			1093	331					1125	261
			1140	42					1161	176
			1147	483					1174	335

Tabelle 6.29.: Berechnete Peakpositionen von $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\tilde{\delta}_{\text{C-O}}$ in cm^{-1} inklusive IR-Intensität I in km mol^{-1} des 2C-Monomers und zweier möglicher Dimerstrukturen.

ein höheres Maß an elektrostatischer Wechselwirkung vor.

Die Frequenzrechnungen (Tab. 6.29) zeigen, dass sowohl im Bereich der Carbonylschwingung als auch im Bereich der C–O-Streckschwingungen mit Effekten durch Aggregation zu rechnen ist. Eine genauere Untersuchung der mittels Filet- oder Popcorn-Jet [147] erstellten Spektren scheint lohnend und wird in Ref. [198] fortgeführt werden. Die Chiralitätserkennung, die gemäß der relativen Energien in Erscheinung treten sollte (bevorzugte Bildung von D_{het}, s. Tab. 6.26), lässt sich jedoch im Spektrum wahrscheinlich nicht nachvollziehen, da immer beide Enantiomere vorliegen und diese sich gemäß Tab. 6.29 spektroskopisch kaum voneinander unterscheiden sollten.

Es kann festgestellt werden, dass 2C zumindest ähnliche Aggregationseffekte wie 3L zeigen sollte. Die Substanz ist mit einem Siedepunkt von ca. 523.1 K [231] noch weniger flüchtig als 3L, was ebenfalls für starke zwischenmolekulare Wechsel-

wirkungen spricht, allerdings auch die Untersuchung mittels Filet-Jet-Expansion erschwert.

6.1.3.8. Zusammenfassung: 3L und verwandte Substanzen

		B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
		D_e/n	D_0/n	D_e/n	D_0/n
2C	Dimer	15	13	30	26
	Trimer	21	–	39	–
3L	Dimer	13	11	26	25
	Trimer	19	17	35	33
4K	Dimer	7	6	19	17
	Trimer	11	9	26	24
2E1	Dimer	5	4	17	16
	Trimer	6	4	24	–

Tabelle 6.30.: Vergleich der Dissoziationsenergien der stabilsten Clusterstrukturen von 3L und 2E1 in kJmol^{-1} mit (D_0) und ohne (D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Energien wurden jeweils durch die Anzahl der Monomereinheiten n geteilt.

In der Reihe der untersuchten Substanzen 2C-3L-4K-2E1 lässt sich ein eindeutiger Trend ablesen, der sich durch quantenchemische Rechnungen, experimentelle Ergebnisse und auch andere physikalische Eigenschaften hindurchzieht. Alle betrachteten Systeme haben eine Tendenz, stapelartige Dimerstrukturen auszubilden. Dieser Trend ist bei dem einzigen offenkettigen System 2E1 weniger ausgeprägt und führt zu weniger klar definierten Strukturen, ist jedoch trotzdem noch erkennbar. Für die Dissoziationsenergien der berechneten Strukturen gilt sowohl beim Dimer als auch beim Trimer $D_{2C} > D_{3L} > D_{4K} > D_{2E1}$. Diese Reihenfolge wird auch bei allen in Tab. 6.31 aufgelisteten substanzspezifischen Eigenschaften eingehalten: 2C hat das höchste Dipolmoment, die höchste Dielektrizitätskonstante, die höchste Viskosität, den höchsten Siedepunkt und die höchste Verdampfungsenthalpie. Die Interpretation der experimentellen Spektren von 2C ist noch nicht vollständig, dennoch lässt sich bereits erahnen, dass auch die Reihenfolge der spektralen Verschiebungen mit den Erwartungen übereinstimmt: Die Dimerpeaks von 2C sind am weitesten verschoben während die von 2E1 die geringste Verschiebung relativ zum Monomer aufweisen (vgl. auch Abb. 6.48²). Auch die kürzesten Schweratomabstände folgen diesem Trend. Eine Beteiligung der Carbonylgruppe sowie, soweit vorhanden, des Estersauerstoffatoms an der Aggregatbildung ist entsprechend der experimentellen Befunde und der quantenchemischen Rechnungen gesichert.

Interessant ist an dieser Stelle auch, dass die Zahl der laut Rechnung bestimmten Wasserstoffbrückenkontakte mit dieser Reihenfolge nicht zusammen zu hängen

²Genaue Zuordnung s. Ref. [198]. Bezüglich der kleineren Verschiebung wäre eine Fermiresonanz analog zu 3L nahe liegend.

	2C	3L	4K	2E1
μ / D	4.81 (Lösung) [300]	4.27 (g) [295]	3.3 (g) [295]	1.66 (l) [296]
ϵ_r (293 K)	89.78 [231]	39 [231]	13.58 (298 K) [295]	6.19 [231]
$\eta_{293\text{K}} / \text{mPa s}$	1.919 [231]	1.8615 [231]	0.992 [301]	0.4559 [231]
ρ (298 K) / g cm^{-3}	1.3326 (308 K) [302]	1.1254 [303]	0.9487 (293 K) [295]	0.91280 [304]
T_b / K	523.1 [231]	477.95 [231]	404 [221]	353.00 [231]
$\Delta_v H$ (298 K) / kJ mol^{-1}	78.5 \pm 4.2 [305]	55.2 \pm 1 [278]	42.77 [233]	35.9 [233]
$\Delta \tilde{\nu}_{\text{C=O}} / \text{cm}^{-1}$	-20(-10) [198]	-16	-8	-5
$\Delta \tilde{\nu}_{\text{C-O}} / \text{cm}^{-1}$	29 [198]	17	-	6/9

Tabelle 6.31.: Dielektrizitätskonstanten ϵ_r , Viskositäten $\eta_{293\text{K}}$, Dichten ρ , Siedepunkte T_b , Verdampfungsenthalpien $\Delta_v H$, Dipolmomente μ , und experimentelle spektrale Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ der Dimere von 2E1, 3L, 4K und 2C.

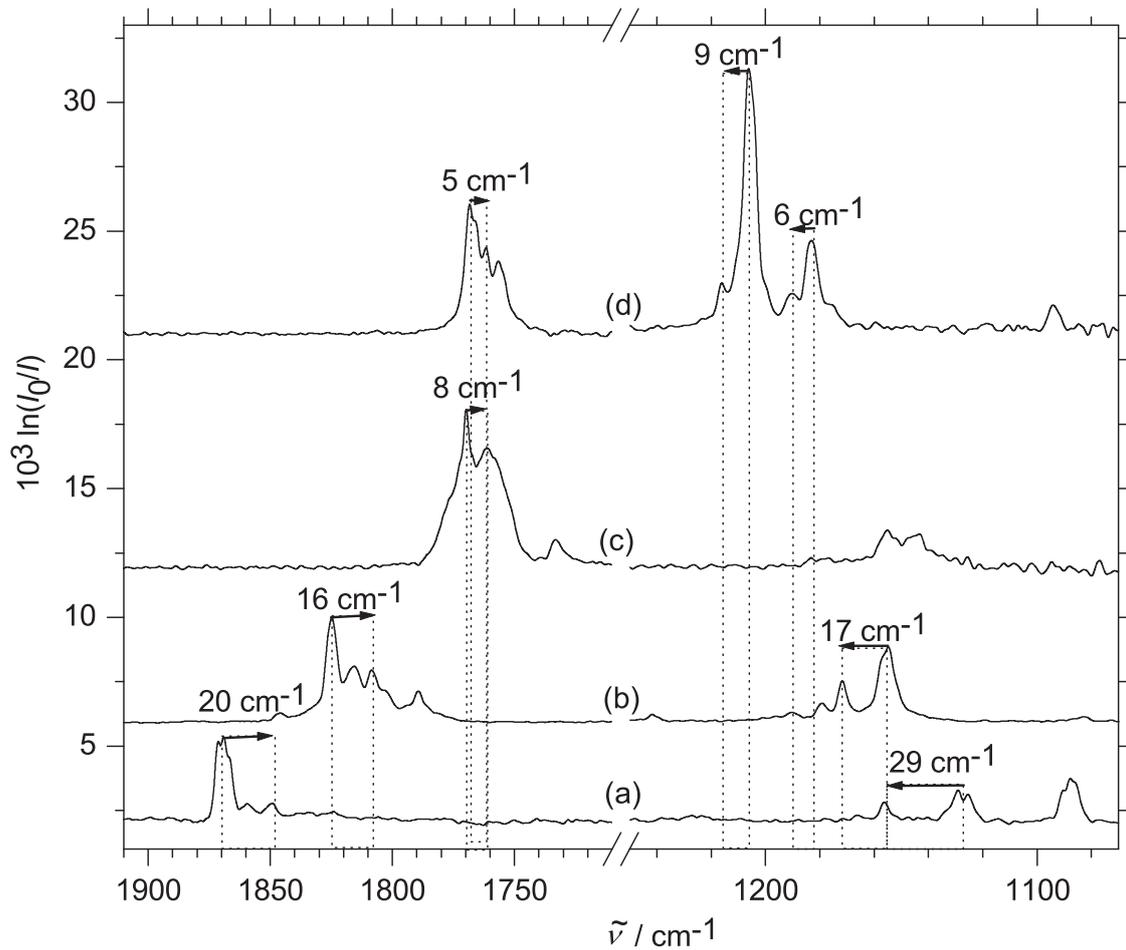


Abbildung 6.48.: FTIR-Spektren von 2E1, 4K, 3L und 2C im Bereich der C=O- und C-O-Streckschwingungen, gemessen in Helium. (a) 2C, gemessen bei einer Düsentemperatur von 60°C im Popcorn-Jet [147] bei einem Stagnationsdruck von 1.0 bar, skaliert mit einem Faktor von 5. (b) 0.02% 3L in Helium, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar. (c) 0.3% 4K in Helium, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.4 bar, skaliert mit einem Faktor von 0.5. (d) 0.3% 2E1 in Helium, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar, skaliert mit einem Faktor von 0.5.

scheint. So weisen die Dimere von 2C weniger Kontakte auf als 3L und die von 4K gar keine. Trotzdem befindet sich 2E1, bei dem jedes Dimer mindestens zwei Kontakte auf MP2-Niveau aufweist, an letzter Stelle der Reihe und 2C-Cluster sind stabiler als 3L-Cluster. Dieser Befund deutet, auch wenn die Daten manchmal noch nicht vollständig sind, stark auf einen wesentlichen Einfluss des Dipolmoments bei dieser Gruppe von Systemen hin. CH \cdots O-Wasserstoffbrücken stellen gegebenenfalls eine zusätzliche Stabilisierung dar, sind aber nicht ausschlaggebend.

Es lässt sich letztendlich bereits aus dieser Gruppe von Systemen die Schlussfolgerung ziehen, dass die geringe Flüchtigkeit der Laktone und Carbonate unmittelbar mit der *trans*-Position der Esterfunktion und dem daraus resultierenden höheren Dipolmoment einhergehen. Ohne die Esterfunktion (4K) ist das Dipolmoment kleiner und außerdem fallen die (eventuell unterstützend wirkenden) Wasserstoffbrücken weg. 2E1, das seine intermolekularen Wechselwirkungen nur auf sehr schwache Wasserstoffbrücken und ein kleines Dipolmoment stützen kann, zeigt nur geringe Aggregationstendenzen. Es ist demnach ein deutlicher Trend erkennbar, der bereits an Hand der Dimerstrukturen klar wird und der an weiteren homologen Substanzgruppen verifiziert werden sollte.

6.2. Hydroxycarbonylverbindungen

6.2.1. Hydroxyaceton (HA)

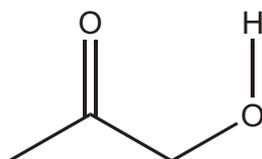


Abbildung 6.49.: Struktur von *Hydroxyaceton (HA)*

Hydroxyaceton (HA, s. Abb. 6.49) ist ein Molekül, das nicht zuletzt auf Grund seines Vorkommens in der Atmosphäre bereits Gegenstand diverser Untersuchungen war. Es entsteht z. B. während der Oxidation von Isopren [306], einem der wichtigsten emittierten biogenen Kohlenwasserstoffe, und geht verschiedene Folgeaktionen ein [307–312].

HA wurde bereits mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie [313,314], schwingungsspektroskopisch [315–317], mittels Massenspektrometrie [318] und auch theoretisch untersucht [319,320]. Hierbei diente es unter anderem als Modellsystem für monosaccharide Zucker [316].

Obwohl das HA-Monomer dementsprechend gut untersucht ist, gibt es nur wenige Arbeiten zu möglichen Aggregaten [315,321]. Im folgenden Kapitel wird versucht, einige Ansätze zu liefern. Auf Grund der Komplexität der experimentellen Daten kann das Thema hier allerdings nicht endgültig abgeschlossen werden.

6.2.1.1. HA: Experimentelle Ergebnisse

Experimentelle FTIR-Spektren des OH-Streckschwingungsbereiches von Hydroxyaceton befinden sich in Abb. 6.50. Die Abbildung enthält sowohl ein Gasphasenspektrum (a) als auch Jetspektren verschiedener Konzentrationen (b-f). Es wurde außerdem eine Simulation des Carbonylobertons erstellt, indem ein Jetspektrum des Carbonylbereichs mit verdoppelter Wellenzahl eingefügt wurde (rechter Teil der Abbildung, (a’), vgl. auch Abb. 6.51).

Im Gasphasenspektrum (a) sind deutlich die OH-Streckschwingung (Peak A) des Monomers und eine schwache Schulter A’ bei kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Letztere könnte z. B. auf den ersten Oberton der Carbonylstreckschwingung zurückzuführen sein (s. auch S. 246). Der entsprechende Peak A in den Jetspektren (b-f) ist im Vergleich zur Gasphase zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben – ein Effekt, der wahrscheinlich auf die Abkühlung im Jet und die damit verbundene Stabilisierung der intramolekularen Wasserstoffbrücke zurückzuführen ist.

In den Jetspektren (b-f) ist leicht erkennbar, dass HA-Moleküle sich zu einer Vielzahl an Aggregaten zusammenschließen: Neben dem leicht zu identifizierenden

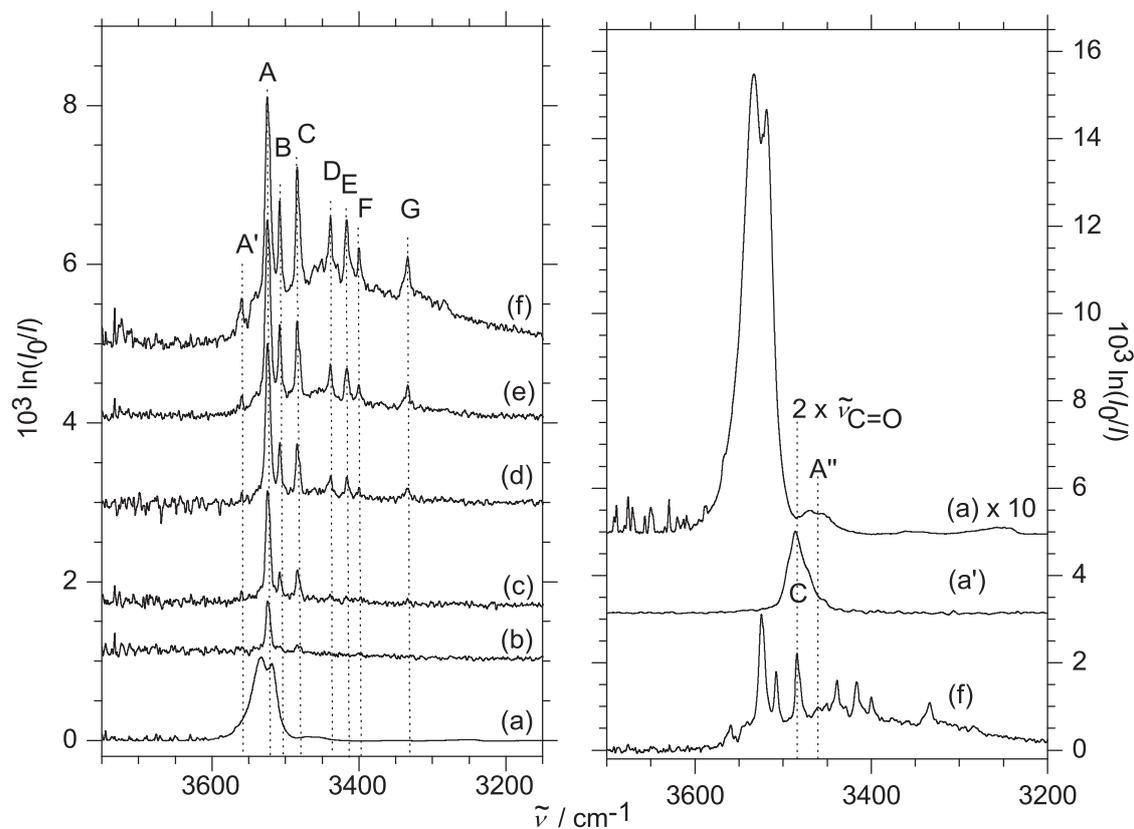


Abbildung 6.50.: Experimentelle IR-Spektren von HA im OH-Streckschwingungsbereich. Links: (a) Gasphasenspektrum von 0.15 % Hydroxyaceton in Helium, gemessen bei 170 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-f) Jetspektren von verschiedenen HA-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.02 %. (c) 0.05 %. (d) 0.06 %. (e) 0.1 %. (f) 0.15 %. Rechts: Vergleich des Jetspektrums (f), eines wellenzahlverdoppelten Spektrums des Carbonylbereichs (a') und des Gasphasenspektrums (a) in anderer Skalierung ($\times \frac{1}{10}$).

Monomerpeak A finden sich diverse Peaks (B-G), die mit steigender Konzentration deutlich stärker an Intensität gewinnen als A und daher nicht dem Monomer zugeordnet werden können. Die auftretenden Verschiebungen relativ zum Monomer (s. Tab.6.32³) sind mit bis zu -191 cm^{-1} recht groß und lassen auf starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen schließen. Die Skalierung der Clusterpeaks untereinander unterscheidet sich nur leicht, eine vorläufige Zuordnung von B und C zum Dimer, D, E und F zum Trimer und G zu einem Tetramer scheint den-

³Die Zuordnungen der Peaks wurden aus einem Vergleich mit Frequenzrechnungen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau erhalten.

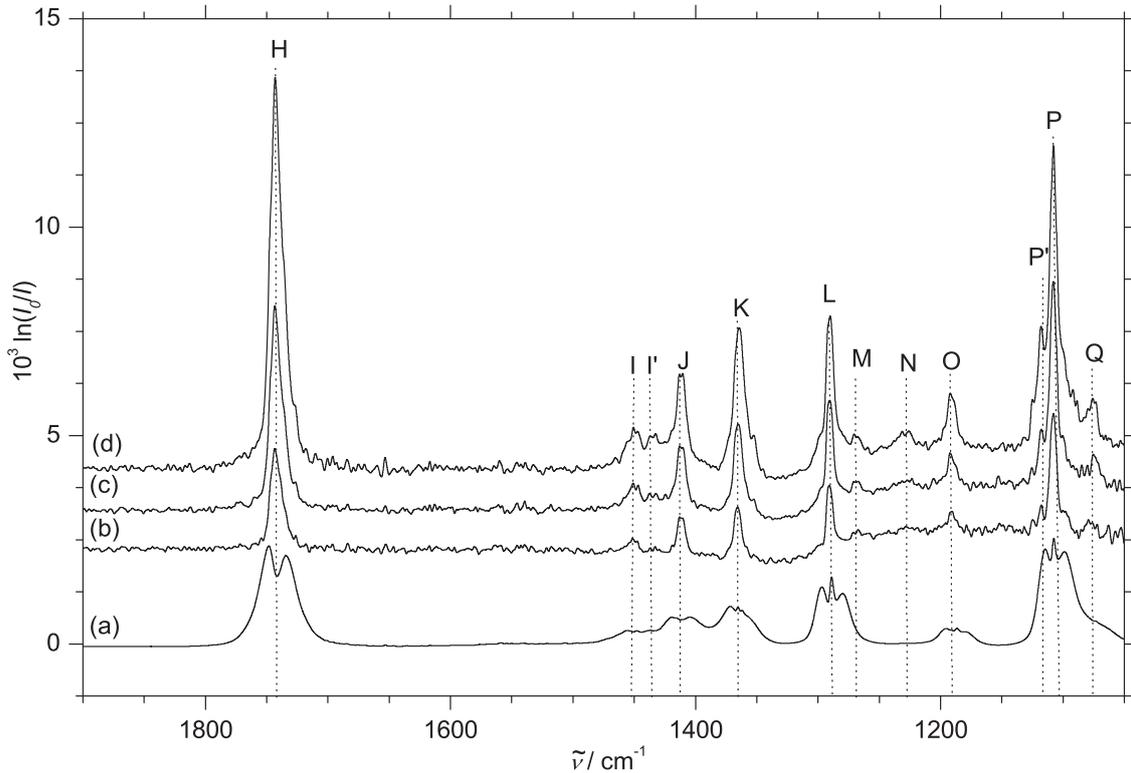


Abbildung 6.51.: Experimentelle IR-Spektren von HA im Bereich von 1900 bis 1050 cm^{-1} . (a) Gasphasenspektrum von 0.15% Hydroxyacetone in Helium, gemessen bei 170 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-d) Jetspektren von verschiedenen HA-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.05%. (c) 0.01%. (d) 0.15%.

noch plausibel zu sein. A' kann prinzipiell auch dem Monomer zugeordnet werden – eine Vermutung, die durch die Asymmetrie der OH-Streckschwingung in der Gasphase unterstützt wird. Da ein zweites Monomer hier auf Grund bereits vorliegender Rechnungen [315] weitestgehend ausgeschlossen werden kann, kommen nur ein Oberton oder eine Kombinationsbande in Frage.

Um zu klären, ob einer der Peaks dem ersten Oberton der Carbonylstreckschwingung zugeordnet werden kann, werden im rechten Teil von Abb. 6.50 ein Jetspektrum und ein Gasphasenspektrum des OH-Bereichs sowie ein wellenzahlverdoppeltes Jetspektrum des Carbonylbereichs verglichen. Im Gasphasenspektrum ist bei einer Position von ungefähr 3460 cm^{-1} eine Bande niedriger Intensität zu erkennen (A''), die sich damit bei etwas geringeren Wellenzahlen im Vergleich zu dem harmonisch angenäherten Oberton befindet (entsprechend einer Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e = 12\text{ cm}^{-1}$). Peak C scheint zwar perfekt zu dem wellenzahlverdoppelten Carbonylspektrum zu passen, eine dementsprechende Zuordnung kann dennoch nahezu ausgeschlossen werden. Die Peakposition stimmt nicht mit dem

		$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
ν_{OH}	A	3525	
	A'	3560	
	B	3508	-17
	C	3484	-41
	D	3439	-86
	E	3417	-108
	F	3400	-125
	G	3334	-191
ν_{CO}^{10}	H	1742	
ν_{CO}^{20}	A''	3460	
δ_{CH_2}	I	1449	
	I'	1435	-14
	J	1412	
δ_{CH_3}	K	1364	
δ_{COH}	L	1290	
	M	1269	
τ_{CH_2}	N	1228	
$\omega_{\text{CH}_2}/\delta_{\text{CCH}}$	O	1191	
$\nu_{\text{C-O}}$	P	1108	
	P'	1118	10
δ_{CCH}	Q	1074	

Tabelle 6.32.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum jeweiligen Monomerpeak der Spektren von HA in cm^{-1} . ν_{CO}^{10} bezeichnet hier die Fundamentale der Carbonylstreckschwingung und ν_{CO}^{20} den ersten Oberton.

Gasphasenbefund überein und ein perfektes harmonisches Verhalten ist eher unwahrscheinlich. Es kann demnach geschlossen werden, dass der Carbonyloberton im Jet nicht erkennbar ist bzw. durch andere Peaks in dem komplexen Spektrum überlagert wird. Ein verringertes Intensitätsverhältnis OH/C=O im Jet gegenüber der Gasphase ist mit dem erwarteten Intensitätsgewinn des wasserstoffbrückengebundenen OH-Chromophors vereinbar [112].

Um nun die vorliegenden Aggregate näher zu untersuchen, wurden Spektren des Carbonylbereichs bei vergleichbaren Bedingungen aufgenommen (s. Abb. 6.51). Dieser Bereich ist allerdings deutlich weniger sensibel auf die Bildung von Clustern, so dass die Spektren bei der Interpretation des OH-Bereichs keine Hilfe darstellen. Die Bildung von Aggregaten kann nur an wenigen Stellen (Peaks I' und P') überhaupt bemerkt werden und auch hier sind die Effekte sehr diffus. Wahrscheinlich profitiert der OH-Streckschwingungsbereich von der Intensitätsverstärkung, die

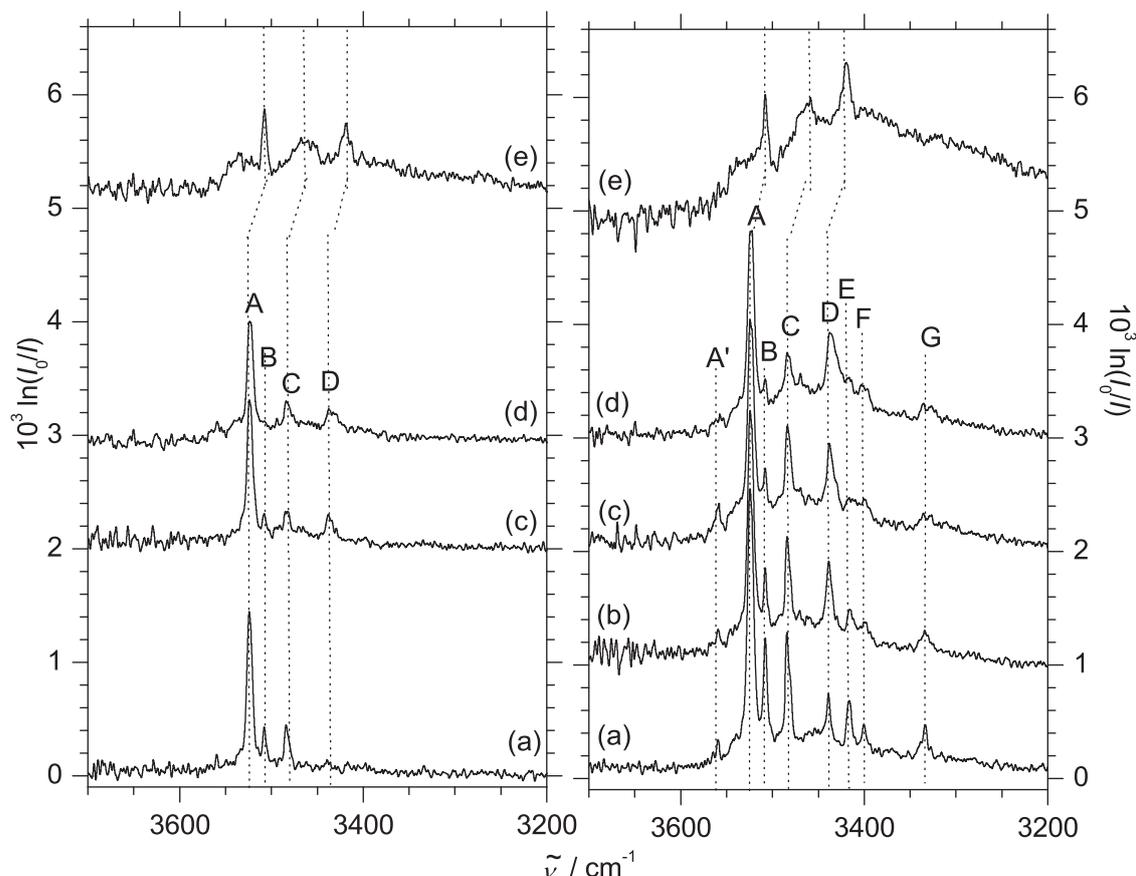


Abbildung 6.52.: Experimentelle IR-Spektren von HA im OH-Bereich als Funktion der Argon-Beimischung, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.05 % (links) bzw. 0.1 % (rechts) HA in Helium. (a) 100 % Helium. (b) 1.0 % Argon in Helium. (c) 2.5 % Argon in Helium. (d) 5.3 % Argon in Helium. (e) 100 % Argon.

durch Bildung von Wasserstoffbrücken auftritt, die aber im Fall der Carbonylstreckschwingung sehr viel geringer ist. Kleine Clusterkonzentrationen können so im OH-Bereich große Effekte auslösen, während sie im Carbonylbereich fast nicht sichtbar sind.

Es müssen daher andere Methoden herangezogen werden, um die Spektren des OH-Bereichs verstehen zu können. Es bietet sich hier die Variation des Trägergases an, um entscheiden zu können, welcher der zwei Dimerpeaks (und welche der drei mutmaßlichen Trimerpeaks) der stabilsten Struktur zuzuordnen sind.

Es wurden Tests mit verschiedenen Argonanteilen in Helium bei zwei verschiedenen HA-Konzentrationen durchgeführt (s. Abb. 6.52), die im Prinzip beide das

gleiche Ergebnis liefern: In beiden Fällen geht Peak B in der Intensität zurück und Peak C bleibt nahezu konstant. Das beweist zunächst, dass es sich hier um zwei Dimerspezies handelt und zeigt darüber hinaus, dass C die stabilere der beiden repräsentiert.

Im Trimerbereich ist das Ergebnis ähnlich eindeutig, allerdings im rechten Teil der Abbildung auf Grund der höheren HA-Konzentration leichter zu erkennen. In diesem Fall ist die stabilste Spezies Peak D zuzuordnen, die anderen beiden Peaks gehen zurück. Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass auch Peak A' bei steigendem Argonanteil in der Intensität zurückgeht. Dies spricht dafür, dass A' – anders als bisher vermutet – einem der instabileren Cluster zuzuordnen ist. Eine zweite Monomerstruktur ist auf Grund der hohen relativen Energie der nächstgünstigsten nach dem Minimum (über 10 kJ mol^{-1} sowohl auf B3LYP- als auch auf MP2-Niveau [315]) sehr unwahrscheinlich.

Geht man zu 100% Argon über, so tritt die durch Umhüllung [143] bedingte Rotverschiebung auf, die in diesem Fall -17 cm^{-1} (A), -23 cm^{-1} (C) und -20 cm^{-1} (D) beträgt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Jet eindeutig Aggregate verschiedener Größen nachgewiesen werden konnten. Auf Grund der unterschiedlichen Verschiebungen und Skalierungen sowie der Relaxationsexperimente mit Argon kann von der Existenz von mindestens zwei Dimerstrukturen ausgegangen werden. Auch die Existenz von mindestens zwei Trimerstrukturen ist zumindest wahrscheinlich. Außerdem liegt vermutlich mindestens eine Tetramerstruktur vor. Diverse größere oder in geringerer Konzentration vorliegende Cluster liefern wahrscheinlich die Erklärung für die breite Erhebung, die bei dem höchstkonzentrierten Spektrum unter dem gesamten OH-Bereich liegt. Es muss an Hand quantenchemischer Rechnungen versucht werden, die Struktur der experimentell nachgewiesenen Cluster zu analysieren.

6.2.1.2. HA: Quantenchemische Rechnungen

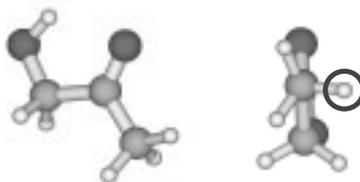


Abbildung 6.53.: Energetisch günstigste Monomerstruktur von HA [315], optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Wie erwähnt, wurden zu den Monomerkonformationen des HA bereits quantenchemische Rechnungen [315, 319, 320] veröffentlicht, die zu diversen energetischen Minima geführt haben. Im Jet sollte allerdings nur das Cc-Monomer (s. Abb. 6.53 und Tab. 6.33), Nomenklatur vergleiche Ref. [315]) von Belang sein. Es wird daher vor allem auf die Dimere und – soweit möglich – auf die größeren Cluster des HA eingegangen⁴.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass für die meisten gezeigten Clusterstrukturen strukturell sehr ähnliche Minima existieren, die sich bezüglich der Position der Methylgruppe von den gezeigten unterscheiden (vgl. Abb. 6.53, rechter Teil, markiertes Wasserstoffatom kann zu dem zweiten Molekül hinzeigen oder in die andere Richtung). Dieser Effekt wurde nicht systematisch untersucht, scheint aber gemäß einiger Testrechnungen nur zu kleinen Änderungen bezüglich der relativen Energie und der Frequenzrechnung zu führen.

In Abb. 6.54 finden sich die Strukturen der fünf stabilsten Dimere des HA, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Die Strukturen weisen Unterschiede bezüglich der Kombinationen von Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor auf: Es existieren zwei Strukturen mit jeweils zwei C=O...H-O-Wasserstoffbrücken (D_{C_1} und D_{C_2}), eine Struktur mit nur einer Wasserstoffbrücke vom Typ O-H...O-H (D_O , „offen“), eine insertierte Struktur mit beiden Arten der Wechselwirkung (D_{ins}) und zwei Strukturen, die ganz offensichtlich einen Vorteil aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und CH...O=C-Wasserstoffbrücken zu ziehen scheinen (D_{A1}

⁴Die in diesem Kapitel präsentierten Rechnungen wurden größtenteils von Dr. Igor Reva durchgeführt und im Rahmen dieser Arbeit lediglich ergänzt.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I
Cc	3697	80	1776	170	3731	56	1764	105

Tabelle 6.33.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{OH}$ und $\tilde{\nu}_{CO}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in $km\ mol^{-1}$ der günstigsten HA-Monomerkonformation.

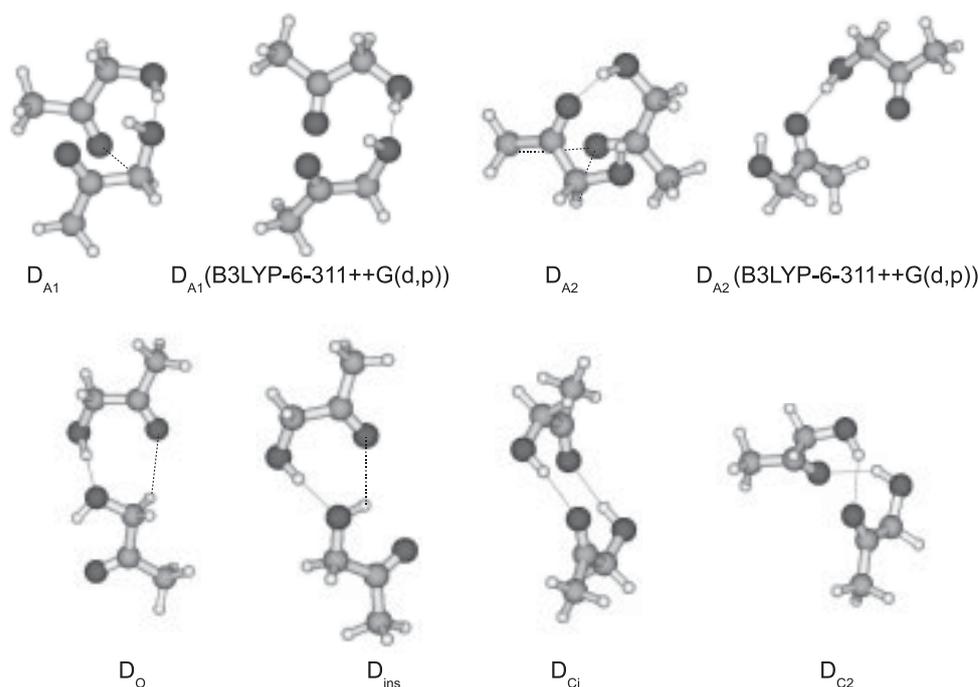


Abbildung 6.54.: Sechs mögliche Dimerstrukturen von HA. Es ist jeweils die auf MP2/6-311+G(d)-Niveau optimierte Struktur dargestellt (Ausnahmen D_{A1} und D_{A2} , hier ist auch die auf B3LYP-Niveau optimierte Struktur enthalten). Alle $H \cdots O$ -Kontakte $< 2.65 \text{ \AA}$ sind eingezeichnet.

und D_{A2} , „Assoziat“). Von letzteren sind sowohl die MP2- als auch die B3LYP-optimierten Strukturen dargestellt, da sich hier durch den Wechsel der Rechenmethode deutliche Änderungen ergeben. Tab. 6.34 zeigt, dass die so erreichte Dissoziationsenergie durchaus vergleichbar mit der zweier typischer Wasserstoffbrücken ist. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen scheinen dabei einen höheren Stellenwert einzunehmen als CH-Wasserstoffbrücken, da D_{A1} weniger enge $CH \cdots O$ -Kontakte aufweist als D_{A1} und dennoch stabiler ist. D_{Ci} wird auch schon in Ref. [315] als mögliches globales Minimum diskutiert. Im Vergleich mit den anderen Dimeren zeigt sich allerdings, dass diese Struktur nicht konkurrenzfähig ist. In einer C_2 -symmetrischen Dimerstruktur können sekundäre Wechselwirkungen besser optimiert werden, da die Moleküle sich einander besser nähern können (vgl. auch Methyllaktat, Kap. 6.2.4).

Bezüglich der Trimere und Tetramere wurden jeweils nur einige Startstrukturen optimiert (s. Abb. 6.55 und 6.56). Im Fall der Trimere ist eine zyklische Struktur sehr wahrscheinlich (vgl. auch Kap. 5.3). Es wird an dieser Stelle von einer C_3 -symmetrischen Struktur ausgegangen, theoretisch sind allerdings auch asymmetrische Trimere möglich. Interessant ist an dieser Stelle, dass ein

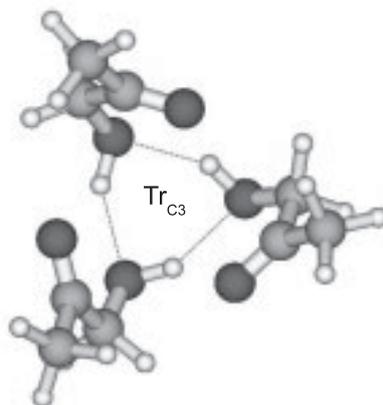


Abbildung 6.55.: Mögliche Trimerstruktur von HA, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

analoges Trimer, bei dem die OH-Funktion ungefähr parallel zur Carbonylgruppe verläuft, auf MP2-Niveau ca. 7 kJ mol^{-1} über der gezeigten liegt [322], obwohl die einzelnen Moleküle dichter an der Minimumstruktur des Monomers liegen und so weniger Verformungsenergie aufwenden müssten. Die Dissoziationsenergie des gezeigten Trimers in unveränderte Monomereinheiten liegt mit $190.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ noch deutlich über der Dissoziationsenergie in die energetisch günstigste Monomerkonformation ($119.12 \text{ kJ mol}^{-1}$, s. Tab. 6.36).

