

## 4.3 Anisol-Ammoniak-Cluster

### 4.3.1 Einleitung

Die intermolekularen Wechselwirkungen, die in 1:1-Systemen auftreten können, sind vielfältig<sup>138, 139</sup>. Diese können z. B. von van-der-Waals-, Quadrupol-Dipol- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen herrühren. Neben diesen sind auch immer induzierte elektrostatische Wechselwirkungen beteiligt, die stets bindend wirken. Hier wird mit dem Anisol-Ammoniak-Aggregat ein 1:1-System untersucht, in dem neben diesen gleichzeitig auftretenden Wechselwirkungen auch die Wasserstoffbrückenbindung eine Rolle spielen wird.

Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine besonders interessante und wichtige Form der intermolekularen Wechselwirkung. Sie spielt z. B. in biologischen Systemen eine entscheidende Rolle beim Aufbau der DNA-Doppelhelix. Sie ist im elektronischen Grundzustand gut untersucht<sup>140</sup>. Dagegen ist sie im ersten elektronisch angeregten Zustand bis jetzt nur wenig analysiert worden, ebenso wie ihr Einfluss auf intramolekulare Schwingungen. Dabei wurden meist nur wenige intensive Signale und deren Beeinflussung diskutiert. Besonders molekulare Aggregate von Phenol mit Wasser und anderen Wasserclustern waren bisher ein bevorzugtes Untersuchungsobjekt<sup>23, 61, 141, 142</sup>. Phenol fungiert in der H-Brücke aufgrund der Hydroxidgruppe ausschließlich als Protonendonator. Für die gezielte Untersuchung der einzelnen Wechselwirkungen wird im Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht Phenol, sondern Anisol gewählt. Es wirkt aufgrund der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom der Methoxygruppe in einer Wasserstoffbrückenbindung als Protonenakzeptor.

Im Folgenden wird versucht, einen ersten tieferen Einblick in die Wasserstoffbrückenbindung im  $S_1$ -Zustand des 1:1-Clusters von Anisol/ $\text{NH}_3$  zu geben. Dabei wird zunächst auf die Geometrie und die Energie des Systems eingegangen. Im Anschluss daran werden die Massenspektren und die elektronischen 0-0-Übergänge besprochen. Zum Schluss wird auf die intermolekularen und intramolekularen Schwingungen eingegangen.

### 4.3.2 Geometrien, Energien und berechnete Schwingungsfrequenzen der Cluster im $S_0$ - und $S_1$ -Zustand

#### 4.3.2.1 Geometrien

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen zwei stabile Konformere, die wir als „side on“-Typ (System 15 und 16) (Brutschy<sup>143</sup> bezeichnet diesen Typ als  $\sigma$ -Typ) und „on top“-Typ (System 17 und 18) (Brutschy:  $\chi$ -Typ) bezeichnen. Bei dem ersten Typ (15/16) findet keine Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen des Ringes statt. Beim  $\chi$ -Typ (17/18) kann eine Wechselwirkung sowohl mit  $\pi$ -Elektronen als auch mit den nichtbindenden Elektronen des Sauerstoffatoms angenommen werden. Abbildung 4-26 zeigt die beiden Konformere für den  $S_0$ - (15 und 17) und den  $S_1$ -Zustand (16 und 18). Dabei ist das side-on-Konformer 15 im  $S_0$ -Zustand um 0,8 kJ/mol energetisch stabiler als das on-top-Konformer 17. Im  $S_1$ -Zustand (16/18) beträgt dieser Stabilitätsunterschied 1,6 kJ/mol. Da die Konformere 15 und 16 die stabileren sind, gehen wir davon aus, dass die Signale im REMPI-Spektrum dem Konformer 16 zuzuordnen sind. Signale des Konformers 18 sind in den vorliegenden Messungen nicht eindeutig zu beobachten.

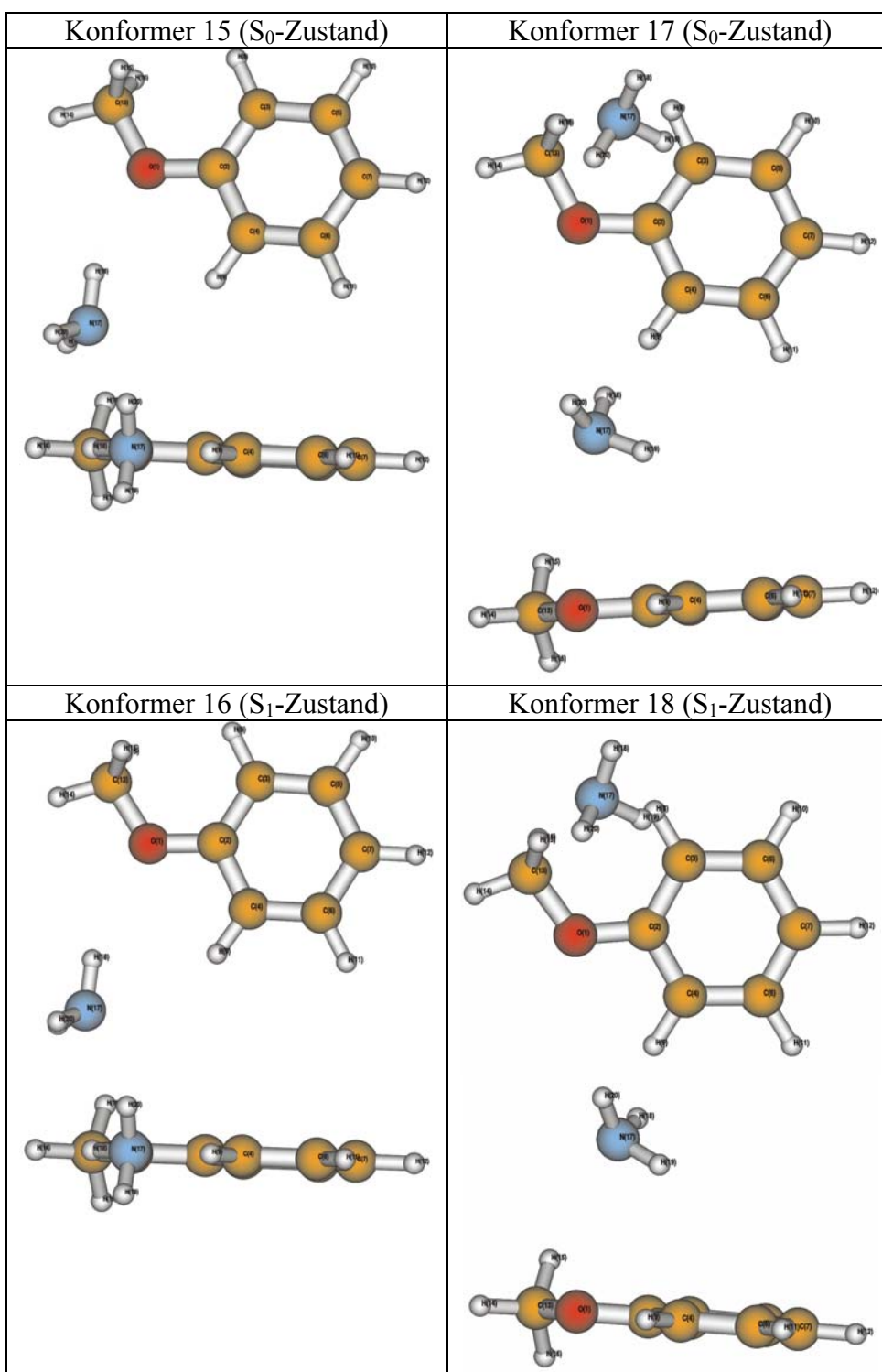


Abbildung 4-26: Berechnete Geometrie der beiden stabilen Konformere 15 und 17 für den  $S_0$ -Zustand sowie 16 und 18 für den  $S_1$ -Zustand, wobei das Konformer 15/16 das stabilere ist.  
Rechnung für  $S_0$ : B3LYP/6-31g++(d,p); für  $S_1$ : CIS/6-31g(d,p)

Die quantenchemischen Rechnungen ergeben keine „on-top“-Struktur, bei der sich das Ammoniakmolekül direkt über dem aromatischen Ring befindet ( $\pi$ -Typ nach Brutschy) wie z.B. für Benzol-NH<sub>3</sub><sup>144</sup>.

Vergleichbare Strukturen für das Konformer 15 werden auch für das Anisol-H<sub>2</sub>O-1:1-System angegeben. So finden Becucci et al.<sup>145</sup> bei ihren Berechnungen (B3LYP/6-311++g(d,p)) als stabilstes Konformer die Struktur mit dem Wassermolekül in einer „side-on“-Stellung (Abbildung 4-27a). Dabei befinden sich ein Wasserstoffatom und das Sauerstoffatom vom Wasser in der Aromatenebene. Eine nahezu planare Anordnung findet auch Reimann et al.<sup>3</sup> für ein Konformer des Anisol-H<sub>2</sub>O-1:1-Systems, wobei sich nur noch ein Wasserstoffatom in der Aromatenebene befindet. Als wahrscheinlichste Struktur gibt er eine an, bei der sich das Wassermolekül senkrecht zur Ringebene oberhalb des Sauerstoffatoms vom Anisol befindet (Abbildung 4-27c). Nach seinen quantenchemischen Rechnungen (MP2/aug-cc-pVDZ) unterscheiden sich die beiden Konformere um 2,5 kJ/mol.

Bei der Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand ändert sich nach Reimann<sup>3</sup> die Geometrie des Anisol-H<sub>2</sub>O-1:1-Systems von einer „on-top“-Struktur zu einer „side-on“-Struktur (Abbildung 4-27d). Dabei liegt das Wassermolekül komplett in der Aromatenebene. Diese „side-on“-Struktur ist vergleichbar mit der aus meinen Rechnungen ermittelten Struktur des Anisol-NH<sub>3</sub>-1:1-Systems im elektronischen Grundzustand (Struktur 15) und im S<sub>1</sub>-Zustand (Struktur 16). In diesem System liegt eine N-H-Bindung des Ammoniakmoleküls in der gleichen Ebene wie das aromatische System. So kann sich eine H-Brücke zwischen dem Sauerstoffatom des Anisols und dem Ammoniak ausbilden. Zusätzlich kann eine weitere, sehr viel schwächere H-Brücke zwischen dem N-Atom als Protonenakzeptor und einem H-Atom des Aromaten nicht ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 4-26 und Abbildung 4-28).

Für das 1:1-System Monofluorbenzol-H<sub>2</sub>O<sup>143</sup> bildet sich für den elektronischen Grundzustand eine analoge Struktur als stabilstes Konformer aus (siehe Abbildung 4-27b). Das Wassermolekül befindet sich komplett in der Aromatenebene. Dabei wird eine H-Brücke zwischen dem Fluoratom und einem H-Atom des Wassers sowie eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und einem Aromaten-H-Atom angenommen. Abbildung 4-27 zeigt die entsprechenden Geometrien der einzelnen 1:1-Systeme.

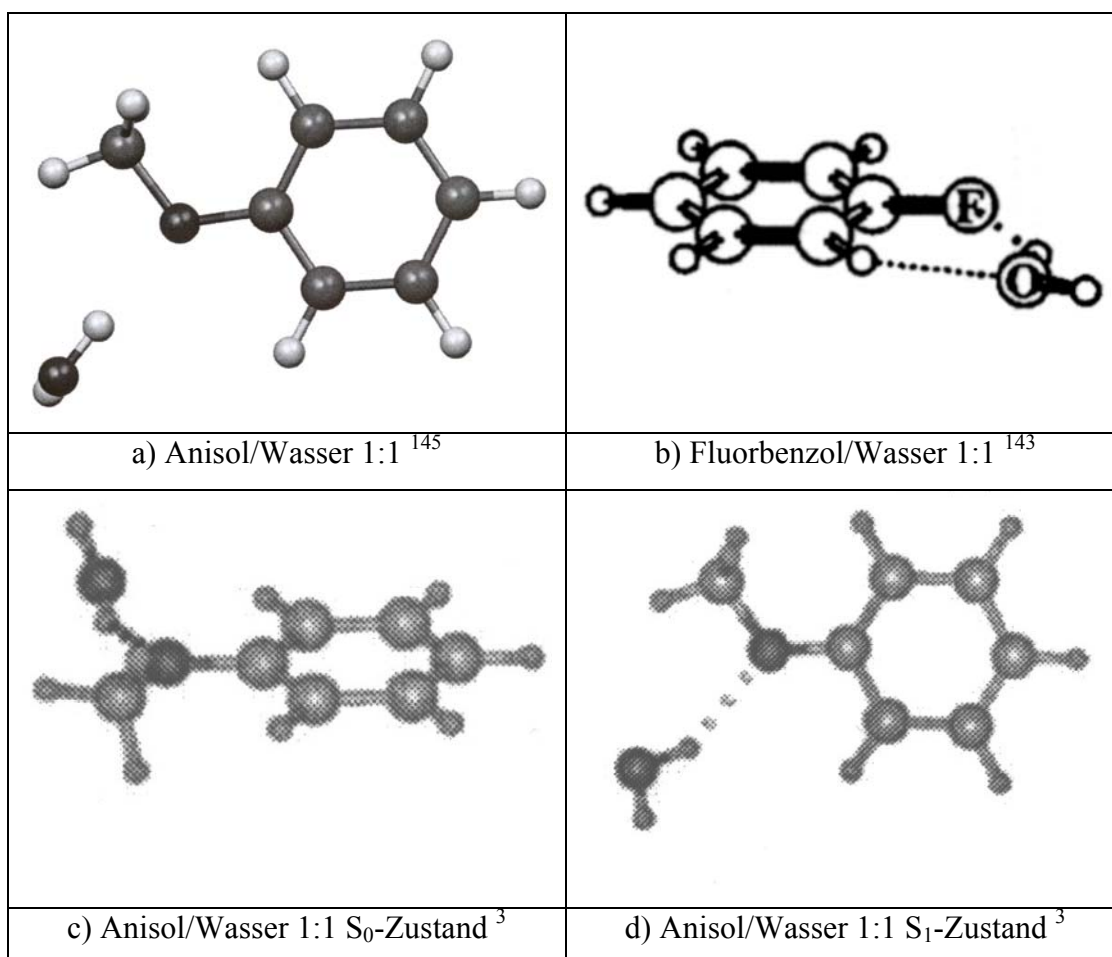


Abbildung 4-27 a bis d: Geometrien der 1:1-Systeme von Anisol/Wasser und Fluorbenzol/Wasser für den S<sub>0</sub>- und den S<sub>1</sub>-Zustand von verschiedenen Arbeitsgruppen.

Wie im Fluorbenzol/Wasser-System können nach den Rechnungen auch im Anisol/Ammoniak-1:1-System für den  $S_0$ - und den  $S_1$ -Zustand zwei Wasserstoffbrücken angenommen werden. Abbildung 4-28 zeigt die beiden H-Brücken und die verwendete Nummerierung der Atome im Cluster. Eine H-Brücke bildet sich zwischen dem senkrecht zur Aromatenebene stehenden freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms(1) und dem H-Atom-18 des Ammoniaks mit einem Abstand von 2,27 Å (Konformer 15;  $S_0$ -Zustand) und 2,51 Å (Konformer 16;  $S_1$ -Zustand). Eine weitere wesentlich schwächere H-Brücke könnte man zwischen dem Aromaten-H-Atom(9) und dem N-Atom(17) des Ammoniaks mit einem Abstand von 2,64 Å (Konformer 15;  $S_0$ -Zustand) und 2,79 Å (Konformer 16;  $S_1$ -Zustand) annehmen. Damit bildet sich ein quasi-zyklischer H-Brücken-Verbund aus, wie im System para-Aminobenzoesäure mit Wasser<sup>61</sup>. Die Abstände der C-C-Bindungen zeigen, dass das Solvensmolekül keinen Einfluss auf die Bildung der „chinoiden Struktur“ des Anisols beim Wechsel vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand hat (siehe Anhang B.4).

