

4.4 Vergleich des NH₃-Systems mit Anisol-1:1-Clustern von Ar, CO₂ und N₂O

In diesem Kapitel soll die vorherrschende Wasserstoffbrückenbindung im Anisol-Ammoniak-System in Bezug zu anderen intermolekularen Wechselwirkungen gesetzt werden. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit die 1:1-Systeme von Anisol-Argon und Anisol-Kohlenstoffdioxid gemessen und untersucht. Beim erstgenannten System herrscht die van-der-Waals-Wechselwirkung vor, wohingegen im zweiten System vor allem die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung die dominierende Rolle spielen sollte. Als System in dem vor allem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert, wurde das System Anisol-Distickstoffoxid in der Arbeitsgruppe gemessen. Die einzelnen Konformere der Systeme sind zusammenfassend im Anhang A dargestellt.

Um qualitativ einen Vergleich der Stärke der einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen in den Systemen vornehmen zu können, wird im Abschnitt 4.4.1 zunächst auf die einzelnen Geometrien, Orientierungen der Moleküle im Cluster und die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen eingegangen. Im Anschluss daran werden im Abschnitt 4.4.2 die elektronischen 0-0-Übergänge diskutiert. Zum Abschluss erfolgt in den Abschnitten 4.4.3 und 4.4.4 der Vergleich der intermolekularen und intramolekularen Schwingungen der einzelnen 1:1-Systeme.

4.4.1 Geometrie und Gesamtstabilisierungsenergie

Um die Wasserstoffbrücke und ihren Einfluss systematisch mit anderen intermolekularen Wechselwirkungen zu vergleichen, wurden die folgenden Systeme untersucht. Dabei zeigte sich - wie bereits oben angenommen - dass die Art der vorherrschenden intermolekularen Wechselwirkung im System zu einer „site“-spezifischen Orientierung der beiden wechselwirkenden Moleküle führt. Abbildung 4-49 zeigt die untersuchten Systeme, die ausgebildeten Geometrien und die einzelnen herrschenden Wechselwirkungen.

Beim Anisol-Argon-System herrscht die van-der-Waals-Wechselwirkung vor, wodurch sich das Argonatom oberhalb des aromatischen Ringes positioniert und mit dem π -System in Wechselwirkung tritt (Konformer 1 und 2, siehe Anhang A). Im System Anisol-CO₂, wo neben der van-der-Waals-Wechselwirkung im Wesentlichen die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung dominiert, orientiert sich im stabilsten Konformer (Konformer 3 für den S₀-Zustand, Konformer 4 für den S₁-Zustand; siehe Anhang A) das Kohlenstoffdioxid in einer „side-on“-Stellung zum Aromaten. Dadurch kann eine Wechselwirkung zwischen den positiven Ladungsschwerpunkten des Kohlenstoffdioxids mit der negativen Ladungsdichte am Sauerstoffatom des Anisols stattfinden. Als System in dem vor allen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert, wurde als Solvensmolekül das zu CO₂ isomorphe Distickstoffmonoxid ausgewählt. Als stabilstes Konformer (Konformer 7 für den S₀-Zustand, Konformer 8 für den S₁-Zustand, siehe Anhang A) neben mindestens drei weiteren Konformeren (Konformere 9 bis 14; siehe Anhang A), ergab sich eine Anordnung, in der sich das N₂O in einer „side-on“-Stellung zum Ring befindet. Dadurch scheint sich eine maximale Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolen Anisol und Distickstoffmonoxid auszubilden.