Bezüglich der Tetramerstrukturen bieten sich C_4 -symmetrische und S_4 -symmetrische Strukturen ähnlich dem Methyllaktat an (vgl. Refs. [133,323]) und Kap. 6.2.4). Die zwei günstigsten Strukturen sind in Abb. 6.56 dargestellt, die zugehörigen Energien finden sich in Tab. 6.37. Die nächstgünstigste Tetramerstruktur befindet sich auf MP2/6-311+G(d)-Niveau bereits ca. 10 kJ mol^{-1} über dem gefundenen Minimum und kann daher ausgeschlossen werden. Die beiden

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
D _{A1}	2.00	1.85	22.43	16.71	0.00	0.00	49.64	41.28
D _{C2}	0.00	0.00	24.44	18.56	6.56	4.27	43.08	37.01
D _{A2}	5.56	3.79	18.88	14.77	7.92	5.19	41.71	36.09
D _O	2.64	1.84	21.79	16.72	11.04	9.95	38.60	31.33
D _{ins}	5.90	4.30	18.54	14.26	14.27	12.55	35.36	28.74
D _{Ci}	6.28	5.18	18.16	13.38	17.51	15.40	32.13	25.88

Tabelle 6.34.: Relative Energien und Dissoziationsenergien von sechs Dimerstrukturen des HA in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
D _{A1}	3593	620	1772	122	3675	336	1764	56
	3665	70	1782	260	3742	45	1772	155
D _{C2}	3618	69	1768	20	3719	18	1769	20
	3641	1257	1775	490	3737	547	1770	272
D _{A2}	3630	696	1747	191	3756	35	1763	103
	3708	64	1785	245	3790	155	1771	143
D _O	3595	747	1774	171	3635	619	1763	101
	3664	68	1783	220	3703	52	1771	138
D _{ins}	3584	665	1783	207	3612	586	1767	96
	3658	172	1788	147	3686	133	1769	118
D _{ci}	3683	0	1778	0	3751	0	1773	0
	3695	1140	1782	504	3759	765	1773	331

Tabelle 6.35.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von sechs Dimerstrukturen des HA auf verschiedenen Rechenniveaus.

	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
	D_e	D_0	D_e	D_0
Tr _{C3}	54.56	42.01	119.12	100.94

Tabelle 6.36.: Dissoziationsenergien einer Trimerstruktur des HA in kJ mol^{-1} mit (D_0) und ohne (D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
T _{S4}	6.29	3.49	81.80	65.54	0.00	0.00	180.97	158.66
T _{C4}	0.00	0.00	88.09	69.03	-1.86	2.35	182.84	-156.31

Tabelle 6.37.: Relative Energien und Dissoziationsenergien zweier Tetramerstrukturen des HA in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

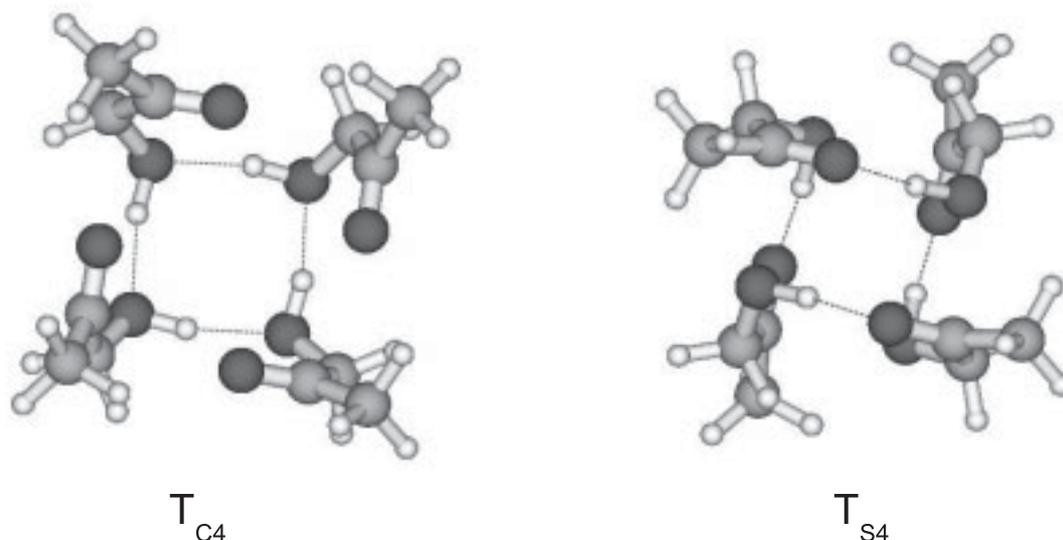


Abbildung 6.56.: Mögliche Tetramerstrukturen von HA, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

hier dargestellten Strukturen zeigen allerdings nur kleine Unterschiede bezüglich der relativen Energie und können beide im Experiment sichtbar sein.

Zu allen hier betrachteten Strukturen wurden auch Frequenzrechnungen durchgeführt, die im folgenden diskutiert werden sollen. Bereits in den Tabellen (s.u. a. Tab. 6.33, 6.35) ist leicht ersichtlich, dass im OH-Bereich wie erwartet eine Intensitätsverstärkung mit der Aggregation stattfindet (bis zu einem Faktor von ungefähr 13 auf MP2-Niveau schon für das Dimer). Im Carbonylbereich wird nur ein Faktor von ungefähr 3 erreicht, was erklärt, warum hier keine Cluster im Jet sichtbar sind.

Um den OH-Bereich besser interpretieren zu können, wurden mit Hilfe der Frequenzrechnungen Simulationen erstellt⁵. Im Fall der Dimere scheinen die

⁵Es wird von einem Monomeranteil von 85.0%, einem Dimeranteil von 12.7%, einem Trimeranteil von 1.2% und einem Tetrameranteil von 1.1% ausgegangen.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I
Tr_{C3}	3545	2	1780	2	3571	0	1779	3
	3603	771	1785	332	3624	587	1779	220
	3604	771	1785	332	3624	587	1779	220

Tabelle 6.38.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{OH}$ und $\tilde{\nu}_{CO}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in $km\ mol^{-1}$ einer Trimerstruktur des HA auf verschiedenen Rechen-niveaus.

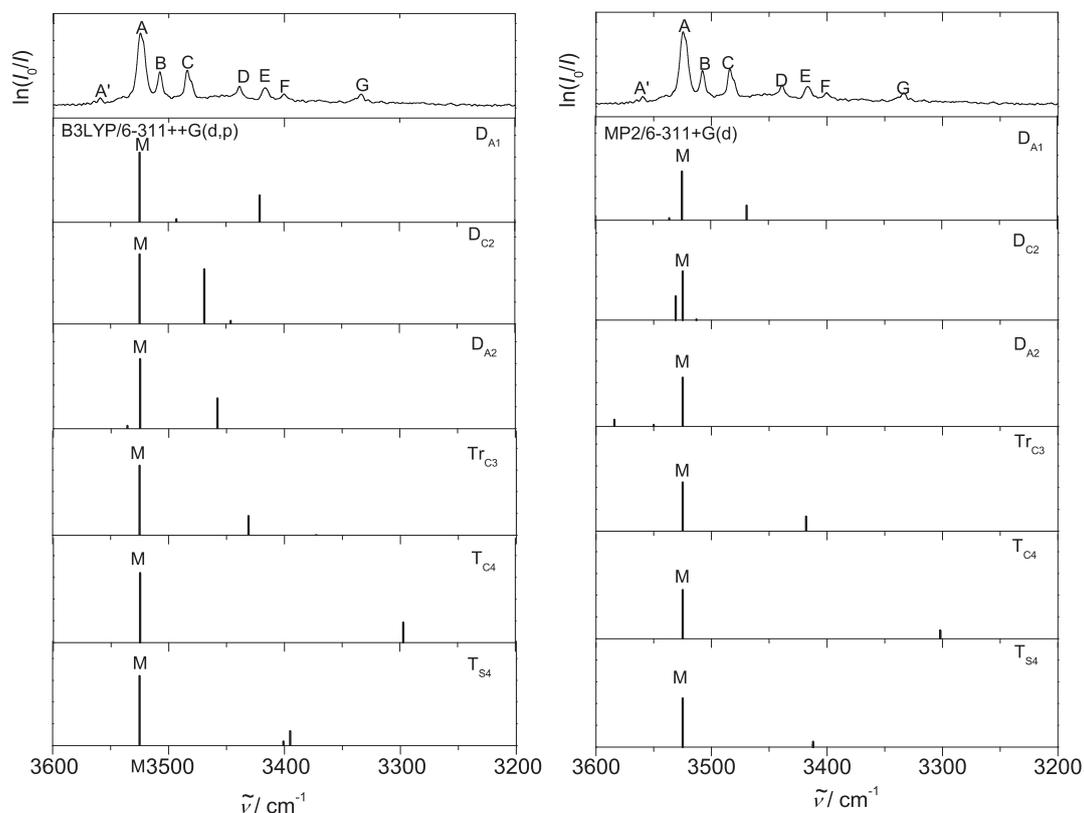


Abbildung 6.57.: *Simulation des Spektrums von HA. Die O–H Streckschwingungen wurden verschoben, so dass die des Monomers mit der experimentellen Peakposition übereinstimmt. Die Abbildung enthält das Monomer (M), zwei Dimerstrukturen, eine Trimerstruktur und zwei Tetramerstrukturen.*

Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen eine Zuordnung einer (oder beider) Strukturen zu Peak C zu unterstützen. Für Peak B werden beide Verschiebungen zu hoch angegeben – eine Zuordnung zu einer der beiden Strukturen ist somit zumindest gemäß diesem Rechenniveau unwahrscheinlich. Die entsprechenden MP2-Rechnungen widersprechen den B3LYP-Rechnungen bezüglich der erwarteten Frequenzverschiebungen teilweise: Statt einer Rotverschiebung wird hier eine Blauverschiebung für D_{C2} und D_{A2} vorhergesagt – ein Befund, der sich mit dem Experiment nur schwer in Einklang bringen ließe. D_{A1} passt hier allerdings sogar noch besser zu einer Zuordnung zu Peak C. Geht man davon aus, dass die realen Verschiebungen von D_{C2} zwischen den auf B3LYP- und auf MP2-Niveau vorhergesagten liegen, so ist hier auch eine Zuordnung zu B nicht unmöglich. Weitere Rechnungen zur Klärung alternativer Strukturen sind allerdings notwendig.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
T_{C_4}	3469	1732	1787	462	3508	1413	1780	305
	3469	1732	1787	462	3508	1413	1780	305
	3502	0	1789	0	3540	0	1780	0
	3391	0	1782	3	3437	0	1780	0
T_{S_4}	3567	1234	1774	509	3618	942	1771	302
	3567	1234	1774	509	3618	942	1771	302
	3573	709	1781	1	3620	431	1775	3
	3549	0	1773	0	3602	0	1770	0

Tabelle 6.39.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} zweier Tetramerstrukturen des HA auf verschiedenen Rechenniveaus.

Im Fall des Trimers sind die Ergebnisse einheitlicher: Sowohl auf B3LYP- als auch auf MP2-Niveau wird eine deutlich größere Verschiebung im Vergleich zu den Dimeren vorausgesagt (s. Tab. 6.38). Eine Zuordnung zu Peak D erscheint plausibel. Da D, E und F allerdings dicht beieinander liegen, kann auch eine andere Interpretation nicht völlig ausgeschlossen werden.

Die beiden Tetramerstrukturen unterscheiden sich bezüglich der Verschiebung relativ zum Monomer sehr stark (s. Tab. 6.39). Die C_4 -symmetrische Struktur ist stark verschoben und kann nur Peak G zugeordnet werden. T_{S_4} bewegt sich in einem Bereich, von dem bisher angenommen wurde, das er den Trimeren vorbehalten ist. Die prognostizierte Verschiebung ist nur wenig größer als die des Trimers und könnte dementsprechend zu D und F passen. Zwar sollte T_{S_4} theoretisch zwei IR-aktive Banden aufweisen, eine der beiden ist allerdings derart schwach in der Intensität, dass sie wahrscheinlich nicht sichtbar ist. Auch die kleine Verschiebung zwischen den beiden Peaks legt nahe, dass die Struktur nur als ein Peak im experimentellen Spektrum in Erscheinung treten wird. Es können demnach von den Peaks D, E und F zwei erklärt werden, wobei noch untersucht werden muss, welche genaue Zuordnung die richtige ist. Wahrscheinlich erscheint eine Zuordnung von Tr_{C_3} zu D und T_{S_4} zu E oder F. Dies passt, da die Skalierung der verschiedenen Clustergrößen sich nicht stark unterscheidet, auch zu den experimentellen Befunden. Der dritte Peak könnte z. B. einem asymmetrischen Trimer zugeordnet werden. Dies muss allerdings noch genauer untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den Spektren des HA noch einige Fragen offen sind. Es konnten zwar einige Peaks zugeordnet werden, doch sind zu fast allen Clustergrößen noch weitere quantenchemische Rechnungen nötig, um alternative Strukturen auszuschließen oder neue Möglichkeiten zu eröffnen. Zu-

sätzlich wären Ramanspektren sinnvoll, um die symmetrischen Clusterstrukturen einwandfrei zuordnen zu können.

6.2.2. 4-Hydroxy-2-Butanon (4HB)

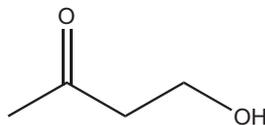


Abbildung 6.58.: Struktur von 4-Hydroxy-2-Butanon (4HB).

Bezüglich des β -Hydroxyketons 4-Hydroxy-2-Butanon (4HB, s. Abb. 6.58) wurde in der vorliegenden Literatur vor allem die Konformation des Monomers behandelt [324–328]. Es wurden dabei meist IR-Spektren der OH-Streckschwingung betrachtet, um das Gleichgewicht zwischen „zyklischem“ Monomer mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke und „freiem“ Monomer zu analysieren und mit anderen Hydroxycarbonylverbindungen (auch HA als Beispiel für ein α -Hydroxyketon) zu vergleichen. Aggregate wurden noch nicht untersucht.

Wie auch bei HA kann im Rahmen dieser Arbeit nur ein erster Ansatz der Spektreninterpretation gegeben werden. Eine weitergehende Untersuchung dieses Systems erscheint lohnend und wird u. a. von Dr. I. Reva verfolgt.

6.2.2.1. 4HB: Experimentelle Ergebnisse

Im linken Teil von Abb. 6.59 sind ein Gasphasenspektrum (a) und Jetspektren (b-e) unterschiedlicher Konzentrationen dargestellt. Der Monomerpeak A der OH-Streckschwingung ist leicht zu identifizieren (Peakpositionen s. Tab. 6.40⁶). Er liegt bei höheren Wellenzahlen als im Fall von HA, was eine schwächere intramolekulare Wasserstoffbrücke vermuten lässt. Auch induktive Effekte bieten eine Erklärungsmöglichkeit, die später mittels quantenchemischer Rechnungen überprüft werden soll (s. Kap. 6.2.2.2). Auch hier scheint der erste Oberton der Carbonylstreckschwingung im Gasphasenspektrum (a) sichtbar zu sein – entweder repräsentiert durch Peak A' oder A".

Der Clusterbereich (Peaks B bis J, erkennbar in den Jetspektren (b-e)) ist komplexer als im Fall von HA und lässt sich auf den ersten Blick schwer einschätzen. Wie bei HA variiert die Skalierung der einzelnen Peaks bei steigender Konzentration nur leicht. Es scheint allerdings, dass die Peaks B bis F dem (bzw. den) Dimer(en) zugeordnet werden können, während alle weiter verschobenen Peaks zu größeren Clustern gehören. Die Verschiebungen relativ zum Monomer (s. Tab. 6.40) erreichen deutlich höhere Werte als in den Spektren des HA, was stärkere Wechselwirkungen innerhalb der Cluster vermuten lässt.

Analog zu HA wurde im rechten Teil der Abbildung ein Jetspektrum direkt mit

⁶Zuordnungen wurden getroffen mit Hilfe eines Vergleichs von Experiment und Frequenzrechnungen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau

		$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
	A'	3558	
ν_{OH}	A	3616	
	B	3548	-68
	C	3519	-97
	C'	3509	-107
	C''	3499	-117
	D''	3484	-132
	D'	3477	-139
	D	3470	-146
	E	3447	-169
	F	3426	-190
	G	3393	-223
	H	3373	-243
	I	3333	-283
	J	3314	-302
ν_{CO}^{10}	K	1730	
	K'	1719	-11
ν_{CO}^{20}	A''	3447	
$\delta_{\text{CH}}/\omega_{\text{CH}}$	L	1407	
	M	1373	
	N	1239	
$\nu_{\text{C-O}}$	O	1164	
δ_{COH}	P	1070	
	P'	1081	11

Tabelle 6.40.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum jeweiligen Monomerpeak der Spektren von 4HB in cm^{-1} .

einem Gasphasenspektrum des OH-Bereiches und einer Abschätzung des ersten Obertones der Carbonylstreckschwingung aus der Fundamentale verglichen, um den Oberton in Jet und Gasphase identifizieren zu können (s. auch S. 246). In der Gasphase scheint der Oberton durch die breite Bande A'' repräsentiert zu werden (entsprechend einer Anharmonizitätskonstante von $\omega_e x_e = 7 \text{ cm}^{-1}$). In den Jetspektren könnte er teilweise zur Intensität von E beitragen. Da sowohl bei HA als auch bei dem später behandelten Methyllaktat ein Auftreten des Carbonylobertons im Jet eindeutig ausgeschlossen werden konnte, ist eine derartige Zuordnung hier zumindest unwahrscheinlich.

Um nähere Informationen über die Clusterbildung zu erhalten wurde der Bereich von $2000\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$ untersucht (s. Abb. 6.60). Ähnlich wie bei HA sind diese Spektren allerdings auch hier nicht hilfreich. Die Carbonylbande K entwickelt bei hohen

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

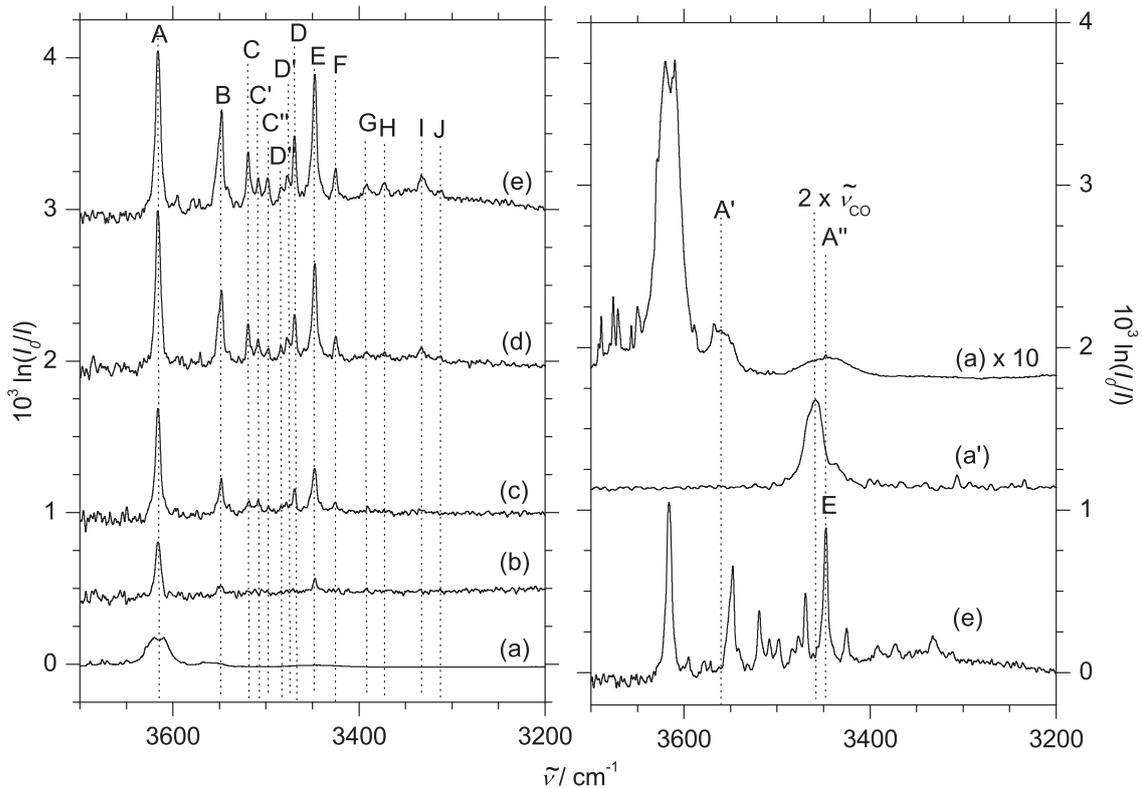


Abbildung 6.59.: Experimentelle IR-Spektren von 4HB im OH-Streckschwingungsbereich. Links: (a) Gasphasenspektrum von 0.01% 4HB in Helium, gemessen bei 330 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-d) Jetspektren von verschiedenen 4HB-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.006%. (c) 0.01%. (d) 0.014%. (e) Jetspektrum von 0.01% 4HB in Helium, gemessen bei 1.3 bar Stagnationsdruck. Rechts: Jetspektrum (e), wellenzahlverdoppeltes Spektrum des Carbonylbereichs (a') und Gasphasenspektrum (a) in anderer Skalierung ($\times \frac{1}{10}$).

Substanzkonzentrationen eine schwache Schulter K'. Blauverschoben zu Peak P, der wahrscheinlich die C–O-Streckschwingung repräsentiert, ist ein weiterer Peak zu erkennen (P'), der vielleicht den Clustern zugeordnet werden kann. Da dieser Wellenzahlbereich am Rand des Messbereichs liegt und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis entsprechend schlecht ist, kann darüber allerdings keine endgültige Aussage gemacht werden.

Es wurde außerdem der Einfluss des Trägergases untersucht, indem im OH-Streckschwingungsbereich dem Trägergas Helium unterschiedliche Anteile Argon beigemischt wurden. In Abb. 6.61 sind die Peaks, die trotz der Argonbeimischung sichtbar bleiben, im oberen Teil der Graphik beschriftet, während die verschwin-

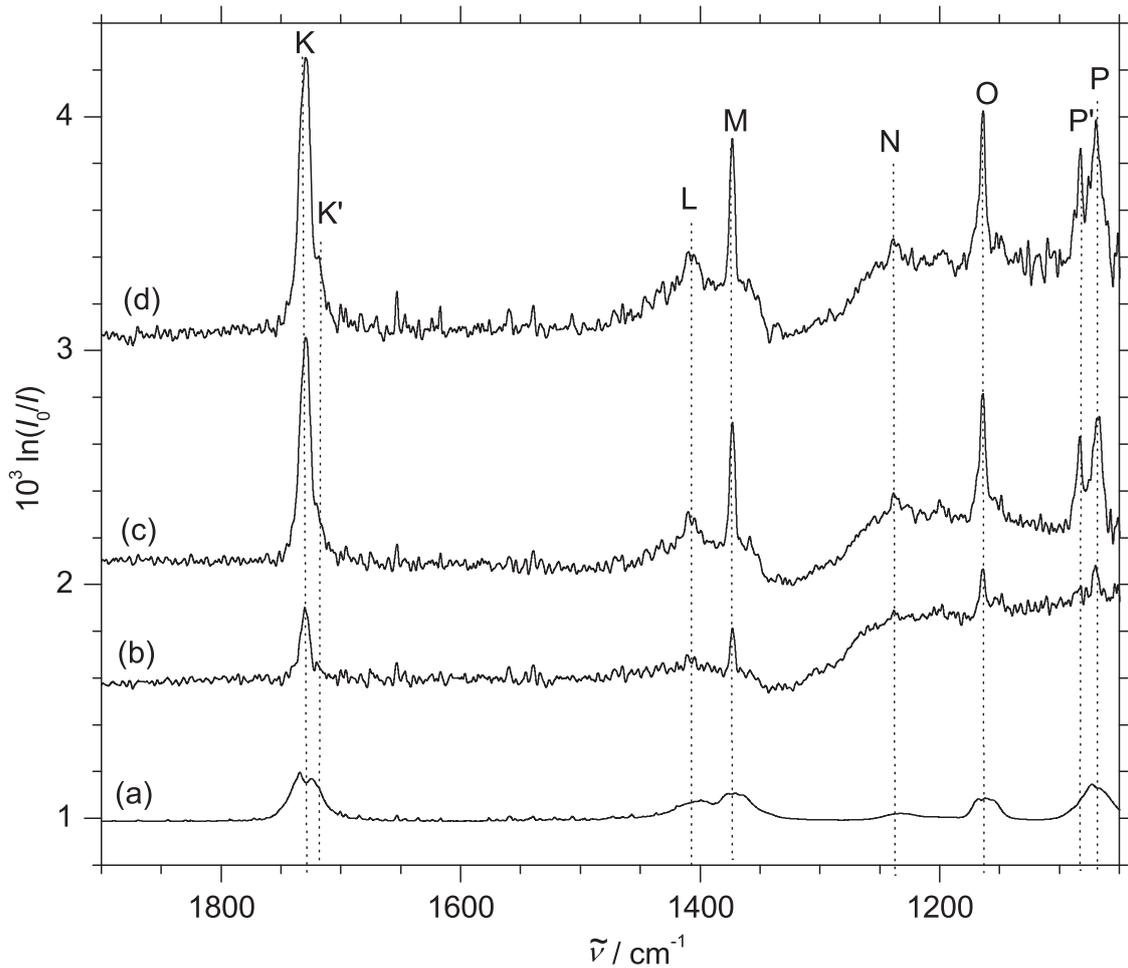


Abbildung 6.60.: Experimentelle IR-Spektren von 4HB im Bereich von 1900–1050 cm^{-1} . (a) Gasphasenspektrum von 0.01 % 4HB in Helium, gemessen bei 330 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-c) Jetspektren von verschiedenen 4HB-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.006 %. (c) 0.014 %. (d) Jetspektrum von 0.01 % 4HB in Helium, gemessen bei 1.3 bar Stagnationsdruck.

denden Peaks der Übersicht halber nur in dem Vergleichsspektrum ohne Argon gekennzeichnet sind. Wie erwartet werden bei erhöhtem Argonanteil die Peaks breiter, so dass die kleinen Peaks G, H, I und J schon bei 3.3 % Argon nicht mehr zu erkennen sind. Relaxationseffekte können daher in diesem Bereich nicht beobachtet werden. Es ist dennoch eindeutig erkennbar, dass von den den Dimeren zugeordneten Peaks C, D' und D'' zurückgehen, während die restlichen Peaks mehr oder weniger unverändert in den Spektren sichtbar sind. Daher kann vermutet werden, dass mindestens zwei Dimerkonformationen im Jet existieren. Auf Grund der Komplexität der Spektren lässt sich vermuten, dass hier auch andere

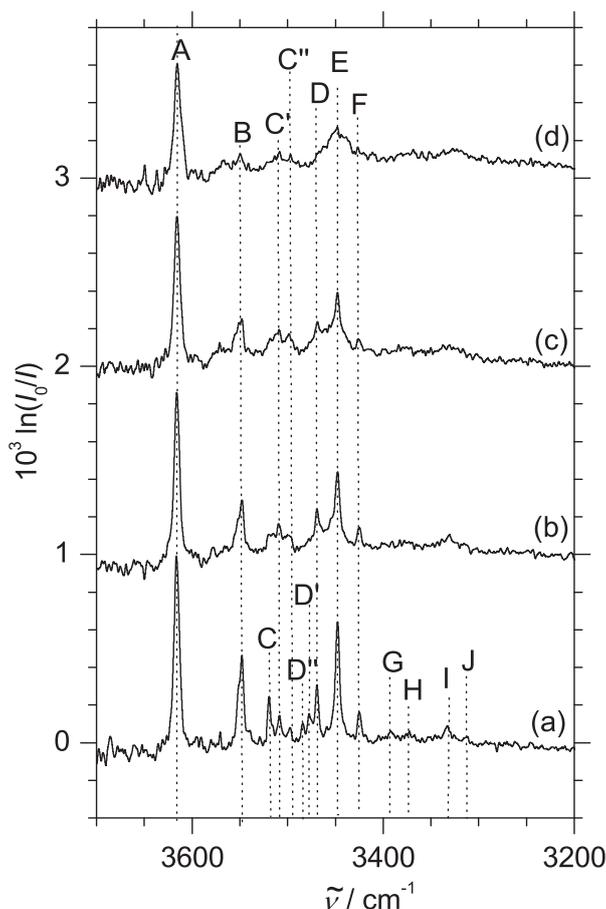


Abbildung 6.61.: Experimentelle IR-Jetspektren von 4HB im OH-Streckschwingungsbereich als Funktion der Argonbeimischung, gemessen bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.014 % 4HB in Trägergas. (a) 0 % Argon. (b) 1.0 % Argon in Helium. (c) 3.3 % Argon in Helium. (d) 10 % Argon in Helium.

Effekte wie Obertöne oder Puckeringeffekte innerhalb zyklischer Dimere (ähnlich dem Pyrrolidinmonomer, s. Kap. 5.3.1) zur Bandenvielfalt beitragen. Eine endgültige Aussage kann an dieser Stelle allerdings noch nicht gemacht werden.

6.2.2.2. 4HB: Quantenchemische Rechnungen

In diesem Kapitel sollen einige Testrechnungen erläutert werden, die zu den Monomer- und Clusterstrukturen des 4HB erstellt wurden. Bezüglich des Monomers wurden fünf Startstrukturen erstellt, die zu drei verschiedenen energetischen Minima führten (s. Abb. 6.62). Die relativen Energien (s. Tab. 6.41, Frequenzrech-

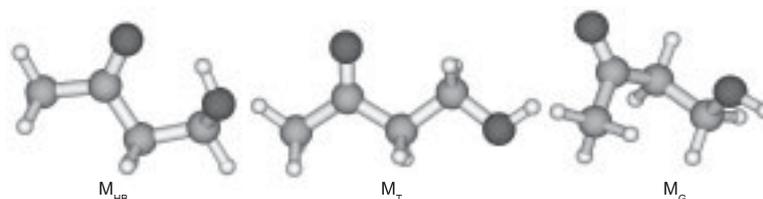


Abbildung 6.62.: Drei mögliche Monomerstrukturen von 4HB, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

nung vgl. Tab. 6.42) zeigen, dass nur eine der Strukturen, die über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke verknüpfte M_{HB} , im Jet sichtbar sein sollte. M_G und M_T liegen mehr als 10 kJ mol^{-1} höher in der Energie und können somit hier ausgeschlossen werden.

Beim Vergleich mit analogen Rechnungen zum HA-Monomer wird klar, dass die relativen Peakpositionen hier gut wiedergegeben werden: HA findet sich bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen ($\Delta\tilde{\nu}_{HA-4HB} = -74 \text{ cm}^{-1}$ auf MP2/6-311+G(d)-Niveau). Testrechnungen zu den gestreckten Monomerkonformationen ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke (im Fall von 4HB durch M_T repräsentiert) zeigen einen wesentlich kleineren Unterschied, der sogar ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweist ($\Delta\tilde{\nu}_{HA-4HB} = +8 \text{ cm}^{-1}$). Induktive Effekte können demnach als Ursache für die unterschiedlichen Peakpositionen ausgeschlossen werden, da diese auch ohne interne Wasserstoffbrücke wirksam werden müssten.

	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0
M_{HB}	0.00	0.00	0.00	0.00
M_T	9.52	7.25	11.71	9.23
M_G	15.61	14.24	13.01	12.14

Tabelle 6.41.: Relative Energien von drei möglichen Monomerstrukturen des 4HB in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I	$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I
M_{HB}	3781	75	1765	169	3805	48	3833	24
M_T	3845	34	1777	181	3833	24	1756	113
M_G	3845	40	1783	216	3829	27	1762	137

Tabelle 6.42.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{OH}$ und $\tilde{\nu}_{CO}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} der drei 4HB-Monomere auf verschiedenen Rechenniveaus.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

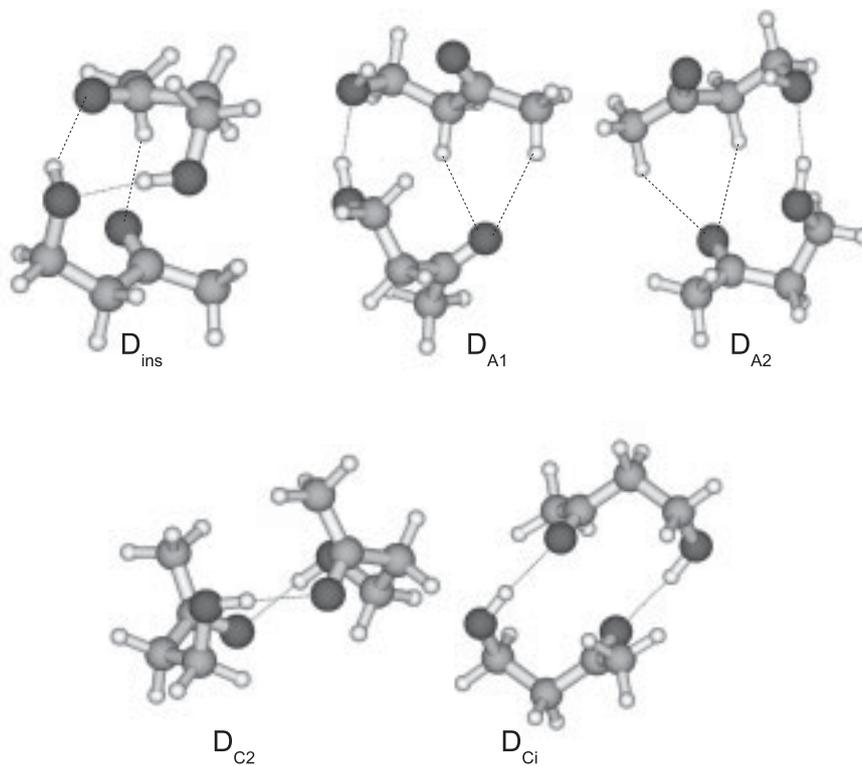


Abbildung 6.63.: Mögliche Dimerstrukturen von 4HB, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Alle CH...O-Kontakte < 2.65 Å sind eingezeichnet.

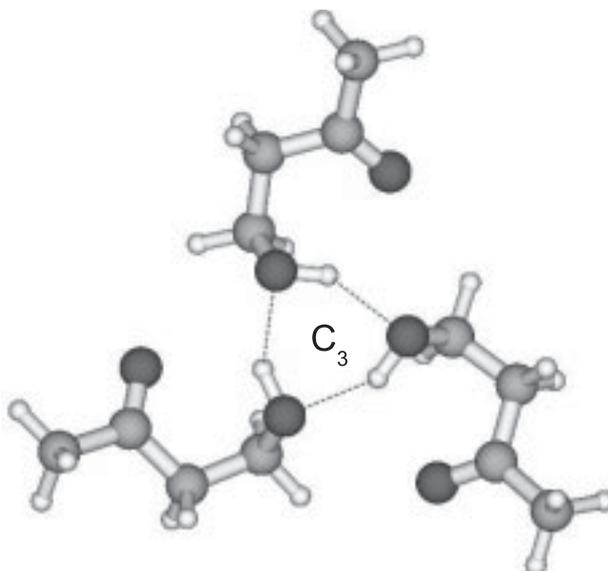


Abbildung 6.64.: Mögliche Trimerstruktur von 4HB, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

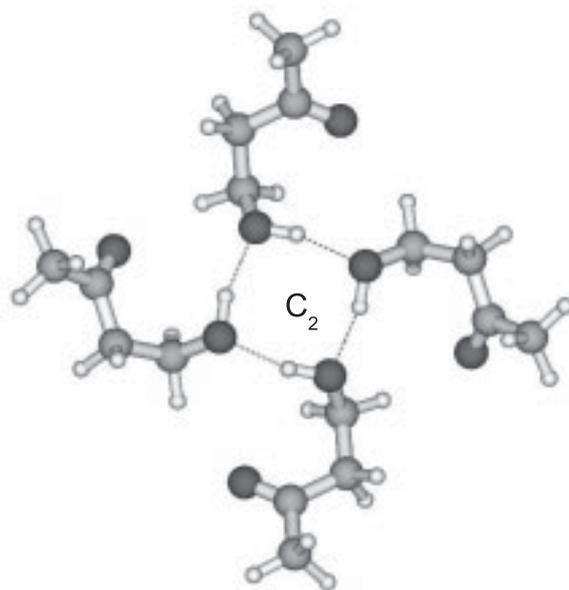


Abbildung 6.65.: Mögliche Tetramerstruktur von 4HB, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

Bei den Dimeren drängen sich – wie bei den α -Hydroxycarbonylverbindungen – zyklische Strukturen auf, die C_i - oder C_2 -Symmetrie aufweisen und über zwei $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die Strukturen D_{C_2} und D_{C_i} (s. Abb. 6.63) entsprechen dieser Annahme, sind aber mit mehr als 10 kJ mol^{-1} relativer Energie zu instabil, um ernsthaft in Betracht gezogen zu werden (vgl. Tab. 6.43). Beim direkten Vergleich der Dissoziationsenergien des C_2 -symmetrischen 4HB-Dimers und des C_2 -symmetrischen HA-Dimers zeigt sich, dass die Dissoziationsenergien sich kaum unterscheiden (41 kJ mol^{-1} bei 4HB vs. 37 kJ mol^{-1} bei HA). Der kleine Unterschied kann auf die erhöhte Dispersionswechselwirkung in Folge der längeren Alkylkette zurückzuführen sein. Im Fall des insertierten Dimers ist der Unterschied allerdings deutlich größer (52 kJ mol^{-1} bei 4HB vs. 29 kJ mol^{-1} bei HA, MP2/6-311+G(d), mit Einbeziehung der Nullpunktsenergie). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die 4HB-Struktur stärker gefaltet ist – eine Konformation, die bei dem kleineren HA-Molekül nicht möglich ist. So tritt das Carbonyl-Sauerstoffatom des insertierten 4HB-Moleküls in Wechselwirkung mit den CH-Funktionen und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom des anderen Moleküls. Die Dissoziationsenergie wird so erhöht. Wie auch bei HA spielen auch bei den günstigsten 4HB-Dimeren Assoziate eine Rolle, d. h. Dimere, die nur eine offensichtliche Wasserstoffbrücke aufweisen und sich ansonsten über „schwache“ Wechselwirkungen (Dispersion, CH-Wasserstoffbrücken) stabilisieren. Es wurden auch noch andere lokale Minima als die hier diskutierten gefunden, die jedoch min-

destens $17.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ über der günstigsten Struktur liegen (MP2/6-311+G(d), ohne Einbeziehung der Nullpunktenergie).