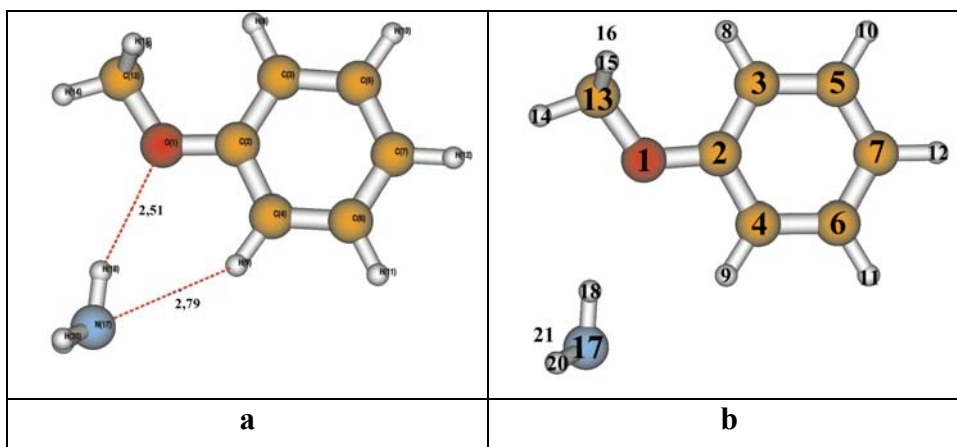


Abbildung 4-28a/b: a) zeigt die beiden H-Brücken (Abstände in [Å]).  
b) zeigt die Nummerierung der Atome im Cluster.

#### 4.3.2.2 Geometrieänderung bei der elektronischen Anregung

Bei der elektronischen Anregung kann sich die Wasserstoffbrückenbindung beim Wechsel vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand verkürzen oder verlängern<sup>145, 146</sup>. Eine Verkürzung des Abstandes nach elektronischer Anregung entspricht meist einer Stabilisierung der H-Brücke. Zum Beispiel verkürzt sich in den Systemen Phenol/Wasser und Phenol/Ammoniak nach Sobolewski et al.<sup>146</sup> die H-Brücke um 0,13 Å (Wassersystem) bzw. 0,01 Å (Ammoniak-System). Die entsprechenden Rotverschiebungen des 0-0-Überganges betragen für das Ammoniaksystem 631  $\text{cm}^{-1}$ <sup>4</sup> und für das Wasser-System 352  $\text{cm}^{-1}$ <sup>6, 147</sup>. Das 1:1-System Anisol- $\text{H}_2\text{O}$  verhält sich anders. In ihm wird nach Modellrechnungen eine Verlängerung der H-Brücke im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem  $S_0$ -Zustand beobachtet<sup>145</sup>. Dies entspricht einer Abnahme der Bindungsenergie der H-Brücke. Im REMPI-Spektrum beobachtet man für dieses System eine Blauverschiebung des 0-0-Überganges von 118  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zum 0-0-Übergang des reinen Anisols.

Bei dem hier betrachteten Anisol/Ammoniak-1:1-System entfernt sich den Rechnungen zufolge beim Wechsel vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand das Ammoniakmolekül vom Anisol (Nummerierung der Atome im Cluster siehe Abbildung 4-28). Dabei vergrößert sich der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom(1) und dem H-Atom(18) vom Ammoniak von 2,27 Å auf 2,51 Å. Der Abstand zwischen N(17) und H(9) verlängert sich von 2,64 Å auf 2,79 Å. Nach den in der Literatur berichteten Daten würde man jetzt eine Destabilisierung und eine Blauverschiebung erwarten. Bei der elektronischen Anregung erhalten wir jedoch eine Rotverschiebung von 193  $\text{cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ $\text{NH}_3$ ). Dies zeigt, dass bei der elektronischen Anregung in diesem System offenbar nicht allein die H-Brücke, sondern auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle spielt. Da das Sauerstoffatom(1) das negative Ende des Anisol-Dipols darstellt und das Wasserstoffatom(18) des Ammoniaks nahe dem positiven Ende des Ammoniak-Dipols liegt, kann man eine bindende Dipol-Dipol-Wechselwirkung annehmen. Sie

unterstützt die bindende Wechselwirkung der N(17)-H(18)-O(1)-H-Brücke. Beim Wechsel vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand konnte Prabhurashi<sup>148</sup> zeigen, dass das Dipolmoment von Anisol von 1,28 D auf 2,67 D anwächst. Trotz einer Vergrößerung des Abstandes kann es daher bei der elektronischen Anregung zu einer Verstärkung der Wechselwirkungen zwischen Anisol und Ammoniak kommen. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine  $1/r^3$ -Abhängigkeit aufweist und die Wasserstoffbrücke ebenfalls eine langreichweitige Wechselwirkung ist, können bei der Stabilisierung die lokalen Ladungsdichten eine Rolle spielen. Die negative Ladungsdichte am Sauerstoffatom(1) des Aromaten steigt bei der elektronischen Anregung von -0,4 e auf -0,7 e an (die Ladungsdichte des Wasserstoffatoms(18) des Ammoniaks bleibt konstant), wodurch eine verstärkte anziehende Wechselwirkung stattfindet.

Da aber bekanntlich die Rechnungen für den  $S_1$ -Zustand nicht so präzise sind wie für den  $S_0$ -Zustand, könnte die angenommene Vergrößerung des Abstandes auch von der Rechenungenauigkeit herrühren. Festzuhalten ist, dass der experimentelle Befund eine Stabilisierung des Systems im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem  $S_0$ -Zustand aufzeigt.



### 4.3.2.3 Gesamtbindungsenergien

Nach den quantenchemischen Rechnungen beträgt die Bindungsenergie für das Anisol-NH<sub>3</sub>-1:1-System 9,9 kJ/mol für den S<sub>0</sub>-Zustand und 95,1 kJ/mol für den S<sub>1</sub>-Zustand.

Damit steigt nach den Rechnungen die Gesamtstabilisierungsenergie bei der elektronischen Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand um den Faktor 10. Eine mögliche Erklärung für das starke Ansteigen ist, dass das Anisol/Ammoniak-Aggregat aufgrund des stärkeren Dipolmomentes von Anisol im S<sub>1</sub>-Zustand (S<sub>0</sub>: 1,28 D; S<sub>1</sub>: 2,67 D<sup>148</sup>) durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stärker stabilisiert wird. Danach würde man unter Berücksichtigung der geometrischen Änderung eine Stabilisierung um den Faktor 2 vermuten. Der Faktor 10 erscheint zu hoch. Ein Grund für diese Diskrepanz ist sicherlich zum einen, dass die Rechnungen für angeregte Zustände nicht sehr präzise sind. Zum anderen ist bekannt, dass bei Clustern mit Wasserstoffbrückenbindungen die Bindungsenergien meist überschätzt werden. Aus diesem Grund findet man in der Literatur die basis-set-superposition-error-Korrektur (BSSE) unter Verwendung der Counterpoise-Methode<sup>149</sup>, wobei sie nicht unstrittig ist<sup>150-152</sup>. Da auch mit unterschiedlichen BSSE-Korrekturanteilen gerechnet wird, erscheint dem Autor die BSSE-Rechnung nicht überzeugend genug, um die Natur hinreichend genau wiederzugeben. So findet man Korrekturen mit 100 %<sup>153, 154</sup> oder auch mit 50 %<sup>3, 143</sup>. In der Literatur werden deshalb für Systeme mit intermolekularen Wechselwirkungen auch quantenchemische Rechnungen verwendet, die entweder ganz auf eine BSSE-Korrektur verzichten oder bei denen sich die Korrektur auf die Bindungsenergien beschränken und Schwingungsfrequenzen unkorrigiert bleiben<sup>4, 142, 155, 156</sup>. Die Modellrechnungen sind für derartig große Systeme (20 Atome) für angeregte Zustände ohnehin mit einer nicht zu vernachlässigenden Ungenauigkeit behaftet, und auch nach einer BSSE-Korrektur scheint die Wasserstoffbrücke nicht hinreichend genug wiedergegeben werden zu können.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf eine BSSE-Korrektur verzichtet in dem Bewusstsein, dass die Rechnungen vermutlich Obergrenzen der Bindungsenergie liefern. Für die hier vorliegende spektroskopische Untersuchung können und sollen sie aufgrund der Ungenauigkeit lediglich als Hilfestellung dienen.

Um die Schwingungsfrequenzen der in dieser Arbeit vorgestellten molekularen Aggregate (Anisol mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar) miteinander vergleichen zu können, wird immer der gleiche Korrekturfaktor für die Schwingungsfrequenzen verwendet ( $S_0$ : 0,973/0,963 und für  $S_1$ : 0,9). Den gleichen Korrekturfaktor (0,91) verwendet auch Meenakshi<sup>23</sup> für das Aminophenol/Wasser-System.

Die Gesamtstabilisierungsenergie von 9,9 kJ/mol für den  $S_0$ -Zustand liegt niedriger als für das Anisol- $\text{H}_2\text{O}$ -System<sup>145, 3, 21</sup> (um ca. 19 kJ/mol). In den analogen Phenolsystemen liegt dagegen die Bindungsenergie für den Ammoniakcluster<sup>4, 155, 22, 157</sup> mit 29-38 kJ/mol höher als für das Wasseraggregat<sup>4, 22, 21</sup> (um ca. 8-25 kJ/mol). Für die Phenolaggregate lässt sich dieses Verhalten mit dem stärkeren Basencharakter des Ammoniaks im Vergleich zum Wasser erklären. Eine vergleichbare Argumentation lässt sich auf die Anisolaggregate übertragen.

Beim Anisol fungiert das Solvensmolekül als Protonendonator. Wasser bildet daher aufgrund des acideren Wasserstoffatoms eine stärkere H-Brücke zum Sauerstoffatom des Anisols als es beim Ammoniak der Fall ist. Die zweite weit schwächere H-Brücke zwischen dem (Aromat)H-Atom(4) und dem N-Atom(Ammoniak)(17) scheint demnach nur von untergeordneter Bedeutung zu sein. Für den elektronischen Grundzustand scheint also die Wasserstoffbrücke die dominierende Rolle zu spielen und nicht die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

### 4.3.3 Massenspektren

Im Rahmen des apparativen Aufbaus (alle Parameter wie z. B. Düsendurchmesser usw. siehe experimenteller Teil) konnten bei einem Staudruck von 3,0 bar Cluster bis Anisol/(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> im Massenspektrum beobachtet werden. Abbildung 4-29 zeigt das Flugzeit-Massenspektrum von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> bei 276,23 nm (0-0-Übergang des Clusters). Bei dem intensivitätsstärksten Peak bei 16,9 μs handelt es sich um das reine Anisol. Die Peaks bei 18,2 μs, 19,5 μs, 20,7 μs, 21,8 μs und 22,8 μs entsprechen den Flugzeiten des 1:1-Clusters, des 1:2-Clusters, des 1:3-Clusters, des 1:4-Clusters und des 1:5-Clusters von Anisol:Ammoniak. Bei den beiden Signalen mit kleinerer Flugzeit als Anisol handelt es sich um die Fragmentionen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.

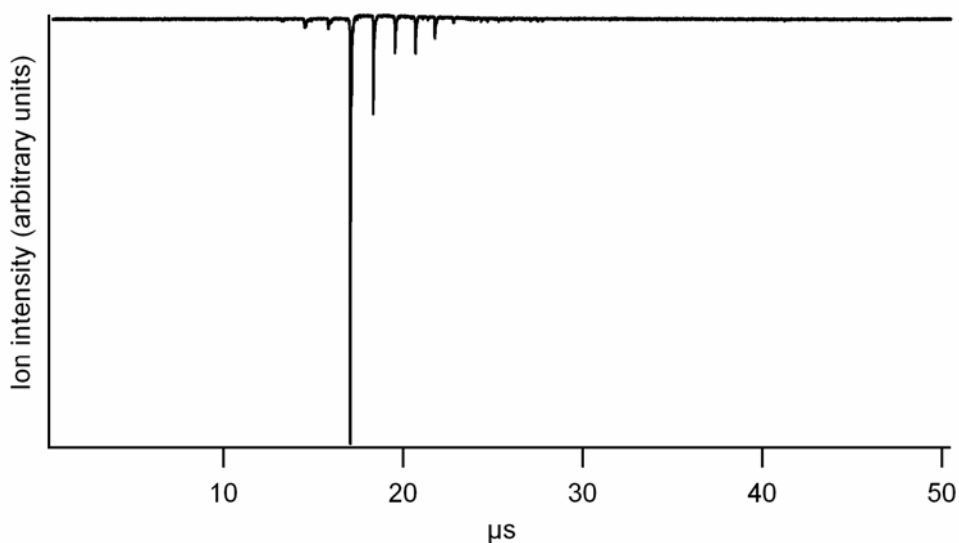
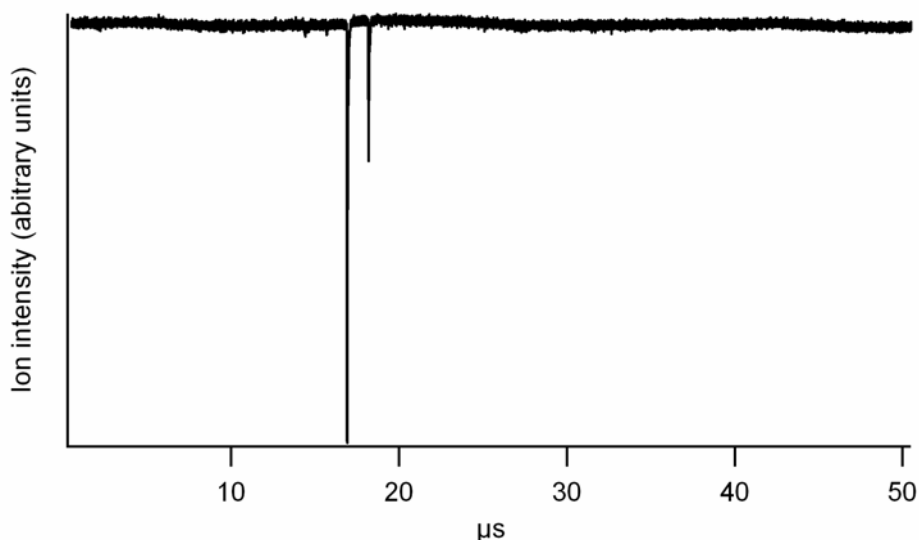


Abbildung 4-29: TOF-Massenspektrum bei 276,23 nm des Anisol-Ammoniakgemisches bei einem Staudruck von 3,0 bar (Laserenergie ca. 10 μJ).