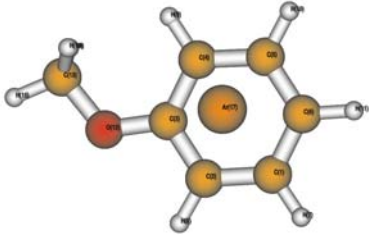

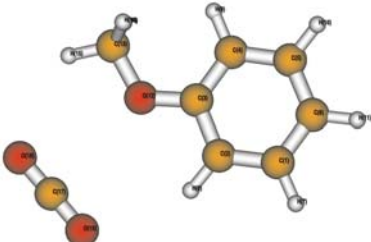
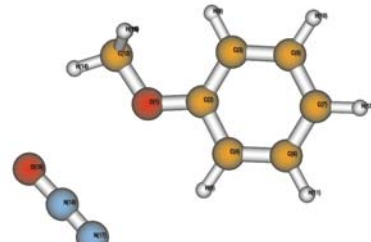
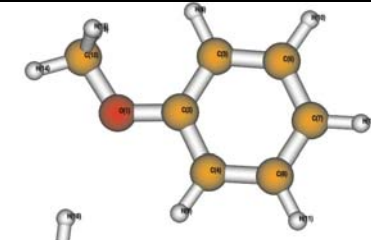
Cluster	Geometrie (S ₁)	Inter. Wechselwirkung	Stärke der WW
Anisol-h8/Ar		van-der-Waals	
Anisol-h8/CO ₂		van-der-Waals + Quadrupol	
Anisol-h8/N ₂ O		van-der-Waals + Quadrupol + Dipol	
Anisol-h8/NH ₃		van-der-Waals + Quadrupol + Dipol + H-Brücke	

Abbildung 4-49: Auflistung der untersuchten Systeme, ihrer Geometrien (jeweils das stabilste Konformer) sowie die unterschiedlich existierenden Wechselwirkungen.

Bei den einzelnen dominierenden Wechselwirkungen kann man annehmen, dass die Stärke von der van-der-Waals-Wechselwirkung über die Quadrupol-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung hin zur Wasserstoffbrückenbindung zunimmt. Um die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung mit den anderen Wechselwirkungen genauer zu untersuchen, wird im Folgenden auf die unterschiedlichen elektronischen Anregungen und die intermolekularen Wechselwirkungen eingegangen. Dabei wird jeweils nur das stabilste Konformer behandelt.

4.4.2 0-0-Übergang

Hier soll der reine elektronische Übergang vom Anisol/NH₃-Aggregat mit den anderen 1:1-Aggregaten verglichen werden. Damit erhält man Aussagen über die elektronische Stabilität der einzelnen Cluster. Der 0-0-Übergang des reinen Anisols dient als Bezugspunkt, der bei 36.395 cm⁻¹ gemessen wurde.

Der 0-0-Übergang für den Anisol-Argon-Cluster wurde im REMPI-Spektrum dem Signal bei 36.356 cm⁻¹ zugeordnet. Damit ergibt sich eine Rotverschiebung (bathochrom) von 39 cm⁻¹. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der für andere Argon-Aggregate. So findet Bieske et al.¹⁷³ für die Systeme mit Chlorbenzol bzw. Fluorbenzol Verschiebungen von 27 cm⁻¹ bzw. 24 cm⁻¹ und für das System Phenol/Argon 36 cm⁻¹. Auch Argon-Systeme mit Indol¹⁷⁴ und 2-Aminopyridin⁵ ergeben bathochrome Shifts von 26 cm⁻¹ und 34 cm⁻¹. Dies zeigt, dass die Argon-Cluster nur sehr gering stabilisiert werden.

Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da die Stabilisierung nur aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung hervorgerufen wird. Aufgrund der $1/r^6$ -Abhängigkeit nimmt der Einfluss schnell mit der Entfernung ab.

Für das System Anisol-N₂O ergibt sich mit einem 0-0-Übergang von 36.283 cm^{-1} eine Rotverschiebung von 112 cm^{-1} . Das System wird bei der elektronischen Anregung also stärker stabilisiert als beim Argon-System. Diese stärkere Verschiebung kann darauf zurückgeführt werden, dass neben der van-der-Waals-Wechselwirkung nun auch Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung und Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftreten. Besonders die Letztgenannte übt aufgrund der r^{-3} -Abhängigkeit einen stärkeren Einfluss auf die Stabilisierung aus.

Eine noch stärkere Stabilisierung von 195 cm^{-1} erfährt der Anisol-Ammoniak-Cluster. Hier leisten - wie im Kapitel 4.3 gezeigt werden konnte - neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung vor allem Wasserstoffbrückenbindungen den entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung.

Man erkennt, dass vom Argon-Cluster über den N₂O-Cluster hin zum NH₃-Cluster die Anregungsenergie, um in den ersten elektronisch angeregten Zustand zu gelangen, abnimmt. Diese Abnahme kann mit einer Zunahme der elektronischen Stabilisierung des Clusters insgesamt gleichgesetzt werden. Dabei wird der S₁-Zustand stärker stabilisiert als der S₀-Zustand. Das heißt also: Je stärker die Wechselwirkung im System ist, desto höher ist der Stabilitätsgewinn.