Bezüglich der größeren Cluster (Trimere und Tetramere) wurde nur jeweils eine Teststruktur gerechnet. Es kann daher keine Aussage gemacht werden, ob diese Struktur tatsächlich dem globalen Minimum entspricht. Bezüglich des Trimers ist die Zahl der plausiblen Wasserstoffbrückenbindungstopologien begrenzt: Eine zyklische, symmetrische Struktur ist wahrscheinlich. Es erscheint allerdings sinnvoll, dass das reale, globale Minimum eine höhere Zahl an sekundären Wechselwirkungen aufweist als die in Abb. 6.64 gezeigte Struktur. Das entsprechende HA-Trimer wirkt deutlich kompakter und hat auch eine höhere Dissoziationsenergie (119 kJ mol^{-1} bei HA vs. 86 kJ mol^{-1} bei 4HB, MP2/6-311+G(d), ohne Einbeziehung der Nullpunktenergie). Darüber hinaus sollte die stabilste Trimerstruktur, wenn man HA und das später betrachtete Mlac als Beispiel nimmt, eine entgegengesetzte Orientierung der OH-Gruppen aufweisen, bei der die intramolekularen Wasserstoffbrücken der Monomereinheiten durchbrochen werden.

Im Fall der Tetramere (s. Abb. 6.65) ist der Unterschied bezüglich der Dissoziationsenergie nicht so groß (69 kJ mol^{-1} bei HA vs. 78 kJ mol^{-1} bei 4HB, B3LYP/6-311++G(d,p), mit Einbeziehung der Nullpunktenergie), dennoch sollte natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass andere, stabilere Strukturen existieren. S_4 -symmetrische Strukturen bieten sich auch hier als Alternative zu den einfachen Zyklen an, wurden jedoch noch nicht näher untersucht.

Abgesehen von den Geometrieoptimierungen wurden ebenfalls Frequenzrechnungen durchgeführt, um die Ergebnisse mit dem Experiment zu vergleichen (s. Tab. 6.42, 6.44⁷, 6.45 und 6.46). Eine graphische Darstellung der berechneten Frequenzen der jeweils günstigsten Strukturen findet sich in Abb. 6.66⁸. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse durchaus mit dem Experiment in Einklang zu bringen sind, dieses jedoch – wie auf Grund der begrenzten Zahl an quantenchemischen Rechnungen erwartet – nicht vollständig erklären können.

Die beiden günstigsten Dimere D_{ins} und D_{A1} weisen auf B3LYP-Niveau eine Verschiebung auf, die relativ gut mit Peak E übereinstimmt. D_{A1} liegt bei etwas höheren Wellenzahlen und könnte somit auch eine Erklärung für D liefern. Dies wäre ungewöhnlich, da D_{A1} als instabileres Dimer eigentlich bei Argonzugabe in der Intensität zurückgehen sollte. Da es allerdings auch Strukturen gibt, die – trotz höherer Energie – auch in Argon nicht relaxieren, ist diese Zuordnung dennoch möglich. D_{ins} sollte außerdem einen Peak aufweisen, der zu einer Zuordnung zu B passen würde. Da B und E sich bezüglich des Verhältnisses ihrer Intensitäten bei Argonzugabe nicht ändern, ist auch diese Zuordnung

⁷Die Struktur D_{C_i} weist auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau zwei negative Frequenzen auf und entspricht einem Sattelpunkt höherer Ordnung.

⁸Bei der Darstellung wurde von einem Monomeranteil von 68.5%, einem Dimeranteil von 27.4%, einem Trimeranteil von 3.4% und einem Tetrameranteil von 0.7% insgesamt ausgegangen

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
D _{ins}	0.03	0.60	27.63	22.88	0.00	0.00	57.30	51.68
D _{A1}	0.00	0.00	27.65	23.49	4.73	5.50	52.58	46.18
D _{A2}	2.66	2.33	25.00	21.16	8.96	9.51	48.35	42.17
D _{C2}	4.53	3.46	23.13	20.03	10.79	10.69	46.52	40.99
D _{Cl}	12.10	–	15.55	–	12.51	12.58	44.80	39.11
Tr _{C3}			45.52	38.75			86.38	
T _{C2}			89.89	78.08				

Tabelle 6.43.: Relative Energien und Dissoziationsenergien von fünf möglichen Dimerstrukturen und jeweils eine mögliche Trimer- und Tetramerstruktur des 4HB in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0 , D_0) und ohne (ΔE_e , D_e) Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
D _{ins}	3599	351	1755	181	3620	349	1760	131
	3700	470	1772	195	3794	198	1761	100
D _{A1}	3615	594	1751	183	3623	461	1741	105
	3730	103	1773	215	3772	70	1757	135
D _{A2}	3628	635	1755	168	3620	510	1746	86
	3738	95	1771	227	3778	65	1756	145
D _{C2}	3677	8	1764	367	3713	2	1748	82
	3687	1203	1768	117	3721	755	1748	203
D _{Cl}	3774	0	1773	517	3682	0	1749	278
	3778	821	1776	0	3688	776	1750	0

Tabelle 6.44.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von vier möglichen Dimerstrukturen von 4HB auf verschiedenen Rechenniveaus.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

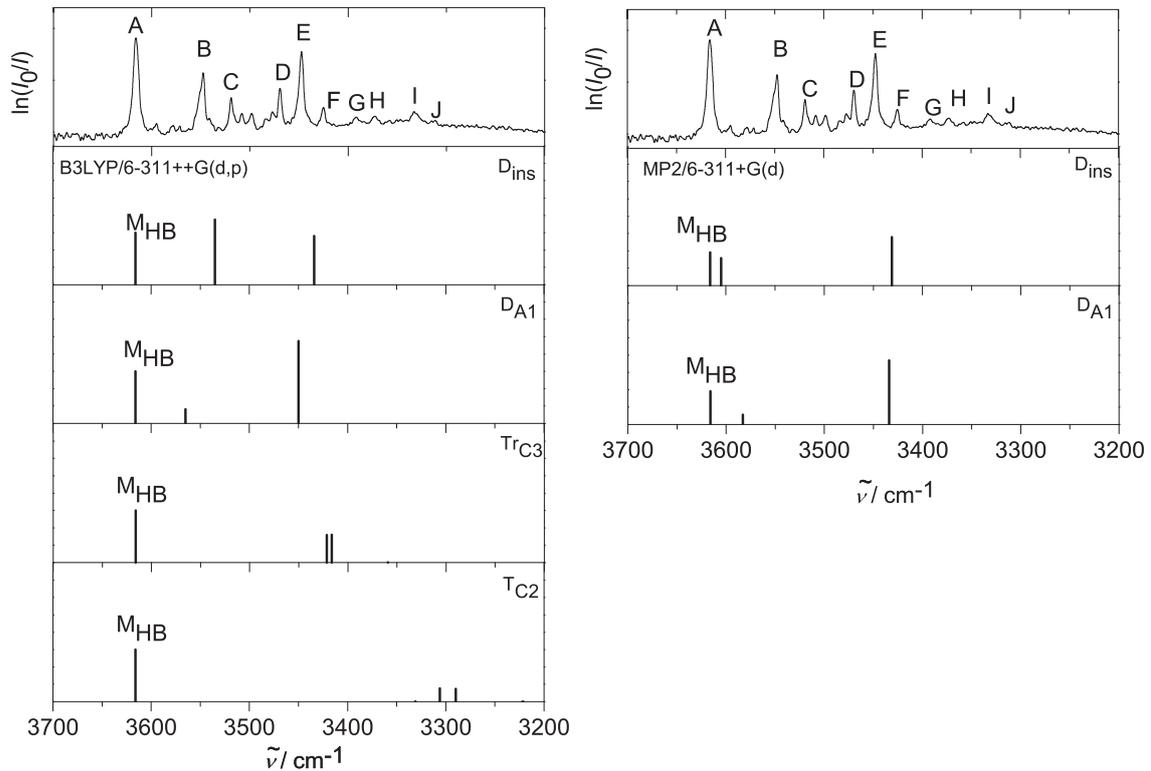


Abbildung 6.66.: Simulation des Spektrums von 4HB. Die O–H Streckschwingungen wurden verschoben, so dass die des Monomers mit der experimentellen Peakposition übereinstimmt. Die Abbildung enthält das Monomer (M_{HB}), zwei Dimerstrukturen, eine Trimerstruktur und eine Tetramerstruktur.

konsistent mit dem Experiment. Vergleicht man die bisher diskutierte Prognose mit den Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau, so gibt es wie bei HA einige Abweichungen. Die Zuordnung von Peak B kann hier nicht betätigt werden und auch die Verschiebung zwischen D_{ins} und D_{A1} im Bereich von E und D ist deutlich

		B3LYP/6-311++G(d,p)			
		$\tilde{\nu}_{OH}$	I	$\tilde{\nu}_{CO}$	I
Tr_{C3}		3524	6	1775	87
		3581	803	1777	229
		3586	795	1778	232

Tabelle 6.45.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{OH}$ und $\tilde{\nu}_{CO}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} eines möglichen 4HB-Trimers auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

		B3LYP/6-311++G(d,p)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	
T_{C_2}	3455	1851	1774	180	
	3471	1927	1775	210	
	3496	21	1777	363	
	3387	1	1777	11	

Tabelle 6.46.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} eines möglichen 4HB-Tetramers auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

kleiner, so dass man hier kein aufgelöstes Spektrum erwarten würde. Erfahrungsgemäß sind Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau weniger aussagekräftig als auf B3LYP-Niveau – zumindest, wenn sich wie hier die Struktur beim Wechsel von B3LYP auf MP2 nicht nennenswert ändert. Trotzdem sind natürlich weitere Rechnungen nötig.

Auch bei einer Zuordnung gemäß der B3LYP-Frequenzrechnungen bleibt bislang offen, wie die Peaks C, C', C'', D' und D'' einzuordnen sind. Keine der gezeigten Dimerverschiebungen passt bezüglich der Peakposition und die übrigen Dimerstrukturen sind zu hoch in der Energie, um eine wahrscheinliche Lösung darzustellen. Als mögliche Erklärungen bleiben wie bei HA weitere, bisher nicht lokalisierte Dimerstrukturen oder ein Puckeringeffekt ähnlich dem Pyrrolidinmonomer (vgl. Kap. 5.3.1) im Dimer. Eine endgültige Zuordnung kann daher an dieser Stelle noch nicht getroffen werden.

Bezüglich der größeren Cluster scheint auf den ersten Blick eine Zuordnung von F zum Trimer und I und J zum Tetramer plausibel zu sein. Analog zu HA könnten G und H eventuell einem S_4 -symmetrischen Tetramer zugeordnet werden, das wahrscheinlich eine kleinere Verschiebung als ein zyklisches aufweist. Genaue Zuordnungen in dem Bereich von Peak F-J müssen zu diesem Zeitpunkt allerdings Spekulation bleiben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spektren des 4HB noch komplexer sind als die des HA. Eine genaue Zuordnung vor allem im Dimerbereich ist schwierig und wird weitere quantenchemische Rechnungen erfordern. Auch hier wären Ramanmessungen nützlich, um symmetrische Cluster von unsymmetrischen trennen zu können.

6.2.3. Methoxyacetone (MA)

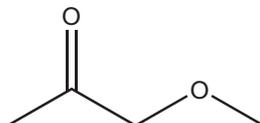


Abbildung 6.67.: Struktur von Methoxyacetone (MA).

Methoxyacetone (MA, s. Abb. 6.67) ist an dieser Stelle vor allem als Vergleichssubstanz zu HA interessant. Durch die Veretherung der OH-Funktion sollte sich eine erheblich geringere Aggregationstendenz ergeben. Dies lässt sich bereits an Hand des niedrigeren Siedepunktes erkennen (MA: 391.2 K, HA: 418.7 K), der ein Zeichen für eine geringere Wechselwirkung der MA-Moleküle untereinander in der Flüssigkeit ist.

In bisher publizierten Arbeiten ist – ähnlich wie bei HA und 4HB – üblicherweise das Monomer Gegenstand der Untersuchung. Es existieren bereits Rechnungen auf niedrigem Niveau [329], die eine gestreckte Monomerkonformation vorhersagen und durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Rechnungen bestätigt wurden (s. Abb. 6.68 und Tab. 6.47). Außerdem existieren mehrere Arbeiten, die das Vorliegen zweier verschiedener Monomerkonformationen an Hand der Carbonyl-streckschwingung untersuchen [330–333].

Beim Betrachten der experimentellen Spektren (s. Abb. 6.69 und Tab. 6.48⁹) fallen wie erwartet nur geringe Clustertendenzen auf. Zwar sind die Effekte in diesem Wellenzahlenbereich auch bei HA und 4HB eher klein, doch sind hier auch die erreichten Substanzkonzentrationen ungefähr einen Faktor von 10 kleiner, so dass insgesamt von einer kleineren Aggregationstendenz ausgegangen werden kann. Neu sind hier Effekte im Bereich der CH-Knickschwingungen (Peak G). Grundsätzlich andere Clusterstrukturen auf Grund der fehlenden Hydroxyfunktion sind wahrscheinlich der Grund für diese Änderung. Abgesehen davon entsprechen die Be-

⁹Zuordnungen wurden getroffen mit Hilfe eines Vergleichs von Experiment und Frequenzrechnungen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

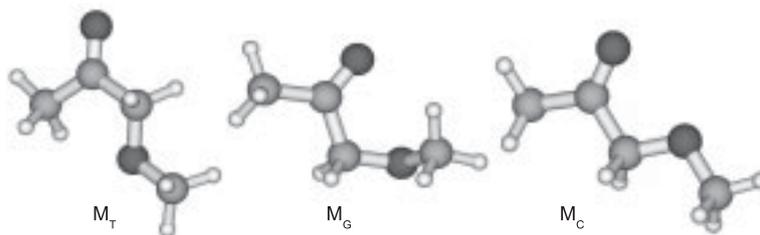


Abbildung 6.68.: Drei mögliche Monomerstrukturen von MA, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	ΔE_e	ΔE_0
M _T	0.00	0.00	0.00	0.00
M _G	7.05	7.75	5.64	6.00
M _C	12.19	11.88	12.75	12.20

Tabelle 6.47.: Relative Energien von drei möglichen Monomerstrukturen des Methoxyacetons in kJ mol^{-1} mit (ΔE_0) und ohne (ΔE_e) Einbeziehung der Nullpunktenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_0 auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.

	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	
	A'	1770	25
$\nu_{\text{C=O}}$	A	1745	
	B	1732	-13
δ_{CH}	C	1474	
	D	1455	
	E	1436	
	F	1426	
δ_{CH_3}	G	1367	
	H	1360	-7
τ_{CH_2}	I	1237	
ω_{HCO}	J	1207	
$\nu_{\text{C-O}}$	K	1131	
	L	1127	-4

Tabelle 6.48.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum jeweiligen Monomerpeak der Spektren von MA in cm^{-1}

	B3LYP/6-311++G(d,p)		MP2/6-311+G(d)	
	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
M _T	1785	206	1765	129
M _G	1798	171	1776	104
M _C	1810	191	1784	117

Tabelle 6.49.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} dreier möglicher MA-Monomere auf verschiedenen Rechen-niveaus.

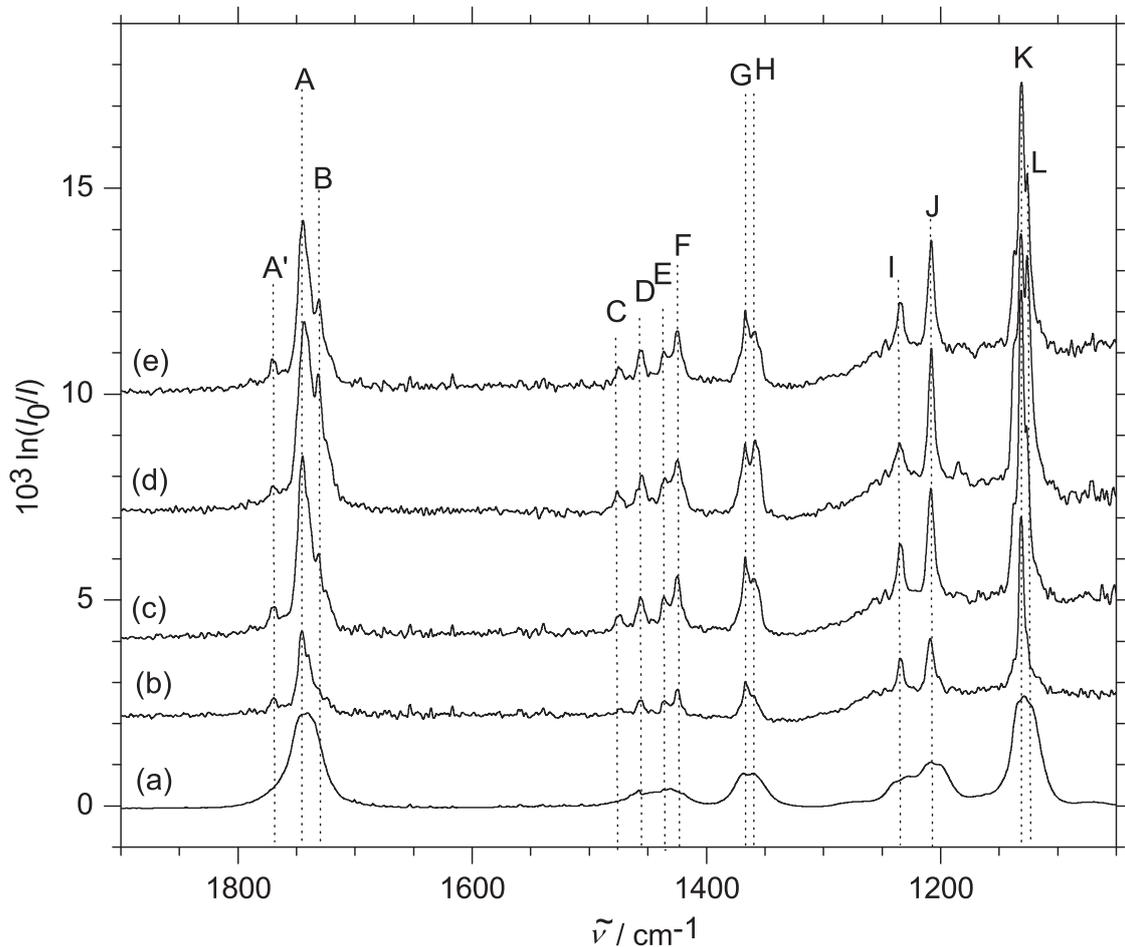


Abbildung 6.69.: Experimentelle IR-Spektren von MA im Bereich von 1900–1050 cm^{-1} . (a) Gasphasenspektrum von 0.1% MA in Helium, gemessen bei 170 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-c) Jetspektren von verschiedenen MA-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.06%. (c) 0.1%. (d) Jetspektrum von 0.1% MA in Neon, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (e) Jetspektrum von 0.1% MA in einer Mischung von 10% Argon in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck.

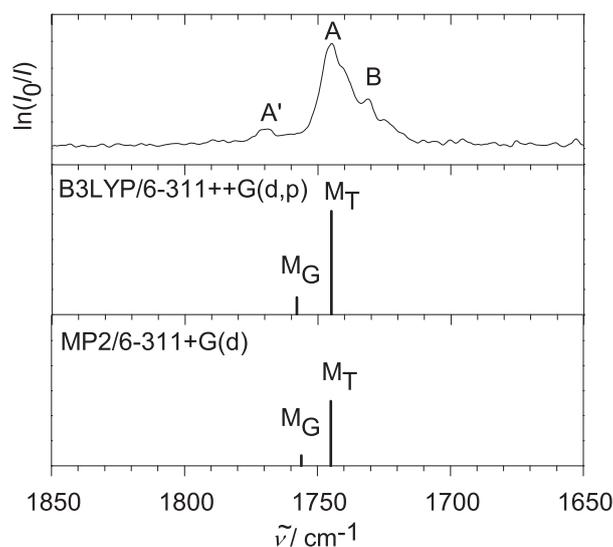


Abbildung 6.70.: Simulation des Spektrums von MA. Die C=O- Strettschwingungen wurden verschoben, so dass die des Monomers M_T mit der experimentellen Peakposition A übereinstimmt. Die Abbildung enthält die Monomere M_T und M_G .

obachtungen den Erwartungen: Die Carbonylstrettschwingung (Peak A) sowie die C–O Strettschwingung (Peak K) zeigen schwache Zeichen von Aggregation (Clusterpeaks L, H und B).

Im Bereich der Carbonylstrettschwingung ist außerdem ein kleiner Peak blauverschoben relativ zur Hauptbande zu erkennen (a'). Erklärungsmöglichkeiten sind hier eine zweite Monomerkonformation (wie bereits in den Referenzen [330–333] untersucht wurde) oder ein Oberton bzw. eine Kombinationsbande. Messungen mit Neon oder 10 % Argon in Helium ergaben keinerlei Veränderung bezüglich des Intensitätsverhältnisses der beiden Peaks A und A', daher kann diese Frage experimentell nicht beantwortet werden.

In Abb. 6.68 finden sich die lokalen Minimumstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit isoliert werden konnten. Wie erwartet erweist sich eine Struktur mit einer *trans*-Stellung von Carbonyl- und C–O-Bindung als die stabilste (M_T). Eine Konformation mit der gesamten Methoxygruppe in *gauche*-Konformation, wie sie in den Referenzen [330, 333] vorgeschlagen wird, konnte allerdings nicht isoliert werden und die gefundene *cis*-Konformation M_C erweist sich als nicht stabil. Als zweite Monomerkonformation kommt nur Struktur M_G in Frage, die mit ungefähr 6 kJ mol^{-1} auch schon eine recht hohe relative Energie aufweist. Die prognostizierte Frequenzverschiebung relativ zu M_T (s. Tab. 6.49 und Abb. 6.70) passt qualitativ zu einer Zuordnung zu Peak A'. Dennoch kann hier keine endgültige Entscheidung bezüglich der Existenz oder Nicht-Existenz eines zweiten Monomers im Jet gemacht werden.

6.2.4. Methyllaktat (Mlac)

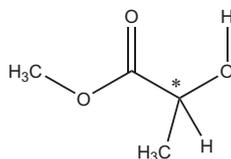


Abbildung 6.71.: Struktur von Methyllaktat (Mlac)

Über Methyllaktat (Mlac, s. Abb. 6.71) und seine Aggregate existieren von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen bereits die meisten Veröffentlichungen. Monomer und Aggregate wurden bereits ausführlich im Jet mittels FTIR-Spektroskopie [122, 322, 334], Ramanspektroskopie [335] und Mikrowellenspektroskopie [336, 337] untersucht und liefern ein Standardbeispiel für Chiralitätserkennung. Zu den Trimeren und Tetrameren (sowohl homo- als auch heterochirale) wurden darüber hinaus umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt [133, 323, 338]. Es existieren auch Rechnungen bezüglich der Dimere [322, 323], trotzdem konnte der entsprechende Abschnitt des Jet-FTIR-Spektrums im OH-Streckschwingungsbereich bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Matrixspektren existieren [317, 339], liefern aber wenig neue Erkenntnisse zur Aggregation. IR-Spektren von Mlac in CCl₄-Lösungen [340, 341] und in unverdünnter Form [342] wurden vor allem im Hinblick auf das Wechselspiel zwischen intramolekularer Wasserstoffbrücke und freier OH-Funktion ausgewertet.

Abgesehen von den bereits erwähnten Jetspektren wurden auch Untersuchungen mittels Massenspektrometrie [343] angestellt. Auch hier wurden Aggregate unterschiedlicher Größe nachgewiesen und bezüglich ihrer OH-Streckschwingung untersucht.

Mit Hilfe der VCD-Spektroskopie wurden Untersuchungen bezüglich der Konformation in Lösung [344], dem Vorliegen von Ringströmen im Molekül [345] und der Aggregatbildung mit Wasser angestellt [346].

Es wurden auch Kombinationen mit anderen α -Hydroxyestern oder Alkoholen [322, 347–351] untersucht, die teilweise Ähnlichkeiten bezüglich der möglichen Clusterstrukturen zeigen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll vor allem auf die Dimere des Mlac eingegangen werden. Es wurden allerdings auch Jetmessungen im Bereich 1350–550 cm⁻¹ durchgeführt, zu dem bisher noch keine Daten existieren.

6.2.4.1. Mlac: Experimentelle Ergebnisse

Der OH-Streckschwingungsbereich von enantiomerenreinem und racemischem Mlac wurde bereits im Überschallstrahl untersucht [322, 323]. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und geeignete Versuchsbedingungen für weitere Experimenten-

	$\tilde{\nu}$		$\Delta\tilde{\nu}$	
	S-Mlac	RS-Mlac		
M	3565	3565		
Da	3543	3543	-22	hom+het
Db	3529	–	-36	hom
Dc	–	3527	-38	het
Dd	3515	3515	-50	hom
De	3496	3496	-69	hom
Df	–	3467	-98	het
Ta	3512	–	-53	hom
Tb	3457	3457	-108	hom
Tc	–	3442	-123	het
Qa	3416	–	-149	hom
Qb	–	3400	-165	het
Qc	3394	–	-171	hom
Qd	3355	3355	-210	het
Ca	3306	–	-259	hom
Cb	3278	–	-287	hom
D*	3487	3487	-78	hom
Tb*	3453	3453	-112	hom
M _{Ar}	3552	3552		
D _{Ar}	3476	3475		hom+het
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{20}$	3491	3491		

Tabelle 6.50.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ und Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ relativ zum Monomer im OH-Streckschwingungsbereich von enantiomerenreinem und racemischem Methyllaktat (Mlac) in cm^{-1} .

te zu erschließen, wurden Jetspektren verschiedener Konzentrationen in Helium gemessen (s. Abb. 6.72 und 6.73). Die experimentell bestimmten Peakpositionen finden sich in Tab. 6.50¹⁰ und stimmen gut mit den bereits veröffentlichten Werten überein [322]. Es wurden außerdem die Verschiebungen relativ zum Monomerpeak M berechnet (s. Tab. 6.50), die sich in ähnlichen Bereichen bewegen, wie die bereits behandelten Hydroxycarbonylverbindungen (vgl. Kap. 6.2.1 und 6.2.2).

Auch die Größenordnung der zahlreichen Clusterpeaks konnte durch eine genaue Betrachtung der Intensitätsskalierung und Differenzspektren weitestgehend nachvollzogen werden (s. Abb. 6.74 und 6.75). Manche Peaks werden erst bei der Bildung geeigneter Differenzspektren sichtbar (Ta, s. Abb. 6.74; Dc, s. Abb. 6.76). Diese Effekte sind jedoch in Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen

¹⁰Die Zuordnungen wurden teilweise durch Vergleich mit Frequenzrechnungen auf MP2/6-311+G(d)-Niveau und teilweise durch Abgleich mit Ref. [322] getroffen.

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

		S-Mlac	RS-Mlac	
$\nu_{\text{C-O-CH}_3}$	Ma	1269	1269	
δ_{COH}	Mb	1229	1229	
	Aa	1225	1224	hom+het
ν_{COH}	Ab	1154	1154	hom+het
	Mc	1147	1147	
$\delta_{\text{COH}}/\delta_{\text{CH}_3}$	Md	1099	1099	
	Ac	1093–1078	1093–1078	hom+het
δ_{CH}	Ad	1057	1057	hom+het
	Me	1045	1045	
$\nu_{\text{H}_3\text{C-O}}/\delta_{\text{CH}}$	Ae	1002	–	hom
	Mf	996	996	
δ_{CCH}	Mg	928	928	
δ_{CCH}	Mh	848	848	
?	Af	820	–	hom
?	Ag	808	–	hom
$\gamma_{\text{C=O}}$	Mi	756	756	
?	Ah	684	684	hom
?	Ai	668	–	hom
$\delta_{\text{CC=O}}$	Mj	644	644	
?	Aj	603	603	hom

Tabelle 6.51.: Experimentelle Peakpositionen $\tilde{\nu}$ von Mlac in cm^{-1} im Bereich zwischen 1350 und 550 cm^{-1} .

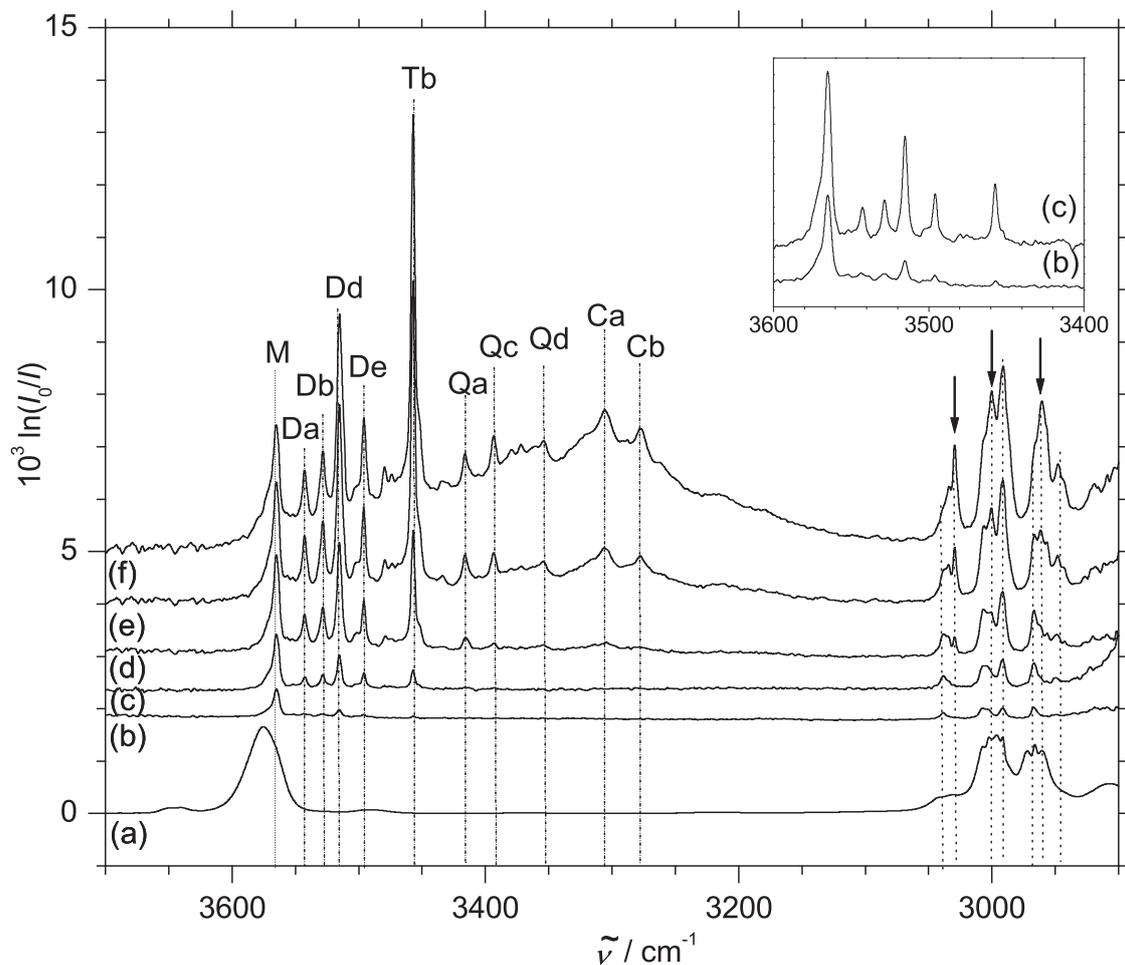


Abbildung 6.72.: Experimentelle IR-Spektren von enantiomerenreinem *S*-Mlac im OH-Streckschwingungsbereich. (a) Gasphasenspektrum von 0.14 % Mlac in Helium, gemessen bei 170 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-f) Jetspektren von verschiedenen Mlac-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.01 %. (c) 0.03 %. (d) 0.05 %. (e) 0.09 %. (f) 0.14 %. Im CH-Streckschwingungsbereich sind Aggregationseffekte mit Pfeilen markiert. In der Abbildung befindet sich außerdem ein Einschub, in dem der Dimerbereich der Spektren (b) und (c) vergrößert dargestellt ist.

[322]. Man beobachtet demnach einen Monomerpeak M, sechs Dimerpeaks Da-Df, drei Trimerpeaks Ta-Tc und fünf Tetramerpeaks Qa-Qd, Ca und Cb. Neu ist in diesem Fall die Vermutung, dass Tb außer homochiralem Trimer auch einen kleinen Dimeranteil enthält. Anlass zu dieser These geben die Spektren (b) und (c) aus Abb. 6.72. Beim Vergleich der beiden Spektren, die sich bezüglich der Substanzkonzentration unterscheiden fällt auf, dass die Peaks Da, Db, Dd, De und

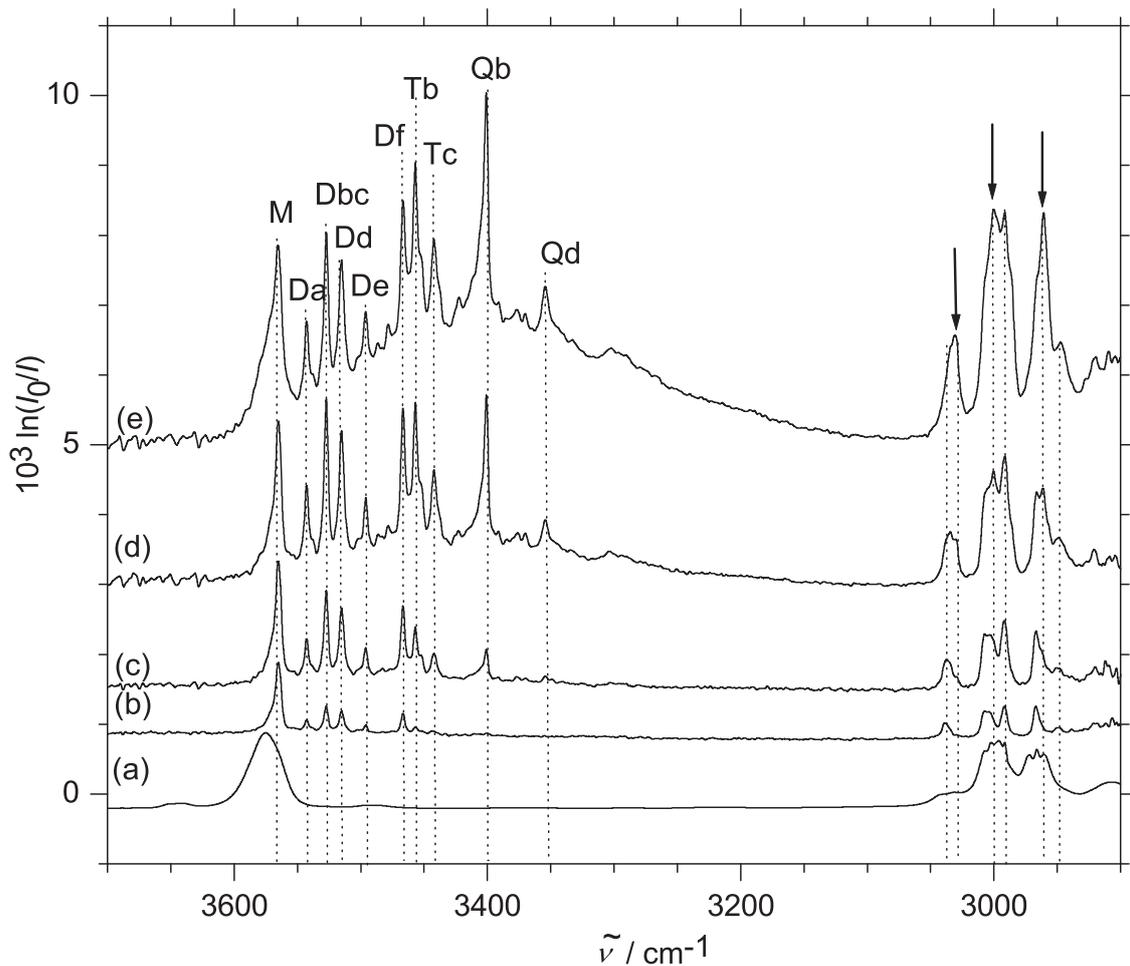


Abbildung 6.73.: Experimentelle IR-Spektren von racemischem Mlac im OH-Streckschwingungsbereich. (a) Gasphasenspektrum von 0.14 % Mlac in Helium, gemessen bei 170 mbar, skaliert mit $\frac{1}{100}$. (b-e) Jetspektren von verschiedenen Mlac-Anteilen in Helium, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.03 %. (c) 0.05 %. (d) 0.09 %. (e) 0.14 %. Im CH-Streckschwingungsbereich sind Aggregationseffekte mit Pfeilen markiert.

Tb fast gleich skalieren. Wäre Peak Tb nur dem Trimer zuzuordnen, müsste der Peak in Spektrum (b) verschwunden sein.

Abgesehen davon liefern die beiden Sets von Spektren wie erwartet ein ausgeprägtes Beispiel für Chiralitätserkennungseffekte (vgl. auch Abb. 6.76).