Zur Untersuchung der 1:1-Aggregate wurden der Staudruck und die anderen Parameter der Apparatur so gewählt, dass sich nur der 1:1-Cluster bildet. Abbildung 4-30 zeigt das Flugzeit-Massenspektrum des Anisol-Ammoniakgemisches bei 276,23 nm. Man erkennt im Spektrum im Wesentlichen zwei Signale, wobei das intensitätsstarke Signal bei 16,9  $\mu\text{s}$  der Flugzeit des isolierten Anisols entspricht. Der Peak bei 18,2  $\mu\text{s}$  entspricht der Flugzeit des 1:1-Clusters. Das Intensitätsverhältnis von reinem Anisol zum 1:1-Cluster beträgt 1 zu 0,34. Über den gesamten Wellenlängenbereich zeigen die Massenspektren nie einen Peak, der einem größeren Cluster entspricht. Dadurch kann man die Beteiligung von Fragmenten größerer Cluster im 1:1-Signal ausschließen, was die Auswertung der Spektren erleichtert.



**Abbildung 4-30: TOF-Massenspektrum bei 276,23 nm vom Anisol-Ammoniakgemisch bei einem Staudruck von 0,8 bar (Laserenergie ca. 10  $\mu\text{J}$ ).**

In der Literatur <sup>8, 123, 146, 157-163</sup> werden häufig Photoreaktionen oder ein Protonentransfer, besonders für höhere Phenol/Ammoniak-Cluster, beschrieben. Derartige Phänomene konnten bei Messungen des 1:1-Clusters von Anisol/Ammoniak nicht festgestellt werden. Sowohl ein Elektronen- als auch ein Protonentransfer sind nicht zu erwarten, da das Ionisierungspotential von Anisol tiefer liegt als das Ionisierungspotential von Ammoniak. Auch die Protonenaffinität des Anisolkations ist niedriger als die des Ammoniaks (IP von Anisol: 8,2 <sup>80</sup>; IP von Ammoniak: 10,2 <sup>164</sup>).

#### 4.3.4 0-0-Übergang

In Tabelle 4-6 sind die 0-0-Übergänge ( $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang) der isolierten Anisole Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8, der gemessenen Anisol-Ammoniak-Cluster und ihre relativen Verschiebungen bei der elektronischen Anregung zusammengefasst. Für den Anisol-h8/Ammoniak-Cluster wurde der Peak bei 36.201  $\text{cm}^{-1}$  dem 0-0-Übergang zugeordnet. Damit ergibt sich eine bathochrome Verschiebung von 193  $\text{cm}^{-1}$  relativ zum reinen Anisol. Sowohl die Deuterierung von Anisol als auch von Ammoniak üben nahezu keinen Einfluss auf die Verschiebung bei der elektronischen Anregung aus.

System	0-0-Übergang [cm <sup>-1</sup> ]	Verschiebung relativ zum isolierten Anisol [cm <sup>-1</sup> ]
Anisol-h8	36.394	---
Anisol-h8/NH <sub>3</sub>	36.201	-193
Anisol-h8/ND <sub>3</sub>	36.204	-190
Anisol-d3	36.398	---
Anisol-d3/NH <sub>3</sub>	36.205	-193
Anisol-d8	36.571	---
Anisol-d8/NH <sub>3</sub>	36.377	-194

**Tabelle 4-6: 0-0-Übergänge und die Verschiebungen der Cluster; 0-0-Übergänge relativ zu ihren reinen Aromaten.**

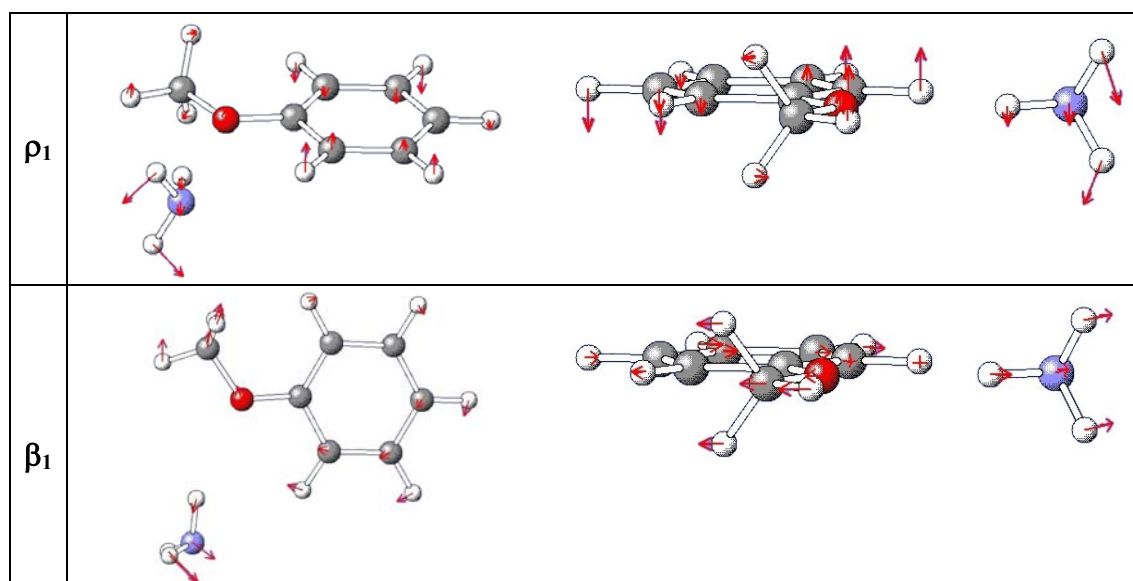
Die bathochrome Verschiebung bedeutet, dass der S<sub>1</sub>-Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit stärker stabilisiert ist als der elektronische Grundzustand (elektronische Stabilität). Daraus kann man schließen, dass die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Anisol im S<sub>1</sub>-Zustand stärker ist als für den S<sub>0</sub>-Zustand. Dies führen wir auf das Ansteigen des Dipolmomentes bei der elektronischen Anregung von 1,28 D auf 2,67 D<sup>148</sup> zurück.

Die spektrale Verschiebung des Anisol-Ammoniak-Clusters ist im Vergleich zu den folgenden Systemen gering. So beträgt die Rotverschiebung für das Phenol-Ammoniak-System um die 640 cm<sup>-1</sup><sup>8, 9, 165</sup> und 1108 cm<sup>-1</sup> für das 2-Aminopyridin-System<sup>166</sup>. Diese Unterschiede lassen sich höchstwahrscheinlich mit der unterschiedlichen Stärke der in den Systemen vorherrschenden H-Brücken erklären. Während beim Anisol-Ammoniak-System eine schwache H-Brücke vorherrscht, existiert im Phenol-System eine starke H-Brücke bzw. zwei starke H-Brücken im 2-Aminopyridin-System.

### 4.3.5 Intermolekulare Schwingungen im $S_1$ -Zustand

Es werden sechs intermolekulare Schwingungen zwischen Anisol und Ammoniak erwartet. Um die Schwingungen besser zu verdeutlichen, sind sie in Abbildung 4-31 von verschiedenen Blickrichtungen dargestellt. Es sind die beiden Pendelmoden  $\rho_1$  und  $\rho_2$ , welche nahezu senkrecht zur Aromatenebene schwingen, die beiden Biegeschwingungen  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , die parallel zur Aromatenebene schwingen, die Torsionsmode  $\tau$  und die Streckschwingung  $\sigma$ . Sie werden am Beispiel des Anisol-h8/NH<sub>3</sub>-Systems im Einzelnen diskutiert. Die experimentellen und berechneten Frequenzen der Isotopomere Anisol-d3/NH<sub>3</sub>, Anisol-d8/NH<sub>3</sub> und Anisol-h8/ND<sub>3</sub> sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt.

Für Phenol als Chromophor existieren in der Literatur ein paar wenige Daten <sup>4, 22, 167</sup>. Dieses System ist jedoch nicht mit dem hier vorgestellten Anisol-System vergleichbar, da Anisol im Gegensatz zu Phenol als Protonenakzeptor fungiert. Damit bewegen wir uns auf Neuland und können nicht auf Literaturdaten zurückgreifen. Um eine plausible Zuordnung zu geben, wird deshalb zunächst die Reihenfolge der sechs intermolekularen Schwingungen nach der Größe ihrer Schwingungsenergien diskutiert, um dann auf die einzelnen Schwingungen einzugehen.



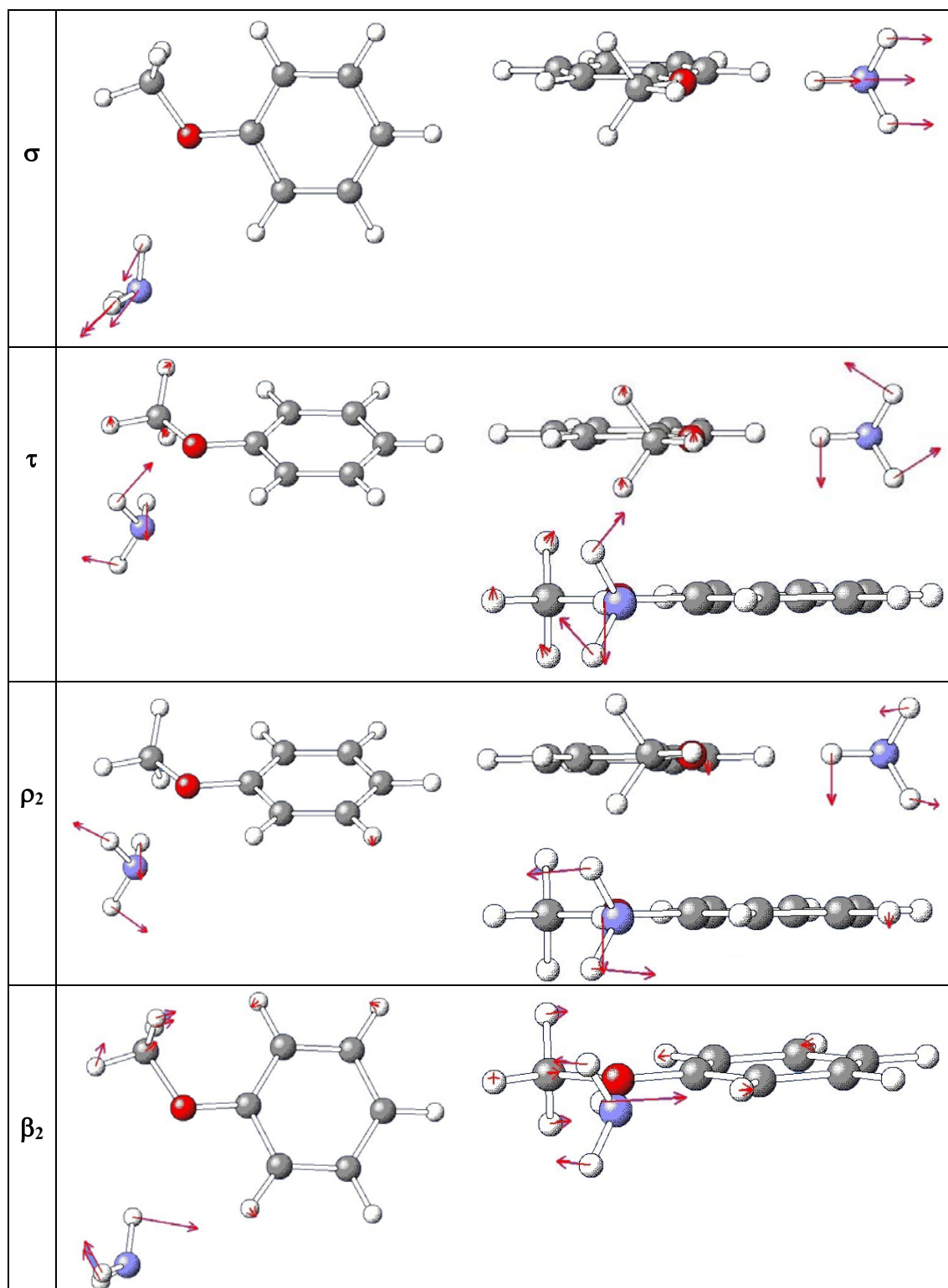
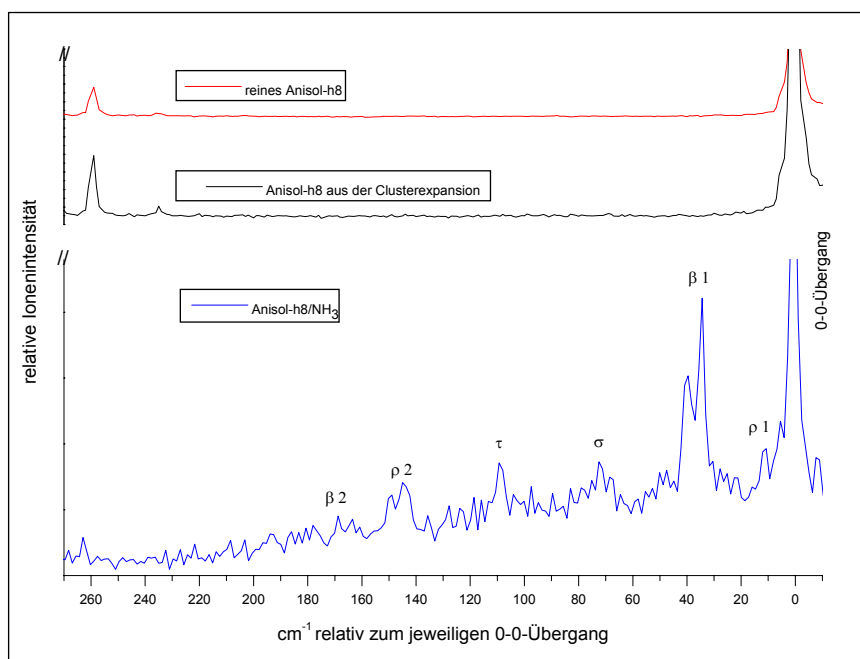


Abbildung 4-31: Schwingungsbilder der sechs intermolekularen Schwingungen im 1:1-System von Anisole-h8/Ammoniak.



Die Schwingungsbilder zeigen, dass sich das Stickstoffatom bei den Schwingungen  $\rho_2$ ,  $\beta_2$  und  $\tau$  in Ruhe befindet, wogegen es bei den Schwingungen  $\rho_1$ ,  $\beta_1$  und  $\sigma$  mitschwingt. Schwingt das Stickstoffatom mit, ergeben sich größere reduzierte Massen, wodurch man kleinere Schwingungsfrequenzen erwartet. Die Schwingungen  $\rho_1$ ,  $\beta_1$  und  $\sigma$  sollten daher bei kleineren Wellenzahlen erscheinen, im Gegensatz zu den Schwingungen  $\rho_2$ ,  $\beta_2$  und  $\tau$ . Dies wird durch die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung bestätigt. Die energetische Reihenfolge der intermolekularen Schwingungen im REMPI-Spektrum lautet:  $\rho_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\rho_2$  und  $\beta_2$ . Dabei liegen die out-of-plane- $\rho$ -Schwingungen niedriger als ihre entsprechenden in-plane- $\beta$ -Schwingungen. Dies ist verständlich, da die elektronische Anregung im  $\pi$ -System erfolgt, was senkrecht zur Aromatenebene steht. Abbildung 4-32 zeigt das REMPI-Spektrum von Anisol-h8/NH<sub>3</sub>. Zum Vergleich sind die Spektren des isolierten Anisols-h8 (rot) und des Anisols-h8 aus der Clusterexpansion (schwarz) dargestellt.