Ein weiteres interessantes System ist das Anisol-CO₂-System. Hier findet eine Blauverschiebung (hypsochrom) zu höheren Energien statt. Insgesamt wird das System daher beim Übergang vom S₀- in den S₁-Zustand destabilisiert. Diese Destabilisierung ist interessant, da in der Literatur nur sehr wenige Blauverschiebungen bekannt sind und daher derartige Destabilisierungen bis jetzt wenig erforscht sind^{2, 59-61}.

Abbildung 4-50 fasst schematisch das eben Beschriebene zusammen.

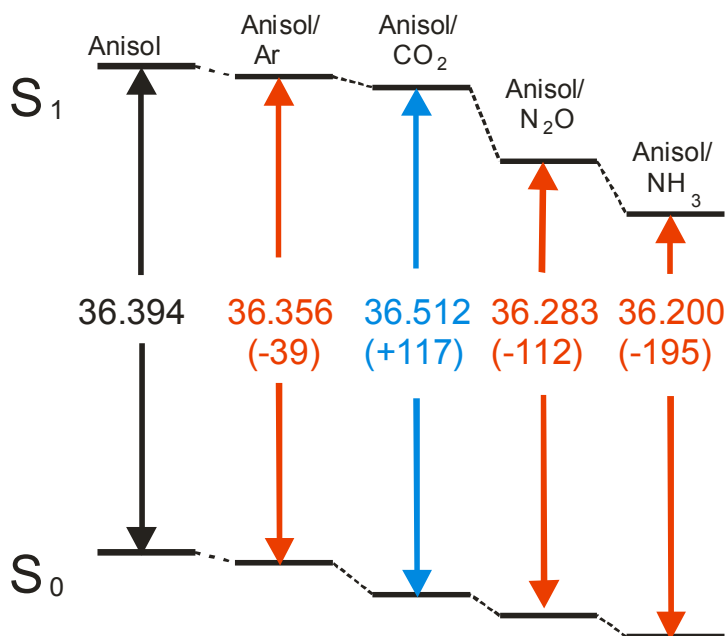


Abbildung 4-50: 0-0-Übergänge und deren Verschiebungen relativ zum isolierten Anisol beim Übergang vom S₀-Zustand in den S₁-Zustand für die Anisol-1:1-Systeme mit Argon, Kohlenstoffdioxid, Distickstoffmonoxid und Ammoniak.

4.4.3 Intermolekulare Schwingungen

Zum Vergleich der Bindungsstärken der einzelnen Wechselwirkungen kann auch die intermolekulare σ -Schwingung herangezogen werden. Dabei handelt es sich um die Schwingung, bei der beide Moleküle sich aufeinander zu- und wegbewegen. Deshalb kann man diese Schwingung in erster Näherung als eine Schwingung zwischen zwei Massepunkten betrachten. Abbildung 4-51 enthält die Schwingungsbilder und die Frequenzen in den einzelnen Anisol-Aggregaten im S₁-Zustand. Man erkennt, dass die Anregungsenergie vom Argon-System hin zu Ammoniak-System kontinuierlich steigt. Dies bestätigt die Zunahme der Stärke der Wechselwirkung von der van-der-Waals-Wechselwirkung hin zur Wasserstoffbrückenbindungen.

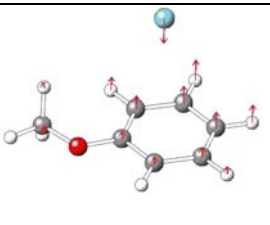
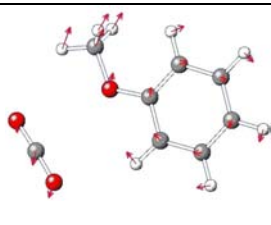
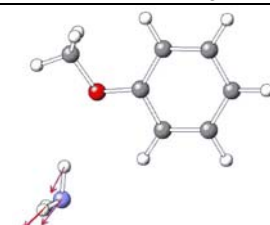
Anisol/Ar	Anisol/CO ₂	Anisol/NH ₃
		
+42 cm ⁻¹	+60 cm ⁻¹	+72 cm ⁻¹

Abbildung 4-51: Schwingungsbilder und Frequenzen der σ -Schwingung für verschiedene 1:1-Systeme im S₁-Zustand.