In den Abbildungen 6.74 und 6.75 wurde unter anderem versucht, den Einfluss des Carbonylobertons $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{20}$ zu untersuchen (s. auch S. 246). Da in diesem Fall keine Spektren des Carbonylbereichs gemessen wurden, wurde auf die Darstellung eines wellenzahlverdoppelten Carbonylspektrums verzichtet. Gemäß [322] müss-

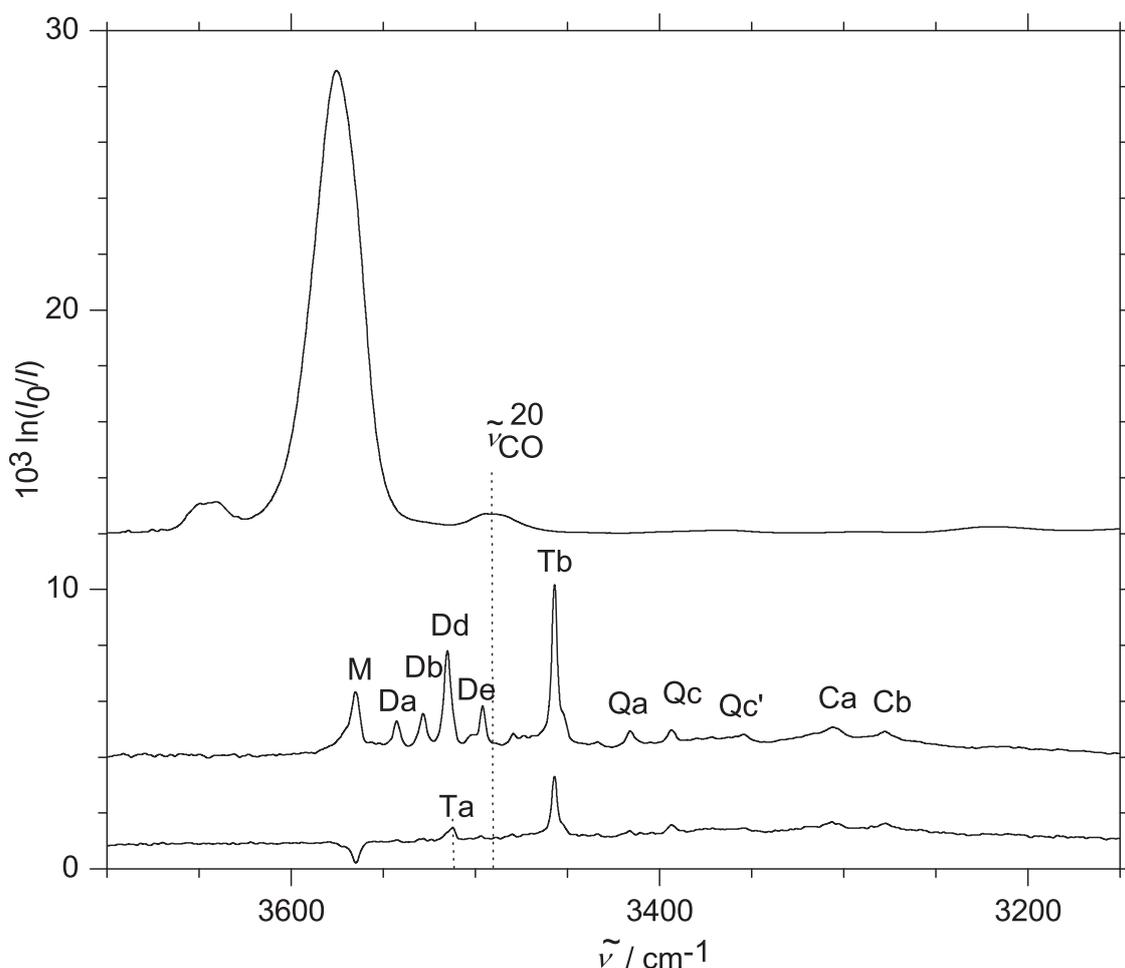


Abbildung 6.74.: Vergleich von Spektrum (e) aus Abb. 6.72 (Mitte) mit dem Gasphasenspektrum (a), skaliert mit $\frac{1}{10}$ (oben), und einem Differenzspektrum [(e)-(d)], wobei letzteres so skaliert wurde, dass die Intensitäten der Dimere in beiden Spektren übereinstimmen.

te die entsprechende theoretische Obertonbande bei 3510 cm^{-1} liegen. Dies entspricht einer Anharmonizitätskonstante von $\omega_e x_e = 9\text{ cm}^{-1}$ und erfüllt damit die Erwartungen. Wie auch schon bei HA und 4HB wird schnell offensichtlich, dass der Carbonyloberton im Jetspektrum nicht erkennbar ist, da seine Intensität zu gering ist. Es liegt scheinbar in keiner der betrachteten Hydroxycarbonylverbindungen eine Fermi-Resonanz mit der OH-Streckschwingung vor. Diese sollte sonst durch die aggregationsbedingte Rotverschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ verstärkt werden und der Oberton müsste an Intensität gewinnen.

Es soll nun versucht werden, den Dimerbereich mit Hilfe von Relaxationsexperimenten näher zu untersuchen. In Abbildung 6.77 befinden sich Jetspektren von

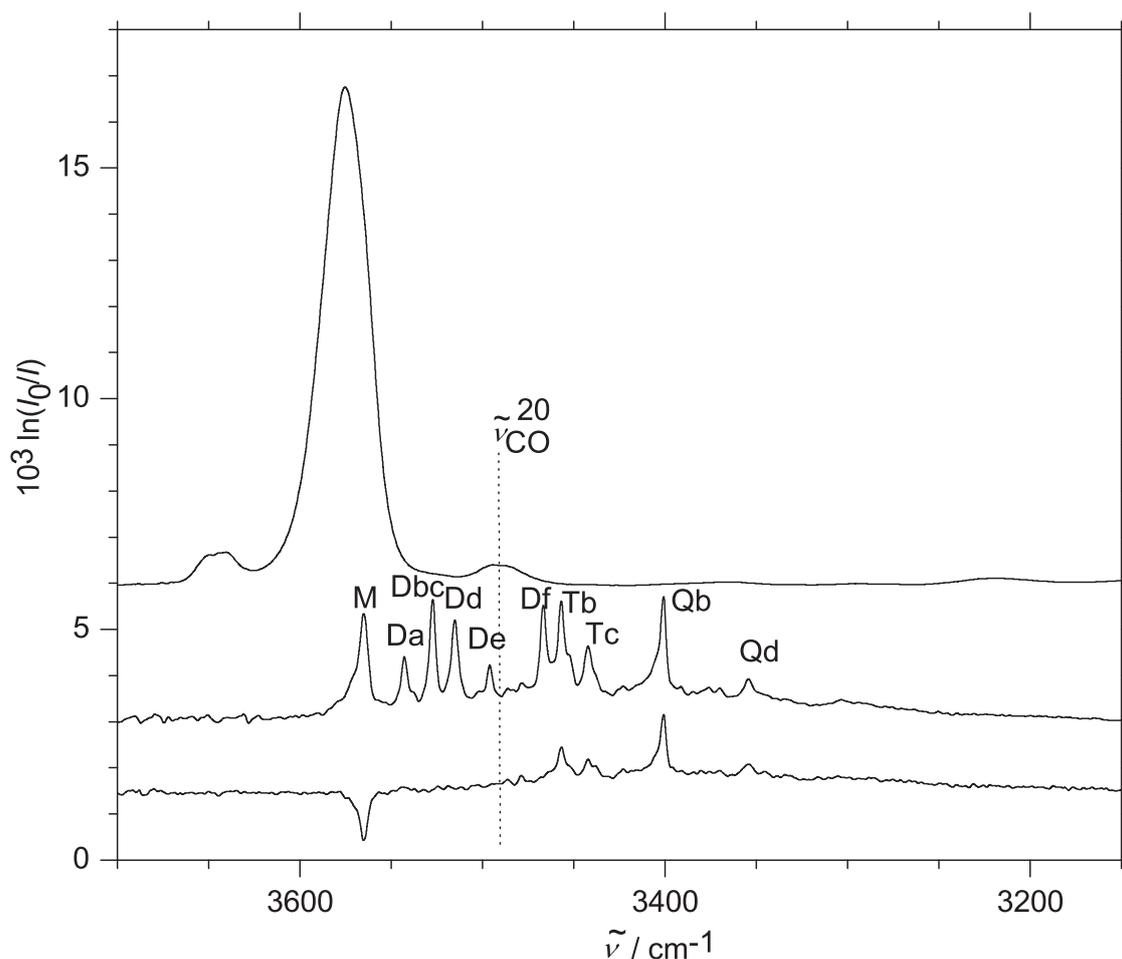


Abbildung 6.75.: Vergleich von Spektrum (d) aus Abb. 6.73 (Mitte) mit dem Gasphasenspektrum (a), skaliert mit $\frac{1}{10}$ (oben), und einem Differenzspektrum [(d)-(c)], wobei letzteres skaliert wurde, so dass die Intensitäten der Dimere in beiden Spektren übereinstimmen.

enantiomerenreinem Mlac bei zwei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit vom Trägergas. Bei Betrachtung des Spektrums in Neon (a) lässt sich nur eine leichte Verbreiterung der Banden im Vergleich zu reinem Helium (b) erkennen. Relaxationseffekte treten nicht auf.

Mischt man einen zunehmenden Anteil an Argon zum Trägergas (Spektren (c-f)), so gehen die Peaks Da, Db und Dd in der Intensität zurück. Peak De bleibt annähernd stabil. Dies kann einerseits durch das Vorliegen mehrerer Dimerkonformationen im Jet erklärt werden. Es ist aber auch eine Wechselwirkung mit Torsionsschwingungen ähnlich dem Pyrrolidinmonomer (s. Kap. 5.3.1) möglich, die bei Variation des Trägergases verschwindet. Das Jetspektrum könnte so auch durch eine einzelne Dimerstruktur erklärt werden. Beim Übergang zu Spektrum

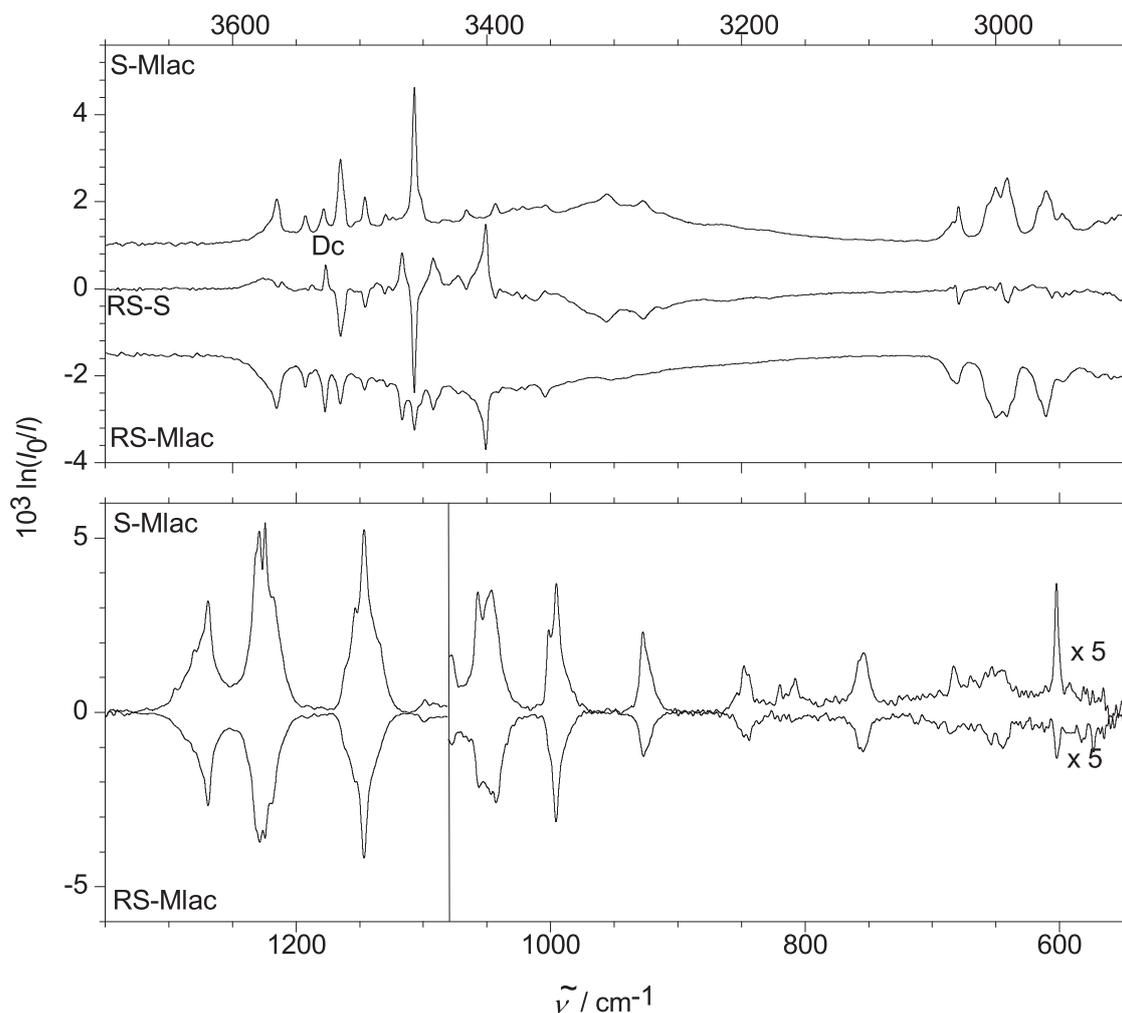


Abbildung 6.76.: Vergleich von enantiomerenreinem (Peaks nach oben) und racemischem (Peaks nach unten) Mlac. Alle Spektren wurden bei einem Stagnationsdruck von 0.7 bar und einer Konzentration von 0.14 % Mlac in Helium gemessen. Der obere Teil der Abbildung enthält außerdem das Differenzspektrum [RS-S]. Peaks gemischter Aggregate zeigen hier nach oben, enantiomerenreine nach unten.

(f) und (g) (100 % Argon) verschieben sich M und D* weiter zu kleineren Wellenzahlen und gehen über in die eindeutig durch Argon-Umhüllung geprägten Peak D_{Ar} und M_{Ar} .

Für die Existenz des Peaks D*, der bei Messungen in reinem Helium gar nicht sichtbar ist, existieren mehrere Möglichkeiten der Interpretation. Zunächst ist es möglich, dass durch die Zugabe von Argon eine Dimerkonformation begünstigt wurde, die zwar sehr stabil ist, aber in Folge kinetisch kontrollierter Aggregation

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

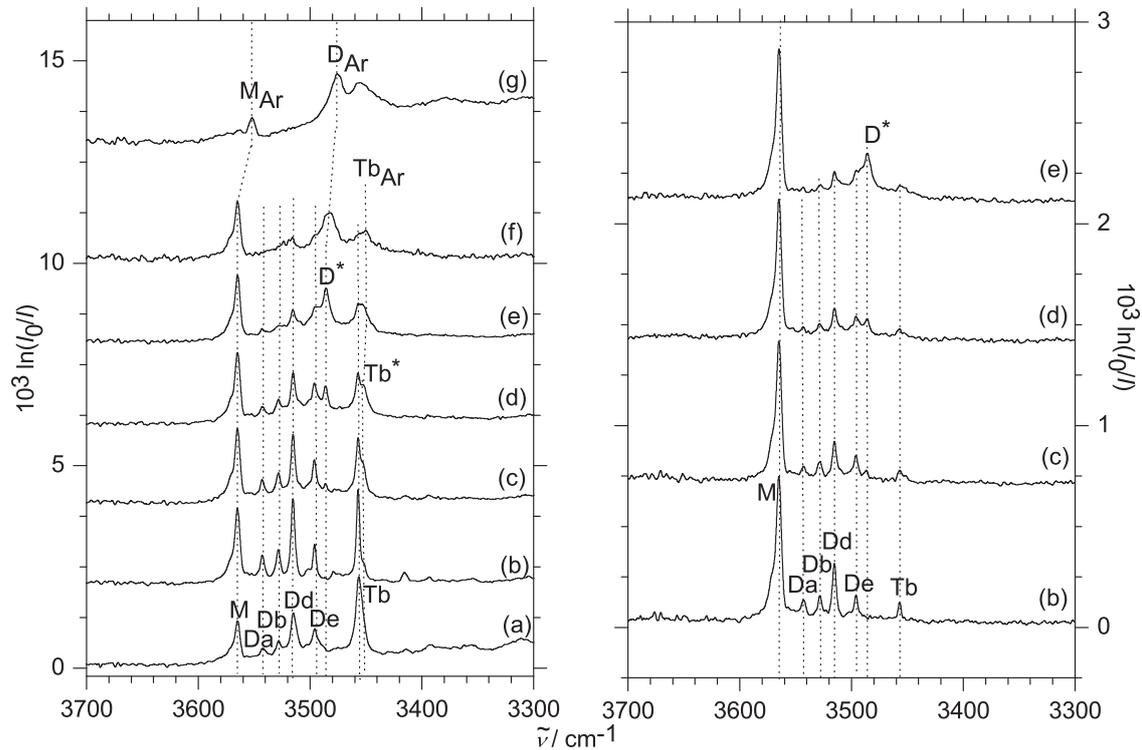


Abbildung 6.77.: Experimentelle IR-Spektren von enantiomerenreinem *S*-Mlac im OH-Streckschwingungsbereich als Funktion der Trägergaszusammensetzung, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (a) 100 % Neon. (b) 100 % Helium. (c) 0.2 % Argon in Helium. (d) 0.3 % Argon in Helium. (e) 0.6 % Argon in Helium. (f) 1.2 % Argon in Helium. (g) 100 % Argon. Im linken Teil der Abbildung beträgt die Konzentration 0.05 % Mlac, im rechten Teil der Abbildung 0.02 % Mlac in Trägergas. Der Pfeil im linken Teil der Abbildung markiert eine kleine, durch Argonzugabe verursachte Änderung im Spektrum.

in einer reinen Heliumexpansion nicht auftritt. Sie würde wahrscheinlich aus Monomerkonformationen bestehen, die im Heliumjet nicht populiert sind und sich daher nicht zu Clustern zusammenfinden können.

Eine zweite Möglichkeit ist das Auftreten von normaler Argonumhüllung. Dieser Effekt würde die Verschiebung relativ zu den anderen Dimeren erklären. Argonumhüllung bereits bei einer Argonkonzentration von 0.2–0.3 % in Helium widerspricht allerdings jeglicher experimentellen Erfahrung bei der Verwendung verschiedener Trägergase, die im Rahmen dieser Arbeit gesammelt wurde. Eine fehlerhafte Bestimmung der Trägergaszusammensetzung in entsprechendem Ausmaß kann ausgeschlossen werden.

Die dritte Möglichkeit der Zuordnung besteht in einer Dimerstruktur mit einem

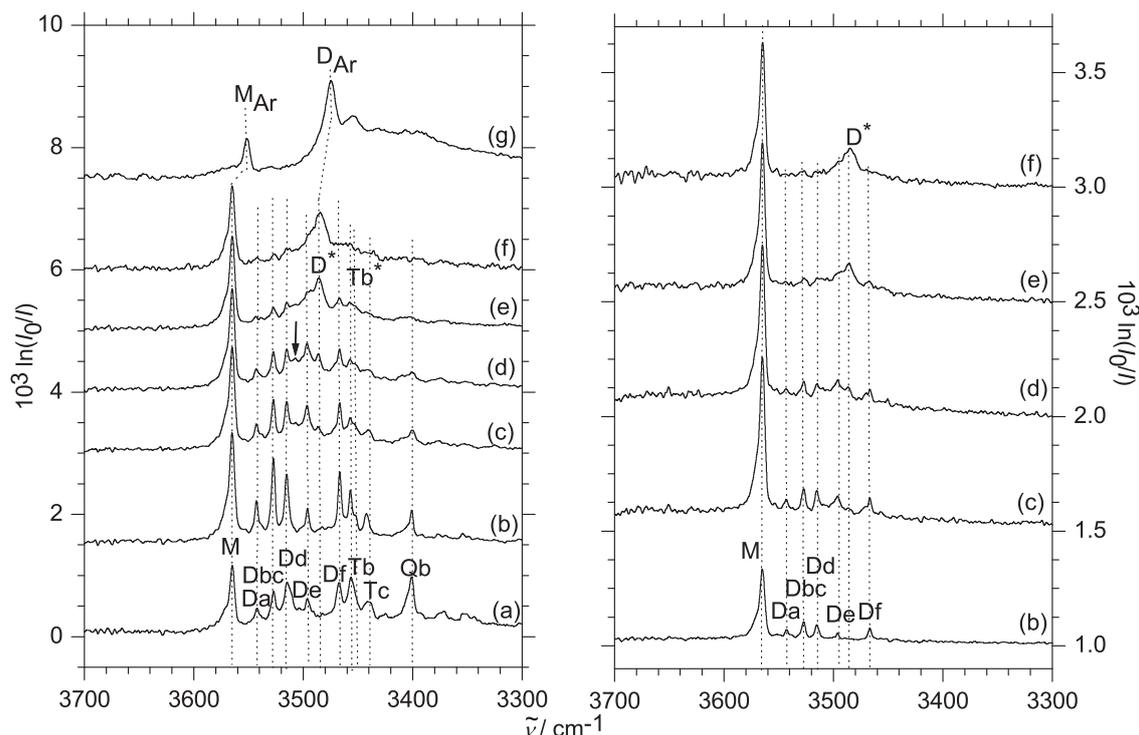


Abbildung 6.78.: Experimentelle IR-Spektren von racemischem Mlac im OH-Streckschwingungsbereich als Funktion der Trägergaszusammensetzung, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (a) 100 % Neon. (b) 100 % Helium. (c) 0.2 % Argon in Helium. (d) 0.3 % Argon in Helium (Pfeil s. Text). (e) 0.6 % Argon in Helium. (f) 1.2 % Argon in Helium. (g) 100 % Argon. Im linken Teil der Abbildung beträgt die Konzentration 0.05 % Mlac, im rechten Teil der Abbildung 0.02 % Mlac in Trägergas.

einzelnen angelagerten Argonatom. Ein solcher Effekt wäre auch bei kleineren Argonkonzentrationen denkbar, aber ebenso wie erstere beide Möglichkeiten der Erklärung eher ungewöhnlich. Eine endgültige Entscheidung kann an dieser Stelle nicht getroffen werden. Auf Grund des fließenden Überganges von D^* zu D_{Ar} bezüglich der Peakpositionen scheint die letzte Möglichkeit die naheliegendste, dies muss allerdings zunächst durch quantenchemische Rechnungen weiter untersucht werden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auch Tb einen auf den ersten Blick ähnlichen Effekt aufweist (Tb^* , Tb_{Ar}). Die Verschiebung relativ zu Tb ist allerdings kleiner als im Fall von D^* und den Dimerpeaks. Da die Trimerkonzentration niedriger als die Dimerkonzentration ist, ist ein normaler Fall von Argon-Umhüllung zumindest wahrscheinlicher als bei D^* . Darüber hinaus existiert hier auch die Möglichkeit eines weiteren Dimerpeaks in Überlappung mit Tb. Die zu

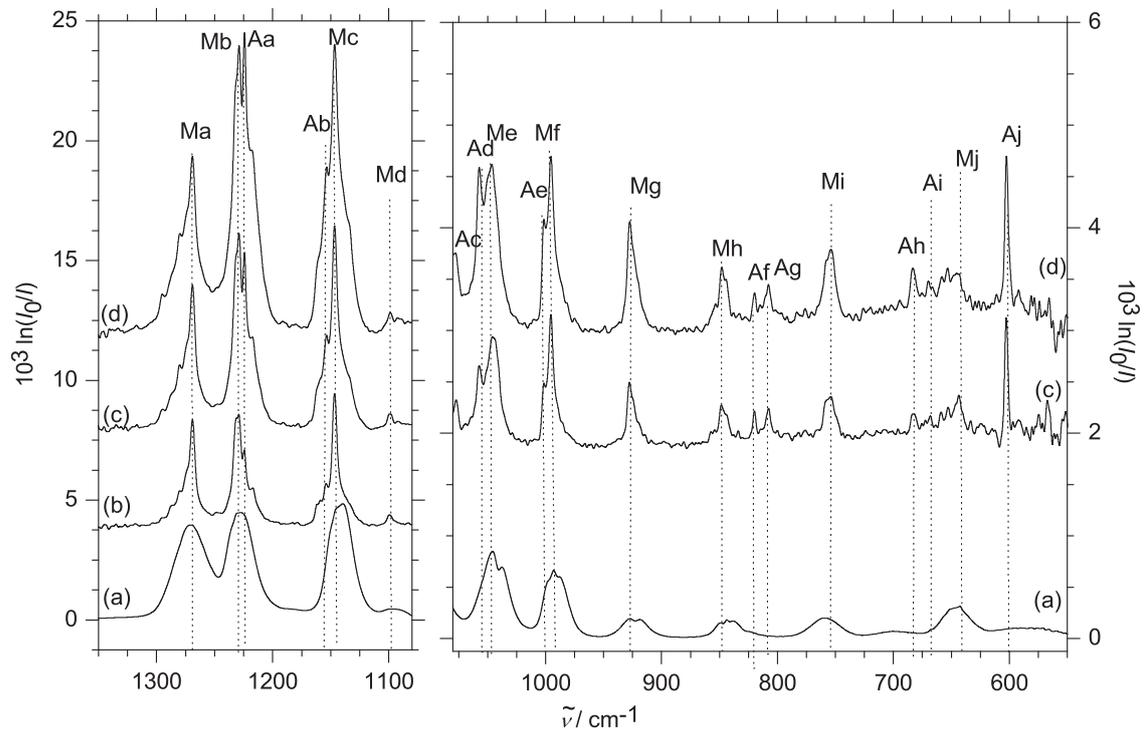


Abbildung 6.79.: Experimentelle IR-Spektren von enantiomerenreinem *S*-Mlac im Bereich zwischen 1350 und 550 cm^{-1} . (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei 170 mbar und einer Konzentration von 0.14% Mlac in Helium. (b-d) Jetspektren unterschiedlicher Konzentration, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.05% . (c) 0.09% . (d) 0.14% .

diesem Peak gehörige Dimerstruktur könnte die energetisch niedrigste sein. Der Effekt wäre dann der Dimerrelaxation zuzuordnen. Da Tb in ungefähr dem gleichen Maße in der Intensität zurück geht wie Tb* ansteigt, ist eine Erklärung über teilweise oder vollständige Argon-Umhüllung allerdings plausibler.

Auch für das racemische Mlac wurden Variationen des Trägergases durchgeführt (s. Abb. 6.78). Die Effekte hier sind sehr ähnlich denen des enantiomerenreinen Mlac. Auch hier zeigt Neon keinen sichtbaren Effekt, während schon kleine Argonkonzentrationen zur Relaxation führen. Die Peaks Da und Dbc gehen wiederum in der Intensität zurück. Das Gleiche gilt für Dd, allerdings relaxiert dieser langsamer als Da und Dbc. D* erscheint und auch De scheint an Intensität zu gewinnen. Zwischen Dd und De scheint sich ein weiterer Peak geringer Intensität zu entwickeln (durch einen Pfeil markiert). Auf Grund der Nähe zu den anderen Dimerpeaks und der geringen Bandenstärke ist dieser jedoch nicht genau zu lokalisieren – seine Existenz muss an dieser Stelle spekulativ bleiben.

In Abb. 6.79 finden sich ein Gasphasenspektrum (a) und Jetspektren verschiedener Konzentrationen (b-d) von enantiomerenreinem Mlac im Bereich von 1350 bis

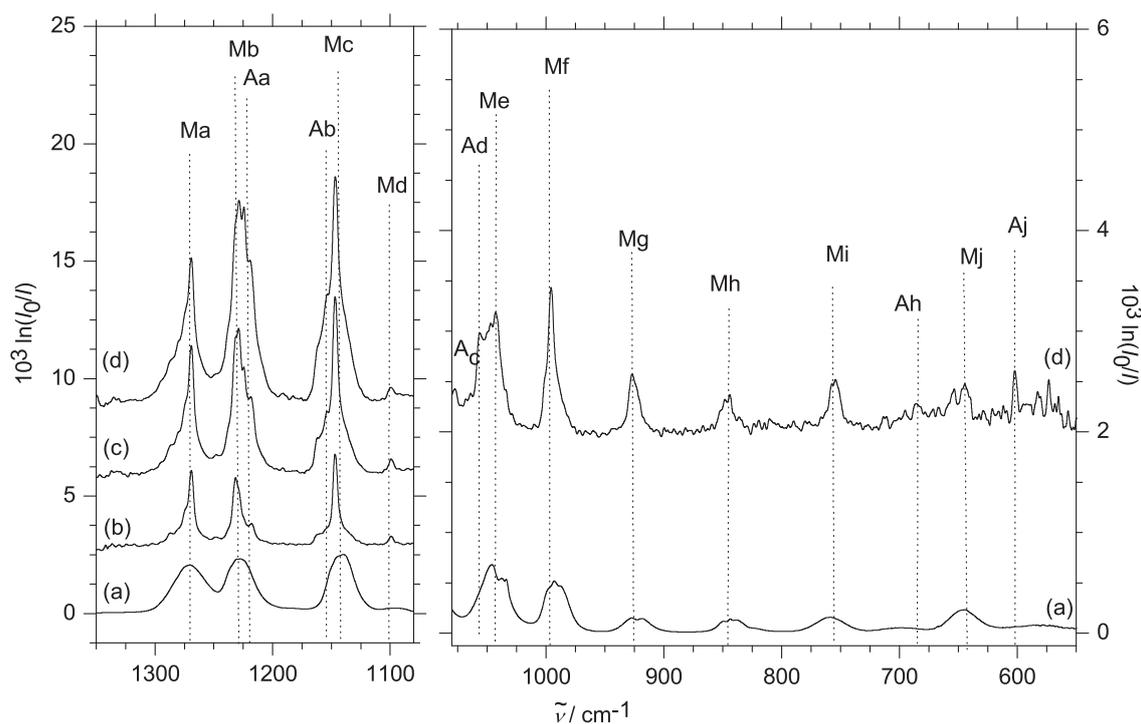


Abbildung 6.80.: Experimentelle IR-Spektren von racemischem Mlac im Bereich zwischen 1350 und 550 cm^{-1} . (a) Gasphasenspektrum, gemessen bei 170 mbar und einer Konzentration von 0.14 % Mlac in Helium. (b-d) Jetspektren unterschiedlicher Konzentration, gemessen bei 0.7 bar Stagnationsdruck. (b) 0.05 %. (c) 0.09 %. (d) 0.14 %.

550 cm^{-1} (vgl. auch Tab. 6.51). Auch in diesem Bereich sollten sich bei der Bildung von Aggregaten Effekte zeigen. Im Bereich von 1350 bis ca. 900 cm^{-1} sind diese Effekte eher subtil: Die vorliegenden Verschiebungen der Aggregatpeaks (Aa-Ae) relativ zum Monomer (M) sind klein. Wahrscheinlich erfahren die Schwingungen durch die Aggregation kaum Intensitätsverstärkung, so dass die Peaks bei den gegebenen Clusterkonzentrationen von vergleichsweise geringer Intensität sind.

Die Peaks Af-Aj sind dagegen auffälliger. Ah und Aj stellen möglicherweise das Clusteräquivalent zu Mj dar (gemäß Vergleich mit MP2-Rechnungen wahrscheinlich Kombinationen aus O=C-, „out of plane“-Schwingung und O-C=O-Knickschwingung). Af und Ag sind hier nicht eindeutig zuzuordnen. Der intensive Peak Aj wird ebenfalls von Clustern verursacht. Da dieser unmittelbar am Rand des Messbereiches liegt, ist die entsprechende Monomerschwingung eventuell nicht im Spektrum sichtbar.

Alle eben genannten Peaks können auf Grund ihrer Skalierung und Position eindeutig Clustern zugeordnet werden. Eine Separation bezüglich der Clustergröße ist allerdings auf Grund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses speziell un-

terhalb von 900 cm^{-1} nur sehr begrenzt möglich. Es lässt sich bestenfalls erahnen, dass Ah mit steigender Konzentration stärker skaliert und demnach einer Spezies größer als Dimere zugeordnet werden kann. Aus Vergleichen mit dem OH-Streckschwingungsbereich ist ersichtlich, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen Aggregate bis hin zum Tetramer vorliegen müssen. Wo diese jeweils im betrachteten Wellenzahlbereich zu finden sind, kann allerdings an dieser Stelle nicht geklärt werden.

In Abb. 6.80 finden sich entsprechende Spektren für das racemische Mlac. Auch hier sind bis hinunter zu ungefähr 900 cm^{-1} schwer zu quantifizierende Aggregationseffekte zu erkennen. Unterhalb von 900 cm^{-1} sind von den Clusterpeaks nur noch Ah und Aj deutlich zu erkennen, wobei auch diese deutlich an Intensität verloren haben im Vergleich zu den Spektren des enantiomerenreinen Mlac (s. auch Abb. 6.76). Dies ist ein eindeutiges Zeichen für Chiralitätserkennung. Schwer zu deuten bleibt allerdings die Tatsache, dass keine neuen Peaks sichtbar werden, die heterochirale Cluster repräsentieren können. Besonders ein Äquivalent der intensiven Qb-Bande wäre hier eigentlich zu erwarten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auf experimentellem Wege die Erkenntnisse vorheriger Arbeiten bestätigt und erweitert werden konnten. Die Existenz mehrerer Dimerstrukturen ist möglich, aber nicht zwingend. Auch über eine Kombination mit Torsionsmoden des Dimers können die Spektren erklärt werden. Eine zweite Dimerstruktur wäre dann höchstens in Überlappung mit Tb zu finden, wobei auch diese Zuordnung nicht gesichert ist.

Im unteren Wellenzahlbereich konnten ebenfalls diverse Anzeichen für Aggregation ausgemacht werden. Eine genauere Zuordnung bezüglich verschiedener Clustergrößen oder -konformationen ist hier allerdings noch nicht möglich.

In allen betrachteten Spektralbereichen wurden wie erwartet Zeichen für Chiralitätserkennung beobachtet, die nun mittels quantenchemischer Rechnungen weiter untersucht werden sollen.

6.2.4.2. Mlac: Quantenchemische Rechnungen

Wie bereits erwähnt, wurden besonders zu den größeren Aggregaten des Mlac bereits zahlreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt [323]. Zu den Trimeren und Tetrameren sollen daher an dieser Stelle keine neuen Strukturen ermittelt

	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
B3LYP/6-311++G(d,p)	3738	89	1776	256
MP2/6-311+G(d)	3765	53	1782	221

Tabelle 6.52.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von der energetisch günstigsten Monomerstruktur des Mlac auf verschiedenen Rechenniveaus.

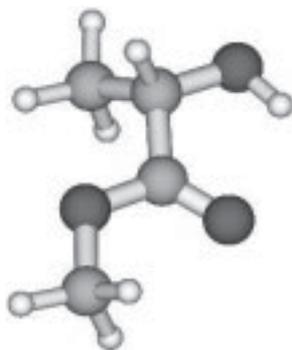


Abbildung 6.81.: Energetisch günstigste Monomerstruktur von Mlac, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

werden. Es wurden lediglich Rechnungen zu den bereits existierenden Strukturen nachvollzogen, um Vergleiche mit den Dimerrechnungen anstellen zu können.

Peak Tb ist gemäß [323] wahrscheinlich einer C_3 -symmetrischen Struktur zuzuordnen (s. Abb. 6.82). Für die heterochirale Trimerbande Tc scheint dementsprechend eine zyklische – aber natürlich unsymmetrische – Trimerstruktur wahrscheinlich. Die günstigste bisher gefundene Struktur findet sich ebenfalls in Abb. 6.82 (Energien und Ergebnisse der Frequenzrechnungen s. Tab. 6.53 und 6.54).

Qb entspricht einer sehr kompakten, S_4 -symmetrischen Tetramerstruktur vergleichbar mit der im Fall von HA gefundenen (s. Abb. 6.83, relative Energien und Frequenzrechnungen s. Tab. 6.55 und 6.56), während Ca und Cb wahrscheinlich von einer C_2 -symmetrischen, zyklischen Struktur erzeugt werden¹¹.

Was das Monomer betrifft, existieren keine Zweifel an der bevorzugten Konformation (s. Abb. 6.81). Zwar wird in der vorliegenden Literatur oft die Existenz von Monomerkonformationen ohne intramolekulare $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücke diskutiert [336, 338, 344], da jedoch die nächstgünstigste Konformation bereits ca. 7 kJ mol^{-1} über dem Minimum liegt (MP2/aug-cc-pVTZ [336]) sind diese Strukturen im Jet nicht von Belang. Die OH-Streckschwingungswellenzahl wird auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau zu 3738 cm^{-1} vorhergesagt (MP2/6-311+G(d) 3765 cm^{-1}), während die Carbonylstreckschwingung 1776 cm^{-1} (1782 cm^{-1}) be trägt. Der Spektralbereich zwischen 1350 und 550 cm^{-1} soll später an Hand von Spektrensimulationen diskutiert werden.

Wie bereits erwähnt existieren auch Rechnungen zu den Dimeren des Mlac [322]. Allerdings sind die entsprechenden Strukturen nicht geeignet, alle Effekte des OH-Streckschwingungsbereichs zu erklären. Darüber hinaus stellte sich bei Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau heraus, dass sich die überwiegende Mehrheit der Strukturen in einem energetischen Bereich von ungefähr $9\text{--}10\text{ kJ mol}^{-1}$ oder noch höher über dem Minimum bewegt. In diese Arbeit wurden nur Strukturen bis un-

¹¹Struktur C4 weist auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau eine imaginäre Frequenz auf.