**Abbildung 4-32: REMPI-Spektren von Anisol-h8/NH<sub>3</sub>, Anisol-h8 aus der Clusterexpansion und isoliertes Anisol-h8. Gezeigt ist der Bereich, wo die intermolekularen Schwingungen erscheinen.**

Die Literatur zeigt, dass es bei der Besprechung von intermolekularen Schwingungen im  $S_1$ -Zustand zu erheblichen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie kommt. Der Grund hierfür sind vermutlich Anharmonizitäten der Schwingungspotentiale. Es konnte gezeigt werden<sup>21, 168, 169</sup>, dass eine gute Übereinstimmung nur dann auftritt, wenn die intermolekularen Schwingungen große reduzierte Massen besitzen und die Auslenkung bei der Schwingung gering ist. Dies ist bei dem hier betrachteten System bei den Schwingungen  $\rho_1$ ,  $\beta_1$  und  $\sigma$  gegeben. Tabelle 4-7 ist zu entnehmen, dass genau bei diesen drei Schwingungen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten Werten und Experiment vorliegt. Bei der  $\beta_2$ -Schwingung tritt dagegen eine Abweichung um ca. 50 % auf. Von ähnlichen Abweichungen wird auch in der Literatur berichtet<sup>3, 21, 167</sup>. Nach den Rechnungen soll die Schwingung bei  $254\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ $\text{NH}_3$ ) erscheinen. Anhand des REMPI-Spektrums wird diese Schwingung im  $S_1$ -Zustand dem Signal bei  $168\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Damit ergibt sich eine Abweichung von 51 %.

Schütz et al.<sup>21</sup> berichten auch für die Schwingungen  $\rho_2$  und  $\tau$  von großen Anharmonizitäten und damit verbundenen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. Wir ordnen die Schwingung  $\rho_2$  zum Signal bei  $144\text{ cm}^{-1}$  zu. Damit ergibt sich eine Abweichung von 25 % gegenüber dem berechneten Wert.

Eine wertvolle Hilfestellung bei der Zuordnung ist der Isotopeneffekt. Der Masseschwerpunkt bleibt bei den intermolekularen Schwingungen nahezu in Ruhe, wie die Schwingungsbilder in Abbildung 4-31 zeigen. Daher können die Schwingungen in erster Näherung als Schwingung zwischen zwei Massepunkten betrachtet werden. Je größer der Unterschied der reduzierten Masse ist, desto größer sollte der Isotopeneffekt sein. Schwingt das Stickstoffatom mit, ist der Massenunterschied bei der Deuterierung nicht so groß, als wenn nur die H-Atome schwingen. Da bei den Schwingungen  $\rho_2$ ,  $\beta_2$  und  $\tau$  im Ammoniak nur die H-Atome schwingen, erwartet man bei diesen Schwingungen den größten Isotopeneinfluss.

Tabelle 4-7 zeigt den experimentellen und berechneten Isotopeneffekt beim Übergang von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-h8/ND<sub>3</sub> für die einzelnen intermolekularen Schwingungen. Wie erwartet, treten die größten experimentellen Verschiebungen bei der  $\rho_2$  Schwingung und der  $\beta_2$  Schwingung mit einem Faktor von 0,81 und 0,84 auf. Einen kleineren Isotopeneinfluss ( $> 0,92$ ) zeigen, wie oben postuliert, die Schwingungen  $\rho_1$ ,  $\beta_1$  und  $\sigma$ . Bei ihnen stimmt der berechnete Wert gut mit dem experimentellen Wert überein. Die Schwingung  $\tau$  fällt mit einem Wert von 0,96 aus dem Rahmen. Da hier das Stickstoffatom nicht mitschwingt, sollte sich nach obiger Vorstellung ein größerer Isotopeneffekt ergeben. Auch ergibt sich anhand der Abschätzungen ein größerer Isotopeneffekt für die Schwingungen  $\rho_2$  und  $\beta_2$ , als experimentell beobachtet. Der Grund hierfür ist, dass die Schwingungen nur in erster grober Näherung als Schwingungen zwischen zwei Massepunkten angenommen werden können.

Lediglich die  $\sigma$ -Schwingung stellt den Idealfall einer Schwingung zwischen zwei Massepunkten dar. Beim Übergang von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-h8/ND<sub>3</sub> beträgt das Verhältnis der Quadratwurzeln der reduzierten Massen 0,93. Das Verhältnis der Frequenz der  $\sigma$ -Schwingung entspricht für die beiden Systeme 0,92 (entspricht einer Erniedrigung von ca. 8 %). Damit stimmen Theorie und Experiment hier sehr gut überein. Eine gleichgroße Verschiebung von rund 8 % stellt auch  $\text{Hu}^{170}$  für die Systeme 1,3-Difluorbenzol mit NH<sub>3</sub> und ND<sub>3</sub> fest.

Auch zum Abschätzen der Stärke der Wechselwirkung zwischen Aromat und Solvensmolekül kann die  $\sigma$ -Schwingung herangezogen werden, da beide Moleküle sich gegeneinander bewegen. Für den elektronischen Grundzustand beträgt die Frequenz nach Sodupe et al.<sup>22</sup> für das System Phenol/Wasser 163 cm<sup>-1</sup> und 188 cm<sup>-1</sup> für das System Phenol/Ammoniak. Damit ist die Wechselwirkung im Phenol/Ammoniak-System stärker als im Phenol/Wasser-System. In den Phenolsystemen fungiert das Solvensmolekül als Protonenakzeptor. Dabei bildet Ammoniak den stärkeren Protonenakzeptor, weil die Protonenaffinität von Ammoniak höher ist als die vom Wasser.

Bei den entsprechenden Anisol-Systemen verhält es sich genau umgekehrt. Für Anisol/Wasser gibt Reimann et al.<sup>3</sup> für den ersten elektronisch angeregten Zustand einen Wert von  $130\text{ cm}^{-1}$  an. Im  $S_1$ -Zustand vom System Anisol/Ammoniak erscheint die  $\sigma$ -Schwingung bei  $72\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Ergebnis ist interessant, weil es den Unterschied von  $\text{NH}_3$  als Protonenakzeptor (Phenol-System) und Protonendonator (Anisol-System) in einer H-Brücke aufzeigt. Im Anisol-System bildet das Solvensmolekül den Protonendonator. Es ist also jetzt nicht mehr die Protonenaffinität entscheidend, sondern die Konstanten der Selbstdissoziation der Solvensmoleküle. Da Wasser eine höhere Eigendissoziationskonstante besitzt als Ammoniak, ist die Wechselwirkung zwischen Anisol und Wasser größer als im Anisol-Ammoniak-System.

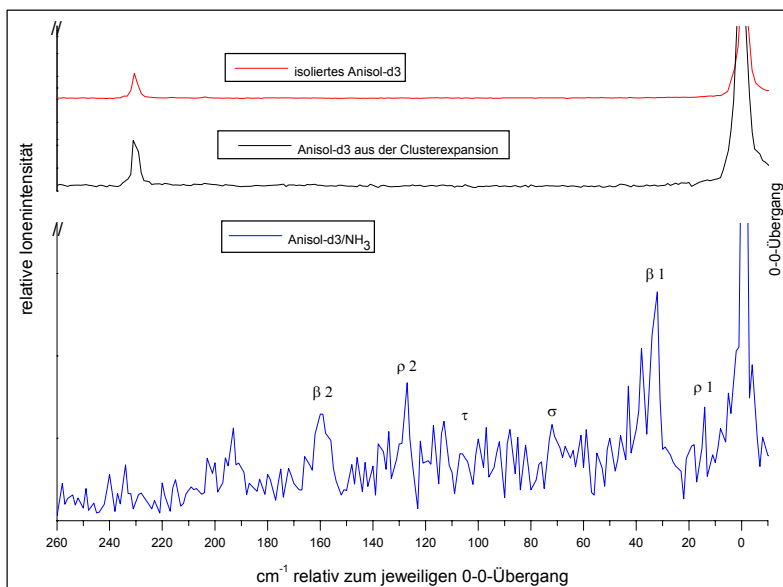
Beim Betrachten der REMPI-Spektren fällt auf, dass einzelne intermolekulare Peaks aufspalten. Dies ist besonders bei dem Signal der Schwingung  $\beta_1$  gegeben. Die Aufspaltung beträgt ca.  $5\text{ cm}^{-1}$ . Zurückzuführen ist dies auf die interne Rotation des Ammoniaks relativ zum Anisol. In der Literatur wird das gleiche Phänomen auch für die Systeme Benzol/ $\text{NH}_3$ <sup>171</sup>, Benzol/ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>172</sup> und Difluorbenzol/ $\text{NH}_3$ <sup>170</sup> beobachtet. Auch lässt sich eine Progression bei den intermolekularen Schwingungen ( $34\text{ cm}^{-1}$ ,  $68\text{ cm}^{-1}$ ,  $102\text{ cm}^{-1}$  und  $136\text{ cm}^{-1}$ ) feststellen.

Tabelle 4-7 zeigt zusammenfassend die theoretischen und die experimentellen Werte für die sechs intermolekularen Schwingungen für den  $S_0$ - und den  $S_1$ -Zustand. Die Spektren der Isotopomere Anisol- $\text{d}_3/\text{NH}_3$ , Anisol- $\text{d}_8/\text{NH}_3$  und Anisol- $\text{h}_8/\text{ND}_3$  sind im Anschluss abgebildet.

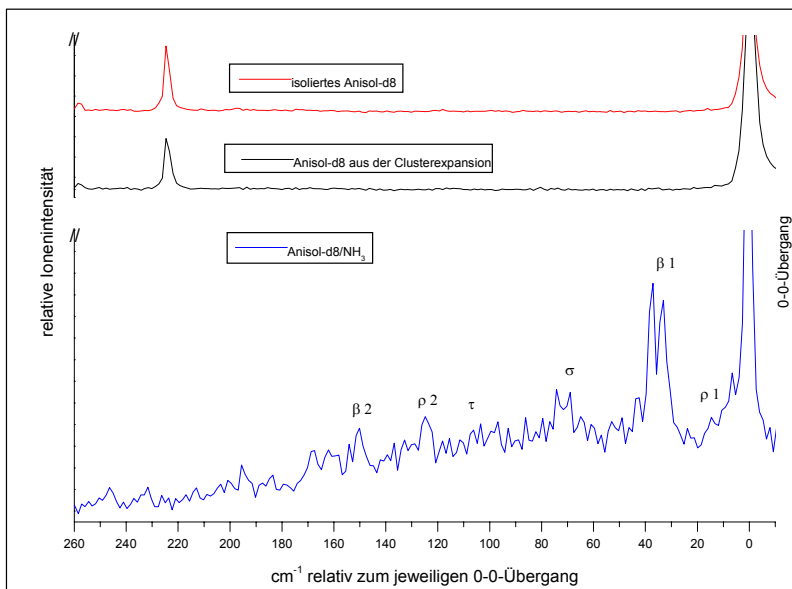
	$\rho_1$	$\beta_1$	$\sigma$	$\tau$	$\rho_2$	$\beta_2$
$S_0$ (berechnet)						
Hh8 NH <sub>3</sub>	29	50	91	102	155	315
D3 NH <sub>3</sub>	29	50	91	101	152	315
D8 NH <sub>3</sub>	28	49	90	101	151	314
H8 ND <sub>3</sub>	28	47	75	86	90	229
$S_1$ (berechnet)						
H8 NH <sub>3</sub>	14	41	68	71	108	254
D3 NH <sub>3</sub>	14	40	68	69	108	250
D8 NH <sub>3</sub>	14	39	68	69	106	250
H8 ND <sub>3</sub>	14	38	64	53	72	183
$S_1$ (exp.)						
H8 NH <sub>3</sub>	11	34	72	109	144	168
D3 NH <sub>3</sub>	14	33	72	108	128	159
D8 NH <sub>3</sub>	15	33	68	106	125	150
H8 ND <sub>3</sub>	13	32	66	105	117	142
Isotopen- effekt (exp.)*	(1,18)	0,94	0,92	0,96	0,81	0,84
Isotopen- effekt (berechnet)	0,93	0,93	0,93	0,72	0,72	0,72

**Tabelle 4-7: Intermolekulare Schwingungen für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 mit NH<sub>3</sub>, sowie Anisol-h8 mit ND<sub>3</sub> im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand.**

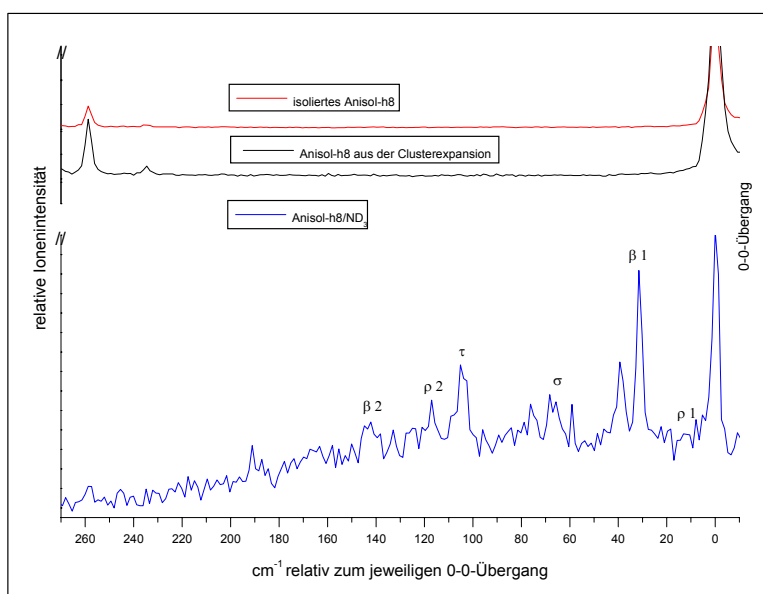
\* :Isotopeneffekt beim Wechsel von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-h8/ND<sub>3</sub> anhand der experimentellen Frequenzen der einzelnen Schwingungen  
S<sub>0</sub>-Zustand: B3LYP/6-31g++(d,p); S<sub>1</sub>-Zustand: CIS/6-31g(d,p)



**Abbildung 4-33:** REMPI-Spektren von Anisol-d3/NH<sub>3</sub>, Anisol-d3 aus der Clusterexpansion und isoliertem Anisol-d3. Gezeigt ist der Bereich, wo die intermolekularen Schwingungen erscheinen.



**Abbildung 4-34:** REMPI-Spektren von Anisol-d8/NH<sub>3</sub>, Anisol-d8 aus der Clusterexpansion und isoliertem Anisol-d8. Gezeigt ist der Bereich, wo die intermolekularen Schwingungen erscheinen.