4.4.4 Intramolekulare Schwingungen

	Anisol-h8/Ar		Anisol-h8/CO ₂		Anisol-h8/NH ₃	
	Frequenz [cm ⁻¹]	Δ zu Ani.-h8 [cm ⁻¹]	Frequenz [cm ⁻¹]	Δ zu Ani.-h8 [cm ⁻¹]	Frequenz [cm ⁻¹]	Δ zu Ani.-h8 [cm ⁻¹]
C-OCH ₃ tors.	86	-2	83	-5	89	1
10b	146	-4	154	4	150	0
18b	260	1	270	11	263	4
O-CH ₃ tors.	235	-1	237	1	232	-4
16a out	163	-7	171	1	194	24
COC bend	428	1	431	4	446	19
16b out	363	-4	372	5	372	5
6a	504	3	505	4	500	-1
6b	527	0	529	2	531	4
4 out	517	1	518	2	515	-1
11 out	625	4	622	1	623	2
1	758	-1	754	-5	760	1
10a out	506	-2	514	6	539	31
17b	707	3	701	-3	730	26
17a	669	2	665	-2	672	5
5	754	4	750	0	749	-1
12	934	-3	937	0	941	4
18a	952	-2	959	5	952	-2
O-CH ₃ stretch	1020	4	1011	-5	1042	26
9b	994	0	996	2	994	0
CH ₃ rocking a'	1151	-1	1148	-4	1151	-1
15	942	-1	940	-3	943	0
9a	947	-1	950	2	950	2
CH ₃ rocking a''	1175	-4	1175	-4	1183	4
7a	1292	4	1288	0	1302	14
3	1127	1	1124	-2	1129	3
14	1636	0	---	---	1634	-2
CH ₃ sym.def. a'	1415	0	1417	2	1421	6
19b	1480	1	1483	4	1478	-1
CH ₃ asym.def. a'	1446	3	1445	2	1443	0
CH ₃ asym.def. a''	1455	0	1456	1	1457	2
19a	1521	4	---	---	1530	13
8b	1270	-1	1278	7	1274	3
8a	1574	3	---	---	1574	3

Tabelle 4-16: Experimentelle Frequenzen der intramolekularen Schwingungen der Anisol-Cluster mit Ar, CO₂ und NH₃ im S₁-Zustand sowie ihre Verschiebungen relativ zum reinen Anisol.

In diesem Abschnitt werden die intramolekularen Normalschwingungen des Anisols in den einzelnen Clustern und deren Beeinflussung durch intermolekulare Wechselwirkungen näher besprochen. Dabei wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst die Normalmoden des Anisols im Argon-Cluster und im Kohlenstoffdioxid-Cluster zu Signalen im REMPI-Spektrum zugeordnet. Beim Anisol-N₂O-System liefern die quantenchemischen Rechnungen vier stabile Konformere, von denen in den REMPI-Spektren mindestens drei Konformere nachweisbar sind. Deswegen erscheint eine Zuordnung von Schwingungen in diesem System zurzeit noch nicht möglich.

Tabelle 4-16 zeigt die getroffene Zuordnung der Normalmoden in den Anisol-1:1-Systemen mit Argon, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak und die Verschiebung relativ zum isolierten Anisol. Wie man der Tabelle entnehmen kann, findet man praktisch keine Verschiebungen für das Anisol-Argon-System. Dies bestätigt, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung in diesem System zu schwach ist, um einen Einfluss auf den Aromaten auszuüben.

Anders verhält es sich bei der Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung im System Anisol-Kohlenstoffdioxid. Hier findet man deutliche, aber geringe Verschiebungen. Daher werden im Folgenden diese Verschiebungen mit denen im Anisol-Ammoniak-System verglichen. Dafür werden zunächst die intramolekularen Schwingungen verglichen, die sowohl im Ammoniak-System als auch im Kohlenstoffdioxid-System starke Verschiebungen aufweisen. Im Anschluss werden dann die Schwingungen und deren Verschiebungen besprochen, die entweder nur im Ammoniak-System oder nur im Kohlenstoffdioxid-System auftreten.