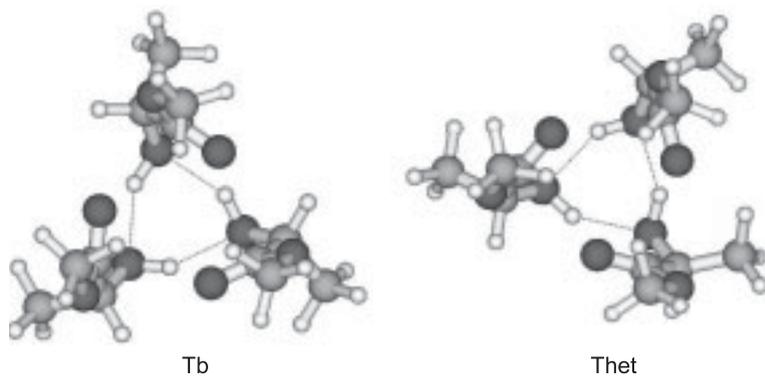


Abbildung 6.82.: Günstigste homochirale (Tb) und heterochirale (Thet) Trimerstruktur von Mlac, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

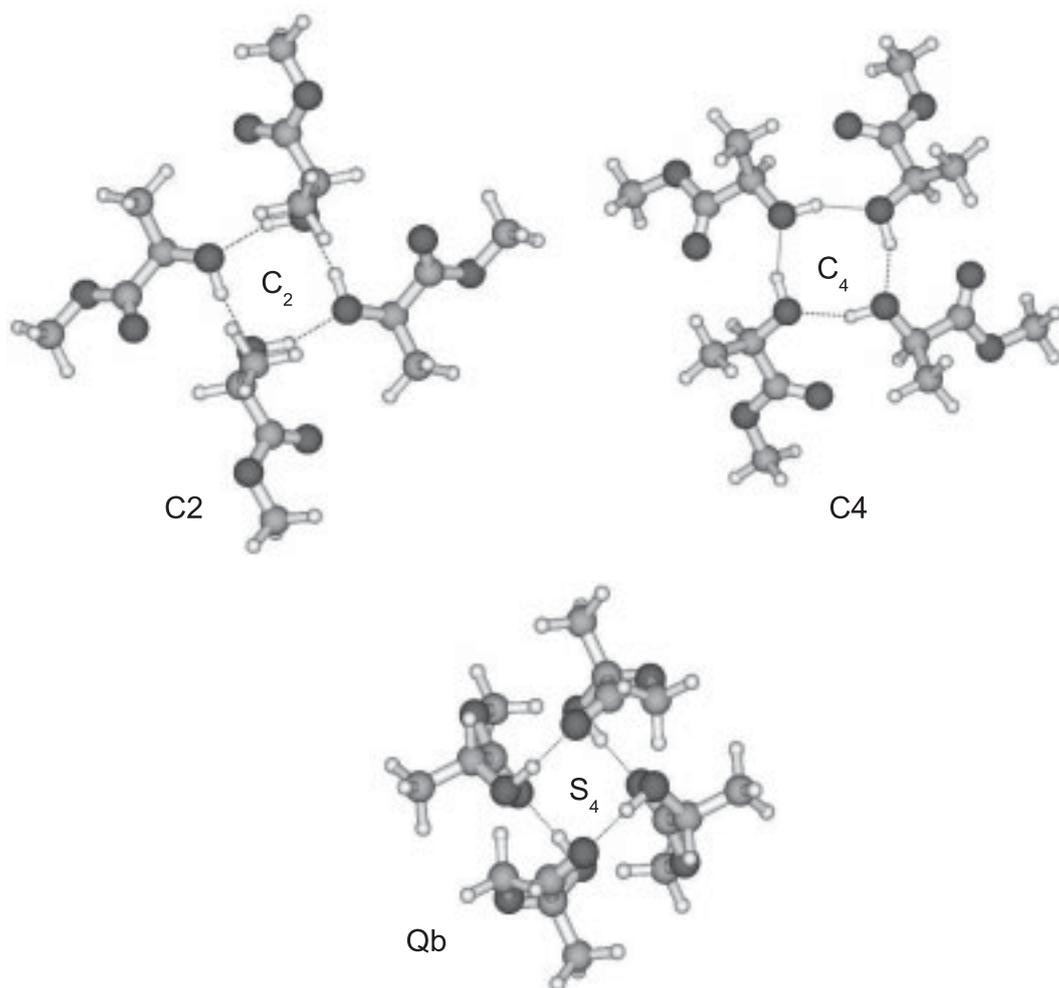


Abbildung 6.83.: Günstigste heterochirale (Qb) und zwei homochirale (C₂ und C₄) Tetramerstrukturen von Mlac, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

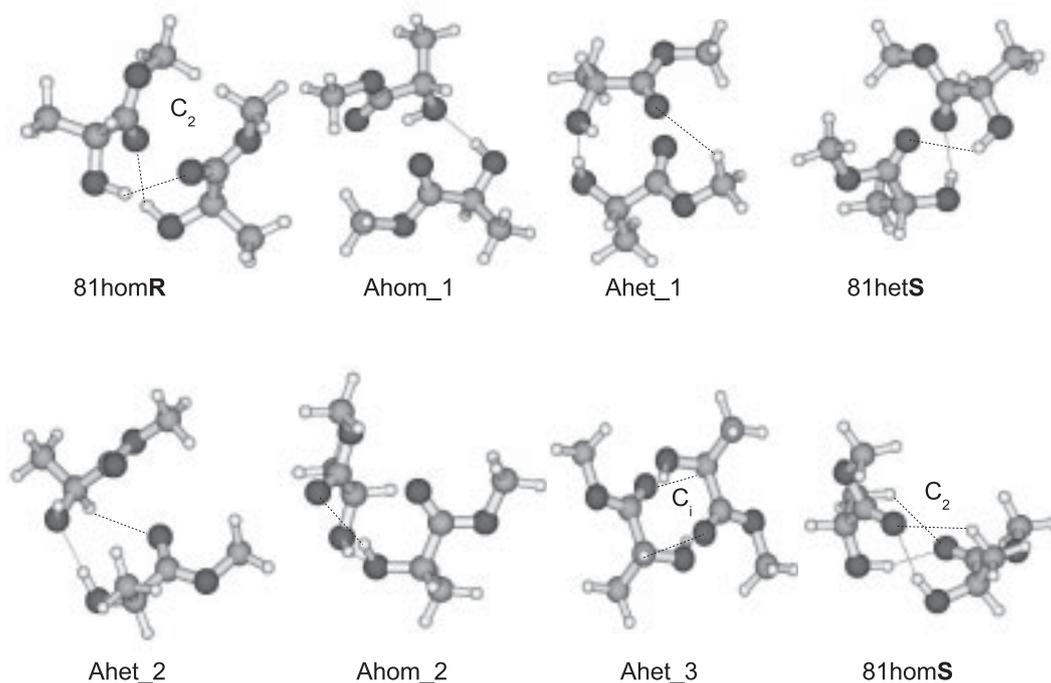


Abbildung 6.84.: Acht mögliche Dimerstrukturen (hetero- und homochiral) von Mlac, optimiert auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Alle engen Wasserstoff-Sauerstoff-Kontakte mit $d < 2.65 \text{ \AA}$ sind in der Abbildung enthalten.

gefähr 9 kJ mol^{-1} aufgenommen – bereits bei ca. 5 kJ mol^{-1} relativer Energie ist es zweifelhaft, ob eine Struktur stabil genug ist, um im Jet nachgewiesen zu werden. Strukturen oberhalb von 5 kJ mol^{-1} sind nicht konkurrenzfähig.

In Tabelle 6.57 finden sich relative Energien und Dissoziationsenergien der stabilsten Dimerstrukturen auf MP2-Niveau. 81homR, 81homS, 81hetS und Ahet sind die einzigen Dimere, die aus [322] übernommen wurden. Strukturen des 81-Typs sind zyklische, OH \cdots O=C-verbrückte Dimere, die im homochiralen Fall C₂-Symmetrie aufweisen. Der Buchstabe A in den Dimerbenennungen bezeichnet wieder ein Assoziat, d. h. eine Struktur, die entweder keine oder nur eine konventionelle Wasserstoffbrückenbindung aufweist (vgl. Abb. 6.84). Diese Strukturen bieten sich bei einer Substanz mit offensichtlichen Wasserstoffbrückenakzeptoren und -donoren wie Mlac nicht auf den ersten Blick an und wurden daher in den bisherigen Arbeiten nur sporadisch behandelt (einziges Beispiel Ahet), scheinen jedoch durchaus konkurrenzfähig zu sein.

Die Strukturen in Abb. 6.84 sind auf MP2-Niveau optimiert, ändern sich aber beim Übergang von B3LYP zu diesem meist nur leicht. Eine Ausnahme bildet Ahom_2, wo auf B3LYP-Niveau eine OH \cdots O=C- und eine CH \cdots O=C-Wasserstoffbrücke statt einer OH \cdots O=C- und einer OH \cdots OH-Wasserstoffbrücke existieren. Ansonsten zeigen sich nur subtile Wechsel der Geometrie, die die Bedeutung der

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

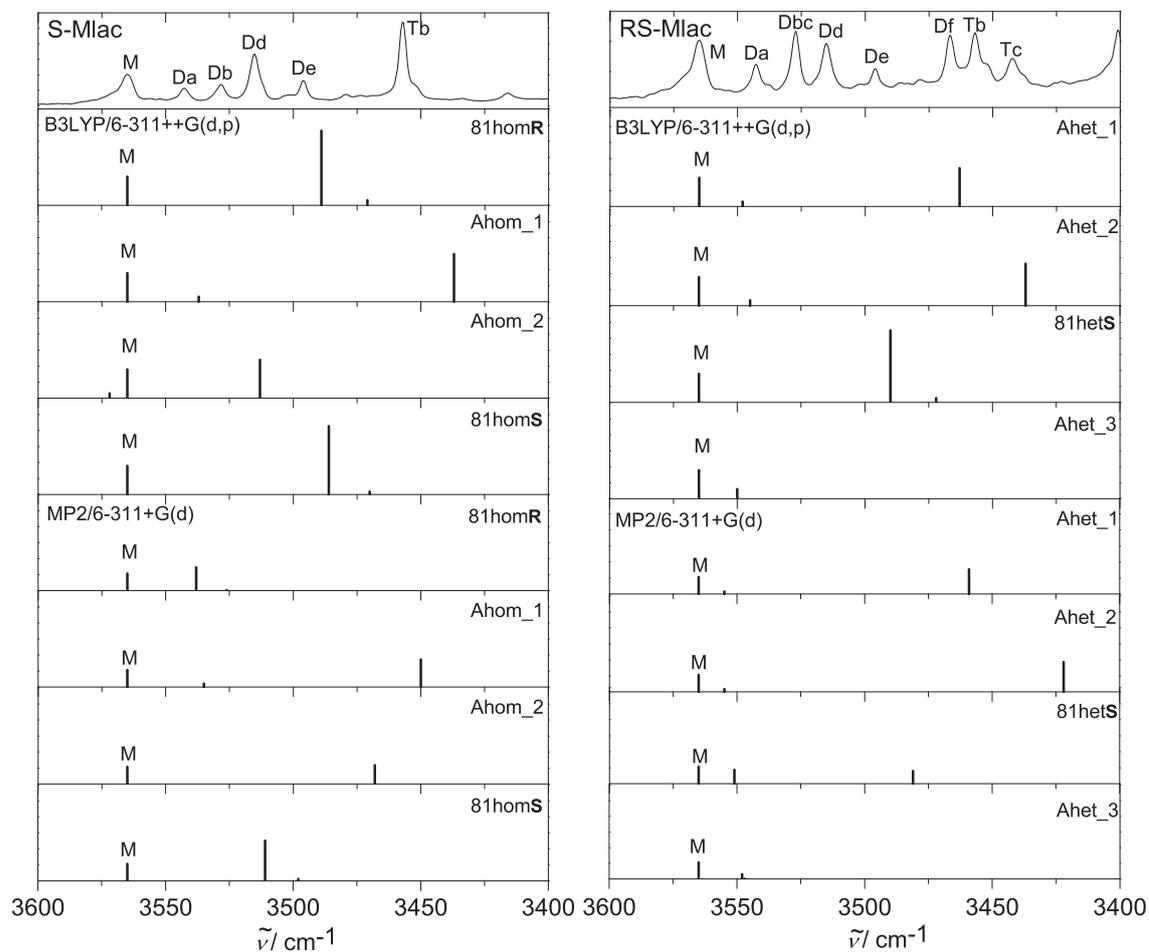


Abbildung 6.85.: Spektrensimulation des OH-Streckschwingungsbereichs von enantiomerenreinem (*S*-Mlac) und racemischem Methyllaktat (*RS*-Mlac). Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des Mlac-Monomers und jeweils der vier auf MP2-Niveau günstigsten homochiralen und heterochiralen Dimere auf verschiedenen Rechenniveaus. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Mlac-Monomer übereinstimmen.

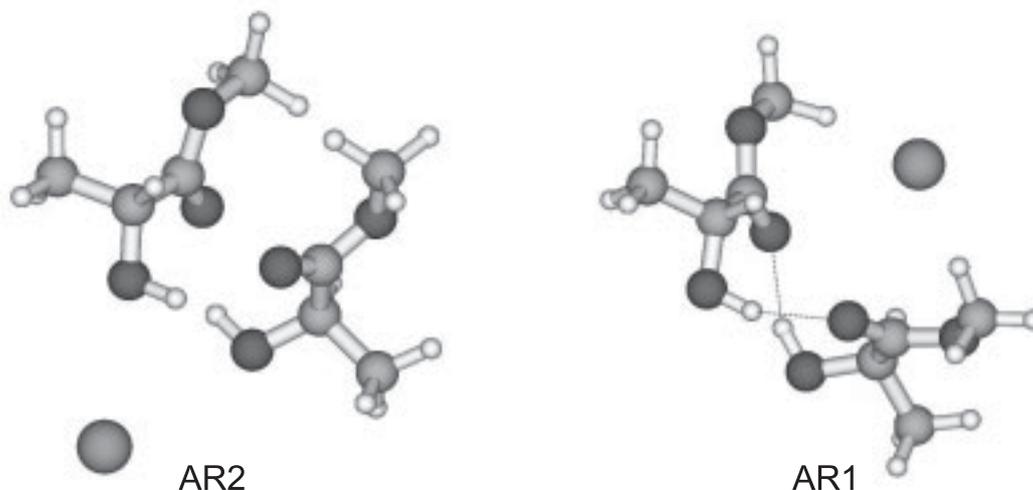


Abbildung 6.86.: Zwei mögliche gemischte Clusterstrukturen, bestehend aus einem Argonatom und einem Mlac-Dimer der Form 81hom**R**. Die Strukturen wurden auf MP2/6-311+G(d)-Niveau optimiert.

Dispersionswechselwirkungen in den gezeigten Strukturen erkennen lassen. Besonders deutlich wird die Bedeutung dieser Wechselwirkungen beim Vergleich von 81hom**R** und 81hom**S**. Beide Strukturen weisen die gleiche Bindungstopologie auf (zwei mal $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$) und sollten demnach ähnlich stabil sein. Tatsächlich beträgt der energetische Unterschied auf MP2-Niveau aber mehr als 5 kJ mol^{-1} . Auf B3LYP-Niveau, wo Dispersionwechselwirkungen nicht ausreichend miteinbezogen werden, ist dieser Unterschied bezeichnenderweise deutlich kleiner (ca. 1 kJ mol^{-1}), genau wie fast alle Assoziante auf B3LYP-Niveau deutlich ungünstiger sind als auf MP2-Niveau. Beim Vergleich der Strukturen von 81hom**S** und 81hom**R** auf MP2-Niveau fällt außerdem auf, dass bei letzterer die Moleküle deutlich dichter beieinander sind. Die $=\text{O}\cdots\text{HO}$ -Abstände sind hier größer als bei 81hom**S** (2.06 \AA vs. 1.97 \AA), aber dennoch ist 81hom**R** stabiler und hat eine höhere Dissoziationsenergie. 81hom**S** weist sogar mehr enge $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Kontakte auf (vgl. Abb. 6.84) – ein Zeichen, dass die entscheidenden Faktoren hier Dispersion und die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zwischen den beiden Carbonylfunktionen sind. Es darf natürlich nicht außer Acht gelassen werden, dass auf MP2/6-311+G(d)-Niveau die Dispersionswechselwirkungen überschätzt werden – der tatsächliche Effekt ist daher wahrscheinlich kleiner als der hier vorhergesagte. Dennoch wird die Bedeutung solcher „schwacher“ Wechselwirkungen klar.

Allgemein kann zu den Strukturen noch gesagt werden, dass häufig eine $\text{OH}\cdots\text{OH}$ -Verbrückung auftritt. Diese Art der Bindungstopologie hat wahrscheinlich den Vorteil, dass die intramolekulare Wasserstoffbrücke des Mlac-Monomers nicht so stark gestört wird wie bei anderen Strukturen. Es kann sogar ein verstärkender

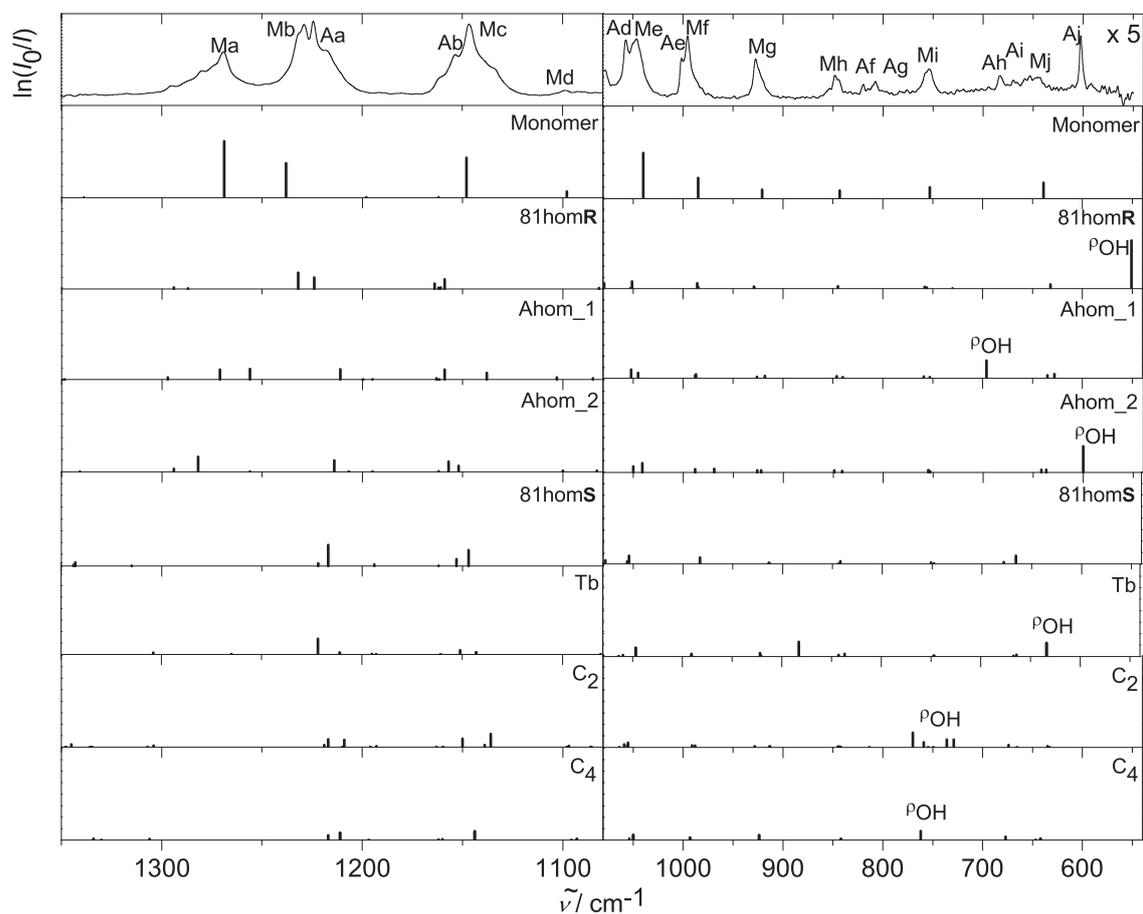


Abbildung 6.87.: *Spektrensimulation von enantiomerenreinem Methyllaktat (S-Mlac). Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des Mlac-Monomers, der vier günstigsten homochiralen Dimere, des stabilsten homochiralen Trimers und der beiden stabilsten homochiralen Tetramere auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Mlac-Monomer im Bezug auf Peak Ma übereinstimmen.*

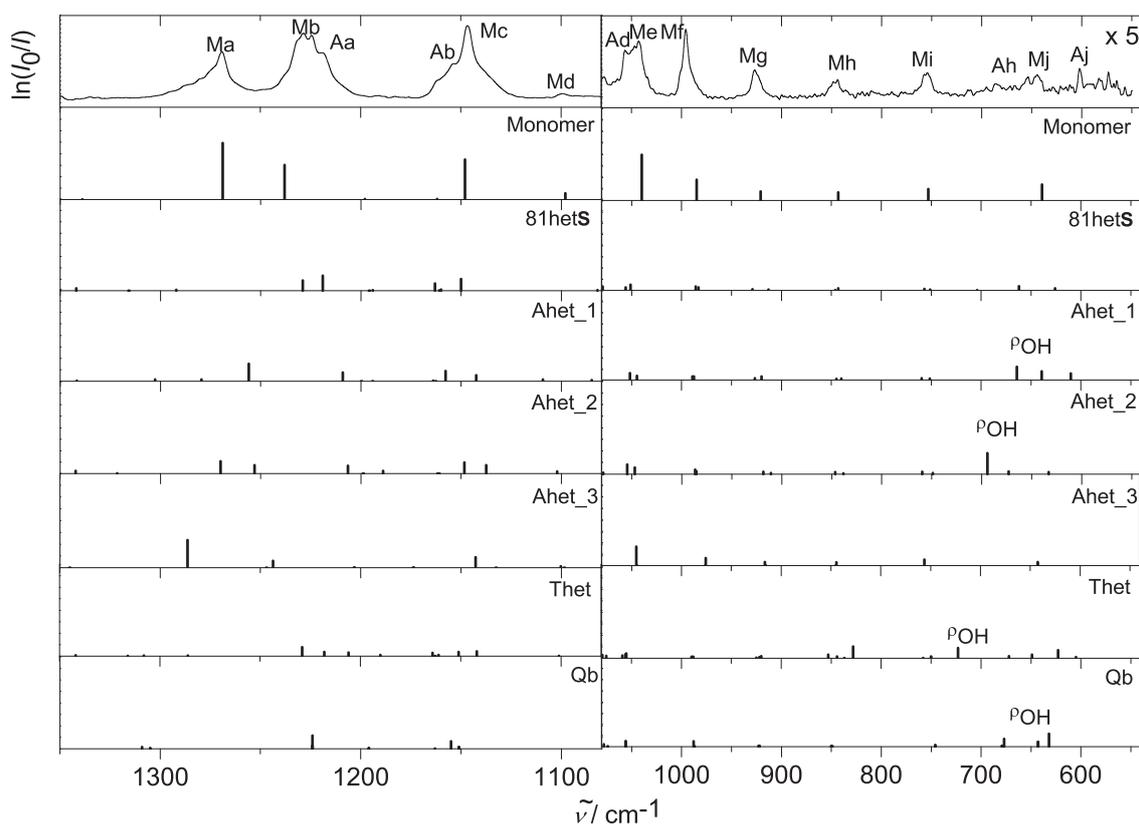


Abbildung 6.88.: *Spektrensimulation von racemischem Methyllaktat (RS-Mlac). Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des Mlac-Monomers, der vier günstigsten heterochiralen Dimere, des stabilsten heterochiralen Trimers und der beiden stabilsten heterochiralen Tetramere auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Mlac-Monomer im Bezug auf Peak Ma übereinstimmen.*

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	D_e
Tb	0.00	0.00	54.79	44.84	0.00	128.54
Thet	3.43	4.70	51.36	40.15	5.39	123.15

Tabelle 6.53.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien der jeweils günstigsten homochiralen und heterochiralen Trimerstruktur des Mlac in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_e auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

	B3LYP/6-311++G(d,p)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
Tb	3584	7	1783	26
	3634	799	1786	470
	3634	799	1786	470
Thet	3507	268	1761	385
	3555	1179	1791	409
	3593	813	1795	254

Tabelle 6.54.: *Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} der jeweils günstigsten homochiralen und heterochiralen Trimerstruktur des Mlac.*

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)	
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	D_e
Qb	1.93	1.97	86.70	71.17	0.00	210.55
C2	0.00	0.00	88.63	73.14	37.82	172.73
C4	1.17	-1.97	87.47	75.11	43.09	167.46

Tabelle 6.55.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien der drei günstigsten Tetramerstrukturen des Mlac (homo- und heterochiral) in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_e auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

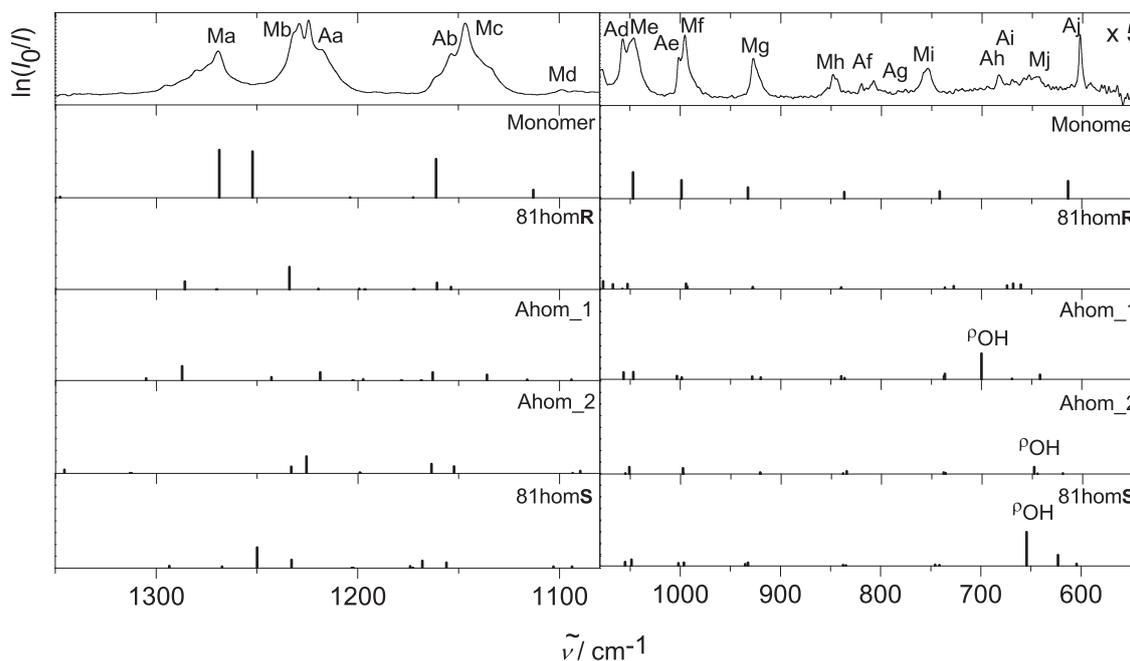


Abbildung 6.89.: *Spektrumsimulation von enantiomerenreinem Methyllaktat (*S*-Mlac). Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des Mlac-Monomers und der vier günstigsten homochiralen Dimere auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Mlac-Monomer im Bezug auf Peak Ma übereinstimmen.*

Effekt auf Grund der Polarisierung – ähnlich den zyklischen Trimeren und Tetrameren bzw. den insertierten Dimeren – auftreten.

Es sollen nun die durchgeführten Frequenzrechnungen betrachtet werden. Die berechneten Werte der OH-Streckschwingungen befinden sich in Tab. 6.58 und werden in Abb. 6.85 durch eine Spektrumsimulation verdeutlicht. Die der Vollständigkeit halber mit in die Tabelle aufgenommene Carbonylschwingung wurde in dieser Arbeit nicht experimentell untersucht. Vergleiche mit [322] zeigen allerdings, dass die Auswirkungen der Clusterbildung hier vergleichsweise gering sind. Es sind deutlich Aggregate erkennbar, die aber keine großen Verschiebungen im Vergleich zum Monomer aufweisen – ein Befund, der durch die berechneten kleinen Verschiebungen der Dimere (und auch der anderen Cluster) und die relativ kleine Intensitätsverstärkung bei der Clusterbildung unterstützt wird.

Im OH-Bereich sind die Effekte deutlich größer (vgl. Abb. 6.85). Ein Vergleich der jeweils vier günstigsten homochiralen und heterochiralen Dimerstrukturen mit dem Monomer zeigt je nach betrachteter Dimerstruktur sehr unterschiedliche Verschiebungen. Im Fall der homochiralen Dimere scheinen die Verschiebungen auf B3LYP-Niveau recht groß prognostiziert zu werden, während sie auf MP2-Niveau

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

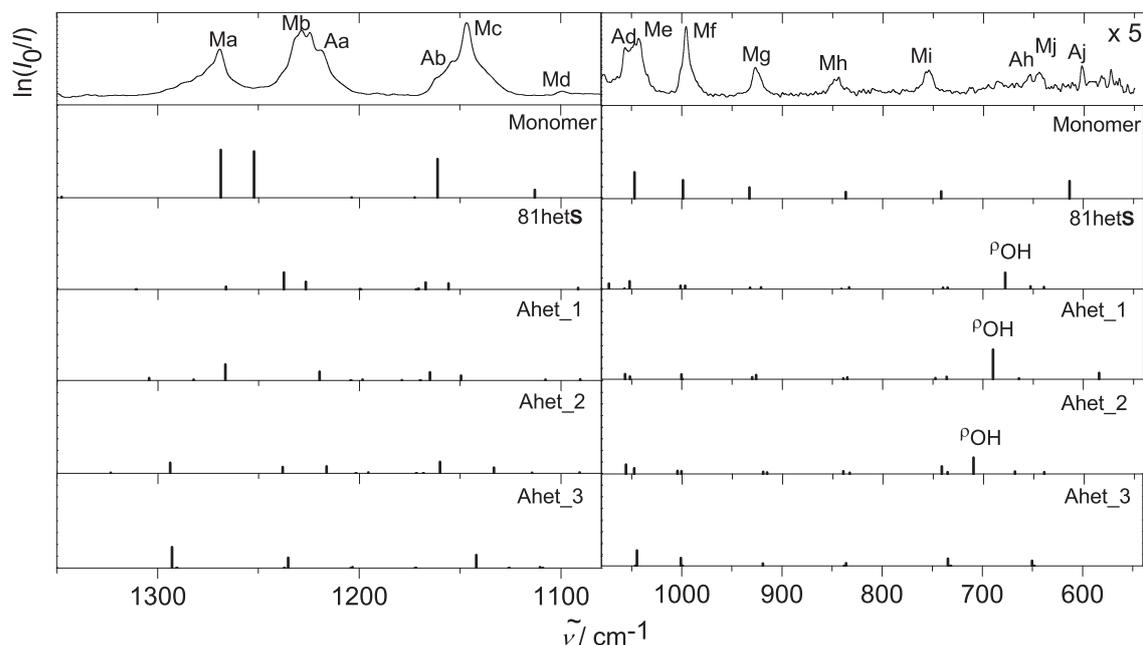


Abbildung 6.90.: *Spektrumsimulation von racemischem Methyllaktat. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des Mlac-Monomers und der vier günstigsten heterochiralen Dimere auf MP2/6-311+G(d)-Niveau. Die berechneten Peakpositionen wurden verschoben, so dass die Position in Experiment und Theorie für das Mlac-Monomer im Bezug auf Peak Ma übereinstimmen.*

zumindest im Fall von 81hom**R** zu klein zu sein scheinen. Diese Struktur kann nämlich als stabilste symmetrische, homochirale Struktur durch einen Vergleich mit vorliegenden Ramanspektren [335] recht eindeutig Peak Dd zugeordnet werden. Das Raman-aktive Äquivalent des Peaks ist als Schulter sehr geringer Intensität etwas oberhalb von De erkennbar und zumindest die Differenz zwischen diesen beiden Peaks scheint von den Rechnungen in akzeptablem Maße reproduziert zu werden.

81hom**S** und 81hom**R** scheinen sich (zumindest auf B3LYP-Niveau) ähnlich zu verhalten und sind – da B3LYP-Rechnungen im Bezug auf die Frequenzrechnungen meist zuverlässiger sind – daher wahrscheinlich nicht getrennt im Jet sichtbar. Darüber hinaus ist fraglich, ob 81hom**S** überhaupt vorliegt, da es mit 5.21 kJ mol^{-1} von den dargestellten Strukturen die instabilste ist und sich wahrscheinlich leicht zu 81hom**R** umwandelt.

Vergleicht man direkt 81hom**R** mit den anderen Dimeren, so scheint eine Zuordnung von Ahom_2 zu Da oder Db möglich zu sein. Ahom_1 könnte entweder De oder einem unter Tb liegenden Dimer zuzuordnen zu sein, wobei Tb hier die wahrscheinlichere Wahl ist.

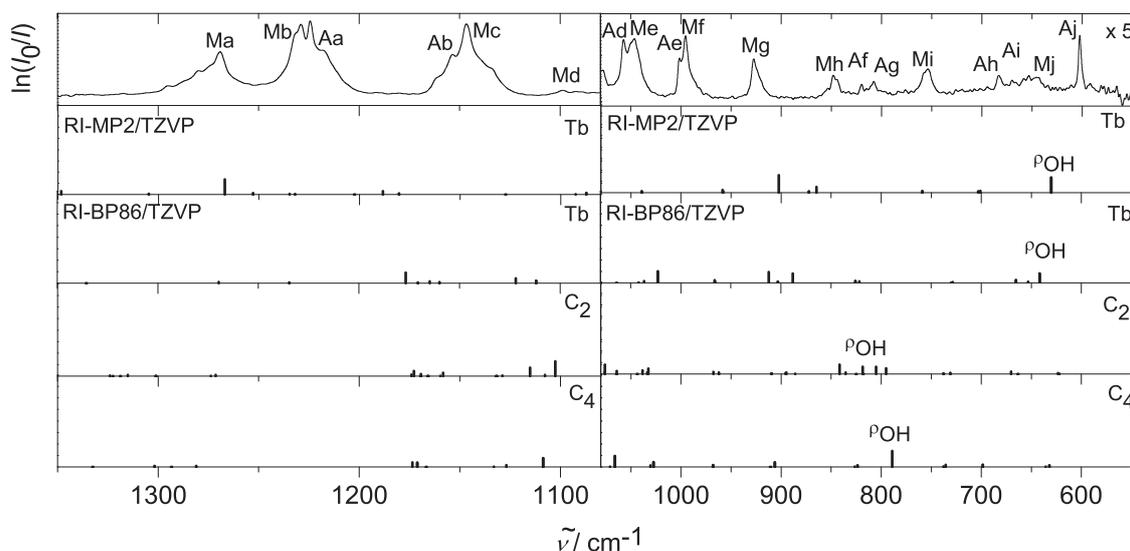


Abbildung 6.91.: *Spektrensimulation von enantiomerenreinem Methyllaktat. Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des stabilsten homochiralen Trimers und der beiden stabilsten homochiralen Tetramere auf verschiedenen Rechenniveaus. Die Wellenzahlen der RI-MP2- und RI-BP86-Rechnungen wurden unverändert übernommen [323].*

Selbst wenn davon ausgegangen wird, dass alle vier vorgestellten Dimere im Jet vorliegen, können demnach nicht alle Peaks damit erklärt werden. Eine Zuordnung wird darüber hinaus durch die mangelnde Genauigkeit der Rechnungen erschwert. Die Übereinstimmung der energetischen Reihenfolge mit dem Ergebnis der Relaxationsexperimente ist ebenfalls nicht perfekt: Ahom₁ steigert – gleich ob es Tb oder De zugeordnet wird – seine Intensität mit steigendem Argonanteil oder bleibt zumindest weiter sichtbar. In der energetischen Reihenfolge ist es aber nur das zweitstabilste Dimer.

Zur vollständigen Interpretation der Spektren sind entweder andere Strukturen nötig – eine Möglichkeit, die auf Grund der Zahl der bereits durchgeführten Rechnungen eher unwahrscheinlich ist –, eine Interpretation über die Wechselwirkung mit Torsions- oder ähnlichen Schwingungen, oder das Auftreten von Obertönen. Keine der Möglichkeiten kann hier widerlegt oder bewiesen werden, daher kann auch keine endgültige Interpretation der homochiralen Dimere des Mlac stattfinden.

Geht man nun zu den heterochiralen Dimeren über, so wird die Situation nicht einfacher. Ahet₁ scheint zu einer Zuordnung zu Df zu passen. Basierend auf der Annahme, dass die Verschiebungen ähnlich stark abweichen wie bei den homochiralen Dimeren, ist diese Zuordnung allerdings recht unsicher. Ahet₂ könnte in diesem Fall genau so gut passen. 81het_S ist wahrscheinlich für das Erscheinen

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

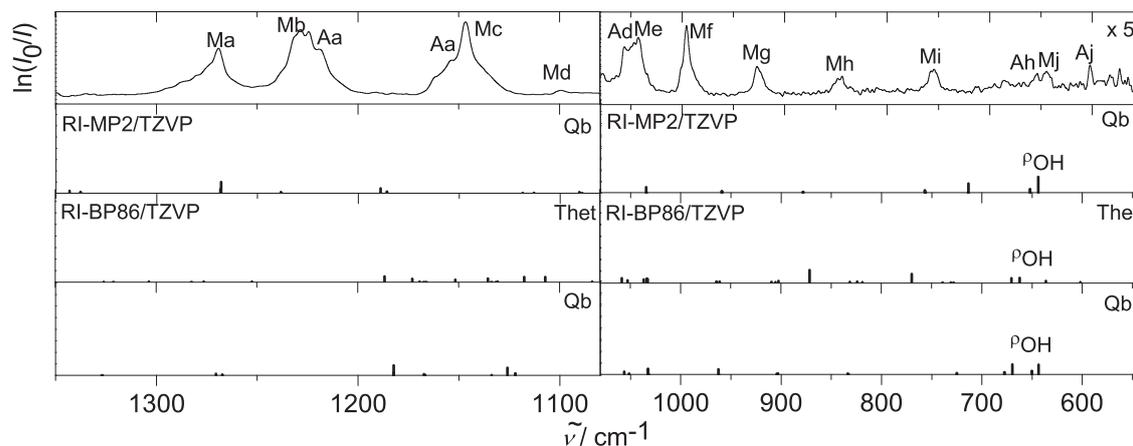


Abbildung 6.92.: *Spektrensimulation von racemischem Methyllaktat (RS-Mlac). Die Abbildung enthält die IR-Intensitäten des stabilsten heterochiralen Trimers und des stabilsten heterochiralen Tetramers auf verschiedenen Rechenniveaus. Die Wellenzahlen der RI-MP2- und RI-BP86-Rechnungen wurden unverändert übernommen [323].*

von Dc verantwortlich – eine Zuordnung, die auf Grund der ähnlichen Peakposition (experimentell genau so wie theoretisch) Sinn macht. Ahet₃ überlappt wahrscheinlich – wenn diese Struktur überhaupt auftritt – mit Da.

