

## 2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Bildung der hier vorgestellten molekularen Aggregate beruht auf schwachen Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen. Da bei den einzelnen molekularen Aggregaten unterschiedliche Wechselwirkungen eine dominierende Rolle spielen, sollen sie in diesem Abschnitt näher erläutert werden. Bei dem Versuch der systematischen Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen im ersten elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde das System Anisol-Argon untersucht, wo im Wesentlichen van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Als Nächstes wurde das Anisol- $\text{CO}_2$ -System untersucht, in dem neben den van-der-Waals-Wechselwirkungen auch Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle spielen. Als System, in dem vor allem Dipol-Dipol-Kräfte von Bedeutung sind, wurde als Solvensmolekül das zu  $\text{CO}_2$  isomorphe  $\text{N}_2\text{O}$  ausgewählt. Für die Untersuchung der Wechselwirkung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen wurde schließlich Ammoniak verwendet, wobei das Solvensmolekül als Protonendonator und der Aromat als Protonenakzeptor fungiert.

Da die Wechselwirkungsenergie zwischen den Bestandteilen der molekularen Aggregate sehr gering ist, sind sie durch die thermische Bewegung bei Standardtemperatur sehr instabil und nicht beständig. Deswegen werden die molekularen Aggregate mit Hilfe der seeded-beam-Technik (siehe Kapitel 2.1) erzeugt.

Ganz allgemein kann festgehalten werden, dass die Wechselwirkungen immer auch durch die so genannten van-der-Waals-Kräfte verursacht werden. Diese Art der Bindung unterscheidet sich von einer „normalen“ kovalenten Bindung durch die Bindungsstärke und die Reichweite. So beträgt die Bindungsenergie einer kovalenten Bindung 4 eV und die Atome sind 1,5 Å voneinander entfernt, wogegen die Bindungsenergie einer „van-der-Waals-Bindung“ weniger als 0,3 eV und der Bindungsabstand bis circa 3,5 Å beträgt.

Die potentielle Energie  $V$  in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  lässt sich für unpolare Systeme durch das Lennard-Jones-Potential beschreiben:

$$V(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6} \quad (2-12)$$

Dabei sind  $b$  und  $a$  Konstanten. Der erste Bruch beschreibt die abstoßende Wechselwirkung, der zweite die attraktive Wechselwirkung. Im allgemeinen Fall, d. h. wenn die benachbarten Moleküle elektronische Momente besitzen, lässt sich das attraktive Potential ( $V_{\text{attraktiv}}$ ) in einzelne Teilbeträge aufteilen, wie Gleichung 2-13 beschreibt. Dabei stellt  $V_{\text{dispersiv}}$  die Dispersionsenergie,  $V_{\text{induktiv}}$  die Induktionsenergie und  $V_{\text{elektrostatisch}}$  die elektrostatische Wechselwirkungsenergie dar.

$$V_{\text{attraktiv}} = V_{\text{dispersiv}} + V_{\text{induktiv}} + V_{\text{elektrostatisch}} \quad (2-13)$$

In den folgenden Unterabschnitten werden nun die einzelnen Wechselwirkungen näher beschrieben.

### 2.2.1 Dispersionswechselwirkung

Beim Dispersionseffekt entstehen auch bei unpolaren Molekülen durch Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle kurzzeitige Dipole. Dies hat zur Folge, dass im Nachbarmolekül durch diesen momentanen Dipol ein gleichgerichteter Dipol induziert wird. Die Stärke der Dispersionswechselwirkung hängt von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab und wird durch die Gleichung 2-14 beschrieben:

$$V_{\text{dispersiv}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_{p_1} I_{p_2}}{I_{p_1} + I_{p_2}} \quad (2-14)$$

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind hier die Polarisierbarkeiten,  $I_{p_1}$  und  $I_{p_2}$  die Ionisierungspotentiale der Moleküle. Die Gleichung 2-14 enthält nur den  $r^{-6}$ -Term für die Wechselwirkung zweier induzierter Dipole. Die höheren Terme der Dispersionsenergie, die proportional zu  $r^{-8}$  (induzierter-Dipol-induzierter-Quadrupol) bzw.  $r^{-10}$  (induzierter-Quadrupol-induzierter-Quadrupol) sind, werden nicht berücksichtigt.

### 2.2.2 Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkung

Das induktive Potential beschreibt die Induktion eines Dipols eines polarisierbaren Moleküls durch Annäherung eines polaren Moleküls. Zwischen dem permanenten Dipol des ersten Moleküls und dem induzierten Dipol des zweiten Moleküls findet eine Wechselwirkung statt. Die Stärke der Wechselwirkung hängt zum einen vom Dipolmoment des ersten Moleküls ab, zum anderen von der Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls und wird durch Gleichung 2-15 beschrieben.

$$V_{\text{induktiv}} = -\frac{C}{r^6} \quad (2-15)$$

$V_{\text{induktiv}}$  ist dabei das induktive Potential,  $r$  der Abstand und  $C$  ist gegeben durch die Beziehung:

$$C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2-16)$$

Hierbei ist  $\mu_1$  das permanente Dipol des ersten Moleküls und  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls ist.