Bei den Schwingungen, die in beiden Systemen eine merkliche Verschiebung erfahren, handelt es sich um die Schwingungen 10a und die COC-Biegeschwingung. Die Mode 10a ist eine reine C-H-Kippschwingung im Aromaten (siehe Abbildung 4-52). Gegenüber Anisol wird sie im Anisol/CO₂-System um +6 cm⁻¹ und im Anisol/NH₃-System um +31 cm⁻¹ verschoben. Dieses Verhalten deutet auf eine sehr schwache H-Brücke C_{Aromat}-H...O(-C-O) im CO₂-System und auf eine stärkere H-Brücke C_{Aromat}-H...N(H₃) im NH₃-System hin. Es ist bekannt, dass die Deformationsschwingung, an der das Wasserstoffatom beteiligt ist, in solchen Strukturen erschwert wird. Deshalb kann trotz der relativ großen Abstände (2,79 Å im Ammoniak-System und 2,77 Å im Kohlenstoffdioxid-System) und der kleinen Polarität der aromatischen C-H-Bindung von einer Wasserstoffbrückenbindung gesprochen werden. Für diese Bindung ist das „lone pair“ von Ammoniak (IP=10,07 eV¹⁷⁵) ein effektiverer Donator als das vom Kohlenstoffdioxid (IP=13,773 eV¹⁷⁵). Die beteiligten intermolekularen Abstände sind praktisch gleich, was den dominierenden Einfluss der Stärke der Protonenakzeptor-Eigenschaft zeigt.

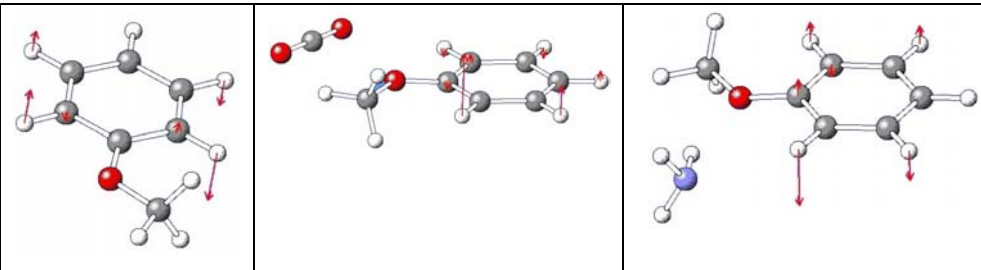
		
	+6 cm ⁻¹	+31 cm ⁻¹
Anisol-h8	Anisol-h8/CO ₂	Anisol-h8/NH ₃

Abbildung 4-52: Schwingungsbilder der Mode 10a für die Systeme Anisol-h8; Anisol-h8/CO₂ und Anisol-h8/NH₃ für den S₁-Zustand.

Wie aus dem Schwingungsbild (Abbildung 4-53) hervorgeht, bewegen sich in der als COC-Bending bezeichneten Schwingung alle beteiligten Atome in oder parallel zur Ebene des Aromaten. Diese Schwingung setzt sich zusammen aus der C-H-in-plane-Deformationsschwingung, der Gerüstschwingung im aromatischen Teil des Moleküls und einer Streckschwingung zwischen der Methoxygruppe und dem Aromaten. Auch diese Schwingung wird in den Systemen Anisol/CO₂ und Anisol/NH₃ gegenüber dem isolierten Anisol erschwert (+4 cm⁻¹ und +19 cm⁻¹). Dabei liegt die Verschiebung im CO₂-Aggregat an der Grenze der Messgenauigkeit. Im NH₃-System ist sie wesentlich größer. Dies erscheint einleuchtend weil die Auslenkung des Sauerstoffatoms aus der N-H...O Bindung heraus erfolgt. Die rein elektrostatischen Wechselwirkungen, wie zum Beispiel im Anisol/CO₂-System, sind demgegenüber fast zu vernachlässigen.