Ebenfalls noch zu klären ist die Frage nach den Peaks D* und Tb*. Um dies näher zu untersuchen wurden quantenchemische Rechnungen von gemischten Argon-Mlac-Clustern durchgeführt: Es wurde das stabilste Mlac-Dimer 81hom \mathbf{R} mit einem Argonatom an unterschiedlichen Positionen versehen. Dabei wurden ein Minimum AR1 und ein Sattelpunkt AR2 gefunden (s. Abb. 6.86, Energien und Frequenzen s. Tab. 6.59), die gegenüber der Dissoziation in 81hom \mathbf{R} und ein Argonatom eine kleine aber signifikante Dissoziationsenergie aufweisen. Auch der Vergleich mit der Dissoziationsenergie des Ar₂-Dimers (0.7 kJ mol⁻¹ auf MP2/6-311+G(d)) zeigt, dass es für Argonatome vorteilhafter ist, sich an ein Mlac-Dimer anzulagern, als Homocluster zu formen.

Die Wellenzahlverschiebung von AR1 relativ zu Peak Dd, der 81hom \mathbf{R} ohne Argon entspricht, beträgt -26 cm⁻¹ – ein Wert, der der experimentellen Verschiebung von -28 cm⁻¹ recht nahe kommt. Dieses Ergebnis stellt natürlich keinen Beweis dar, jedoch durchaus ein Argument für diese Erklärungsmöglichkeit. Bezüglich Tb* wurden keine quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Ein Umhüllungseffekt – sei es mit einem oder mehreren Argonatomen – scheint hier jedoch wahrscheinlicher als eine Erklärung durch Relaxation.

Es soll nun auf den Spektralbereich von 1350 bis 550 cm⁻¹ eingegangen werden. Für diesen Bereich wurden Frequenzsimulationen mit Rechnungen auf B3LYP- (s. Abb. 6.87, 6.88) und MP2-Niveau (s. Abb. 6.89 und 6.90) erstellt. Hier wurden

B3LYP/6-311++G(d,p)				
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
Qb	3600	1268	1777	4
	3600	1268	1769	716
	3602	363	1769	716
	3585	0	1771	0
C2	3449	2004	1788	35
	3491	1705	1791	333
	3507	54	1793	406
	3394	3	1795	339
C4	3507	2107	1792	0
	3507	2107	1785	13
	3533	0	1791	668
	3445	0	1791	668

Tabelle 6.56.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} der drei günstigsten Tetramerstrukturen des Mlac (homo- und heterochiral).

die Spektren jeweils so verschoben, dass Ma mit dem entsprechenden berechneten Monomerpeak übereinstimmt.

Außerdem wurden die von T. Adler angefertigten Rechnungen entsprechend des betrachteten Spektralbereichs ausgewertet (s. Abb. 6.91 und 6.92). Die Wellenzahlen der RI-MP2- und RI-BP86-Rechnungen wurden unverändert übernommen. Die berechneten Intensitäten wurden wie folgt skaliert: Monomer unverändert, Dimer $\times \frac{1}{5}$, Trimer $\times \frac{1}{10}$, Tetramer $\times \frac{1}{13}$.

Sowohl bei B3LYP- als auch bei MP2-Rechnungen zeigt sich, dass die Monomerfrequenzen recht gut mit den Erwartungen übereinstimmen. Der prominenteste Clusterpeak Aj scheint im Fall der B3LYP-Rechnungen von 81homR verursacht zu werden. Ahom_2 weist einen Peak auf, der sogar noch besser passen würde, allerdings liegt diese Struktur höher in der Energie und ist daher eine unwahrscheinlichere Zuordnung. 81homR dagegen wurde im OH-Streckschwingungsbereich schon nachgewiesen. 81homS scheint auf B3LYP-Niveau völlig unauffällig zu sein: Es weist keine besonders prägnanten Banden in dem betrachteten Bereich auf. Ah und Ai können eventuell dem Dimer Ahom_1 und der Trimerstruktur Tb zugeordnet werden. Af und Ag weisen eine gewisse Übereinstimmung mit einem von dem C₂-symmetrischen Tetramer verursachten Multiplett auf, während die C₄-symmetrische Struktur – die darüber hinaus höherenergetischer und unwahrscheinlicher ist als C2 – unauffällig wirkt. Die restlichen Clusterschwingungen, insbesondere oberhalb von 1100 cm^{-1} , zeigen nur kleine Verschiebungen und bei der gegebenen Skalierung geringe Intensitäten. Dies ist konsistent mit den experi-

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0	ΔE_e	ΔE_0	D_e	D_0
81hom R	0.00	0.00	26.87	20.86	0.00	0.00	51.26	45.42
Ahom_1	5.75	4.58	21.11	16.28	1.39	2.40	49.87	43.02
Ahet_1	10.46	9.91	16.41	10.95	1.60	3.27	49.65	42.14
81het S	1.02	0.80	25.85	20.05	2.19	2.49	49.07	42.93
Ahet_2	5.35	4.14	21.52	16.72	3.39	4.08	47.87	41.34
Ahom_2	7.91	6.31	18.95	14.55	4.10	4.48	47.16	40.93
Ahet_3	10.62	9.38	16.24	11.47	4.19	3.41	47.07	42.01
81hom S	1.29	1.08	25.57	19.77	5.21	4.80	46.04	40.61
Ahom_3	15.13	11.69	11.74	9.17	7.00		44.26	
Ahet	10.62	9.40	16.24	11.45	7.05		44.21	
Ahet_4	5.34	3.97	21.52	16.88	7.37		43.88	
Ahet_5	5.59	4.55	21.27	16.31	9.20		42.05	

Tabelle 6.57.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien von zwölf Dimerstrukturen des Mlac in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_e auf MP2/6-311+G(d)-Niveau sortiert.*

mentellen Ergebnissen, die ebenfalls wenig prägnante Clusterbanden mit kleinen Verschiebungen gegenüber dem Monomer aufweisen.

Die Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau weichen wie erwartet von denen auf B3LYP-Niveau ab. Es existiert in dem abgebildeten Spektralbereich kein Peak mehr, der Aj zuzuordnen wäre, außer 81hom**S**, wobei auch dieses keine gute Übereinstimmung liefert. ρ_{OH} der 81hom**R**-Struktur wird hier zu 418 cm^{-1} vorhergesagt. Verschiebt man die Schwingung entsprechend der Abbildung resultiert erhält man eine Position von 389 cm^{-1} . Ahom_1 passt immer noch gut zu Ah oder Ai. Für die größeren Cluster wurde auf diesem Niveau keine Frequenzrechnung durchgeführt.

Auf RI-MP2- und RI-BP86-Niveau liegen Rechnungen für Tb, C2 und C4 vor. Die Rechnungen unterstützen eine Zuordnung von Af und Ag zu C2. C4 weist zumindest auf RI-BP86-Niveau auch eine Frequenz in diesem Bereich auf, da diese Struktur jedoch instabiler ist, ist C2 hier die wahrscheinlichere Wahl.

Die Prognosen für die heterochiralen Dimere sollten gemäß den experimentellen Ergebnissen keine besonders prägnanten Peaks im Spektrum hervorbringen, da die Chiralitätserkennungseffekte hier vor allem durch das Verschwinden oder kleiner werden von Peaks (Ai, Af, Ag) gekennzeichnet sind. Diese Erwartungen werden zumindest teilweise erfüllt. Von den Dimeren scheinen nur Ahet_1 und Ahet_2 Peaks von signifikanter Intensität hervorzubringen (sowohl auf B3LYP- als auch auf MP2-Niveau). Diese lassen sich allerdings vom Spektralbereich her gut mit den

	B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311+G(d)			
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I
81hom R	3644	79	1765	73	3726	8	1784	137
	3662	1164	1768	691	3738	362	1788	308
Ahom_1	3610	744	1769	214	3650	427	1783	194
	3710	81	1788	349	3735	53	1794	260
Ahet_1	3633	596	1770	276	3659	387	1781	259
	3718	74	1792	293	3755	42	1794	222
81het S	3642	67	1765	50	3681	201	1783	237
	3660	1123	1768	730	3751	219	1788	313
Ahet_2	3607	653	1769	223	3622	464	1784	209
	3715	85	1787	336	3755	43	1794	268
Ahom_2	3686	599	1745	336	3235	9	1783	266
	3745	76	1785	337	3668	290	1794	201
Ahet_3	3719	0	1758	0	3747	4	1779	0
	3720	149	1768	462	3748	76	1785	386
81hom S	3643	43	320	1766	3698	33	1780	610
	3659	1066	18	1770	3711	628	1782	50
Ahom_3	3713	194	1775	564				
	3747	74	1780	42				
Ahet	3719	0	1758	0				
	3720	149	1768	462				
Ahet_4	3613	657	1769	226				
	3717	86	1787	332				
Ahet_5	3601	782	1773	232				
	3707	91	1786	340				

Tabelle 6.58.: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} sowie IR-Intensitäten I in km mol^{-1} von den zwölf günstigsten Dimerstrukturen des Mlac auf verschiedenen Rechenniveaus.

undifferenzierten Clusterbanden um Ah in Einklang bringen. Weder Thet noch Qb weisen intensive Banden in diesem Bereich auf und auch bei 81het**S** liegt ρ_{OH} mit 544 cm^{-1} (unverschoben) bei zu kleinen Wellenzahlen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Mlac trotz mittlerweile recht umfangreicher Untersuchungen noch einige Geheimnisse birgt. Der OH-Streckschwingungsbereich ist immer noch nicht restlos verstanden. Es existierten Dimerstrukturen, deren Anwesenheit im Jet bewiesen wurde (81hom**R**) oder zumindest vermutet werden kann (Ahom_1, Ahet_1, 81het**S**), endgültige Zuordnungen sind jedoch schwierig. Eine Erklärung der Spektren ist prinzipiell auch über die günstigste Dimerstruktur 81hom**R** möglich, deren OH-Streckschwingung

6. Carbonylgruppen in Wasserstoffbrücken

	MP2/6-311+G(d)				
	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	I	ΔE_e	D_e	D_0
AR2	3722	10	0.00	6.91	
	3734	356			
AR1	3693	38	1.17	5.73	5.58
	3712	856			
Ar ₂				0.66	0.54

Tabelle 6.59.: *Relative Energien und Dissoziationsenergien in das entsprechende Mlac-Dimer 81homR und ein Argonatom in kJ mol^{-1} mit $(\Delta E_0, D_0)$ und ohne $(\Delta E_e, D_e)$ Einbeziehung der Nullpunktsenergie. Die Strukturen sind nach steigender Energie ΔE_e sortiert. Auch die entsprechenden OH-Streckschwingungen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ in cm^{-1} und die entsprechenden IR-Intensitäten I in kmol^{-1} sind mit angegeben. In der letzten Zeile ist die Dissoziationsenergie eines Argondimers $(\text{Ar})_2$ bei gleichem Recheniveau angegeben.*

durch Wechselwirkung mit der Torsion des gebildeten Zyklus in die Peaks Da, Db, Dd und De aufspaltet. Ahom_1 könnte in dieser Art der Interpretation Beiträge zur Intensität von Tb leisten. Zwingend notwendig ist dies für die Erklärung der beobachteten Effekte aber nicht. Tb* über dieses Dimer zu erklären scheint weniger plausibel als eine Zuordnung zu einem Mlac-Ar-Aggregat. Eine Anlagerung eines einzelnen Argon-Atoms z. B. in der von dem Mlac-Trimer gebildeten „Schale“ sollte – analog zu D* – mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht werden. Im Bereich unterhalb von 1350 cm^{-1} scheint die Situation etwas einfacher zu sein, wobei hier die oft konturlosen Clusterbereiche und das begrenzte Signal-zu-Rausch-Verhältnis auch mehr Raum für Spekulationen lassen. Mit dem Wissen, das aus Untersuchungen des OH-Bereiches und anderen Vorarbeiten [322,323,335] gewonnen wurde, lassen sich die Strukturen 81homR, C2, Ahom_1 auch in diesem Spektralbereich wiederfinden. Die prominentesten Peaks sind hier oft die stark verschobenen Librationsschwingungen der OH-Funktion (in den Spektrensimulationen markiert durch ρ_{OH}). Die entsprechende Schwingung des Monomers wird für 274 cm^{-1} vorhergesagt (MP2/6-311+G(d)) und liegt weit außerhalb des Messbereiches. Die genannten Strukturen reichen prinzipiell aus, um die beobachteten Effekte erklären. Eine absolute Sicherheit ist jedoch auch hier nicht gegeben. Argonrelaxation in dem Bereich zwischen 1350 und 550 cm^{-1} wäre prinzipiell interessant, jedoch von hohem Messaufwand begleitet: Eine gute Messung unterhalb von 1100 cm^{-1} benötigt mindestens 1000 Gaspulse (im OH-Bereich nur 50 bei gleichen Bedingungen). Bei Intensitätsabnahme oder Verbreiterung der Peaks durch Argonzugabe erhöht sich dieser Aufwand noch weiter. Geeignete Rückschlüsse sollten die bisher recht begrenzten Ramanmessungen [335] geben, die zusätzlich zu

dem OH-Streckschwingungsbereich auch auf den unteren Spektralbereich ausgedehnt werden sollten.

6.2.5. Zusammenfassung: Hydroxycarbonylverbindungen

An dieser Stelle soll versucht werden, die bisherigen Ergebnisse bezüglich der Hydroxycarbonylverbindungen zu vergleichen und zusammenzufassen. In Tab. 6.60 sind die Siedepunkte von HA [221], Mlac [352] und 4HB¹² sowie die experimentellen Wellenzahlverschiebungen und die ungefähren maximalen Dissoziationsenergien auf MP2-Niveau der verschiedenen Clusterspezies zusammengefasst. Diese Werte sind natürlich mit Vorsicht zu betrachten, da in vielen Fällen die Zuordnung der Peaks noch nicht gesichert ist. Einige prinzipielle Tendenzen können dennoch daraus abgeleitet werden.

Die einfachsten Rückschlüsse sind hier bezüglich der Clustertendenzen möglich. Bereits die Siedepunkte der einzelnen Komponenten lassen erahnen, dass im Fall von 4HB stärkere Wechselwirkungen zu erwarten sind. Unterstützt werden sie durch die Tatsache, dass trotz deutlich geringerer Konzentrationen im Jet Aggregate größer als das Dimer beobachtet werden können. Auch die maximalen Wellenzahlverschiebungen der einzelnen Clusterspezies sind größer als die der beiden anderen Komponenten. Bezüglich der Dissoziationsenergien mangelt es noch an einer ausreichenden Zahl an Rechnungen. Die Dissoziationsenergie des stabilsten Dimers ist von den drei Substanzen die höchste. Im Fall des Trimers trifft dies nicht zu, allerdings wurde hier bisher auch nur eine Struktur optimiert, die wahrscheinlich nicht das globale Minimum darstellt. Die Unterschiede zwischen Mlac und HA scheinen diesbezüglich kleiner zu sein, allerdings lässt sich auch hier auf eine Präferenz in der Clusterbildung für Mlac schließen.

In Abb. 6.93 sind Jetspektren der drei Substanzen (im Fall von Mlac sowohl enan-

¹²Berechneter Wert: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2009 ACD/Labs). Der Wert wurde der Scifinder-Datenbank entnommen.

	HA	4HB	Mlac
T_b / K	419	429	417
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Dimer}}$ / cm^{-1}	-41	-169	-98
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Trzyk}}$ / cm^{-1}	-108	-190	-108
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Tzyk}}$ / cm^{-1}	-191	-302	-287
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{TS4}}$ / cm^{-1}	-125	-	-165
$D_e(\text{Dimer})$ / kJ mol^{-1}	50	57	51
$D_e(\text{Trzyk})$ / kJ mol^{-1}	119	(86)	129
$D_e(\text{Tzyk})$ / kJ mol^{-1}	182	-	173
$D_e(\text{TS4})$ / kJ mol^{-1}	181	-	211

Tabelle 6.60.: Siedepunkte T_b bei Normaldruck, maximale experimentell bestimmte Verschiebungen der verschiedenen Clustergrößen $\Delta\nu$ und berechnete Dissoziationsenergien D_e auf MP2/6-311+G(d)-Niveau.

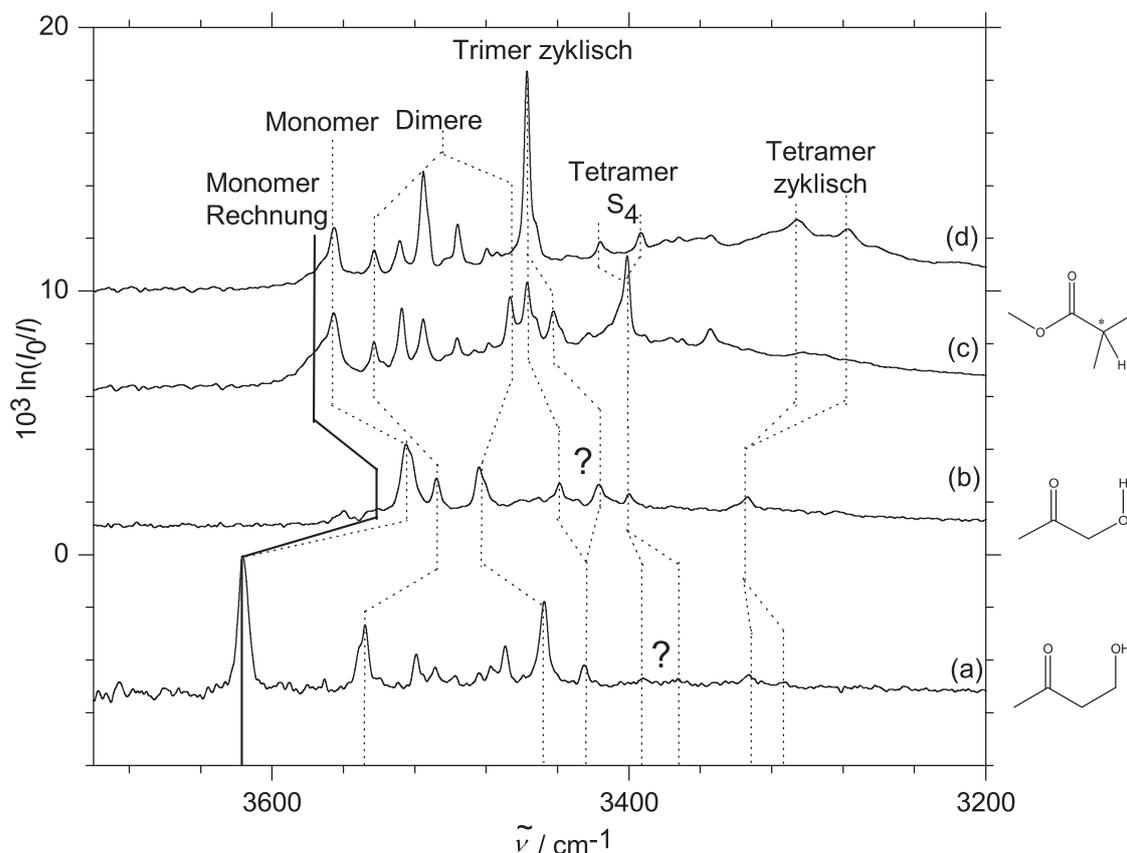


Abbildung 6.93.: Vergleich der Jetspektren von HA, Mlac und 4HB, gemessen bei 0.7bar Stagnationsdruck. (a) Jetspektrum von 4HB, gemessen bei einer Substanzkonzentration von 0.014 % in Helium und skaliert mit 5. (b) Jetspektrum von HA, gemessen bei einer Substanzkonzentration von 0.15 % in Helium. (c) Jetspektrum von DL-Mlac, gemessen bei einer Substanzkonzentration von 0.14 % in Helium. (d) Jetspektrum von L-Mlac, gemessen bei einer Substanzkonzentration von 0.14 % in Helium. Die auf MP2/6-311+G(d)-Niveau berechneten Peakpositionen der jeweils stabilsten Monomerkonformation wurden so verschoben, dass im Fall von 4HB Theorie und Experiment übereinstimmen und als durchgehende Linie in die Graphik eingetragen.

tiomerenrein als auch racemisch) gegenübergestellt. Es wurde versucht, die analogen Clusterpeaks einander zuzuordnen – soweit dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt möglich ist. Es ist auffällig, dass für alle gezeigten Spektren ein ähnlicher Grundaufbau zu existieren scheint, auch wenn die einzelnen Verschiebungen teilweise stark variieren: Immer existiert ein mehr oder weniger komplexer Dimerbereich im Spektrum, gefolgt von einem (wahrscheinlich in allen Fällen zyklischen) Tri-

mer, einem S_4 -symmetrischen Tetramer (analog zu der Qb-Struktur des Mlac) und einem zyklischen, OH \cdots OH-verbrückten Tetramer. So oder zumindest ähnlich scheinen Spektren von Hydroxycarbonylverbindungen sich immer zusammenzusetzen.

Die Position des Monomerpeaks variiert je nach Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrücke. Im Fall von HA scheint diese am stärksten zu sein, der entstehende 5-Ring ist gegenüber dem bei 4HB vorliegenden 6-Ring bevorzugt. Das Methyl-laktatmonomer liegt zwischen diesen beiden Werten. Die Position der Monomerpeaks relativ zueinander wird von den Rechnungen gut widergespiegelt. Bei Testrechnungen bezüglich des „offenen“ Monomers ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke wurden sehr ähnliche Werte erhalten (HA 3841 cm^{-1} , Mlac 3821 cm^{-1} , 4HB 3833 cm^{-1}). Daraus ergeben sich Verschiebungen relativ zu den jeweiligen gebundenen Monomerstrukturen, die mit der aus den experimentellen Spektren gewonnenen Reihenfolge der Wasserstoffbrückenstärke übereinstimmen (HA -110 cm^{-1} , Mlac -56 cm^{-1} , 4HB -28 cm^{-1}). Bei den betrachteten Substanzen ist oft im Gasphasenspektrum (hier nicht dargestellt) eine schwache Bande sichtbar, die die in der vorliegenden Literatur [324, 326–328, 341] der „freien“ OH-Funktion zugeordnet wird. In allen Gasphasenspektren ist darüber hinaus eine rotverschobene Bande erkennbar, die den ersten Oberton der Carbonylstreckschwingung repräsentieren könnte. Da diese beiden intensitätsschwachen Seitenbanden bei allen Hydroxycarbonylverbindungen auftreten und erstaunlich symmetrisch um die Hauptbande verteilt sind, soll hier kurz eine alternative Zuordnung aufgezeigt werden. So ist es auch möglich, dass diese Banden Kombinationsbanden mit Torsionsschwingungen niedriger Wellenzahl darstellen. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für Glycidol [353] und das Methanol-Trimer [354] diskutiert. Die Übereinstimmungen zwischen den beobachteten Verschiebungen und den berechneten niedrigsten Frequenzen, die den Partner für diese Kombination darstellen sollten, variiert jedoch. Die experimentellen Aufspaltungen relativ zum Hauptpeak betragen für Mlac $-74/+81 \text{ cm}^{-1}$, für HA $-65/(+155 [326]) \text{ cm}^{-1}$ und für 4HB $-58/+59 \text{ cm}^{-1}$, während die auf MP2/6-311+G(d)-Niveau berechneten niedrigsten Torsionsschwingungen für Mlac bei 47 cm^{-1} , für HA bei 90 cm^{-1} und für 4HB bei 53 cm^{-1} liegen. Dagegen spricht außerdem die Tatsache, dass für die zu höheren Wellenzahlen verschobene Bande in Ref. [324] deutliche Temperaturabhängigkeit gezeigt wurde, die im Fall von Kombinationsbanden auch für das rotverschobene Äquivalent zu erwarten wäre. Ein Argument für diese Theorie sind andererseits die noch weniger intensiven Seitenbanden, die bei noch größeren Verschiebungen im Gasphasenspektrum sichtbar sind. Endgültig bewiesen werden kann hier keine der beiden Möglichkeiten. Für die Interpretation der Jetspektren ist dies jedoch nicht von Belang: Im Jet sind die Seitenbanden auf Grund ihrer geringen Intensität nicht mehr erkennbar bzw. werden durch die Kühlung in der Expansion unterdrückt. Der Dimerbereich ist wie bereits erwähnt bei allen betrachteten Substanzen der komplexeste Teil des Spektrums. Im Fall von HA scheint das Spektrum am ein-

fachsten – ein Befund, der auf Grund des fehlenden Substituenten zu erwarten war. Interessant ist an dieser Stelle, dass das Spektrum große Ähnlichkeit zu den Jetspektren des Methylglykolats [322] und des Methylmandelats [147] aufweist, bei denen ebenfalls nur zwei Dimerpeaks existieren. Für Methylglykolat ist dies leicht verständlich: Die logische Schlussfolgerung besteht darin, dass die Esterfunktion des Glykolats für die Dimerbildung (und offensichtlich auch für die größeren Cluster) nicht von Belang ist. Der Befund des Methylmandelats verblüfft jedoch, da das Jetspektrum durch die Einführung eines Substituenten im Fall von Mlac deutlich verkompliziert wird. Dies scheint demzufolge speziell mit der Methylgruppe zusammen zu hängen. Genaue Aussagen sind hier allerdings ohne weitere Untersuchungen schwierig. Auch der Dimerbereich von 4HB ist sehr komplex – und noch sehr unvollständig in der Peakzuordnung. Hier wird jedoch der große Einfluss der zusätzlichen CH_2 -Gruppe auf die Dimerbildung deutlich, der für die größeren Cluster wahrscheinlich wieder abnimmt.

Auch bezüglich der quantenchemischen Rechnungen zu den Dimeren scheint es weitreichende Analogien zu geben. Eine C_2 -symmetrische, zyklische Struktur mit zwei $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Kontakten ist prinzipiell immer möglich, stellt teilweise aber nicht das globale Minimum dar – eine insertierte, gefaltete Struktur ist z. B. bei 4HB stabiler. Ebenfalls von großer Bedeutung sind Assoziate mit einer $\text{OH}\cdots\text{OH}$ -Verknüpfung, die zusätzlich über Dispersionswechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und CH -Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Im Fall von HA wird sogar das globale Minimum durch eine solche Struktur repräsentiert. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen scheinen hier genau so wie bei Mlac einen größeren Einfluss auf die energetische Reihenfolge der Dimere zu haben als CH -Wasserstoffbrücken. Allen betrachteten Hydroxycarbonylverbindungen ist darüber hinaus gemein, dass die gefundenen Dimerstrukturen scheinbar kein vollständiges Verständnis der experimentellen Befunde erlauben. Dies macht eine Interpretation über Wechselwirkungen mit Torsionsschwingungen, wie sie bereits mehrfach angesprochen wurde, umso wahrscheinlicher.

Bei den größeren Clustern scheint es in allen Fällen zyklische Trimere und Tetramere zu geben (C_3 -, C_2 - oder C_4 -Symmetrie). S_4 -symmetrische, Qb-artige Strukturen spielen bei allen α -Hydroxycarbonylverbindungen eine Rolle. Inwiefern eine solche Struktur auch für 4HB möglich ist, muss noch untersucht werden.

Für alle Substanzen bieten sich als Ergänzung Ramanspektren an. Auch FTIR- und Ramanspektren unterhalb von 1500 cm^{-1} können sinnvoll sein, sind allerdings recht zeitaufwändig.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flüchtige organische Verbindungen im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Aggregation untersucht. Der Filet-Jet hat sich hierbei als geeignetes Instrument nicht nur zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken, sondern auch von durch Elektrostatik und Dispersionswechselwirkungen dominierten Clustern erwiesen. Die in Kap. 4 untersuchten CH-Chromophore zeigen die Vielseitigkeit dieses Wasserstoffbrückendonors bei der Aggregation mit Carbonylgruppen, sp^3 -hybridisierten Aminofunktionen, Ethern und π -Systemen. Zu diesen Systemen wurden im Rahmen dieser Arbeit keine quantenchemischen Rechnungen durchgeführt, bereits publizierte Ergebnisse [9, 10, 71] zeigen jedoch, dass die erreichten Bindungsenergien¹ mit teilweise über 20 kJ mol^{-1} durchaus signifikant sind. Im Experiment sind diese Aggregate daher häufig gut nachzuweisen. Sie sind auch im Hinblick auf praktische Anwendungen wie die Anästhesie von Interesse. Die Ergebnisse laden dazu ein, den Einfluss dieser funktionellen Gruppe auf das Aggregationsverhalten anderer Substanzklassen zu untersuchen, die nicht von vornherein durch die Abwesenheit alternativer Bindungsmöglichkeiten für derartige Wechselwirkungen prädestiniert sind.

In Kap. 5 wurden daher zunächst unterschiedliche Substanzen untersucht, die einen NH-Schwingungschromophor enthalten. Je nachdem, ob dieser in sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung vorliegt, wirkt er als guter Donor und schlechter Akzeptor oder umgekehrt. Bei fast allen gewählten Beispielen konnte mittels quantenchemischer Rechnungen die Bedeutung schwacher Wechselwirkungen wie CH-Wasserstoffbrücken oder Dispersions- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Am Beispiel der gemischten Trimere von Pyrrol und Pyrrolidin (s. Kap. 5.3.4) zeigt sich, dass diese Wechselwirkungen teilweise sogar konkurrenzfähig zu Interaktionen unter NH-Donorbeteiligung sind: Ein $\text{NH} \cdots \text{NH} \cdots \text{NH}$ -Zyklus wird hier zu Gunsten eines über zwei $\text{NH} \cdots \text{NH}$ - und einige aliphatische $\text{CH} \cdots \pi$ -Kontakte gebundenen Zyklus' aufgebrochen. Derartige schwache Wechselwirkungen tragen außerdem oft als zusätzliche Stabilisierung zu der schlussendlichen Geometrie der Aggregate bei.

In Kap. 6 wurden Hydroxycarbonylverbindungen, Ester und Ketone behandelt. Obwohl im Fall der Hydroxycarbonylverbindungen ein guter Wasserstoffdonor (OH-Funktion) und ein gute Wasserstoffakzeptor (Carbonylfunktion) vorliegen,

¹Aceton/Halothan: RI-MP2/cc-pVTZ 20.9 kJ mol^{-1} [71].

DME/Halothan: MP2/aug-cc-pVQZ 24.6 kJ mol^{-1} [10].

NH_3 /Chloroform: MP2/aug-cc-pVDZ 28.7 kJ mol^{-1} [9].

konnte der Einfluss schwacher Wechselwirkungen auf die Struktur nachgewiesen werden. Assoziate, die eine mögliche reguläre Wasserstoffbrücke zu Gunsten sekundärer Wechselwirkungen aufgeben, gehören stets zu den günstigsten Strukturen und bilden im Fall des Hydroxyaceton-Dimers sogar das nach derzeitigem Wissensstand globale Minimum (vgl. Kap. 6.2).

Estern und Laktone andererseits bleiben nur CH-Wasserstoffbrücken, Dispersion und elektrostatische Wechselwirkungen für die Aggregatbildung. Letztere führen bei großen Dipolmomenten (z. B. Ethylencarbonat) durchaus zu Wechselwirkungen, die mit denen sehr starker Wasserstoffbrücken (z. B. Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylat) vergleichbar sind.

Vergleiche zwischen Laktondimeren und Dimeren der Hydroxycarbonylverbindungen zeigen erstaunlich viele strukturelle Analogien: In beiden Fällen spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen besonders zwischen Carbonylgruppen eine entscheidende Rolle bei der Aggregation. Sie können in direkter Konkurrenz zu Wasserstoffbrückenwechselwirkungen stehen, zumal letztere auch schon intramolekular realisiert werden.

Es sollen im Folgenden einzelne, besonders erwähnenswerte Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal dargestellt werden. Im Bereich der CH-Funktionalitäten sind hier besonders die Chloroform/Ammoniak-Coexpansionen hervorzuheben. Die gemischten Aggregate zeigen beachtliche spektrale Verschiebungen, die auf eine drastische Verstärkung der CH...N-Wasserstoffbrücke durch Anlagerung weiterer Ammoniakmoleküle an das Dimer hindeuten.

Bezüglich der NH-Funktionen wurde die Überlegenheit der sp^2 -hybridisierten NH-Funktion über die sp^3 -hybridisierte Form im Hinblick auf die Wasserstoffdonorfähigkeiten mehrfach gezeigt. Besonders gut erkennbar ist dies am Beispiel des Methyl-1H-Pyrrol-2-Carboxylats, das im Gegensatz zu den unspezifisch aggregierenden aliphatischen Aminoestern stabile, β -Faltblatt-ähnliche Wasserstoffbrückenmotive ausbildet.

Die Schwerflüchtigkeit der Laktone konnte auf die erzwungene *trans*-Position der Esterfunktion und die dadurch erhöhte Polarität zurückgeführt werden. Durch Analyse von Methylacetat/ CO_2 -Coexpansionen konnten Rückschlüsse auf das Löslichkeitsverhalten in überkritischem CO_2 gewonnen werden. Am Beispiel der Hydroxycarbonylverbindungen konnte die Bedeutung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch bei diesen Verbindungen gezeigt werden: α -Hydroxycarbonylverbindungen bilden Dimerstrukturen aus, die unter teilweisem Erhalt der internen Wasserstoffbrücke die Carbonyl-Carbonyl-Wechselwirkungen optimieren.

Um die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Systeme vollständig interpretieren zu können, sind häufig weitere Untersuchungen notwendig. Diese beinhalten sowohl quantenchemische Rechnungen als auch experimentelle Ansätze. So wird das Thema der Laktone bereits in den Referenzen [198] und [199] weiter verfolgt. Bei fast allen betrachteten Systemen drängen sich darüber hinaus Raman-Messungen

auf, die aus unterschiedlichen Gründen die IR-Resultate sinnvoll ergänzen sollten. Für viele der behandelten Beispiele mit CH-Funktion existieren schon Raman-spektren [50], deren Vorteil hier im Wesentlichen in den schmalen Peaks und der dadurch erleichterten Interpretation der Spektren liegt. Bei den Pyrrolidin-aggregaten ist ein Nachweis der zyklischen, größeren Aggregate gelungen. Es lässt sich aus den bereits angefertigten Messungen auch die Davydov-Aufspaltung in zyklischen Strukturen bestimmen. Untersuchungen zu substituierten Pyrrolidin-derivaten oder dem kleineren Azetidin können hier die Interpretation der Spektren vervollständigen.

Im Fall der Aminosäureester (Prolin- und auch andere Aminosäureester) existieren noch keine Ramanmessungen. Da NH-Streckschwingungsbanden im Raman-spektrum eine höhere Intensität aufweisen, wäre aber auch hier eine Ergänzung sinnvoll. Darüber hinaus können Monomer- leichter von Dimerbanden separiert werden, da im Gegensatz zum IR-Experiment keine so ausgeprägte Intensitäts-verstärkung bei der Aggregation auftritt: Eine Bande, die im Ramanspektrum deutlich intensiver ist als im IR-Spektrum ist wahrscheinlich einem Monomer zu-zuordnen. Auch die in Kap. 6 behandelten Carbonylverbindungen sollen mittels Ramanspektroskopie weiter untersucht werden. So müssten im Fall von Cyclo-pentanon und den Methylacetat/CO₂-Mischungen die schmalen Banden im Ra-manspektrum zu einer leichteren Interpretation der Spektren führen und so die aus den IR-Spektren erhaltenen Resultate ergänzen. Für die Hydroxycarbonylver-bindungen sind vor allem Erkenntnisse bezüglich der Clustersymmetrie von In-teresse. Der Spektralbereich unterhalb von 1000 cm⁻¹ sollte ebenfalls untersucht werden – sinnvollerweise zunächst am Beispiel des Methyllaktats, da hier bereits IR-Vergleichsspektren existieren. Im Fall von Cyclopentanon können außerdem Messungen einer deuterierten Variante Aufschluss über mögliche Obertöne oder Kombinationsbanden im Spektrum geben. Das Thema der „schwachen“ Wechsel-wirkungen zwischen Molekülen stellt so auch über den Rahmen dieser Arbeit hi-naus einen aufschlussreichen und lohnenswerten Forschungsgegenstand dar.