**Abbildung 4-35: REMPI-Spektren von Anisol-h8/ND<sub>3</sub>, Anisol-h8 aus der Clusterexpansion und isoliertem Anisol-h8. Gezeigt ist der Bereich, wo die intermolekularen Schwingungen erscheinen.**

#### 4.3.6 Intramolekulare Schwingungen des Anisols im S<sub>1</sub>-Zustand

Im folgenden Abschnitt wird auf die intramolekularen Schwingungen des Anisols (S<sub>1</sub>-Zustand) im 1:1-Cluster mit Ammoniak eingegangen. Ausgehend von der Zuordnung der intramolekularen Schwingungen von Anisol im S<sub>1</sub>-Zustand (siehe Kapitel 4.2.3) und unterstützt durch die Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen, wurden die intramolekularen Schwingungen von Anisol im 1:1-Cluster mit Ammoniak zugeordnet. Dabei wird in den Abschnitten 4.3.6.1 bis 4.3.6.7 detailliert auf das System Anisol-h8/NH<sub>3</sub> eingegangen. Zusätzlich wurden folgende Isotopomere des 1:1-Clusters untersucht: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OCD<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-OCD<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>/ND<sub>3</sub>

(Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Die Ergebnisse der Zuordnung sind nach Gruppen ähnlicher Schwingungen geordnet (Varsanyi<sup>112</sup>) und in Tabelle 4-8 bis Tabelle 4-13 zusammengefasst. Am Ende des Kapitels zeigt Tabelle 4-15 die experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen aller Normalmoden. Die entsprechenden REMPI-Spektren können dem Anhang D entnommen werden.

Durch die Clusterbildung gehören die Schwingungen genau genommen nicht mehr der C<sub>2v</sub>-Symmetrie an. Da der Einfluss des Solvens jedoch nicht sehr groß ist, kann man die Schwingungen nach wie vor mit der C<sub>2v</sub>-Charaktertafel klassifizieren. Im Kapitel 4.3.7 wird zum Schluss der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf die intramolekularen Schwingungen zusammenfassend diskutiert. Die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Anisol kommt im Wesentlichen durch eine N-H...O H-Brücke und eine wesentlich schwächere N...H-C H-Brücke zustande. Des Weiteren ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu berücksichtigen.

Nach den Kenntnissen des Autors existiert in der Literatur zurzeit keine Veröffentlichung, die eine vollständige Zuordnung aller Normalmoden aufgrund von experimentellen Daten im ersten angeregten Zustand von Aromaten in molekularen Aggregaten diskutiert. Im Folgenden wird daher der Versuch unternommen, eine vollständige Zuordnung aller Normalmoden des Aromaten Anisol im Cluster zu geben. Da die Anzahl der 1:1-Cluster im Vergleich zum reinen Aromaten im Molekularstrahl wesentlich geringer ausfällt, ist die Intensität der Clustersignale im Vergleich zu der der reinen Aromaten wesentlich geringer. Damit einhergehend ist meist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den REMPI-Spektren der Cluster schlechter als in den Spektren der reinen Aromaten. Dies gestaltet die Zuordnung von Schwingungen zu Signalen in den 1:1-Clusterspektren schwierig. Besonders bei den Schwingungen, die schon in den REMPI-Spektren der reinen Anisole schwach erscheinen. Daher ist die Zuordnung der im Folgenden beschriebenen intramolekularen Schwingungen als erster Schritt zu verstehen, der nach dem heutigen Kenntnisstand getroffen wird.

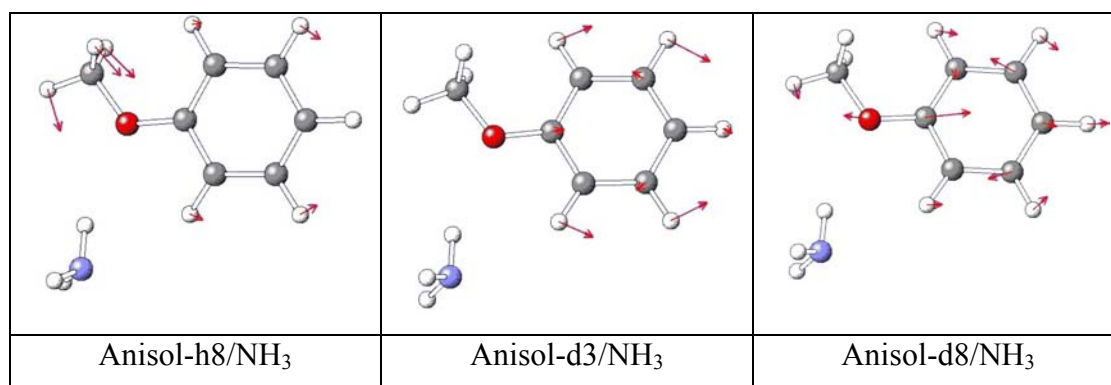


## 4.3.6.1 Tangential in-plane-Schwingungen

	Isoliertes Anisol experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Anisol/ $\text{NH}_3$ -1:1-Cluster experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]				Verschiebung experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/ $\text{NH}_3$	d3/ $\text{NH}_3$	d8/ $\text{NH}_3$	h8/ $\text{ND}_3$	h8/ $\text{NH}_3$	d3/ $\text{NH}_3$	d8/ $\text{NH}_3$	h8/ $\text{ND}_3$
19b	1479	1470	1296	1478	1475	1303	1480	-1	5	7	1
19a	1517	1484	1332	1530	1510	1353	1554	13	26	21	37
8a	1571	1572	1536	1574	1578	---	1571	3	6	---	0
8b	1271	1272	1229	1274	1276	1231	1271	3	4	2	0
14	1636	1637	1615	1634	1637	---	1634	-2	0	---	-2

**Tabelle 4-8:** Experimentelle Schwingungsfrequenzen der tangentialen in-plane-C-C-Streckschwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Wie Tabelle 4-8 zeigt, werden die C-C-Streckschwingungen 19b, 8a, 8b und 14 durch die Wechselwirkung mit Ammoniak nahezu nicht berührt. Dies ist nachvollziehbar, weil es sich um Gerüstschwingungen handelt. Dagegen weist die Mode 19a eine deutliche Verschiebung auf. Sie beträgt in den deuteriumhaltigen Anisol-Clustern 21 - 26  $\text{cm}^{-1}$  und in Anisol-h8/ $\text{NH}_3$  13  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse dieses Befundes werden die Schwingungsbilder in Abbildung 4-36 herangezogen.



**Abbildung 4-36:** Schwingungsbilder der Mode 19a für die Ammoniakcluster von allen drei Anisolen.

Als Grund für die beobachtete Erhöhung der intramolekularen Schwingungsfrequenz wird eine schwache Kopplung mit einer Schwingung der H-Brücke angenommen. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass beim Übergang von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> nach Anisol-h8/ND<sub>3</sub> der Erhöhung der Frequenz von 24 cm<sup>-1</sup> eine Erniedrigung der intermolekularen Mode β<sub>2</sub> um 26 cm<sup>-1</sup> entspricht. Daraus kann eine schwache Kopplung dieser beiden Moden abgeleitet werden. Wie die berechneten Schwingungsbilder zeigen, ist im Anisol-h8/NH<sub>3</sub> die Schwingung des aromatischen Gerüsts stark gekoppelt mit der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung der Methylgruppe. Interessanterweise beobachtet man eine Erhöhung der Frequenzen der Schwingung 19a aber auch in Aggregaten mit deuteriertem Anisol im Vergleich zum Anisol-h8/NH<sub>3</sub>. Die β<sub>2</sub>-Schwingung in diesen Aggregaten wird beim Übergang von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-d<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> nur geringfügig um 9 cm<sup>-1</sup> und beim Übergang auf Anisol-d<sub>8</sub>/NH<sub>3</sub> um 18 cm<sup>-1</sup> erniedrigt. Ein Grund für diese veränderten Verschiebungen scheint die unterschiedliche Natur der Schwingung 19a im Anisol-h8 und der Isotopomeren Anisol-d<sub>3</sub> und Anisol-d<sub>8</sub> zu sein. Wie man den Schwingungsbildern entnehmen kann, koppelt in Letzteren das Gerüst nicht mit der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung, sondern mit der C-O-Streckschwingung (7a). Dies bedeutet, dass ein anderer Kopplungsmechanismus zwischen der β<sub>2</sub>-Schwingung und der Schwingung 19a vorliegt.

Aus dieser Betrachtung folgt, dass auch die Schwingung 7a durch die Wechselwirkung zwischen Anisol und Ammoniak merklich beeinflusst werden sollte. In der Tat beobachtet man eine Frequenzerhöhung dieser Schwingung (Tabelle 4-11). Die Diskussion dieser Schwingung erfolgt im Kapitel 4.3.6.4.

## 4.3.6.2 C-H-in-plane-Biegeschwingungen

	Isoliertes Anisol experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster experimentell [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
18b	259	231	224	263	235	232	257	4	4	8	-2
18a	954	956	798	952	958	800	951	-2	2	2	-3
9a	948	952	841	950	954	842	949	2	2	1	1
15	943	945	837	943	946	832	945	0	1	-5	2
9b	994	994	778	994	998	782	998	0	4	4	4
3	1126	1109	1015	1129	1108	1016	1131	3	-1	1	5

Tabelle 4-9: Experimentelle Schwingungsfrequenzen der tangentialen in-plane-C-H-Biegeschwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Die Schwingung 18b kann dem Signal bei 263 cm<sup>-1</sup> mit großer Gewissheit zugeordnet werden. Den Schwingungsbildern (Abbildung 4-37) ist zu entnehmen, dass sie offenbar mit der  $\beta_2$  Mode der N-H...O-Brücke (168 cm<sup>-1</sup>) koppelt.

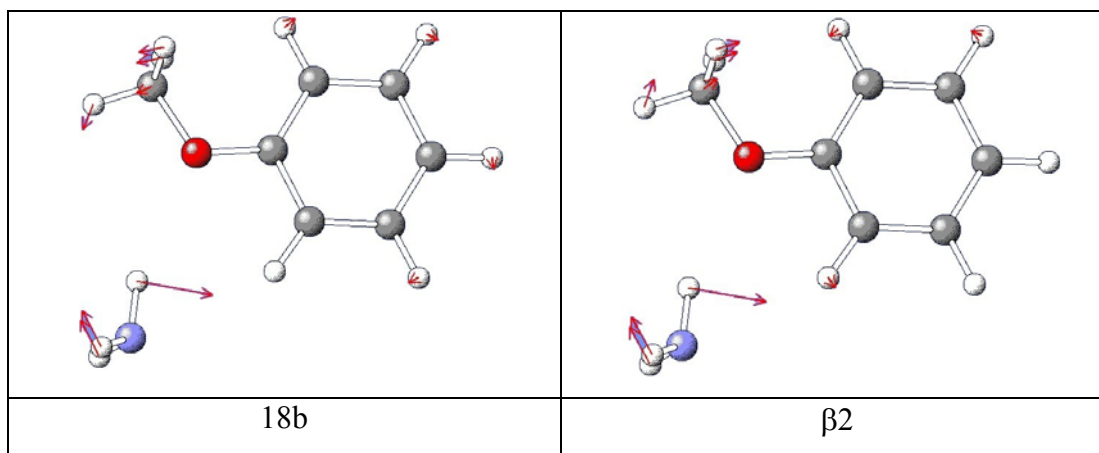
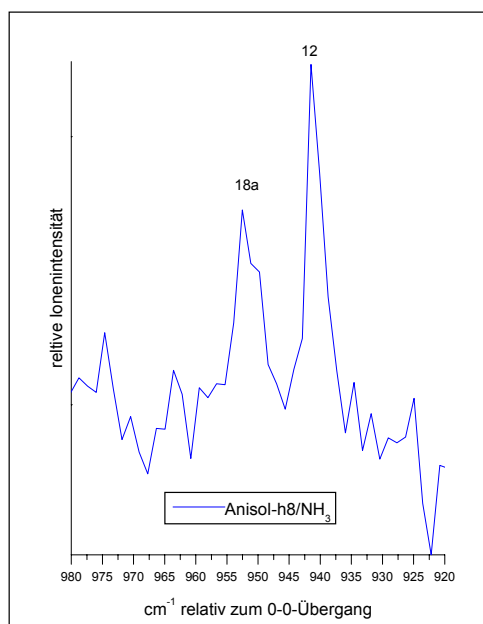


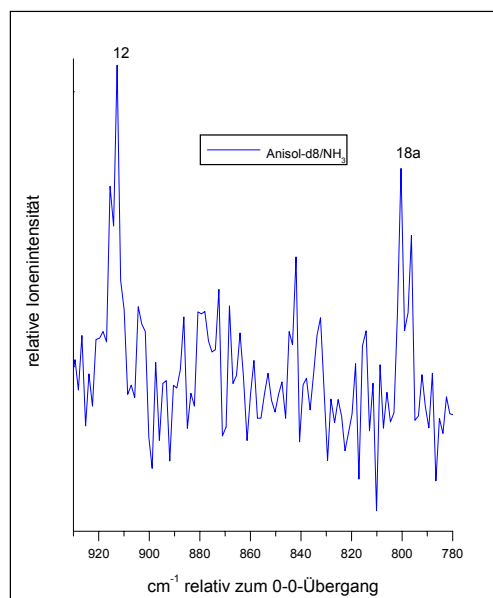
Abbildung 4-37: Schwingungsbilder der Moden 18b und  $\beta_2$  vom System Anisol-h8/NH<sub>3</sub>.

Für die reinen Anisole Anisol-h8 und Anisol-d3 gestaltet sich die Zuordnung der C-H-in-plane-Biegeschwingungen 18a, 9a, 9b, 15 und 3 zu Signalen in den REMPI-Spektren schwierig, da sie in dem sehr engen und intensitätsstarken Bereich zwischen  $930\text{ cm}^{-1}$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert sind. Eine genaue Zuordnung eines einzelnen Signals zu einer spezifischen Mode ist daher nur bedingt möglich. Man kann annehmen, dass für die 1:1-Cluster mit Ammoniak für diese C-H-in-plane-Biegeschwingungen keine großen Frequenzverschiebungen aufgrund der Clusterbildung auftreten werden. Diese in-plane-Gerüstschwingungen sind im Aromaten lokalisiert, eine Kopplung mit intermolekularen Schwingungen ist schwach. Lediglich die Zuordnung der Moden 12 (Radialschwingung, siehe Kapitel 4.3.6.3) und 18a kann aufgrund ihrer hohen Intensitäten als abgesichert angesehen werden. Die Schwingung 12 wird dem Signal bei  $941\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet und die Mode 18a dem Signal bei  $952\text{ cm}^{-1}$ . Im Anisol-d3/NH<sub>3</sub> können sie eindeutig den Signalen bei  $939\text{ cm}^{-1}$  (12) und  $958\text{ cm}^{-1}$  (18a) zugeordnet werden. Die Abbildungen 4-38 bis 4-40 zeigen die entsprechenden Bereiche der REMPI-Spektren.