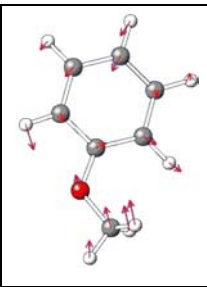
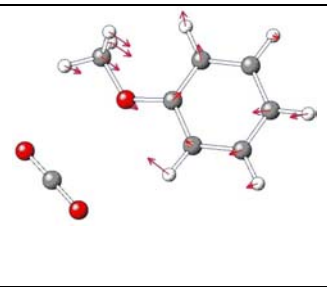
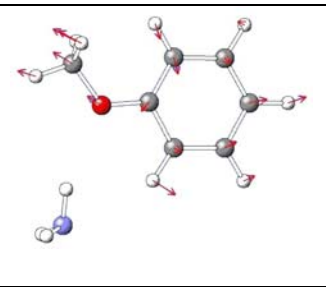
		
	+4 cm ⁻¹	+19 cm ⁻¹
Anisol-h8	Anisol-h8/CO ₂	Anisol-h8/NH ₃

Abbildung 4-53: Schwingungsbilder der COC-Biegeschwingung für die Systeme Anisol-h8, Anisol-h8/CO₂ und Anisol-h8/NH₃ für den S₁-Zustand.

Neben den eben besprochenen Fällen treten Verschiebungen von intramolekularen Schwingungsfrequenzen gegenüber Anisol nur in Anisol/NH₃ bzw. nur in Anisol/CO₂ auf. Im Anisol/NH₃-System beobachtet man neben den bereits behandelten Fällen merkliche Verschiebungen bei den out-of-plane-Schwingungen 17b und 16a sowie bei Schwingungen, in denen das Sauerstoffatom(1) beteiligt ist.

Dies sind die O-CH₃-Streckschwingung, die Mode 7a und 19a. Die Schwingungen 17b und 16a sind out-of-plane-Schwingungen an denen das H-Brücken-gebundene Atom H(9) beteiligt ist. Die Verschiebung der O-CH₃-Streckschwingung, der Mode 7a und 19a kann auf die Beteiligung des Sauerstoffatoms(1) an der N-H...O H-Brücke zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.3.6).

Im Anisol/CO₂-System werden die Moden 18b, 16b, 6a und 18a zu höheren Frequenzen verschoben. Die Verschiebungen sind klein, teilweise am Rande der Fehlergrenze der Messung, abgesehen von der Mode 18b, die eine Verschiebung von +11cm⁻¹ erfährt. Eine einleuchtende Begründung für diese relativ große Verschiebung kann derzeit nicht gegeben werden.

Interessant ist die O-CH₃-Streckschwingung, da sie im CO₂-System zu kleineren Wellenzahlen (-5 cm⁻¹) hin verschoben wird und im NH₃-System zu deutlich größeren (+26 cm⁻¹). Für das Ammoniak-System führen wir dies auf die erschwerte Anregung des Sauerstoffatoms(1) durch die Wasserstoffbrückenbindung zurück. Im CO₂-System scheint dagegen die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Sauerstoffatom(18) im Kohlenstoffdioxid und dem Sauerstoffatom(1) im Anisol für die Erniedrigung verantwortlich zu sein.

Abschließend können aus dem vorherigen Vergleich folgende Schlüsse gezogen werden: Die Wechselwirkung zwischen Aromat und Solvensmolekül (Ammoniak oder Kohlenstoffdioxid) ist lokal begrenzt, d. h. es existiert auch für die intermolekulare Bindung eine definierte Bindungsstelle. Dies ist für Wasserstoffbrückenbindungen seit langem bekannt, gilt aber offenbar auch für „reine“ elektrostatische Wechselwirkungen („Site“-Spezifität). Bei den intramolekularen Schwingungen werden nur diejenigen durch die intermolekulare Wechselwirkung beeinflusst, bei denen Atome im Bereich der „Bindungsstelle“ bewegt werden. Der Betrag der Verschiebung hängt von der Stärke der Kopplung zwischen Aromat und Solvensmolekül ab. Es konnte gezeigt werden, dass dabei die Wasserstoffbrückenbindung eindeutig dominiert gegenüber reinen elektrostatischen

Wechselwirkungen. Eine Verallgemeinerung dieser Aussage erscheint möglich, allerdings nur für die Wechselwirkung neutraler Moleküle (im Kation dominiert die Ionen-Dipol-Wechselwirkung, wie Photoelektronenspektren zeigen).

Die untersuchten Beispiele zeigen, wie interessant die Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen im S₁-Zustand ist. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, wie schwierig zurzeit eine systematische Untersuchung derartiger Wechselwirkungen ist. Auf diesem Gebiet steht die Forschung nach wie vor am Anfang. Die hier vorgelegte Arbeit soll als erster Schritt verstanden werden, einen Beitrag zum tieferen Verständnis zu leisten. Es sind weitere Untersuchungen an gezielt ausgewählten Systemen nötig.