A. Optikparameter

Filet-Jet: Equinox 55

Allgemein gültige Parameter

Optik-Parameter			
Messkanal	X1		
Modul.-Frequenz	80 kHz		
Stabl.-Verzög.	2 s	Verstärkung	on
Mess-Verzög.	0 s	Verstärk.-Fenster	300
		Signal Verstärk.	auto
Auflösung	2.0 cm ⁻¹	Referenz Verstärk.	auto
Aufnahme-Parameter			
Untere Frequenzgrenze	15800 cm ⁻¹	Akq.-Modus	Single-Sided Fast-Return
Obere Frequenzgrenze	0 cm ⁻¹	Korrelations Test	-
Tiefpassfilter	-		
Hochpassfilter	-		
FT-Parameter			
Start Frequenz	15800 cm ⁻¹	Phasen Korrekt.	Mertz
End Frequenz	0 cm ⁻¹	Phasenauflösung	16 cm ⁻¹
Zero Filling	4	Apodisierung	Norton-Beer-Medium

Parameterblöcke

Parameterblock	Detektor	Blende / mm	Opt. Filter (Bereich / cm ⁻¹)	Lichtquelle	Strahlteiler
102A1_11	InSb 2 mm	3.5	F1 (4000–2860)	Wolfram	CaF ₂
102B3_1	MCT 2 mm	3.5	F5 (1800–1700)	Globar	KBr
sh081008	InSb 2 mm	3.5	F9 (3600–2000) F2 (3300–2000)	Globar	KBr
sh140708	MCT 2 mm	3.5	F15 (2000–800)	Globar	KBr
sh170608	InSb 2 mm	3.5	F9 (3600–2000)	Globar	KBr
sh210508	InSb 2 mm	3.5	F2 (3300–2000)	Globar	CaF ₂
sh211106	InSb 2 mm	1.85	F2 (3300–2000)	Globar	CaF ₂
sh260508	InSb 2 mm	2.4	F9 (3600–2000)	Globar	KBr

Filet-Jet: IFS66v/s

Allgemein gültige Parameter

Optik-Parameter			
Messkanal	X1	Detektor	Extern, links
Modul.-Frequenz	80 kHz		
Stabl.-Verzög.	2 s	Verstärkung	on
Mess-Verzög.	0 s	Verstärk.-Fenster	300
		Signal Verstärk.	auto
Auflösung	2.0 cm ⁻¹	Referenz Verstärk.	auto
Aufnahme-Parameter			
Untere Frequenzgrenze	15800 cm ⁻¹	Akq.-Modus	Single-Sided Fast-Return
Obere Frequenzgrenze	0 cm ⁻¹	Korrelations Test	-
Tiefpassfilter	-		
Hochpassfilter	-		
FT-Parameter			
Start Frequenz	15800 cm ⁻¹	Phasen Korrekt.	Mertz
End Frequenz	0 cm ⁻¹	Phasenauflösung	16 cm ⁻¹
Zero Filling	4	Apodisierung	Norton-Beer-Medium

Parameterblöcke

Parameterblock	Detektor	Blende / mm	Opt. Filter (Bereich / cm ⁻¹)	Lichtquelle	Strahlteiler
sh090126	InSb 2 mm	3.5	F2 (3300-2000)	Globalar	KBr
sh090129/sh090629	MCT 2 mm	5.0	F3 (1350-600)	Globalar	KBr
	MCT 1 mm	5.0	F12 (1000-500)	Globalar	KBr
sh090312	InSb 2 mm	3.5	F2 (3300-2000)	Globalar	KBr
sh090317	InSb 2 mm	3.5	F7+F14 (3900-2950)	Wolfram	CaF ₂
sh090518	InSb 2 mm	5.0	F7+F14 (3900-2950)	Wolfram	CaF ₂

Vektor 22

Parameter

Optik-Parameter			
Quelle	Globalar (MIR)		
Strahlteiler	KBr	Blende	3.0
Detektor	DTGS (intern)		
Modul.-Frequenz	10 kHz		
		Signal Verstärk.	auto
Auflösung	1.0 cm ⁻¹	Referenz Verstärk.	auto
Aufnahme-Parameter			
Untere Frequenzgrenze	7000 cm ⁻¹	Akq.-Modus	Single-Sided
Obere Frequenzgrenze	0 cm ⁻¹		-
FT-Parameter			
Start Frequenz	7000 cm ⁻¹	Phasen Korrekt.	Mertz
End Frequenz	0 cm ⁻¹	Phasenauflösung	128 cm ⁻¹
Zero Filling	2	Apodisierung	Norton-Beer-Medium

Zuordnung der Parameterblöcke

Abbildung	Parameterblock	Abbildung	Parameterblock
4.3	sh210508	6.10	sh081008
4.4	sh260508	6.11	sh081008
4.5	sh170608	6.12	sh140708
4.6	sh170608	6.13	sh140708
4.7	sh260508	6.14	sh140708
4.9	sh090126	6.21 (a-g)	sh090312
	sh090129	6.21 (h)	Vektor 22
4.11	sh260508	6.22	sh090312
4.12	sh090126	6.23 (a-d)	sh170608
	sh090129	6.23 (e) und (f)	Vektor 22
4.13	sh090126	6.32 (a-h)	sh140708
	sh090129	6.32 (i)	Vektor 22
4.15	sh090126	6.33 (a-c)	sh081008
	sh090129	6.33 (d) und (e)	Vektor 22
4.16	sh090129	6.39 (a-f)	sh041006
5.2 (a-d)	102A1_11	6.39 (g)	Vektor 22
5.3 (a-d)	102A1_11	6.40	sh211106
Spektren (a') und (b') aus		6.50	102A1_11
5.2 und 5.3	102B3_1	6.51	sh140708
5.4	102A1_11	6.52	102A1_11
5.5	102A1_11	6.59	102A1_11
5.6	102A1_11	6.60	sh140708
5.14	102A1_11	6.61	102A1_11
5.15	sh041006	6.69	sh140708
5.17	sh090518	6.72	sh090317
5.20	102A1_11	6.73	sh090317
5.33	102A1_11	6.74	sh090317
5.34	102A1_11	6.75	sh090317
5.40	102A1_11	6.76	sh090317
6.2	sh140708	6.77	sh090317
6.3	sh140708	6.78	sh090317
6.4	sh140708	6.79	sh090229
6.5	sh140708	6.80	sh090229
6.6	sh140708	6.93 (a)	102A1_11
6.7	sh140708	6.93 (b)	102A1_11
6.8	sh140708	6.93 (c)	sh090317
6.9	sh081008	6.93 (d)	sh090317

Literaturverzeichnis

- [1] I. Alkorta, I. Rozas und J. Elguero. Non-conventional hydrogen bonds. *Chem. Soc. Rev.*, 27:163–170, 1998.
- [2] Donald J. Voet, Judith G. Voet, Charlotte W. Pratt, and Ulrich Hahn. *Lehrbuch der Biochemie*. Wiley-VCH, 2002.
- [3] G. R. Desiraju. The C–H···O hydrogen bond: Structural implications and supramolecular design. *Acc. Chem. Res.*, 29:441–449, 1996.
- [4] Thomas Steiner, Evgeni B. Starikov, Ana M. Amado, and José J. C. Teixeira-Dias. Weak hydrogen bonding. Part 2. The hydrogen bonding nature of short C–H··· π contacts: crystallographic, spectroscopic and quantum mechanical studies of some terminal alkynes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pages 1321–1326, 1995.
- [5] Paul Seiler, Lyle Isaacs, and François Diederich. The X-ray crystal structure and packing of a hexakis-adduct of C₆₀: Temperature dependance of weak C–H···O interactions. *Helvetica Chimica Acta*, 79:1047–1058, 1996.
- [6] Sunil K. Panigrahi. Strong and weak hydrogen bonds in protein-ligand complexes of kinases: a comparative study. *Amino Acids*, 34:617–633, 2008.
- [7] Isabella L. Karle, P. Venkateshwarlu, and S. Ranganathan. A robust hybrid peptide drystal formed with weak hydrogen bonds. *Biopolymers*, 84:502–507, 2006.
- [8] G. R. Desiraju und T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, 1999.
- [9] Michael Hippler. Quantum chemical study and infrared spectroscopy of hydrogen-bonded CHCl₃-NH₃ in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics*, 127:084306, 2007.
- [10] Bart Michielsen, Wouter A. Herrebout, and Benjamin J. van der Veken. Intermolecular interactions between halothane and dimethyl ether: A cryo-solution infrared and ab initio study. *ChemPhysChem*, 8:1188–1198, 2007.

- [11] I. Dauster. NH-Schwingungsdynamik in Pyrrolclustern. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2004.
- [12] Seiji Tsuzuki, Wim Klopper, and Hans P. Lüthi. High-level ab initio computations of structures and relative energies of two isomers of the CO₂ trimer. *J. Chem. Phys.*, 111:3846–3854, 1999.
- [13] K. W. Jucks, Z. S. Huang, D. Dayton, and R. E. Miller. The structure of the carbon dioxide dimer from near infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 86:4341–4346, 1987.
- [14] Miles J. Weida and David J. Nesbitt. Geometric isomerism in clusters: High resolution infrared spectroscopy of a noncyclic CO₂ trimer. *J. Chem. Phys.*, 105:10210–10223, 1996.
- [15] L. M. Nxumalo and T. A. Ford. IR spectra of the dimers of carbon dioxide and nitrous oxide in cryogenic matrices. *Journal of Molecular Structure*, 327:145–159, 1994.
- [16] Ivo Kalkman, Christian Brand, Thi-Bao Chau Vu, W. Leo Meerts, Yuriy N. Svartsov, Otto Dopfer, Xin Tong, Klaus Mueller-Dethlefs, Stefan Grimme, and Michael Schmitt. The structure of phenol-Ar_n ($n = 1, 2$) clusters in their S₀ and S₁ states. *Journal of chemical physics*, 130:224303/1–224303/9, 2009.
- [17] N. Merlemis, E. Reppa, and T. Efthimiopoulos. Narrowband emission of argon dimers in a dc discharge with supersonic expansion. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 91:183–188, 2008.
- [18] H. Günzler und H. M. Heise. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [19] John M. Chalmers and Peter R. Griffiths. *Handbook of vibrational spectroscopy*. John Wiley & sons, Ltd, 2002.
- [20] P. R. Griffith und J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, 1986.
- [21] J. M. Hollas. *High Resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, second edition, 1998.
- [22] H. P. Yozgatli. *Unsicherheit in der quantitativen FT-IR-Spektroskopie*. Dissertation, Universität Berlin, 2002.
- [23] R. B. Blackman and J. M. Tukey. *The Measurement of Power Spectra*. Dover NY, 1959.

- [24] Robert H. Norton and Reinhard Beer. New apodizing functions for Fourier spectrometry. *J. Opt. Sec. Am.*, 66:259–264, 1976.
- [25] Robert H. Norton and Reinhard Beer. New apodizing functions for Fourier spectrometry. *J. Opt. Sec. Am.*, 67:419–420, 1977.
- [26] Martin Andreas Suhm. *Die Dynamik des Wasserstoffbrückenmoleküls (HF)₂: Ferninfrarotspektroskopie und Theorie*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1990.
- [27] M. Havenith. *Infrared Spectroscopy of Molecular Clusters*. Springer, 2002.
- [28] M. Herman, R. Georges, M. Hepp, and D. Hurtmans. High resolution Fourier transform spectroscopy of jet-cooled molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19:277–325, 2000.
- [29] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson und H. S. Gutowski. Relaxation of conformers and isomers in seeded supersonic jets of inert gases. *Journal of Chemical Physics*, 93:3142–3150, 1990.
- [30] O. F. Hagena. Nucleation and Growth of Clusters in expanding Nozzle Flows. *Surface Science*, 106:101–116, 1981.
- [31] P. Hobza und Z. Havlas. Blue-Shifting Hydrogen Bonds. *Chemical Reviews*, 100:4253–4264, 2000.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian03, Revisions B.04 and C.02*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [33] D. C. Young. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & sons, 2001.

- [34] S. Scheiner. *Hydrogen bonding: a theoretical perspective*. Oxford University Press, 1997.
- [35] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, 1989.
- [36] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2000.
- [37] Richard L. Elliott, Hana Kopecka, Nan-Horng Lin, Yun He, and David S. Garvey. A short, efficient synthesis of the novel cholinergic channel activator, ABT 418, from L-proline. *Synthesis*, pages 772–774, 1995.
- [38] Hans-Jürgen Federsel, Erik Könberg, Lars Lilljequist, and Britt-Marie Swahn. Dichloromethane as reactant in synthesis: An expedient transformation of prolinamide to a novel pyrrolo[1,2-*c*]imidazolone. *J. Org. Chem.*, 55:2254–2256, 1990.
- [39] Corey Rice. *Jet-FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Dissertation, Universität Göttingen, 2008.
- [40] Igor V. Alabugin, Mariappan Manoharan, and Frank Weinhold. Blue-shifted and red-shifted hydrogen bonds in hypervalent rare-gas FRg–H···Y sandwiches. *J. Phys. Chem. A*, 108:4720–4730, 2004.
- [41] Igor V. Alabugin, Mariappan Manoharan, Scott Peabody, and Frank Weinhold. Electronic basis of improper hydrogen bonding: A subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:5973–5987, 2003.
- [42] Alfred Karpfen and Eugene S. Kryachko. On blue shifts of C–H stretching modes of dimethyl ether in hydrogen- and halogen-bonded complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 431:428–433, 2006.
- [43] Artëm Masunov and J. J. Dannenberg. C–H bond-shortening upon hydrogen bond formation: Influence of an electric field. *J. Phys. Chem. A*, 105:4737–4740, 2001.
- [44] Jorli Joseph and Eluvathingal D. Jemmis. Red-, blue-, or no-shift in hydrogen bonds: A unified explanation. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:4620–4632, 2007.
- [45] Roderic G. Eckenhoff and Jonas S. Johansson. Molecular interactions between inhaled anesthetics and proteins. *Pharmacological Reviews*, 49:343–368, 1997.

- [46] N. P. Franks and W. R. Lieb. Molecular and cellular mechanisms of general anaesthesia? *Nature*, 367:607–614, 1994.
- [47] B. W. Urban. Current assesment of targets and theories of anaesthesia. *British Journal of Anaesthesia*, 89:167–183, 2002.
- [48] N. P. Franks and W. R. Lieb. Do general anaesthetics act by competitive binding to specific receptors. *Letters to Nature*, 310:599–601, 1984.
- [49] Johan J. J. Dom, Bart Michielsen, Bert U. W. Maes, Wouter A. Herrebout, and Benjamin J. van der Veken. The C–H $\cdots\pi$ interaction in the halothane/ethene complex: A cryosolution infrared and Raman study. *Chemical Physics Letters*, 469:85–89, 2009.
- [50] Bart Michielsen. Infrared and Raman jet measurements of hydrogen bonded complexes of anaesthetics with different lewis bases. Forschungsbericht, Universität Göttingen, 2008.
- [51] Sofie N. Delanoye, Wouter A. Herrebout, and Benjamin van der Vekan. Blue shifting hydrogen bonding in the complexes of chlorofluoro haloforms with acetone-*d* and oxirane-*d*. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:11854–11855, 2002.
- [52] Sofie N. Delanoye, Wouter A. Herrebout, and Benjamin van der Vekan. Improper or classical hydrogen bonding? a comparative cryosolutions infrared study of the complexes of HCClF_2 , HCCL_2F and HCCl_3 with dimethyl ether. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:7490–7498, 2002.
- [53] Wouter A. Herrebout, Sonia M. Melikova, Sofie N. Delanoye, Konstantin S. Rutkowski, Dimitri N. Shchepkin, and Benjamin J. van der Veken. A cryosolution infrared study of the complexes of fluoroform with ammonia and pyridine: Evidence for a C–H $\cdots\text{N}$ pseudo blue-shifting hydrogen bond. *J. Phys. Chem. A*, 109:3038–3044, 2005.
- [54] M. Wierzejewska Hnat and H. Ratajczak. Matrix isolation infrared studies of trichloromethane-base complexes. *Journal of Molecular Structure*, 177:487–493, 1988.
- [55] S. L. Paulson and A. J. Barnes. Trihalogenomethane-base complexes studied by vibrational spectroscopy in low-temperature matrices. *Journal of Molecular Structure*, 80:151–158, 1982.
- [56] Susan Chung and Michael Hippler. Infrared spectroscopy of hydrogen-bonded $\text{CHCl}_3\text{-SO}_2$ in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics*, 124:214316, 2006.

- [57] M. Ali Hussein and D. James Millen. Hydrogen bonding in the gas phase. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, pages 693–699, 1976.
- [58] Anamika Mukhopadhyay, Moitrayee Mukherjee, Prasenjit Pandey, Amit K. Samanta, Biman Bandyopadhyaya, and Tapas Chakraborty. Blue shifting C–H···O hydrogen bonded complexes between chloroform and small cyclic ketones: Ring-size effects on stability and spectral shifts. *J. Phys. Chem. A*, 113:3078–3087, 2009.
- [59] László Domonkos and Ferenc Ratkovics. Determination of the equilibrium constants of association from IR-studies in the acetone-chloroform system. *Monatshefte für Chemie*, 116:437–442, 1985.
- [60] Alfred Kolbe and Horst Pracejus. The interaction between chloroform and anilines. *Advances in Molecular Relaxation Processes*, 5:65–74, 1973.
- [61] C. G. Cannon. The interaction of NH₃ and CHCl₃ molecules in CCl₄ solution from infra-red spectra. *Spectrochimica Acta*, 10:429–430, 1957.
- [62] R. C. Lord, B. Nolin, and H. D. Stidham. Quantitative study of the bonding of chloroform-*d* in various solvents by infrared spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:1365–1368, 1955.
- [63] Roland Langner, Georg Zundel, and Bogumil Brzezinski. FT-IR investigation of CH···O and CH···N hydrogen bonds in CHCl₃ + base systems in the middle infrared region. *Spectrochimica Acta Part A*, 55:35–41, 1999.
- [64] Marcela Tkadlecová, Vladimír Dohnal, and Miguel Costas. ¹H-NMR and thermodynamic study of self-association and complex formation equilibria by hydrogen bonding. methanol with chloroform or halothane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:1479–1486, 1999.
- [65] Marcela Tkadlecová, Jaroslav Havlíček, and Vladimír Dohnal. Association between halothane and oxygenated solvents by ¹H-NMR spectroscopy. *Can. J. Chem.*, 73:1406–1411, 1995.
- [66] Edit Mátyus. Blue- and redshifting hydrogen bonds in isolated acetone-chloroform clusters. Forschungsbericht, Universität Göttingen, 2005.
- [67] Hans-Martin Loritz. Komplexierung und Adsorption von Sevofluran. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2005.
- [68] B. Czarnik-Matusiewicz, D. Michalska, C. Sandorfy, and Th. Heegers-Huyskens. Experimental and theoretical study of the vibrational spectra of halothane. *Chemical Physics*, 322:331–342, 2006.

- [69] J. C. López, J. L. Lonso, F. J. Lorenzo, V. M. Rayón, and J. A. Sordo. The tetrahydrofuran···hydrogen chloride complex: Rotational spectrum and theoretical analysis. *Journal of Chemical Physics*, 111:6363–6374, 1999.
- [70] H. Valdés, V. M. Rayón, and J. A. Sordo. The tetrahydropyran···HCl dimer: a theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 320:507–512, 2000.
- [71] Kristýna Pluháčková and Pavel Hobza. On the nature of the surprisingly small (red) shift in the halothane···acetone complex. *ChemPhysChem*, 8:1352–1356, 2007.
- [72] Gavin A. Manderson and Jonas S. Johansson. Role of aromatic side chains in the binding of volatile general anesthetics to a four- α -helix bundle. *Biochemistry*, 41:4080–4087, 2002.
- [73] Ravindernath Pidikiti, Tou Zhang, Krishna M. G. Mallela, Mohammad Shammim, Konda S. Reddy, and Jonas S. Johansson. Sevoflurane-induced structural changes in a four- α -helix bundle protein. *Biochemistry*, 44:12128–12135, 2005.
- [74] Tanxing Cui, Vasyl Bondarenko, Dejian Ma, Christian Canlas, Nicole R. Brandon, Jonas S. Johansson, Yan Xu, and Pei Tang. Four- α -helix bundle with designed anesthetic binding pockets. part II: Halothane effects on structure and dynamics. *Biophysical Journal*, 94:4464–4472, 2008.
- [75] Robert D. Mair and Donald F. Hornig. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. II. Benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 17:1236–1247, 1949.
- [76] Kenneth G. Brown and Willis B. Person. Infrared spectrum of benzene isolated in argon and krypton matrices. *Spectrochimica Acta A*, 34:117–122, 1978.
- [77] Hack Sung Kim and Kwan Kim. Infrared spectra of benzene in solid argon. *Spectroscopy Letters*, 29:667–675, 1996.
- [78] D. L. Snavely, Valerie A. Walters, Steven D. Colson, and Kenneth B. Wiberg. FTIR spectrum of benzene in a supersonic expansion. *Chem. Phys. Lett.*, 103:423–429, 1984.
- [79] Ralph H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee. Infrared-ultraviolet double resonance studies of benzene molecules in a supersonic beam. *J. Chem. Phys.*, 88:5362–5376, 1988.

- [80] Paul M. Donaldson, Rui Guo, Frederic Fournier, Elizabeth M. Gardner, Laura M. C. Barter, Chris J. Barnett, Ian R. Gould, David R. Klug, D. Jason Palmer, and Keith R. Willison. Direct identification and decongestion of Fermi resonances by control of pulse time ordering in two-dimensional IR spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 127:114513, 2007.
- [81] Surya N. Thakur, Lionel Goodman, and Ali G. Ozkabak. The benzene ground state potential surface. I. Fundamental frequencies for the planar vibrations. *J. Chem. Phys.*, 84:6642–6656, 1986.
- [82] www.ansyco.de/IR-Spektren. Zugriff am 11.08.2009.
- [83] Pei Tang, Igor Zubryzcki, and Yan Xu. *Ab Initio* calculation of structures and properties of halogenated general anesthetics: Halothane and sevoflurane. *Journal of Computational Chemistry*, 22:436–444, 2001.
- [84] Michael Hippler. Quantum-chemical study of $\text{CHCl}_3\text{-SO}_2$ association. *The Journal of Chemical Physics*, 123:204311, 2005.
- [85] W. G. Paterson and D. M. Cameron. Hydrogen bonding in haloform solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 41:198–200, 1963.
- [86] C. J. Creswell and A. L. Allred. The hydrogen bonding propensities of the haloforms. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:1723–1726, 1963.
- [87] Kulbir Singh Sidhu, Prem Paul Singh, and Buta Sharma. NMR studies of interaction between benzene and bromoform. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 258:621–624, 1977.
- [88] A. N. Campbell and E. M. Kartzmark. The energy of hydrogen bonding in the system: Acetone-bromoform. *Canadian Journal of Chemistry*, 44:917–924, 1966.
- [89] Nguyen Tien Trund, Tran Thanh Hue, and Minh Tho Nguyen. Interaction of CHX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) with HNO induces remarkable blue shifts of both C–H and N–H bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:926–633, 2009.
- [90] Wiktor Zierkiewicz, Danuta Michalska, Havlas Zdenek, and Pavel Hobza. Study of the nature of improper blue-shifting hydrogen bonding and standard hydrogen bonding in the $\text{X}_3\text{CH}\cdots\text{OH}_2$ and $\text{XH}\cdots\text{OH}_2$ complexes ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): A correlated ab initio study. *ChemPhysChem*, 3:511–518, 2002.
- [91] J. Pietilä, S. Alanko, V.-M. Horneman, and R. Anttila. High-resolution infrared studies of ν_1 , $2\nu_1$, and $2\nu_4$ bands of $\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 216:271–283, 2002.

- [92] Michael Behrens, Udo Buck, Ralf Fröchtenicht, Matthias Hartmann, Friedrich Huisken, and Frank Rohmund. Rotationally resolved IR spectroscopy of ammonia trapped in cold helium clusters. *J. Chem. Phys.*, 109:5914–5919, 1998.
- [93] Dana Stanila, W. Smith, and A. Anderson. Infrared spectra of chloroform at high pressures. *Spectroscopy Letters*, 25:703–713, 2002.
- [94] D. D. Nelson Jr., G. T. Fraser, and W. Klemperer. Ammonia dimer: A surprising structure. *J. Chem. Phys.*, 83:6201–6208, 1985.
- [95] J. C. Greer, R. Ahlrichs, and I. V. Hertel. Binding energies and structures of NH_3 clusters. *Chemical Physics*, 133:191–197, 1989.
- [96] Clifford E. Dykstra and Lester Andrews. Structures, stabilities, and intermolecular vibrational frequencies of small ammonia complexes by molecular mechanics for clusters analysis. *J. Chem. Phys.*, 92:6043–6048, 1990.
- [97] Małgorzata M. Szczeniak, Rick A. Kendall, and Grzegorz Chałasiński. *Ab initio* study of the nonadditive effects in the trimer of ammonia. *J. Chem. Phys.*, 95:5169–5178, 1991.
- [98] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, and P. E. S. Wormer. The nature of monomer inversion in the ammonia dimer. *J. Chem. Phys.*, 101:8443–8454, 1994.
- [99] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, and P. E. S. Wormer. Structure, internal mobility, and spectrum of the ammonia dimer: Calculation of the vibration-rotation-tunneling states. *J. Chem. Phys.*, 101:8430–8442, 1994.
- [100] T. A. Beu and U. Buck. Structure of ammonia clusters from $n=3$ to 18. *J. Chem. Phys.*, 114:7848, 2001.
- [101] T. A. Beu and U. Buck. Vibrational spectra of ammonia clusters from $n = 3$ to 18. *J. Chem. Phys.*, 114:7853, 2001.
- [102] M. Jetzki, A. Bonnamy, and R. Signorell. Vibrational delocalization in ammonia aerosol particles. *J. Chem. Phys.*, 120:535, 2004.
- [103] Y. Liu, M. Weimann, and M. A. Suhm. Extension of panoramic cluster jet spectroscopy into the far infrared: Low frequency modes of methanol and water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:3315–3319, 2004.
- [104] Esa Kauppi and Lauri Halonen. Fermi resonances between CH stretching and bending vibrations in CHF_3 , CHCl_3 and $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$. *J. Chem. Phys.*, 90:6980–6992, 1989.

- [105] Hans-Rolf Dübal, Tae-Kyu Ha, Marius Lewerenz, and Martin Quack. Vibrational spectrum, dipole moment function, and potential energy surface of the CH-chromophore in CHX₃ molecules. *J. Chem. Phys.*, 91:6698–6713, 1989.
- [106] M. Lewerenz and M. Quack. Vibrational overtone intensities of the isolated CH and CD chromophores in fluoroform and chloroform. *Chemical Physics Letters*, 123:197–202, 1986.
- [107] Kai Beckmann, Markus Gerhards, Einhard Kleist, and Hans Bettermann. Vibrational transitions of coupled stretching and bending overtones in chloroform. *J. Chem. Phys.*, 103:2974–2982, 1995.
- [108] Susanne Hesse, Martin A. Suhm, and Michael Hippler. Adding one ammonia after the other to chloroform: Cooperativity in weak hydrogen bonds. *Manuskript*, 2009.
- [109] Dieter Seebach, Albert K. Beck, and Daniel J. Bierbaum. The world of β - and γ -peptides comprised of homologated proteinogenic amino acids and other components. *Chem. & Biodivers.*, 1:1111–1239, 2004.
- [110] M. Gerhards and C. Unterberg. Structures of the protected amino acid Ac-Phe-OMe and its dimer: A beta-sheet model system in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1760–1765, 2002.
- [111] Rolf Linder, Michael Nispel, Thomas Häber, and Karl Kleineremanns. Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids. *Chem. Phys. Lett.*, 409:260–264, 2005.
- [112] Susanne Hesse and Martin A. Suhm. Conformation and aggregation of proline esters and their aromatic homologs: Pyramidal vs. planar RR'NH-H in hydrogen bonds. *Z. Phys. Chem.*, 223:579–604, 2009.
- [113] Santanu Mukherjee, Jung Woon Yang, Sebastian Hoffmann, and Benjamin List. Asymmetric enamine catalysis. *Chem. Rev.*, 107:5471–5569, 2007.
- [114] Eszter Czinki and Attila G. Császár. Conformers of gaseous proline. *Chem. Eur. J.*, 9:1008–1019, 2003.
- [115] Pinak Chakrabarti and Sarmistha Chakrabarti. C-H \cdots O hydrogen bond involving proline residues. *J. Mol. Biol.*, 284:867–873, 1998.
- [116] I. Hünig, K. A. Seefeld, and K. Kleineremanns. REMPI and UV–UV double resonance spectroscopy of tryptophan ethylester and the dipeptides tryptophan–serine, glycine–tryptophan and proline–tryptophan. *Chem. Phys. Lett.*, 369:173–179, 2003.

- [117] Anthi Kamariotis, Oleg V. Boyarkin, Sebastien R. Mercier, Rainer D. Beck, Matthew F. Bush, Evan R. Williams, and Thomas R. Rizzo. Infrared spectroscopy of hydrated amino acids in the gas phase: Protonated and lithiated valine. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:905–916, 2006.
- [118] Adam Allerhand and Paul von R. Schleyer. Solvent effects in infrared spectroscopic studies of hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:371–380, 1963.
- [119] Rafal A. Bachorz, Florian A. Bischoff, Sebastian Höfener, Wim Klopper, Philipp Ottiger, Roman Leist, Jann A. Frey, and Samuel Leutwyler. Scope and limitations of the SCS-MP2 method for stacking and hydrogen bonding interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:2758–2766, 2008.
- [120] T. Scharge, D. Luckhaus, and M. A. Suhm. Observation and quantification of the hydrogen bond effect on O–H overtone intensities in an alcohol dimer. *Chem. Phys.*, 346:167–175, 2008.
- [121] Anne Zehnacker and Martin A. Suhm. Chirality recognition between neutral molecules in the gas phase. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47:6970–6992, 2008.
- [122] Nicole Borho and Martin A. Suhm. Self-organization of lactates in the gas phase. *Org. Biomol. Chem.*, 1:4351–4358, 2003.
- [123] L. Carballeira, I. Pérez-Juste, and C. Van Alsenoy. Theoretical study of pyrrolidine: Revised conformational energies and vibrational assignments. *J. Phys. Chem. A*, 106:3873–3884, 2002.
- [124] R. Balasubramanian, A. V. Lakshminarayanan, M. N. Sabesan, G. Tegoni, K. Venkatesan, and G. N. Ramachandran. Studies on the conformation of amino acids. *International Journal of Protein Research III*, pages 25–33, 1971.
- [125] S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, and L. Adamowicz. Conformers of nonionized proline. Matrix-isolation infrared and post-Hartree-Fock ab initio study. *J. Phys. Chem.*, 105:10664–10672, 2001.
- [126] Santiago Mata, Vanesa Vaquero, Carlos Cabezas, Isabel Peña, Cristóbal Pérez, Juan C. López, and José L. Alonso. Observation of two new conformers of neutral proline. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:4141 – 4144, 2009.
- [127] Magdalena Pecul, Kenneth Ruud, Antonio Rizzo, and Trygve Helgaker. Conformational effects on the optical rotation of alanine and proline. *J. Phys. Chem. A*, 108:4269–4276, 2004.

- [128] H. Ripperger and K. Schreiber. Optical rotary dispersion and circular dichroism. XVI. N-chloro- and N-nitrosamines. *Journal für Praktische Chemie*, 313:825–838, 1971.
- [129] Lin Guoqiang, Mats Hjalmarsson, Hans-Erik Högberg, Karen Jernstedt, and Torbjörn Norin. Asymmetric synthesis of 2-alkylalkanoic acids *via* alkylation of chiral amide anions. *Acta Chemica Scandinavica B*, 38:795–801, 1984.
- [130] A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, D. A. Pisarnitskii, and V. S. Petrosyan. Synthesis of some silicon- and phosphorus-substituted proline derivatives. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 63:2020–2025, 1993.
- [131] P. Pratesi, L. Arpesella, and A. La Manna. The possible correlation between the configuration of optically active base and the velocity of decarboxylation of d- and l-camphocarboxylic acids in their presence. *J. Am. Chem. Soc.*, 75:5476–5478, 1953.
- [132] George W. Anderson and Francis M. Callahan. *tert*-Butyl esters of amino acids and peptides and their use in peptide synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 82:3359–3363, 1960.
- [133] Thomas B. Adler, Nicole Borho, Markus Reiher, and Martin A. Suhm. Chirality-induced switch in hydrogen-bond topology: Tetrameric methyl lactate clusters in the gas phase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:3440–3445, 2006.
- [134] Tobias Wassermann. *Umgebungseinflüsse auf die C–C- und C–O-Torsionsdynamik in Molekülen und Molekülaggregaten: Schwingungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen*. Dissertation, Universität Göttingen.
- [135] Alina T. Dubis and Sławomir J. Grabowski. Infrared, density-functional theory, and atoms in molecules method studies on conformers of some 2-substitued 1*H*-pyrroles. *J. Phys. Chem. A*, 107:8723–8729, 2003.
- [136] Corinna Emmeluth and Martin A. Suhm. A chemical approach towards the spectroscopy of carboxylic acid dimer isomerism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:3094–3099, 2003.
- [137] Merwe Albrecht, Philipp Zielke, Corey A. Rice, and Martin A. Suhm. Variations of bite angle and coupling patterns in double hydrogen bonds: The case of oxime dimers. *J. Mol. Struct.*, 880:2–13, 2008.
- [138] Alina T. Dubis and Sławomir J. Grabowski. Spectroscopic and theoretical studies on the monomeric and dimeric forms of methyl pyrrole-2-carboxylate. *New J. Chem.*, 26:165–169, 2002.

- [139] R. Alan Jones and A. G. Moritz. Pyrrole studies – VI. The N–H stretching frequencies of substituted pyrroles: methyl and carbethoxy substituents. *Spectrochim. Acta*, 21:295–299, 1965.
- [140] Corey A. Rice, Ingo Dauster, and Martin A. Suhm. Infrared spectroscopy of pyrrole-2-carboxaldehyde and its dimer: A planar β -sheet peptide model? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 126:134313, 2007.
- [141] Perry T. Kaye, Robert Macrae, G. Denis Meakins, and Colin H. Patterson. An infrared study of the conformations and association of pyrrole-2-carbaldehydes and pyrrole-2-carboxylates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 1631–1635, 1980.
- [142] Alina T. Dubis and Sławomir J. Grabowski. Infrared spectroscopic and theoretical ab initio studies on conformational isomers of methyl pyrrole-2-carboxylate. *J. Mol. Struct.*, 562:107–117, 2001.
- [143] Tobias N. Wassermann, Philipp Zielke, Juhyon J. Lee, Christine Cézard, and Martin A. Suhm. Structural preferences, argon nanocoating, and dimerization of *n*-alkanols as revealed by OH stretching spectroscopy in supersonic jets. *J. Phys. Chem. A*, 111:7437–7448, 2007.
- [144] Yoshiteru Matsumoto and Kenji Honma. NH stretching vibrations of pyrrole clusters studied by infrared cavity ringdown spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 127:184310, 2007.
- [145] Ingo Dauster, Corey A. Rice, Philipp Zielke, and Martin A. Suhm. N-H $\cdots\pi$ interactions in pyrroles: systematic trends from the vibrational spectroscopy of clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:2827–2835, 2008.
- [146] Juhyon J. Lee. *Adaptive Aggregation über starke Wasserstoffbrücken*. Dissertation, Universität Göttingen.
- [147] Merwe Albrecht. *Biologisch relevante Wasserstoffbrückensysteme im Überschallstrahl: Steuerung der Aggregation durch Substitution*. Dissertation, Universität Göttingen, 2009.
- [148] A. Gómez-Zavaglia and R. Fausto. Self aggregation in pyrrole: Matrix isolation, solid state infrared spectroscopy, and DFT study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108:6953–6967, 2004.
- [149] Walther Caminati, H. Oberhammer, G. Pfafferoth, R. R. Filgueira, and C. H. Gomez. The microwave spectrum of pyrrolidine. *J. Mol. Spectrosc.*, 106:217–226, 1984.

- [150] Walther Caminati, Adele Dee'Erba, Gianni Maccaferri, and Paolo G. Favero. Vibrational spectra and harmonic force fields of pyrrolidine derivatives: comparison between HF, MP2 and DFT force fields. *Spectrochim. Acta Part A*, 53:2537–2551, 1997.
- [151] Biagio Velino, Aldo Millemaggi, Adele Dell'Erba, and Walther Caminati. Free jet rotational spectra in natural abundance of the ^{13}C and ^{15}N isotopic species, structures and ab initio calculations of equatorial and axial pyrrolidine. *J. Mol. Struct.*, 599:89–93, 2001.
- [152] Gregor Pfafferoth, Heinz Oberhammer, and James E. Boggs. Geometric structure and pseudorotational potential of pyrrolidine. an ab initio and electron diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.*, 107:2305–2309, 1985.
- [153] J. C. Evans and J. C. Wahr. Thermodynamic and spectroscopic study of pyrrolidine. II. vibrational spectra and configuration. *The Journal of Chemical Physics*, 31:655–662, 1959.
- [154] Ferenc Billes and Ekkehard Geidel. Vibrational spectra and harmonic force fields of pyrrolidine derivatives: comparison between HF, MP2 and DFT force fields. *Spectrochim. Acta Part A*, 53:2537–2551, 1997.
- [155] D. L. Snavely, F. R. Blackburn, and Y. Ranasinghe. Vibrational overtone spectroscopy of pyrrole and pyrrolidine. *J. Phys. Chem.*, 96:3599–3605, 1992.
- [156] P. J. Krueger and J. Jan. Conformational equilibria in some cyclic imines: NH and CH stretching vibrations and the axial lone pair. *Canadian Journal of Chemistry*, 48:3236–3248, 1969.
- [157] Gisela Schrem. *Untersuchungen zum Einfluss der Ringgröße auf die Wasserstoffbrückenbindung zwischen gesättigten Stickstoffheterocyclen und Aceton, Matrix-IR-Spektroskopie und Normalkoordinatenanalyse*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, 1983.
- [158] Tarek M. El-Gogary and Mamdouh S. Soliman. Ab-initio molecular geometry and normal coordinate analysis of pyrrolidine molecule. *Spectrochim. Acta Part A*, 57:2647–2657, 2001.
- [159] Seong Jun Han and Young Kee Kang. Pseudorotation in heterocyclic five-membered rings: tetrahydrofuran and pyrrolidine. *Theochem*, 369:157–165, 1996.
- [160] Tran Suan Khoan, Yu. A. Pentin, and A. A. Ivlev. Calculation of the frequencies and forms of the normal vibrations of pyrrolidine and ND-pyrrolidine. *Opt. Spektrosk.*, 35:1060–1064, 1973.

- [161] D. A. Chernoff and S. A. Rice. Single vibronic level fluorescence from aniline. *J. Phys. Chem.*, 70:2511–2520, 1979.
- [162] Moustafa M. Habeeb and Gamal A. Gohar. FTIR spectroscopic studies and AM1 semi-empirical calculations of some hydrogen-bonded complexes of 2,5-dihydroxy-3,6-dichlorobenzoquinone and anilines. *Spectroscopy*, 17:65–75, 2003.
- [163] Benjamin Fehrensen, David Luckhaus, and Martin Quack. Isotopomer-selective overtone spectroscopy by ionization detected IR + UV double resonance of jet-cooled aniline. *Chem. Phys. Lett.*, 298:320–328, 1998.
- [164] G. N. R. Tripathi. The vibrational factor group splittings in crystalline aniline. *J. Phys. Chem.*, 73:5521–5530, 1980.
- [165] J. C. Evans. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-NH₂. *Spectrochim. Acta*, 16:428–442, 1960.
- [166] R. A. Kydd and P. J. Krueger. The far-infrared vapour phase spectra of aniline-ND₂ and aniline-NHD. *Chem. Phys. Lett.*, 49:539–543, 1977.
- [167] V. I. Berezin and M. D. Elkin. Vibrational spectra and geometrical structure of aniline and alpha, beta, and gamma aminopyridines. *Opt. Spektrosk.*, 36:905–910, 1974.
- [168] John C. D. Brand, Denis R. Williams, and Thomas J. Cook. Vibrational analysis of the first ultraviolet band system of aniline. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 20:359–380, 1966.
- [169] M. Quack and M. Stockburger. Resonance fluorescence of aniline vapour. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 43:87–116, 1972.
- [170] N. W. Larsen, E. L. Hansen, and F. M. Nicolaisen. Far infrared investigation of aniline and 4-fluoroaniline in the vapour phase. inversion and torsion of the amino group. *Chem. Phys. Lett.*, 43:584–586, 1976.
- [171] J. Michael Hollas, Mark R. Howson, and Trevor Ridley. The NH₂-inversion potential function in the \tilde{a}^1B_2 electronic state of aniline: Evidence for planarity. *Chem. Phys. Lett.*, 98:611–614, 1983.
- [172] Ota Bludský, Jiří Šponer, Jerzy Leszczynski, Vladimír Špirko, and Pavel Hobza. Amino groups in nucleic acid bases, aniline, aminopyridines, and aminotriazine are nonplanar: results of correlated *ab initio* quantum chemical calculations and anharmonic analysis of the aniline inversion motion. *J. Phys. Chem.*, 24:11042–11050, 1996.