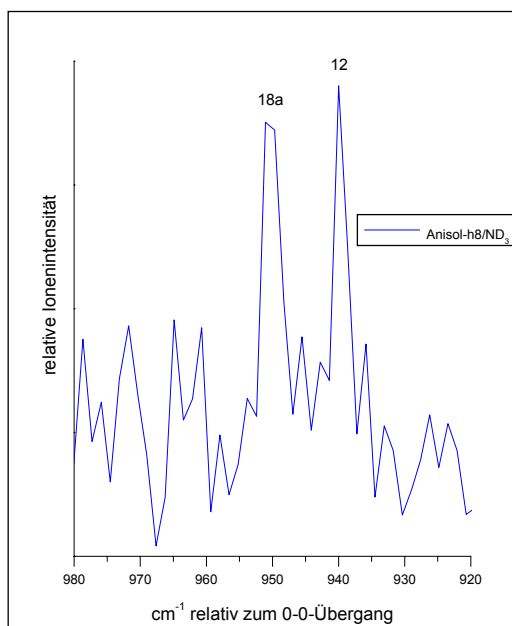
Die Zuordnung der beiden Moden 9a und 15 ist dagegen schwieriger. Man erwartet ebenfalls nur kleine Frequenzveränderungen gegenüber dem freien Anisol. Wenn man davon ausgeht, dass auch die beiden Schwingungen 9a und 15 nicht stark durch die Clusterbildung verschoben werden sollten, so ergeben sich folgende Werte:  $943\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  (15 und 9a in Anisol-h8/NH<sub>3</sub>). Die Schwingungen erscheinen jeweils als Schulter zweier intensitätsstarker Signale. Im REMPI-Spektrum von Anisol-d3/NH<sub>3</sub> können sie den beiden mittelstarken Peaks bei  $946\text{ cm}^{-1}$  und  $954\text{ cm}^{-1}$  (15/9a) zugeordnet werden. Die entsprechenden Signale bei Anisol-d8/NH<sub>3</sub> lauten  $832\text{ cm}^{-1}$  und  $842\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 4-38: REMPI-Spektrum von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> im Bereich von 980 cm<sup>-1</sup> bis 920 cm<sup>-1</sup> relativ zum 0-0-Übergang.**



**Abbildung 4-39: REMPI-Spektrum von Anisol-d8/NH<sub>3</sub> im Bereich von 920 cm<sup>-1</sup> bis 780 cm<sup>-1</sup> relativ zum 0-0-Übergang.**



**Abbildung 4-40: REMPI-Spektrum von Anisol-h8/ND<sub>3</sub> im Bereich von 980 cm<sup>-1</sup> bis 920 cm<sup>-1</sup> relativ zum 0-0-Übergang.**

Die REMPI-Spektren weisen darauf hin, dass die Frequenzen der C-H-in-plane-Biegeschwingungen genau wie die C-C-Streckschwingungen kaum durch die Aggregatbildung im S<sub>1</sub>-Zustand beeinflusst werden. Dies wird auch durch die Moden 9b und 3 bekräftigt.

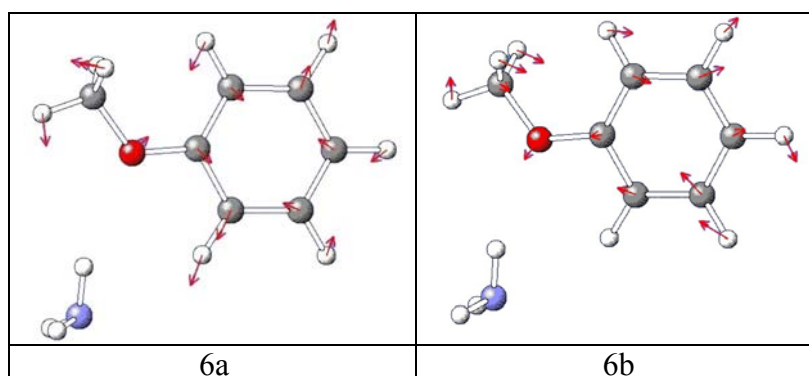
### 4.3.6.3 Radiale in-plane-Schwingungen

Die Signale der Moden 1, 12, 6a und 6b sind wie bei den reinen Anisolen auch in den REMPI-Spektren der 1:1-Cluster klar zu erkennen. Sie sind gegenüber denen im isolierten Anisol praktisch nicht verschoben (Tabelle 4-10).

	Isoliertes Anisol experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster experimentell [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
1	759	744	694	760	742	696	760	1	-2	2	1
12	937	939	914	941	939	912	940	4	0	-2	3
6a	501	495	476	500	490	477	498	-1	-5	1	-3
6b	527	519	498	531	519	503	528	4	0	5	1

**Tabelle 4-10:** Experimentelle Schwingungsfrequenzen der radialen in-plane-Schwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Die Schwingungsbilder zeigen, dass man bei diesen Moden nur eine äußerst schwache Kopplung von intramolekularen und intermolekularen Schwingungen erwarten kann. Allenfalls die  $\sigma$ -Schwingung könnte zur Kopplung angeregt sein, worauf die schwache Auslenkung des Sauerstoffatoms von Anisol in der H-Brücke hinweist. Abbildung 4-41 zeigt exemplarisch die Schwingungsbilder der Moden 6a und 6b.



**Abbildung 4-41:** Schwingungsbilder der Moden 6a und 6b im S<sub>1</sub>-Zustand von Anisol-h8/NH<sub>3</sub>.

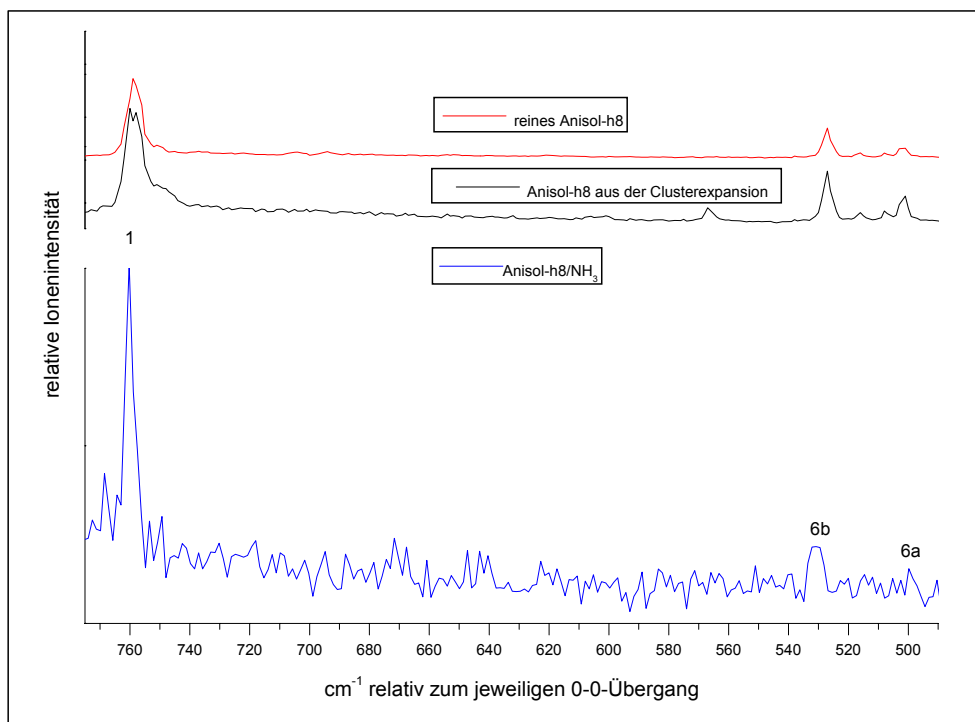
Wie bereits bei den C-H-in-plane-Biegeschwingungen erläutert, liegt die Mode 12 in einem sehr engen Bereich mit intensitätsstarken Signalen im reinen Anisol. Eine Zuordnung gestaltet sich daher für Schwingungen, die in diesem Bereich erwartet werden, schwierig. Da die Mode 12 zur Symmetrierrasse A1 zählt und damit intensitätsstark erscheint, kann man sie jedoch eindeutig in den einzelnen REMPI-Spektren der Cluster erkennen. Die gefundenen Frequenzen lauten:  $941\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>),  $939\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>),  $912\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und  $940\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Die Abbildungen 4-38 bis 4-40 zeigen exemplarisch die REMPI-Spektren für die Systeme Anisol-h8/NH<sub>3</sub>, Anisol-d8/NH<sub>3</sub> und Anisol-h8/ND<sub>3</sub>.

Die Schwingung 1 war in den REMPI-Spektren der reinen Anisole eines der intensitätsstärksten Signale. Auch in den Ammoniakclustern erscheint jeweils ein intensitätsstarker Peak bei  $760\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>),  $742\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>),  $696\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und  $760\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Siehe dazu Abbildung 4-42.

Auch die beiden Moden 6a und 6b erscheinen in den Spektren als lokal intensitätsstarke Signale. Die berechneten Werte lauten (6a, 6b):  $499\text{ cm}^{-1}/520\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>),  $485\text{ cm}^{-1}/514\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>),  $471\text{ cm}^{-1}/496\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und  $499\text{ cm}^{-1}/520\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Die dazugehörigen experimentell zugeordneten Werte sind:  $500\text{ cm}^{-1}/531\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>),  $490\text{ cm}^{-1}/519\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>),  $477\text{ cm}^{-1}/503\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und  $498\text{ cm}^{-1}/528\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Dies ist in Abbildung 4-42 illustriert.

Abbildung 4-42 zeigt das REMPI-Spektrum des Anisols-h8/NH<sub>3</sub> (blau) im Bereich, wo die Schwingungen 1, 6a und 6b erwartet werden. Zusätzlich sind noch die REMPI-Spektren des Anisols-h8 aus der Clusterexpansion (schwarz) und des isolierten Anisols-h8 (rot) abgebildet.





**Abbildung 4-42:** REMPI-Spektrum im Bereich von 780 cm<sup>-1</sup> bis 500 cm<sup>-1</sup> des Anisols-h8/NH<sub>3</sub> (blau). Zusätzlich ist das REMPI-Spektrum des reinen Anisols-h8 aus der Clusterexpansion (schwarz) und das REMPI-Spektrum des isolierten Anisols-h8 (rot) gezeigt.

#### 4.3.6.4 Radiale C-H-Streckschwingungen

	Isoliertes Anisol berechnet [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster berechnet [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung berechnet [cm <sup>-1</sup> ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
13	3021	3021	2230	3022	3022	2230	3022	1	1	0	1
7b	3038	3038	2237	3039	3039	2238	3039	1	1	2	1
20a	3048	3048	2253	3050	3050	2255	3050	2	2	2	2
2	3064	3064	2266	3065	3065	2267	3065	1	1	1	1
20b	3074	3074	2274	3075	3075	2275	3075	1	2	1	1

**Tabelle 4-11:** Berechnete Schwingungsfrequenzen der radialen C-H-Streckschwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Auf das Verhalten der Schwingungen 13, 7b, 20a, 2 und 20b kann nicht im Detail eingegangen werden, weil sie außerhalb des gemessenen Bereiches liegen. Daher werden hier lediglich die Werte der quantenchemischen Rechnungen tabellarisch notiert. Sie zeigen, dass keine großen Verschiebungen zu erwarten sind.

Eine Ausnahme bildet die Schwingung 7a, weil sie die C<sub>Aromat</sub>-O-Streckschwingung im aromatisch-aliphatischen Ether darstellt (siehe auch Diskussion im Kapitel 4.3.6.1). Anhand der REMPI-Spektren ergeben sich Verschiebungen zu höheren Energien. Die Frequenzerhöhung der Mode 7a in den untersuchten Clustern gegenüber Anisol ist generell geringer als bei der Mode 19a (siehe Diskussion im Kapitel 4.3.6.1) und weniger differenziert in den einzelnen Isotopomeren. Eine detaillierte Interpretation ist schwierig, weil die Schwingung 7a Anteile der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung und der in-plane-Gerüstschwingung 19a enthält. Abbildung 4-43 zeigt die entsprechenden Schwingungsbilder. Qualitativ erscheint aber die Erniedrigung der Bewegung des Sauerstoffatoms und die damit verbundene Erhöhung der Anregungsenergie plausibel, weil das Sauerstoffatom in die H-Brücke N-H•••O eingebunden ist. Man beobachtet keinen Isotopeneffekt, woraus geschlossen werden kann, dass die

Ursache, die zur Erhöhung der Schwingung führt nicht auf der Kopplung zwischen der Mode 7a und  $\beta_2$  beruht.

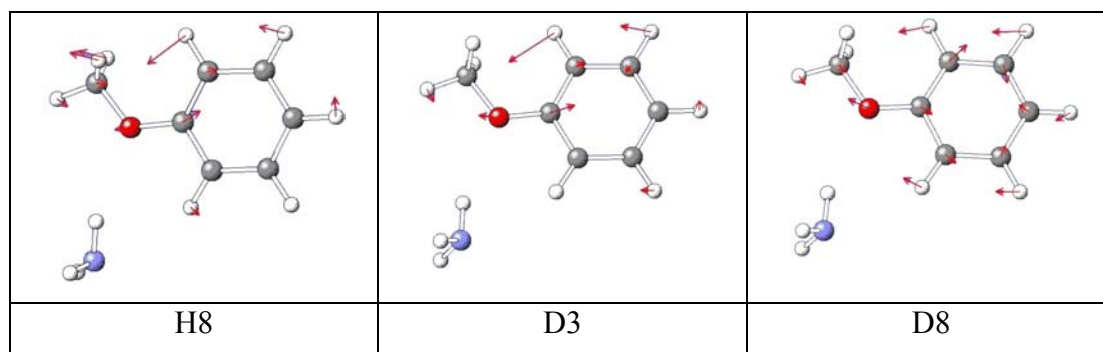


Abbildung 4-43: Schwingungsbilder der Mode 7a (C-OCH<sub>3</sub>-stretch) für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8.

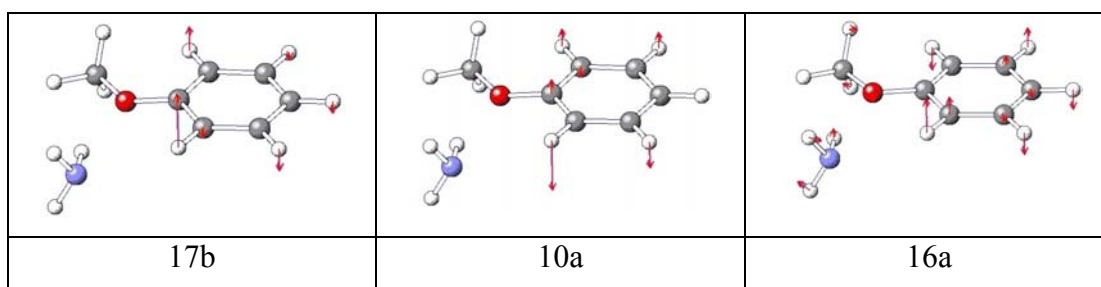
#### 4.3.6.5 Out-of-plane-Schwingungen

	Isoliertes Anisol experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster experimentell [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
4	516	516	461	515	509	457	517	-1	-7	-4	1
16a	170	148	139	194	172	168	192	24	24	29	22
16b	367	365	315	372	369	311	368	5	4	-4	1
5	750	---	700	749	---	697	747	-1	---	-3	-3
10a	508	505	444	539	537	482	538	31	32	38	30
10b	150	135	129	150	138	133	150	0	3	4	0
11	621	593	523	623	598	530	627	2	5	7	6
17b	704	703	624	730	730	661	730	26	27	37	26
17a	667	646	571	672	652	578	670	5	6	7	3

Tabelle 4-12: Experimentelle Schwingungsfrequenzen der out-of-plane-Schwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Die Schwingungen, für die die stärksten Frequenzerhöhungen vorausgesagt werden (16a, 10a und 17b), zeigen hohe Schwingungsamplituden des H(9)-Atoms (siehe Abbildung 4-44, Nummerierung der Atome siehe Abbildung 4-28). Die Geometrie des 1:1-Clusters erlaubt die Annahme, dass zwischen diesem Atom und dem „lone-pair“ vom Ammoniak trotz des relativ großen Abstandes noch eine merkliche „H-Brücken-ähnliche“ Wechselwirkung angenommen werden kann. Die Analyse des REMPI-Spektrums der 1:1-Clusters bestätigt diese Annahme.

Wie Tabelle 4-12 zeigt, ergibt sich bei diesen Schwingungen beim Wechsel von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-d8/NH<sub>3</sub> ein Isotopeneffekt. Dies verstärkt die Annahme einer H-Brücke zwischen dem Ammoniak-Stickstoffatom(17) und dem Aromaten-Wasserstoffatom(9). Durch den H-D-Austausch wird die H-Brücke gestärkt und man benötigt mehr Energie, um die Schwingung anzuregen. Da die Zunahme jedoch relativ gering ausfällt, ist eine eindeutige Aussage schwierig. Die detaillierte Analyse dieser Schwingungen anhand der Schwingungsbilder zeigt auch, dass für diese Schwingungen - neben den genannten - weitere intermolekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Dabei kann es sich sowohl um die N-H...O H-Brücke sowie um lokale elektrostatische Wechselwirkungen (siehe Kapitel 4.3.6.6) handeln.



**Abbildung 4-44:** Schwingungsbilder der Moden 17b, 10a und 16a im S<sub>1</sub>-Zustand von Anisol-h8/NH<sub>3</sub>.

In den Kippschwingungen 4, 5 und 10b werden C-H-Bindungen bewegt, die sich weit entfernt vom Zentrum der intermolekularen Wechselwirkung befinden ( $\approx 4$  bis  $6 \text{ \AA}$ ). Daher ist eine geringe Frequenzänderung dieser Moden plausibel. Abbildung 4-45 stellt die entsprechenden Schwingungsbilder dar. Die Schwingungen 16b, 17a und 11 zeigen geringfügige Frequenzverschiebungen, da das H-Atom (9) eine leichte Auslenkung erfährt.

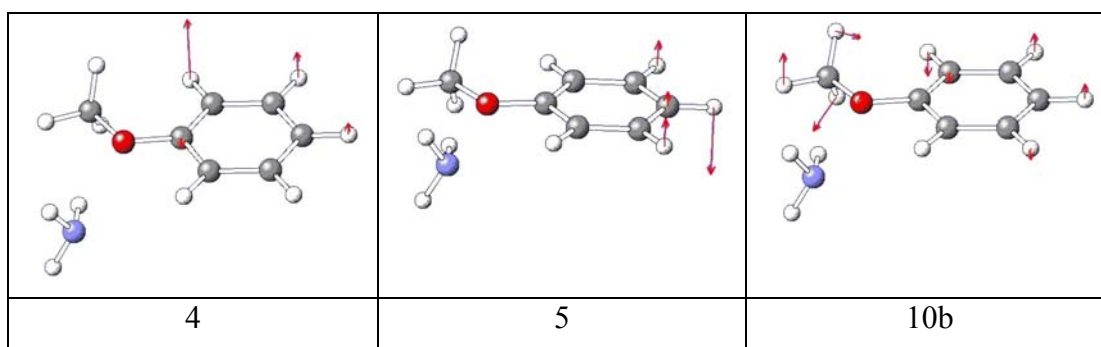


Abbildung 4-45: Schwingungsbilder der Moden 4, 5 und 10b im  $S_1$ -Zustand von Anisol-h8/ $\text{NH}_3$ .

Der Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die out-of-plane-Deformationsschwingungen wird als gering erachtet, weil beide Dipole in der Ebene des Aromaten lokalisiert sind und daher bei diesen Schwingungen kaum Änderungen zu erwarten sind. Demgegenüber könnten die lokalen Bindungsmomente sehr wohl von Bedeutung sein (siehe Diskussion im Kapitel 4.3.6.6).

#### 4.3.6.6 Schwingungen der Methoxygruppe

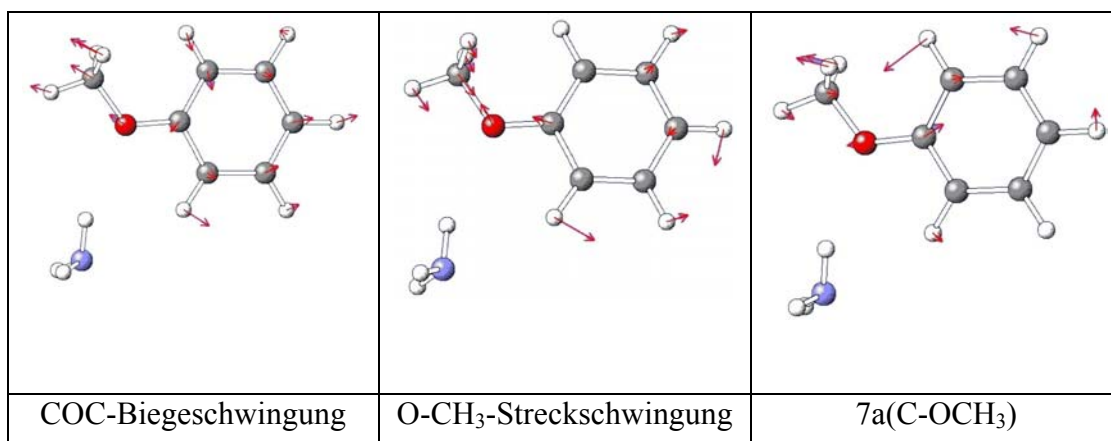
Bei den Schwingungen der Methoxygruppe erwartet man merkliche Verschiebungen, wenn das Sauerstoffatom stark mitschwingt. Grund hierfür ist zum einen die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom(1) des Anisols und dem Wasserstoff-Atom(18) des Ammoniaks (Nummerierung der Atome im Cluster siehe Abbildung 4-28). Zum anderen ist vermutlich auch die lokale elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom(1) und dem H-Atom (18) des Ammoniaks zu berücksichtigen. Die Ladungsverteilung (O-Atom(1)= -0,7 e; H-Atom(18)= +0,3 e; N-Atom(17)= -0,8 e und H-Atom(9)= +0,2 e) deutet auf starke elektrostatische Anteile in der intermolekularen Wechselwirkung hin. (Es ist möglich diesen Beitrag als eigenständige elektrostatische Wechselwirkung oder als Beitrag zur Wasserstoffbrücke aufzufassen). Daher geht man von einer Verschiebung der Anregungsenergie zu höheren Wellenzahlen aus, wenn das Sauerstoffatom zum Schwingen angeregt wird. Dies sollte vor allem bei der C-OCH<sub>3</sub>-Streckschwingung der Fall sein, da hier die größte Amplitude des Sauerstoff-Atoms(1) erwartet wird. Tabelle 4-13 enthält die experimentellen Schwingungsfrequenzen der Methoxygruppe von Anisol in den einzelnen 1:1-Clustern sowie die relativen Verschiebungen zum jeweiligen isolierten Anisol.

	Isoliertes Anisol experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster experimentell [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung experimentell [cm <sup>-1</sup> ]			
	Ani.-h8	Ani.-d3	Ani.-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
C-OCH <sub>3</sub> tors.	88	80	79	89	83	80	89	1	3	1	1
O-CH <sub>3</sub> tors.	236	204	197	232	200	192	232	-4	-4	-5	-4
COC bend.	427	416	400	446	436	419	455	19	20	19	28
O-CH <sub>3</sub> stretch.	1016	983	976	1042	1010	1001	1056	26	27	25	40

Tabelle 4-13: Experimentelle Schwingungsfrequenzen der Methoxyschwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.

Bei den beiden Schwingungen C-OCH<sub>3</sub>-Torsion und O-CH<sub>3</sub>-Torsion bewegt sich das Sauerstoffatom(1) nicht. Deshalb ergeben sich in den REMPI-Spektren nahezu keine Verschiebungen.

Anders verhalten sich die COC-Biegeschwingung und die O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung. Wie Abbildung 4-46 darstellt, erfährt das Sauerstoffatom(1) eine merkliche Auslenkung bei diesen beiden Schwingungen. Zum Vergleich ist ebenfalls das Schwingungsbild der Mode 7a abgebildet, da in ihr ein Anteil der C-OCH<sub>3</sub>-Schwingung beteiligt ist, wo das Sauerstoffatom(1) eine Auslenkung erfährt.



**Abbildung 4-46: Schwingungsbilder der Moden COC-Biegeschwingung, O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung und 7a für den 1:1-Cluster von Anisol-h8 mit NH<sub>3</sub>.**

Da bei der COC-Biegeschwingung das Sauerstoffatom(1) merklich mitschwingt, erwartet man hier relativ große Verschiebungen. Das Signal bei 446 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>) wurde der COC-Biegeschwingung zugeordnet. Die daraus resultierende Verschiebung von +19 cm<sup>-1</sup> liegt in der gleichen Größenordnung wie die Verschiebungen der O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung (siehe Diskussion im nächsten Absatz) und der Schwingung 7a (hier ist die C-OCH<sub>3</sub>-Schwingung involviert).

Aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom(1) des Anisols und dem Wasserstoffatom(18) des Ammoniaks benötigt man folglich mehr Energie, um das Sauerstoffatom zum Schwingen anzuregen. Da das Sauerstoffatom(1) hohe negative Ladungsdichte besitzt (-0,7 e) und das Wasserstoffatom(18) des Ammoniaks positive Ladungsdichte (+0,3 e), kann man hier eine lokal bindende elektrostatische Wechselwirkung annehmen. Sie würde die Verschiebung zu höherer Frequenz erklären. Aber auch die existierende Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffatom(1) und dem Wasserstoffatom(18) kann zusätzlich einen Beitrag zur Verschiebung leisten. Wenn aufgrund der Bewegung des Sauerstoffatoms(1) die N(17)-H(18)•••O(1) H-Brücke linearer werden würde, entspräche dies einer Stärkung der H-Brücke. Ob dies tatsächlich der Fall ist, bleibt offen. Für die Wasserstoffbrückenbindung würde sprechen, dass die Anregungsenergie beim deuterierten System Anisol-h8/ND<sub>3</sub> größer ist als bei Anisol-h8/NH<sub>3</sub>. Bekannt ist, dass eine Deuteriumbrücke stärker ist als eine Wasserstoffbrücke, da die größere Masse zu einer kleineren Nullpunktsschwingungsenergie führt.

Auch die O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung zeigt eine deutliche Verschiebung bei der Clusterbildung. Als Grund hierfür kommen wieder die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die H-Brücken in Frage.



### 4.3.6.7 Schwingungen der Methylgruppe

	Isoliertes Anisol berechnet [cm <sup>-1</sup> ]			Anisol/NH <sub>3</sub> -1:1-Cluster berechnet [cm <sup>-1</sup> ]				Verschiebung berechnet [cm <sup>-1</sup> ]			
	Anisol-h8	Anisol-d3	Anisol-d8	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>	h8/NH <sub>3</sub>	d3/NH <sub>3</sub>	d8/NH <sub>3</sub>	h8/ND <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> rock.a'	1149	887	887	1149	886	886	1149	0	1	1	0
CH <sub>3</sub> rock.a''	179	935	931	1180	937	933	1179	1	2	2	0
CH <sub>3</sub> sym. def. a'	1428	1127	1124	1430	1128	1125	1430	2	1	1	2
CH <sub>3</sub> asym. def. a'	1464	1059	1059	1465	1059	1059	1464	1	0	0	0
CH <sub>3</sub> asym. def. a''	1476	1066	1066	1478	1067	1067	1478	2	1	1	2
CH <sub>3</sub> sym. stretch. a'	2878	2063	2063	2879	2064	2064	2879	1	1	1	1
CH <sub>3</sub> asym. stretch. a'	2984	2216	2216	2981	2213	2213	2981	-3	-3	-3	-3
CH <sub>3</sub> asym. stretch. a''	2945	2187	2187	2947	2189	2189	2947	2	2	2	2

**Tabelle 4-14: Berechnete Schwingungsfrequenzen der Methylschwingungen für die reinen Anisole (rot) und deren 1:1-Cluster mit Ammoniak (blau). Die letzte große Spalte gibt die Frequenzverschiebung der Schwingungen in den Clustern relativ zum jeweiligen isolierten Anisol an.**

Für die Schwingungen der Methylgruppe erwartet man wie von den anderen Schwingungen auch, dass sie durch die Aggregatbildung nicht merklich beeinflusst werden. Dies wird durch die REMPI-Spektren der Cluster bekräftigt.

Tabelle 4-15 legt zusammenfassend die experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen aller besprochenen Normalmoden dar. Die entsprechenden REMPI-Spektren sind im Anhang D abgebildet.

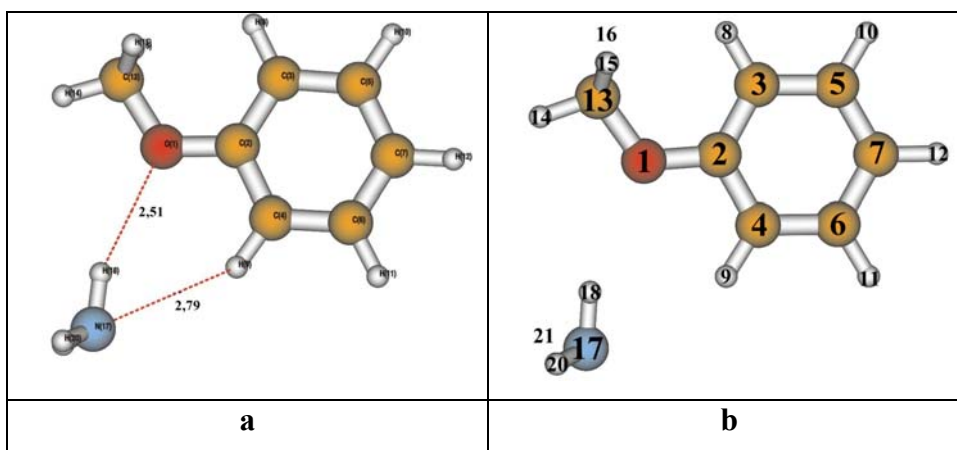
	Berechnete Werte $S_1$				Experimentelle Werte $S_1$			
	1:1-Cluster von				1:1-Cluster von			
	NH <sub>3</sub> - Anisol-			ND <sub>3</sub> - Ani-	NH <sub>3</sub> - Anisol-			ND <sub>3</sub> Ani-
	-h8	-d3	-d8	-h8	-h8	-d3	-d8	-h8
<b>A<sub>1</sub></b>								
6a	499	485	471	499	500	490	477	498
12	948	948	908	948	941	939	912	940
1	754	735	692	754	760	742	696	760
18a	966	966	804	966	952	958	800	951
9a	1143	1144	839	1143	950	954	842	949
7a	1283	1286	1193	1283	1302	1292	1195	1306
19a	1465	1444	1346	1465	1530	1510	1353	1554
8a	1571	1569	1526	1571	1574	1578	---	1571
13	3022	3022	2230	3022	---	---	---	---
2	3065	3065	2267	3065	---	---	---	---
20a	3050	3050	2255	3050	---	---	---	---
<b>A<sub>2</sub></b>								
16a	197	194	174	194	194	172	168	192
10a	542	541	437	542	539	537	482	538
17a	663	663	550	663	672	652	578	670
<b>B<sub>1</sub></b>								
11	625	625	501	625	623	598	530	627
4	515	515	399	515	515	509	457	517
16b	359	359	308	359	372	369	311	368
10b	162	131	128	162	150	138	133	150
17b	741	741	643	741	730	730	661	730
5	836	836	702	836	749	---	697	747
<b>B<sub>2</sub></b>								
18b	246	228	221	250	263	235	232	257
6b	520	514	496	520	531	519	503	528
15	1101	1109	813	1101	943	946	832	945
9b	1008	1017	795	1009	994	998	782	998
3	1355	1354	1036	1355	1129	1108	1016	1131
14	1648	1648	1644	1648	1634	1637	---	1634
19b	1423	1423	1278	1423	1478	1475	1303	1480