- [173] Benjamin Fehrensen, David Luckhaus, and Martin Quack. Inversion tunneling in aniline from high resolution infrared spectroscopy and an adiabatic reaction path hamiltonian approach. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 209:1–19, 1999.
- [174] H. Wolff and D. Mathias. Hydrogen bonding and Fermi resonance of aniline. *J. Phys. Chem.*, 77:2081–2084, 1973.
- [175] Vesa Hänninen and Lauri Halonen. Simulation of inversion motion and N–H stretching overtone spectra of aniline. *J. Chem. Phys.*, 126:064309, 2007.
- [176] Daryl L. Howard, Timothy W. Robnson, Anitra E. Fraser, and Henrik G. Kjaergaard. The effect of NH₂-inversion tunneling splitting on the NH-stretching overtone spectra of aniline vapour. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:719–724, 2004.
- [177] George Brink and John W. Bayles. Infrared studies of solute-solvent interactions: The NH₂ stretching bands of aniline in non-aquous solvents. *Spectrochim. Acta*, 30, 1974.
- [178] Sylvette Besnainou. Influence de la liaison hydrogène intermoléculaire sur les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des anilines. théorie électronique. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 67:1825–1828, 1970.
- [179] P. K. Chowdhury. Infrared depletion spectroscopy of the hydrogen-bonded aniline-diethylamine (CH–NH \cdots NHCH) complex produced in supersonic jet. *J. Phys. Chem. A*, 107:5692–5696, 2003.
- [180] P. K. Chowdhury. Infrared depletion spectroscopy suggests fast vibrational relaxation in the hydrogen-bonded aniline-tetrahydrofuran (C₆H₅ \cdots OC₄H₈) complex. *Chem. Phys. Lett.*, 319:501–506, 2000.
- [181] P. K. Chowdhury, K. Sugawara, T. Nakanaga, and H. Takeo. NH stretching bands of the hydrogen-bonded C₆H₅NH₂ \cdots N(C₂H₅)₃ cluster. *J. Mol. Struct.*, 447:7–12, 1998.
- [182] Koya Kawamata, P. K. Chowdhury, Fumiyuki Ito, Ko-ichi Sugawara, and Taisuke Nakanaga. Investigation of the N–H stretching vibrations of the aniline-pyrrole binary complex and its cation by infrared depletion spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102:4788–4793, 1998.
- [183] Mitsuo Ito. The effect of temperature on ultraviolet absorption spectra and its relation to hydrogen bonding. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 4:106–124, 1960.

- [184] C. Cazeau-Dubroca. Confirmation of a cage effect at low temperature with aniline and N,N-dimethylaniline. *Journal of Luminescence*, 29:349–364, 1984.
- [185] J.-H. Yeh, T.-L. Shen, D. G. Nocera, G. E. Leroi, I. Suzuka, H. Ozawa, and Y Namuta. Resonance two-photon ionization spectroscopy of the aniline dimer. *J. Phys. Chem.*, 100:4385–4389, 1996.
- [186] Ko-ichi Sugawara, Jun Miyawaki, Taisuke Nakanaga, and Harutoshi Takeo. Infrared depletion spectroscopy of the aniline dimer. *J. Phys. Chem.*, 100:17145–17147, 1996.
- [187] D. G. Lister and J. K. Tyler. The microwave spectrum, structure and dipole moment of aniline. *J. Mol. Struct.*, 23:253–264, 1974.
- [188] D. G. Lister and J. K. Tyler. Non-planarity of the aniline molecule. 6:152–153, 1966.
- [189] Makato Fukuyo, Ken Hirotsu, and Taiichi Higuchi. The structure of aniline at 252 K. *Acta Cryst.*, B38:640–643, 1982.
- [190] I. Compagnon, J. Oomens, J. Bakker, G. Meijer und G. v. Helden. Vibrational spectroscopy of a non-aromatic amino acid-based model peptide: identification of the γ -turn motif of the peptide backbone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7:13–15, 2005.
- [191] W. Chin, M. Mons, J.-P. Dognon, F. Piuzzi, B. Tardivel und I. Dimicoli. Competition between local conformational preferences and secondary structures in gas-phase model tripeptides as revealed by laser spectroscopy and theoretical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6:2700–2709, 2004.
- [192] C. Unterberg, A. Gerlach, T. Schrader und M. Gerhards. Structure of the protected dipeptide Ac-Val-Phe-OMe in the gas phase: Towards a β -sheet model system. *Journal of Chemical Physics*, 18:8296–8300, 2003.
- [193] C. Unterberg, A. Gerlach, T. Schrader, and M. Gerhards. Clusters of a protected amino acid with pyrazole derivatives: β -sheet model systems in the gas phase. *Eur. Phys. J. D*, 20:543–550, 2002.
- [194] Geary G. Yee, John L. Fulton, and Richard D. Smith. IR spectra of the dimers of carbon dioxide and nitrous oxide in cryogenic matrices. *J. Phys. Chem.*, 96:6172–6181, 1992.
- [195] Poovathinthodiyil Raveendran and Scott Wallen. Sugar acetates as novel, renewable CO₂-philes. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:7274–7275, 2002.

- [196] Tralan Sarbu, Thomas Styranec, and Eric J. Beckman. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures. *Letters to Nature*, 405:165–168, 2000.
- [197] Susanne Hesse and Martin A. Suhm. On the low volatility of cyclic esters: An infrared spectroscopy comparison between dimers of γ -butyrolactone and methyl propionate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:11157 – 11170, 2009.
- [198] F. Kollipost. Spektroskopische Untersuchungen zur Schwerflüchtigkeit von Lactonen und cyclischen Carbonaten. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2009.
- [199] M. Heger. FTIR spectroscopy of lactones – towards a molecular rationalisation of their low volatility. Bachelorarbeit, Universität Göttingen, 2009.
- [200] Alexander Dardin, Joseph M. DeSimone, and Edward T. Samulski. Fluorocarbons dissolved in supercritical carbon dioxide. NMR evidence for specific solute-solvent interactions. *J. Phys. Chem. B*, 102:1775–1780, 1998.
- [201] Clement R. Yonker and Bruce J. Palmer. Investigation of CO₂/fluorine interactions through the intermolecular effects on the h and f shielding of CH₃F and CHF₃. *J. Phys. Chem. A*, 105:308–314, 2001.
- [202] Poovathinthodiyil Raveendran and Scott L. Wallen. Exploring CO₂-philicity: Effects of stepwise fluorination. *J. Phys. Chem. B*, 107:1473–1477, 2003.
- [203] K. E. Laintz and C. M. Wai. Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 4:194–198, 1991.
- [204] S. M. Melikova, K. S. Rutkowski, P. Rodziewicz, and A. Koll. Unusual spectroscopic properties of CF₃H dissolved in liquified Ar, N₂, CO and CO₂. *Chem. Phys. Lett.*, 532:301–310, 2002.
- [205] Mitsuhiro Kanakubo, Tatsuya Umecky, Chee C. Liew, Takafumi Aizawa, Kiyotaka Hatakeda, and Yutaka Ikushima. High-pressure NMR studies on solvation structure in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 194, 2002.
- [206] Sergei G. Kazarian, Vincent Michael F., Frank V. Bright, Charles L. Liotta, and Eckert Charles A. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:1729–1736, 1996.

- [207] Frank Rindfleisch, Todd P. DiNoia, and Mark A. McHugh. Solubility of polymers and copolymers in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem.*, 100:15581–15587, 1996.
- [208] Poovathinthodiyil Raveendran, Yutaka Ikushima, and Scott L. Wallen. Polar attributes of supercritical carbon dioxide. *Acc. Chem. Res.*, 38:478–485, 2005.
- [209] Marc A. Blatchford, Poovathinthodiyil Raveendran, and Scott Wallen. Spectroscopic studies of model carbonyl compounds. *J. Phys. Chem. A*, 107:10311–10323, 2003.
- [210] P. Van Ginderen, W. A. Herrebout, and B. J. van der Veken. Van der waals complex of dimethyl ether with carbon dioxide. *J. Phys. Chem. A*, 107:5391–5396, 2003.
- [211] Philip W. Bell, Amol J. Thote, Yoonkook Park, Ram B. Bupta, and Christopher B. Roberts. Strong lewis acid-lewis-base interactions between supercritical carbon dioxide and carboxylic acids: Effects on self-association. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42:6280–6289, 2003.
- [212] Asuka Fujii, Takayuki Ebata, and Naohiko Mikami. Direct observation of weak hydrogen bonds in microsolvated phenol: Infrared spectroscopy of OH stretching vibrations on phenol–CO and –CO₂ in S₀ and D₀. *J. Phys. Chem. A*, 106:10124–10129, 2002.
- [213] Walter Leitner. Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis. *Accounts of chemical research*, 35:746–756, 2002.
- [214] J. Carson Meredith, Keith P. Johnston, Jorge M. Seminario, Sergei G. Kazarian, and Eckert Charles A. Quantitative equilibrium constants between CO₂ and lewis bases from FTIR spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 100:10837–10848, 1996.
- [215] J. T. Reilly, C. P. Bokis, and M. D. Donohue. An experimental investigation of lewis acid-base interactions of liquid carbon dioxide using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 16:599–610, 1995.
- [216] Michael R. Nelson and Raymond F. Borkman. Ab initio calculations on CO₂ binding to carbonyl groups. *J. Phys. Chem. A*, 102:7860–7863, 1998.
- [217] John F. Kauffman. Quadrupolar solvonet effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. A*, 105:3433–3442, 2001.

- [218] Hirofumi Sato, Nobuyuki Matubayasi, Masaru Nakahara, and Fumio Hirata. Which carbon oxide is more soluble? Ab initio study on carbon monoxide and dioxide in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.*, 323:257–262, 2000.
- [219] K. I. Peterson and W. Klemperer. Structure and internal rotation of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{HDO}-\text{CO}_2$ and $\text{D}_2\text{O}-\text{CO}_2$ van der Waals complexes. *J. Phys. Chem.*, 80:2439–2445, 1984.
- [220] Jan Cz. Dobrowolski and Michal Jamroz. Infrared evidence for CO_2 electron donor-acceptor complexes. *Journal of Molecular Structure*, 275:211–219, 1992.
- [221] R. C. Weast and J. G. Grasselli. *CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition*. CRC Press, 1989.
- [222] C. E. Blom and Hs. H. Günthard. Rotational isomerism in methyl formate and methyl acetate: A low temperature matrix infrared study using thermal molecular beams. *Chem. Phys. Lett.*, 84:267–271, 1981.
- [223] J. Sheridan, W. Bossert, and A. Bauder. Internal rotation of molecules with two inequal methyl groups: The microwave spectrum of methyl acetate. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 80:1–11, 1980.
- [224] W. O. George, T. E. Houston, and W. C. Harris. Vibrational spectra and structure of esters i. infrared and raman spectra of $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COOCD}_3$, $\text{CD}_3\text{COOCH}_3$ and $\text{CD}_3\text{COOCD}_3$. *Spectrochim. Acta Part A*, 30:1035–1057, 1974.
- [225] J. C. Lavalley and N. Sheppard. Anharmonicity of CH_3 deformation vibrations and Fermi resonance between the symmetrical CH_3 stretching mode and overtones of CH_3 deformation vibrations. *Spectrochim. Acta*, 28:2091–2101, 1972.
- [226] Poovathinthodiyil Raveendran and Scott Wallen. Cooperative $\text{C}-\text{H}\cdots$ hydrogen bonding in CO_2 -lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 124:12590–12599, 2002.
- [227] Marc A. Blatchford, Poovathinthodiyil Raveendran, and Scott Wallen. Raman spectroscopic evidence for cooperative $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ interactions in the acetaldehyde- CO_2 complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:14818–14819, 2002.
- [228] S. E. Stein and R. L. Brown. Estimation of normal boiling points from group contributions. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 34:581–587, 1994.

- [229] Alan R. Katzritzky, Victor S. Lobanov, and Mati Karelson. Normal boiling points for organic compounds: Correlation and prediction by a quantitative structure-property relationship. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 38:28–41, 1998.
- [230] Irene Wang, Chester O. Britt, and James E. Boggs. The planarity of the ring atoms in ethylene carbonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 87:4950–4951, 1965.
- [231] Michael S. Ding and T. Richard Jow. Properties of PC-EA solvent and its solution of LiBOB comparison of linear esters to linear carbonates for use in lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 152:A1199–A1207, 2005.
- [232] Leon Goodman, Robert M. Silverstein, and Allen Benitez. The addition of chloro- and ethoxysilanes to vinyl and allyl monomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 79:3073–3077, 1957.
- [233] V. Majer and V Svoboda. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- [234] Michinori Ōki and Hiroshi Nakanishi. Conformations of the ester group. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43:2558–2566, 1970.
- [235] Christophe Dugave and Luc Demange. *Cis-Trans* isomerization of organic molecules and biomolecules: Implications and applications. *Chemical Reviews*, 103:2475–2532, 2003.
- [236] R. Huisgen and H. Ott. Die Konfiguration der Carbonestergruppe und die Sondereigenschaften der Lactone. *Tetrahedron*, 6:253, 1959.
- [237] N. Bodor and M.-J. Huang. Intermolecular interactions of methyl acetate, β -propiolactone, ethyl acetate, and γ -butyrolactone: An AM1 semiempirical study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 44:81–89, 1992.
- [238] Benjamin Schöffner, Sergey P. Verevkin, and Armin Börner. Grüne Lösungsmittel für Synthese und Katalyse – Organische Carbonate. *Chem. unserer Zeit*, 43:12–21, 2009.
- [239] David J. W. Grant, Takeru Higuchi, Yeong Tsyng Hwang, and J. Howard Rytting. Partial vapor pressures and solubilities of cyclic polar compounds in *iso*-octane solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 13:297–311, 1984.
- [240] Johannes Dale and Svein Morgenlie. On the α -CH-acidity of lactones and esters; the conformation of the *cis*-ester group. *Acta Chemica Scandinavica*, 24:2408–2418, 1970.

- [241] J. M. Karty, G. A. Janaway, and J. I. Brauman. Conformation-dependent reaction thermochemistry: Study of lactones and lactone enolates in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:5213–5221, 2002.
- [242] F. Besseau, C. Laurence, and M. Berthelot. Hydrogen-bond basicity of esters, lactones and carbonates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 485–489, 1994.
- [243] P. D. Vaz and P. J. A. Ribeiro-Claro. C-H \cdots O hydrogen bonds in small ring carbonyl compounds: Vibrational spectroscopy and ab initio calculations. *Struc. Chem.*, 16:287–293, 2005.
- [244] Rose-Marie Moravie, J. Corset, and A. Burneau. Résonances anharmoniques dans la région des vibrations délongation C=O de composés carbonyles. I. Cas des esters méthyliques. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 79:119–128, 1982.
- [245] Richard A. Nyquist. Infrared study of methyl and ethyl alkanoates in carbon tetrachloride and chloroform solutions. 45:92–101, 1991.
- [246] D. P. McDermott. Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of γ -butyrolactone and 2-pyrrolidinones. *J. Phys. Chem.*, 90:2569–2574, 1986.
- [247] Santiago Aparicio and Rafael Alcalde. Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:6455–6467, 2009.
- [248] R.-M. Moravie and J. Corset. Spectres de vibration et conformation du propionate et de l'isobutyrate de méthyle. *J. Mol. Struct.*, 24:91–108, 1975.
- [249] Luciene Borges Silva and Luiz Carlos Gomide Freitas. Structural and thermodynamic properties of liquid ethylene carbonate and propylene carbonate by Monte Carlo simulations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 806:23–24, 2007.
- [250] B. Fortunato, P. Mirone, and G. Fini. Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of ethylene carbonate. *Spectrochim. Acta*, 27, 1971.
- [251] Ying-Te Lee. Hydrogen bond effect on the raman spectrum of liquid ethylene carbonate. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28:833–838, 1997.
- [252] Omar K. Alameddine. Profiles of the far-infrared modes of 2,5-dihydrofuran and cyclopentanone in the liquid state. *Journal of Molecular Structure*, 356:1–5, 1995.

- [253] K. G. Kidd and R. N. Jones. Anharmonic resonance in the C=O stretch band of cyclopentanone. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 35:261–274, 1974.
- [254] Tatsuya Ikeda and R. C. Lord. Far-infrared spectra of ring compounds. IX. far-infrared spectrum and hindered pseudorotation in cyclopentanone. *J. Chem. Phys.*, 56:4450–4466, 1972.
- [255] V. B. Kartha, H. H. Mantsch, and R. N. Jones. The vibrational analysis of cyclopentanone. *Can. J. Chem.*, 51:1749–1766, 1973.
- [256] J. R. Durig, Coulter G. L., and D. W. Wertz. Far-infrared spectra and structure of small ring compounds. ethylene carbonate, γ -butyrolactone, and cyclopentanone. *J. Mol. Spectrosc.*, 27:285–295, 1968.
- [257] G. Allen, P. S. Ellington, and G. D. Meakins. The carbonyl doublet in the infrared spectrum of cyclopentanone. pages 1909–1912, 1960.
- [258] C. L. Angell, P. J. Krueger, R. Lauzon, L. C. Leitch, K. Noack, R. J. D. Smith, and R. N. Jones. The carbonyl stretching frequency of cyclopentanone. *Spectrochim. Acta*, 11:926–931, 1959.
- [259] I. S. Perelygin and I. G. Itkulov. Spontaneous raman spectroscopy study of the association of liquid γ -butyrolactone molecules. *Journal of Structural chemistry*, 37:928–932, 1996.
- [260] A. B. Wood and B. Buckingham. Integrated intensities of carbonyl stretching bands in acetonitrile solution, and their structural implication. *Spectrochim. Acta*, 26, 1970.
- [261] H. Minato. The infrared spectra of carbonyl compounds in alcohols. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36:1020–1025, 1963.
- [262] P. A. Brooksby and W. R. Fawcett. Infrared (ATR) study of hydrogen bonding in solutions containing water and ethylene carbonate. *J. Phys. Chem. A*, 104:8307–8314, 2000.
- [263] P. A. Brooksby and W. R. Fawcett. The mid-infrared (attenuated total reflection) spectroscopy of ethylene carbonate in water. *Spectrochim. Acta Part A*, 57:1207–1221, 2001.
- [264] P. D. Vaz and P. J. A. Ribeiro-Claro. Strong experimental evidence of C-H \cdots O hydrogen bonds in cyclopentanone: The splitting of the $\nu(\text{C} = \text{O})$ mode revisited. *J. Phys. Chem. A*, 107:6301–6305, 2003.

- [265] J. Weinman, M. Mailloux, and S. Weinman. The ν_{CO} absorption of ketones in cooled solution. *Can. J. Chem.*, 54:31–36, 1975.
- [266] R. Cataliotti and R. N. Jones. Further evidence of Fermi resonance in the C=O stretching band of cyclopentanone. *Spectrochim. Acta Part A*, 27:2011–2013, 1971.
- [267] J. F. Bertrán, L. Ballester, L. Dobrihalova, N. Sánchez, and R. Arrieta. Study of Fermi resonance by the method of solvent variation. *Spectrochim. Acta Part A*, 24:1765–1776, 1968.
- [268] W. M. Coleman III and B. M. Gordon. Examination of the matrix isolation Fourier transform infrared spectra of organic compounds: Part I. *Appl. Spec.*, 41:886–889, 1987.
- [269] W. M. Coleman III and B. M. Gordon. Examination of the matrix isolation Fourier transform infrared spectra of organic compounds: Part VII. *Appl. Spec.*, 42:108–113, 1988.
- [270] W. M. Coleman III and B. M. Gordon. Examinations of the matrix isolation Fourier transform infrared spectra of organic compounds: Part XVI. *Appl. Spec.*, 43:1008–1016, 1989.
- [271] W. M. Coleman III and B. M. Gordon. Examination of the matrix isolation Fourier transform infrared spectra of organic compounds: Part III. *Applied Spectroscopy*, 41:1163–1168, 1987.
- [272] J. C. Lopez, J. L. Alonso, R. Cervellati, A. D. Esposti, D. G. Lister, and P. Palmieri. Conformation and ring inversion in γ -butyrolactone. part 1: Microwave spectrum. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86:453–458, 1990.
- [273] R. Chandra, Meizen Xu, Paul Firman, Edward Eyring, and Sergio Petrucci. Microwave and infrared dielectric relaxation of alkyl carbonates, chloroform, and their mixtures at 25 °C. *J. Phys. Chem.*, 97:12127–12133, 1993.
- [274] Jose L. Alonso, Rinaldo Cervellati, Alessandra Degli Esposti, David G. Lister, and Paolo Palmieri. Microwave spectrum and *ab initio* computations for ethylene carbonate. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82:337–357, 1986.
- [275] H. Kim. Ring puckering in five-membered rings. iii. the microwave spectrum, dipole moment and structure of cyclopentanone. *J. Chem. Phys.*, 51:1815–1819, 1969.
- [276] John E. Bertie and Kirk H. Michaelian. Comparison of infrared and Raman wave numbers of neat molecular liquids: Which is the correct infrared wave number to use? *J. Chem. Phys.*, 109:6764–6771, 1998.

- [277] Jenn-Huei Lii. Molecular mechanics (MM4) studies of carboxylic acids, esters, and lactones. *J. Phys. Chem. A*, 106:8667–8679, 2002.
- [278] Kenneth B. Wiberg and Roy F. Waldron. Lactones. 3. A comparison of the basicities of lactones and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:7705–7709, 1991.
- [279] M. Masia and R. Rey. Computational study of γ -butyrolactone and Li^+ / γ -butyrolactone in gas and liquid phases. *J. Phys. Chem. B*, 108:17992–18002, 2004.
- [280] Peter I. Nagy, Frederick R. Tejada, Jeffrey G. Sarver, and William S. Messer. Conformational analysis and derivation of molecular mechanics parameters for esters and thioesters. *J. Phys. Chem. A*, 108:10173–10185, 2004.
- [281] J. B. Lambert, S. C. Johnson, and L. Xue. Dynamics of five-membered rings in the solid state by nmr spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:6167–6174, 1994.
- [282] K. Tamagawa, R. L. Hilderbrandt, and Q. Shen. Molecular structure of cyclopentanone by gas-phase electron diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:1380–1383, 1987.
- [283] A. L. Esteban, M. P. Galache, E. Diez, C. Altona, and G. F. Smits. The cyclopentanone ring puckering. *Journal of Molecular Structure*, 142:379–382, 1986.
- [284] R. L. Lipnick. Nmr spectroscopy of cyclopentane derivatives. i. cyclopentane and cyclopentanone. *J. Mol. Spectrosc.*, 21:411–421, 1974.
- [285] J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf, and E. S. Magyar. Conformational analysis of five-membered rings. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974.
- [286] M. I. Batuev, A. A. Akhrem, and A. V. Kamernitskii. Optical investigation of the conformations of cyclopentanone and α -chlorocyclopentanone. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 6:1138–1141, 1961.
- [287] R. E. Davis and Kwang Sup Kim. Fermi resonance in the carbonyl band of cyclopentanone. *Theoret. chim. Acta*, 25:89–96, 1972.
- [288] José Fernández Bertrán and Lourdes Ballester. Assignment of the forbidden level in the carbonyl resonance of cyclopentanone. *Spectrochim. Acta Part A*, 39:123–125, 1983.

- [289] I. M. Ginzburg and V. S. Khlevnyuk. The influence of intermolecular interactions on the $\nu_{\text{C=O}}$ Fermi resonance doublet in cyclopentanone. *Optica i Spektroskopiya*, 26:183–188, 1969.
- [290] I. M. Ginzburg and V. S. Khlevnyuk. Fermi resonance in the infrared spectrum of cyclopentanone. *Optica i Spektroskopiya*, 31:313–315, 1971.
- [291] W. M. Coleman III and B. M. Gordon. Examinations of the matrix isolation Fourier transform infrared spectra of organic compounds: Part VIII. 42:304–309, 1988.
- [292] R. Cataliotti and G. Paliani. Vibrational spectrum of crystalline cyclopentanone. *Chem. Phys. Lett.*, 20:280–283, 1973.
- [293] A. W. Baker. Intermolecular association of carbonyl compounds. *J. Phys. Chem.*, 60:1660–1661, 1956.
- [294] H. E. Howard-Lock and G. W. King. Cyclopentanone: The vibrational spectra of some deuterated isomers. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 35:393–412, 1970.
- [295] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1998.
- [296] Ralph D. Jr. Nelson, Charles A. Billings, and Michael W. MacIntyre. The electric dipole moments of higher members of the nitroalkane and methyl alkanoate series. *J. Phys. Chem.*, 71:2742–2744, 1967.
- [297] A. Degli Esposti, D. G. Lister, and P. Palmieri. A two-dimensional ring puckering potential energy surface for ethylene carbonate from ab initio and flexible model computations. *Journal of Molecular Structure*, 223:325–335, 1990.
- [298] Yixuan Wang and Perla B. Balbuena. Associations of alkyl carbonates: Intermolecular C–H \cdots O interactions. *J. Phys. Chem. A*, 105:9972–9982, 2001.
- [299] C. J. Brown. The crystal structure of ethylene carbonate. *Acta Cryst.*, 7:92–96, 1954.
- [300] Y. Chernyak and J. H. Clements. Vapor pressure and liquid heat capacity of alkylene carbonates. *J. Chem. Eng. Data*, 49:1180–1184, 2004.
- [301] M. Sreenivasulu and P. R. Naidu. Viscosities of binary liquid mixtures of ketones with butylamine. *Indian J. Chem.*, 19A:470–471, 1980.

- [302] Arthur Simon. Präparative und Spektroskopische Untersuchungen über cyclische Ester anorganischer Säuren. *Chem. Ber.*, 95:2333–2343, 1962.
- [303] Clyde McKinley. Some properties of pure γ -butyrolactone. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:5331, 1950.
- [304] S. L. Oswal. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and Flory's reduction parameters of some homologous series of alkyl alkanoates from 298.15 to 333.15 K. *Thermochimica Acta*, 410:1–14, 2004.
- [305] J. K. Choi and M.J Joncich. Heats of combustion, heats of formation and vapor pressures of some organic carbonates. Estimation of carbonate group contribution to heat of formation. *J. Chem. Eng. Data*, 16:87–90, 1971.
- [306] Daniel Grosjean, Edwin L. Williams II, and Eric Grosjean. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products. *Environ. Sci. Technol.*, 27:830–840, 1993.
- [307] P. K. Chowdhury, Hari P. Upadhyaya, Prakash D. Naik, and Jai P. Mittal. Direct observation of OH photofragment from triplet hydroxyacetone. *Chemical Physics Letters*, 356:476–482, 2002.
- [308] John J. Orlando, S. Geoffrey Tyndall, Jean-Marc Fracheboud, Edgar G. Estupiñan, Sylviane Haberkorn, and Audrey Zimmer. The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone. *Atmospheric Environment*, 33:1621–1629, 1999.
- [309] Yong Wu, Daiqian Xie, and Ying Xue. *Ab Initio* studies for the photodissociation mechanism of hydroxyacetone. *J. Comput. Chem.*, 24:931–938, 2003.
- [310] Annia Galano. Theoretical study on the reaction of tropospheric interest: Hydroxyacetone + OH. Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. A*, pages 9153–9160, 2006.
- [311] Terry J. Dillon, Abraham Horowitz, Dirk Hölscher, John N. Crowley, Luc Vereecken, and Jozef Peeters. Reaction of HO with hydroxyacetone ($\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$): rate coefficients (233–363 K) and mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:236–246, 2006.
- [312] Jesse H. Kroll, Nga L. Ng, Shane M. Murphy, Varuntida Varutbangkul, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds. *Journal of Geophysical Research*, 110:D23207, 2005.

- [313] Mano Kattija-Ari and Marlin D. Harmony. The microwave spectrum and conformation of hydroxyacetone: The influence of hydrogen bonding on the barrier to internal rotation of the methyl group. *International Journal of Quantum Chemistry*, 14:443–453, 1980.
- [314] A. J. Apponi, J. J. Hoy, D. T. Halfen, and L. M. Ziurys. Hydroxyacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$): A combined microwave and millimeter-wave laboratory study and associated astronomical search. *The Astrophysical Journal*, 652:1787–1795, 2006.
- [315] Archana Sharma, Igor Reva, and Rui Fausto. Matrix-isolation study and ab initio calculations of the structure and spectra of hydroxyacetone. *J. Phys. Chem. A*, 112:5935–5946, 2008.
- [316] Vlasta Mohaček-Grošev. Vibrational analysis of hydroxyacetone. *Spectrochim. Acta Part A*, 61:477–484, 2005.
- [317] W. M. Coleman III and Bert M. Gordon. Examinations of the matrix isolation infrared spectra of organic compounds: Part XIII. 43:305–310, 1989.
- [318] Jaana M. H. Pakarinen, Pirjo Vainiotalo, Tapani A. Pakkanen, and Hilka I. Kenttamaa. An experimental and theoretical study of ionized hydroxyacetone: a stable, hydrogen bridged radical cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:12431–12440, 1993.
- [319] Abraham F. Jalbout, Flavio F. Contreras-Torres, and L. Adamowicz. The hydroxyacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{OH})$) torsional potential and isomerization: A theoretical study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108:279–288, 2008.
- [320] C. Chen and F.-S. Hsu. Theoretical study of intra-molecular hydrogen bonding in the five-membered ring type of molecular structures. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 506:147–159, 2000.
- [321] M. Jetzki, D. Luckhaus, and R. Signorell. Fermi resonance and conformation in glycolaldehyde particles. *Can. J. Chem.*, 82:915, 2004.
- [322] Nicole Borho. *Chirale Erkennung in Molekülclustern: Maßgeschneiderte Aggregation von α -Hydroxyestern*. Dissertation, Universität Göttingen, 2004.
- [323] Thomas B. Adler. *Chiralitätsgesteuerte Selbstorganisation in der Gasphase*. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2005.

- [324] Louis Joris and Paul von R. Schleyer. Hydrogen bonding. XIX. intramolecular hydrogen bonding in aliphatic hydroxy ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 91:4599–4611, 1968.
- [325] Michinori Ōki, Hiizu Iwamura, Jun-ichi Aihara, and Hiroshi Iida. Intramolecular interaction between hydroxyl group and carbonyl moiety in keto-alcohols. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41:176–182, 1968.
- [326] Toshio Yasuda and Shun-ichi Ikawa. Intramolecular hydrogen bonding and molecular conformation. Part 5. Gas-phase infrared measurements of some hydroxyketones and methoxyalcohols. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93:1869–1874, 1997.
- [327] H. Fakhraian, A Bosse-Barbi, and J. P. Doucet. Intramolecular hydrogen bonding in beta ketols: Conformations and nature of the chelated species. *Spectroscopy Letters*, 24:243–253, 1991.
- [328] Takahiro Cho, Ikuhiro Kida, Jun Ninimiya, and Shun-Ichi Ikawa. Intramolecular hydrogen bond and molecular conformation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90:103–107, 1994.
- [329] R. Sumathi and A. K. Chandra. Conformational studies of some α -substituted acetones $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{XCH}_3$ where $\text{X}=\text{CH}_2$, O or S and phenacyl sulfide. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 280:49–58, 1993.
- [330] Paulo R. Olivato and Sandra A. Guerrero. Conformational and electronic interaction studies of α -substituted carbonyl compounds. Part 9. ω -hetero-substituted acetophenones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pages 465–471, 1990.
- [331] H. Lumbroso and Ch. Liégeois. The solution-state conformations of fluoro-, dimethylamino- and methoxyacetone. *Journal of Molecular Structure*, 162:131–139, 1987.
- [332] E. Kh. Kazakova and G. R. Davletshina. Study of the conformations of some α -hydroxy and α -methoxy ketones. *Seriya Khimicheskaya*, 10:2208–2212, 1987.
- [333] Sandra A. Guerrero, Jose R. T. Barros, Blanka Wladislaw, and Roberto Rittner. Conformational studies of α -substituted carbonyl compounds. part 1. conformation and electronic interaction in hetero-substituted acetones by infrared and ultraviolet spectroscopy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1983.
- [334] Nicole Borho and Martin A. Suhm. Tailor-made aggregates of α -hydroxy esters in supersonic jets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2885–2890, 2004.

- [335] Philipp Zielke and Martin A. Suhm. Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2826–2830, 2006.
- [336] Nicole Borho and Yunjie Xu. Rotational spectrum of a chiral α -hydroxyester: conformation stability and internal rotation barrier heights of methyl lactate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1324, 2007.
- [337] Paolo Ottaviani, Biagio Velino, and Walther Caminati. Jet cooled rotational spectrum of methyl lactate. *Chem. Phys. Lett.*, 428:236–240, 2006.
- [338] Santiago Aparicio. Computational study on the properties and structure of methyl lactate. *J. Phys. Chem. A*, 111:4671–4683, 2007.
- [339] Ana Borba, Andrea Gomez-Zavaglia, Leszek Lapinski, and R. Fausto. Matrix isolation FTIR spectroscopic and theoretical study of methyl lactate. *Vibrational Spectroscopy*, 36:79–88, 2004.
- [340] Nobuo Mori, Yuzuru Asano, and Yojiro Tsuzuki. Intramolecular hydrogen bonds. XII. the dipolar-field and the hydrogen-bonding effects of the hydroxyl group on the carbonyl frequencies of aliphatic hydroxy-carboxylates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41:1871–1875, 1968.
- [341] Nobuo Mori, Satoshi Ömura, Norihiko Kobayashi, and Yojiro Tsuzuki. Intramolecular hydrogen bonds. V. aliphatic hydroxy-carboxylates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38:2149–2155, 1965.
- [342] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabrègue, and L. Bardet. Vibrational spectra of lactic acid and lactates. *Sensors and Actuators B*, 22:409–413, 1991.
- [343] Michal Fárník, Marcus Weimann, Christof Steinbach, Udo Buck, Nicole Borho, Thomas B. Adler, and Martin A. Suhm. Size-selected methyl lactate clusters: Fragmentation and spectroscopic fingerprints of chiral recognition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1148–1158, 2006.
- [344] Denise M. P. Gigante, Fujin Long, Louise A. Bodack, and Jeffrey M. Evans. Hydrogen stretching vibrational circular dichroism in methyl lactate and related molecules. *J. Phys. Chem. A*, 103:1523–1537, 1999.
- [345] R. Bursi, F. J. Devlin, and P. J. Stephens. Vibrationally induced ring currents? The vibrational circular dichroism of methyl lactate. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:9430–9432, 1990.
- [346] Martin Losada and Yunjie Xu. Chirality transfer through hydrogen-bonding: Experimental and ab initio analyses of vibrational circular dichroism spectra of methyl lactate in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:3127–3135, 2007.

- [347] Katia Le Barbu-Debus, Françoise Lahmani, Anne Zehnacker-Rentien, Nikhil Guchhait, Sujit S. Panja, and T. Chakraborty. Fluorescence spectroscopy of jet-cooled chiral (\pm)-indan-1-ol and its cluster with (\pm)-methyl- and ethyl-lactate. *J. Chem. Phys.*, 125:174305, 2006.
- [348] N. Seurre, Katia Le Barbu-Debus, F. Lahmani, Anne Zehnacker, N. Borho, and Martin A. Suhm. Chiral recognition between lactic acid derivatives and an aromatic alcohol in a supersonic expansion: electronic and vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1007–1016, 2006.
- [349] A. Giardini Guidoni, A. Paladini, F. Rondino, S. Piccirillo, M. Satta, and M. Speranza. Chiral clusters in a supersonic beam: R2PI-TOF spectroscopy of diastereomeric carboxylic esters/(R)-(+)-1-phenyl-1-propanol complexes. 3:3984–3989, 2005.
- [350] Katia Le Barbu-Debus, Micel Broquier, Ahmed Mahjoub, and Anne Zehnacker-Rentien. Chiral recognition between α -hydroxyesters: A double-resonance IR/UV study of the complexes of methyl mandelate with methyl glycolate and methyl lactate. *J. Phys. Chem. A*, 112:9731–9741, 2008.
- [351] Nicole Borho, Martin A. Suhm, Katia Le Barbu-Debus, and Anne Zehnacker. Intra- vs. intermolecular hydrogen bonding: Dimers of α -hydroxyesters with methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:4449–4460, 2006.
- [352] M. Lecat. New binary azeotropes: 7th list. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. B*, 47:108–14, 1927.
- [353] Nicole Borho, Thomas Häber, and Martin A. Suhm. Chiral self-recognition in the gas phase: The case of glycidol dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1945–1948, 2001.
- [354] R. Wugt Larsen, Philipp Zielke, and Martin A. Suhm. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study. *J. Chem. Phys.*, 126:194307, 2007.

Lebenslauf

Am 04.02.1982 wurde ich als Tochter von Ernst-Wilfried und Bärbel Hesse in Hildesheim geboren. Ich habe zwei Geschwister mit den Namen Stefan Hesse und Kerstin Michalzik.

Von 1988 bis 1992 besuchte ich die Grundschule Hohnsen in Hildesheim. Es schloss sich ein Aufenthalt in der Orientierungsstufe Ost von 1992 bis 1994 und der Besuch des Scharnhorst-Gymnasiums von 1994 bis 2001 an. Beide Schulen befinden sich in Hildesheim. Den Besuch des Gymnasiums schloss ich am 19.06.2001 mit der Allgemeinen Hochschulreife ab.

Ich immatrikulierte mich am 24.08.2001 im Studiengang Chemie (Diplom) an der Georg-August-Universität in Göttingen und absolvierte die Diplomvorprüfung am 30.10.2003.

Die ersten vier Semester meines Studiums wurden durch den VCI (Verband der chemischen Industrie) mittels eines Jubiläums-Stipendiums für Studienanfänger in den Fächern Diplomchemie, Diplombiochemie und Diplomwirtschaftschemie finanziell unterstützt.

Von Juni bis Dezember 2005 arbeitete ich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Suhm an meiner Diplomarbeit zum Thema „FTIR-Spektroskopie von kleinen Aminosäure- und Peptidmodellen in der Gasphase“.

Seit Juni 2006 bin ich Mitglied des Graduiertenkollegs GRK 782 und arbeite an meiner Doktorarbeit mit dem Thema „Schwache Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen: Strukturelle Vielfalt und ihre schwingungsspektroskopischen Auswirkungen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Suhm. Als Ergebnis dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.