8b	1256	1254	1243	1256	1274	1276	1231	1271
7b	3039	3039	2238	3039	---	---	---	---
20b	3075	3075	2275	3075	---	---	---	---
<b>A'</b>								
COC bend	417	403	392	417	446	436	419	455
O-CH <sub>3</sub> stretch	1047	986	973	1047	1042	1010	1001	1056
CH <sub>3</sub> rocking	1149	886	886	1149	1151	911	904	1153
CH <sub>3</sub> sym.def.	1430	1128	1125	1430	1421	1137	1139	1418
CH <sub>3</sub> asym.def	1464	1059	1059	1464	1443	1052	1055	1448
CH <sub>3</sub> sym.stretch	2879	2064	2064	2879	---	---	---	---
CH <sub>3</sub> asym.stretch	2981	2213	2213	2981	---	---	---	---
<b>A''</b>								
C-OCH <sub>3</sub> tors.	77	74	74	86	89	83	80	89
O-CH <sub>3</sub> tors.	228	202	189	228	232	200	192	232
CH <sub>3</sub> rocking	1180	937	933	1179	1183	944	943	1180
CH <sub>3</sub> asym.def.	1478	1067	1067	1478	1457	1070	1063	1462
CH <sub>3</sub> asym.stretch	2947	2189	2189	2947	---	---	---	---

**Tabelle 4-15: Berechnete und experimentelle Werte der Normalschwingungen für die 1:1-Cluster von Ammoniak mit Anisol-h8, Anisol-d3, Anisol-d8 und Anisol-h8/ND<sub>3</sub> für den ersten elektronisch angeregten Zustand (S<sub>1</sub>-Zustand).**

### 4.3.7 Diskussion der intermolekularen Wechselwirkungen im 1:1-System von Anisol/Ammoniak

Die quantenchemischen Rechnungen ergaben zwei stabile Konformere für den 1:1-Cluster von Anisol/Ammoniak. Bei dem stabileren der beiden ordnet sich das Ammoniakmolekül in einer „side-on“-Stellung zum Aromaten derart an, dass eine möglichst starke Wechselwirkung zwischen diesen beiden Molekülen stattfindet. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Ammoniak-H-Atom(18) und dem Aromaten-O-Atom(1) ausbilden kann. Zusätzlich kann eine schwächere H-Brücke zwischen dem Ammoniak-N-Atom(17) und dem Aromaten-H-Atom(9) angenommen werden. In Abbildung 4-47 sind die beiden Wasserstoffbrückenbindungen und die Atomnummerierung zu sehen.



**Abbildung 4-47:** a) Orientierung der beiden Moleküle Anisol und Ammoniak zueinander. Eingezeichnet sind die beiden Wasserstoffbrückenbindungen (Abstand in Å).  
b) Zeigt die Nummerierung der Atome im Cluster.

Die Moleküle in einem Cluster ordnen sich demnach in der Weise an, dass ihre bindende Wechselwirkung maximal wird. Ein Vergleich des Anisol-Ammoniak-Aggregates mit anderen 1:1-Clustern zeigte, dass bei einem Wasserstoffbrückensystem meist die „side-on“-Struktur favorisiert wird, wo sich eine oder zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. So z. B. auch in den Systemen Anisol/Wasser, Phenol/Ammoniak, para-Aminobenzoesäure/Wasser oder Fluorbenzol/Wasser. Abbildung 4-48 zeigt die entsprechenden Orientierungen.

Je nach Art der vorherrschenden intermolekularen Wechselwirkung im System scheint sich demnach eine „site“-Spezifität auszubilden. Das heißt, die Topologie der wechselwirkenden Moleküle führt zu ihrer spezifischen gegenseitigen Anordnung im Cluster. Beim Anisol/Ammoniak-System sieht die Erklärung wie folgt aus: Beim Anisol tritt das senkrecht zum Ring stehende Elektronenpaar mit den  $\pi$ -Elektronen des Ringes in Wechselwirkung und wird bei der elektronischen Anregung teilweise in den Ring verschoben (chinoider Charakter im  $S_1$ -Zustand). Dadurch steht dieses Elektronenpaar nicht mehr ohne weiteres für die Wechselwirkung des Ammoniaks mit Anisol zur Verfügung. Das Ammoniakmolekül wechselwirkt daher mit dem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom(1), welches in der Aromatenebene liegt und orientiert sich in einer „side-on“-Stellung zum Anisol. Dieses Verhalten beschreibt auch Brutschy beim Anisol/Wasser-System<sup>3</sup>. Beim Phenol/Ammoniak-System bildet die OH-Gruppe des Aromaten den stärkeren Protonendonator im Vergleich zur „NH-Gruppe“ des Ammoniaks. Daher orientiert sich das Ammoniakmolekül als Protonenakzeptor in Nachbarschaft zur OH-Gruppe des Phenols, wodurch sich eine starke Wasserstoffbrücke ausbilden kann.

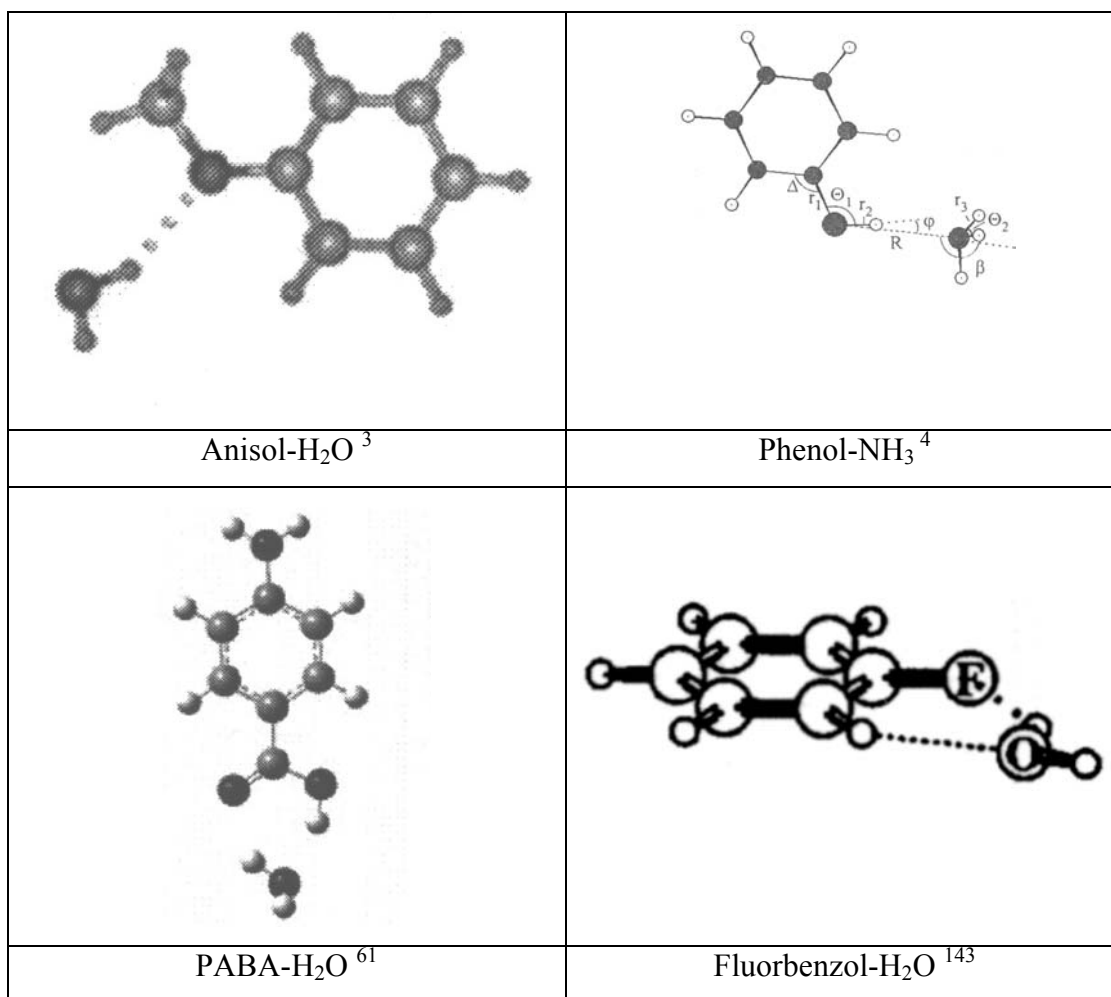


Abbildung 4-48: Geometrie der Systeme Anisol-NH<sub>3</sub>, Phenol-NH<sub>3</sub>, PABA-H<sub>2</sub>O und FB-H<sub>2</sub>O.

Die REMPI-Spektren zeigen, dass lediglich ein Konformer des Anisol/Ammoniak-Systems im S<sub>1</sub>-Zustand zu beobachten ist. Dabei handelt es sich um das stabilere „side-on“-Aggregat. Bei den intramolekularen Schwingungen findet man in der Literatur insgesamt nur wenige Zuordnungen in molekularen Aggregaten für den elektronischen Grundzustand und noch weniger für den ersten elektronisch angeregten Zustand. Meistens werden nur wenige intensitätsstarke Signale zugeordnet.

Bei der Analyse der intramolekularen Schwingungen des freien Anisols war ein Vergleich mit denen des Phenols naheliegend und fruchtbar. Dies gilt nicht im gleichen Maße für die 1:1-Aggregate mit Ammoniak, weil Phenol als Protonendonator eine starke H-Brücke ausbildet im Gegensatz zu Anisol, das als Protonenakzeptor nur eine relativ schwache H-Brücke mit Ammoniak bildet. Um die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung  $N\cdots H-O$  im Phenolsystem mit der  $N-H\cdots O$  Brücke im Anisol-System zu vergleichen, müsste man die Verschiebungen der Schwingungen untersuchen, die die H-Brücke ausbilden. Beim Phenol sind dies die OH-Schwingungen und beim Anisol-System die NH-Schwingungen des Ammoniaks. Da jedoch experimentelle Daten für die NH-Schwingungen des Ammoniaks im  $S_1$ -Zustand des Clusters fehlen, erscheint ein Vergleich aufgrund von quantenchemischen Rechnungen nicht aussagekräftig genug.

Um jedoch qualitativ die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung im Phenol-System und im Anisol-System abzuschätzen, kann man die Anregungsenergien beim Wechsel vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand für die Cluster in Bezug zu den reinen Chromophoren heranziehen. Dabei wird der Phenol-Ammoniakcluster stärker stabilisiert ( $631\text{ cm}^{-1}$ ) als der Anisolcluster ( $195\text{ cm}^{-1}$ ). Daraus kann geschlossen werden, dass die Wasserstoffbrücke im Phenol-System stärker ist als im Anisol-System.

Auch ein Vergleich der intramolekularen Schwingung 6a in beiden Systemen bestätigt dies. Für das System Phenol-NH<sub>3</sub><sup>165</sup> wird für die Mode 6a eine Verschiebung von  $+10\text{ cm}^{-1}$  angegeben, für das System Phenol-Methylamin<sup>8</sup>  $+7\text{ cm}^{-1}$  und für das System p-Aminobenzoesäure-H<sub>2</sub>O<sup>61</sup>  $+20\text{ cm}^{-1}$  (berechnet  $+1\text{ cm}^{-1}$ ). Damit liegen Sie geringfügig höher als im Anisol-System ( $-1\text{ cm}^{-1}$ ). Der Grund hierfür liegt wiederum in den unterschiedlichen Arten der Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Wasserstoffbindungen in dem Anisol-NH<sub>3</sub>-System schwächer sind als in den anderen Systemen, hat das Solvensmolekül einen nicht so starken Einfluss auf die Normalschwingungen des Aromaten.

Dadurch erhalten wir für das Anisol-System auch geringere Verschiebungen bei der Anregungsenergie als bei den anderen hier besprochenen Systemen. Da die Differenz kleiner ist als bei den anderen H-Brückensystemen scheint hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Anisol-System keinen großen Einfluss auf die Normalmoden auszuüben. Da aber die Verschiebungen der hier angesprochenen Systeme klein sind, ist eine eindeutige Aussage über die Wirkungsweise und Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungen nur schwer möglich.

Im System Anisol/Ammoniak erwartet man keine größere Beeinflussung der intramolekularen Schwingungen, weil keine Überlappung der Molekülorbitale der beteiligten Moleküle erfolgt. So zeigen die C-C-Streckschwingungen, C-H-Streckschwingungen, in-plane-Biegeschwingungen und die meisten out-of-plane-Biegeschwingungen nahezu keine Verschiebungen.

Die Frequenzen der intramolekularen Schwingungen verschieben sich nur dann, wenn eine der beiden Wasserstoffbrückenbindungen die Normalschwingungen beeinflusst. So treten zum einen Shifts auf, wenn das Aromaten-Sauerstoffatom(1) sichtliche Auslenkungen erfährt. Dies ist bei Schwingungen 7a, 19a, COC-Biegeschwingung und O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung der Fall. Da bei diesen Schwingungen ein Isotopeneffekt beim Übergang von Anisol-h<sup>8</sup>/NH<sub>3</sub> zu Anisol-h<sup>8</sup>/ND<sub>3</sub> festgestellt werden konnte, bekräftigt dies die Annahme, dass die Wasserstoffbrückenbindung N(17)-H(18)•••O(1) die Ursache für die Verschiebungen dieser Schwingungen ist (Nummerierung der Atome im Cluster siehe Abbildung 4-47).

Zum anderen konnten relativ große Verschiebungen bei out-of-plane-Schwingungen beobachtet werden, wo sich das Aromaten-Wasserstoffatom(9) merklich bewegt. Dies ist bei den Schwingungen 16a, 10a und 17b der Fall. Hier konnte ein Isotopeneffekt beim Übergang von Anisol-h<sup>8</sup>/NH<sub>3</sub> zu Anisol-d<sup>8</sup>/NH<sub>3</sub> festgestellt werden. Daher ist für diese Frequenzverschiebung vor allem die C(4)-H(9)•••N(17) H-Brücke verantwortlich zu machen.



Insgesamt zeigte die Untersuchung des Anisol/Ammoniak-1:1-Aggregates im ersten elektronisch angeregten Zustand, dass die Wasserstoffbrückenbindung die dominierende Wechselwirkung im System ist. Elektrostatische Wechselwirkungen wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind bei der Interaktion der beiden Moleküle nicht zu vernachlässigen, aber anhand der Analyse eher von untergeordneter Rolle. Abbildung 4-47 stellt die beiden angenommenen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Sicherlich ist die erste H-Brücke zwischen dem Sauerstoffatom(1) des Aromaten und dem Wasserstoffatom(18) des Ammoniaks mit einem Abstand von 2,51 Å die stärkere. Erstaunlich ist, dass zwischen dem H-Atom(9) des Aromaten und dem N-Atom(17) des Ammoniaks mit einem Abstand von 2,79 Å auch eine „wasserstoffbrückenähnliche“ Wechselwirkung angenommen werden kann.