### 2.2.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zu der elektrostatischen Wechselwirkung gehört neben der Wechselwirkung unter Beteiligung von Monopolen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Bei der letztgenannten Wechselwirkung findet eine Anziehung zwischen zwei permanenten Dipolen statt, wodurch eine Ausrichtung der Dipole geschieht und ein energieärmerer Zustand entsteht. Die Energie ist proportional  $r^{-3}$ .

### 2.2.4 Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung

Im System Anisol/CO<sub>2</sub> spielen vor allem Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle. Das symmetrische Kohlenstoffdioxid besitzt kein permanentes Dipolmoment, verfügt aber über ein permanentes elektrisches Quadrupolmoment. Dieses Moment kann man sich vorstellen als zwei Rücken an Rücken aneinander liegende Dipole. Die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung kann bei kleinen Abständen wesentlich zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen beitragen und spielt besonders bei unpolaren Molekülen eine wichtige Rolle. Dabei reichen diese Wechselwirkungen nicht so weit wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

### 2.2.5 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen spielen vor allem in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. So sind sie für die Strukturbildung und Stabilität von Proteinen und DNA-Molekülen verantwortlich. Auch molekulare Aggregate können durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Anisol kann gegenüber geeigneten polaren Molekülen als Protonenakzeptor aufgrund der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom und der  $\pi$ -Elektronen fungieren, wie z. B. im System Anisol-NH<sub>3</sub>.

In Aggregaten mit Ammoniak oder dem unpolaren Kohlenstoffdioxid ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass das Anisol durch die Protonen des Aromaten als sehr schwacher Protonendonator zur Ausbildung von sehr schwachen Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist.

Tabelle 2-1 beinhaltet die drei Klassifizierungen möglicher Wasserstoffbrückenbindungen nach Stärke, Länge und Bindungswinkel, wobei die Bindungsenergien im Bereich von 10 bis 100 kJ/mol liegen und damit stärker sind als eine van-der-Waals-Bindung, aber wesentlich schwächer als eine kovalente Bindung.

	<b>stark</b>	<b>mittelstark</b>	<b>schwach</b>
<b>Wechselwirkung A-H---B</b>	überwiegend kovalent	überwiegend elektrostatisch	elektrostatisch
<b>H---B Abstand [Å]</b>	1,2 - 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
<b>Bindungswinkel [°]</b>	175- 180	130 – 180	90 -150
<b>Bindungsenergie [kJ/mol]</b>	58-167	17-63	<17
<b>rel. Schwingungsshift im IR-Spektrum</b>	25 %	10-25 %	< 10 %

**Tabelle 2-1:** Eigenschaften und Einteilung der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen <sup>19</sup>.

Die Wasserstoffbrücke wird meist als elektrostatische Wechselwirkung beschrieben. Dabei kommt es zur Wechselwirkung zwischen einem am elektronegativen Element kovalent gebundenen Wasserstoffatom (Protonendonator) und dem einsamen Elektronenpaar eines anderen elektronegativen Atoms (Protonenakzeptor) oder polarisierbarer  $\pi$ -Elektronen. Normalerweise kommen als elektronegative Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Halogenatome vor (starke Wasserstoffbrückenbindungen). Es existieren aber auch Wasserstoffbrückenbindungen, bei denen das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist und als Protonendonator fungiert (schwache Wasserstoffbrückenbindung). Ebenfalls kann sich eine Brücke zwischen einem H-Atom und den  $\pi$ -Elektronen eines Aromaten ausbilden (dies ist z. B. im System Benzol-Ammoniak der Fall). Allgemein verursacht die Polarität der Bindung des Donators eine positive Partialladung des Wasserstoffs (Proton), während beim Akzeptoratom eine entsprechende negative Partialladung auftritt.

Neben dieser elektrostatischen Betrachtung wird in der Literatur vereinzelt<sup>57, 58</sup> die Wasserstoffbrücke quantenchemisch beschrieben. Dabei spielen die Abstoßung bei kleinen Abständen und die Ausbildung einer 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung einen wesentlichen Beitrag. Wäre der zweite Beitrag nicht vorhanden, würden sich über H-Brücken verbundene Atome nicht so nahe kommen, wie es tatsächlich der Fall ist. Die quantenchemischen Abstoßungsterme würden schon bei wesentlich größeren Abständen den Ausschlag geben<sup>57</sup>. Mit Hilfe der VB-Theorie kann man die H-Brücke durch die beiden folgenden Valenzstrukturen beschreiben:



Während die A-H-Bindung etwas geschwächt wird, entsteht gleichzeitig eine bindende Wechselwirkung zwischen dem H-Atom und dem B-Atom. Man bezeichnet eine solche Ladungsübertragung, die hier bindend wirkt, als „charge transfer“. Da die AH-Bindung relativ kurz ist während die HB-Bindung lang ist, sind die H-Brücken meist unsymmetrisch.

Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke setzt sich also aus der elektrostatischen Anziehung und Abstoßung der effektiven Ladungen und der Abstoßung abgeschlossenschaliger Systeme bei kleinen Abständen zusammen. Zusätzlich kommt ein Beitrag als Folge der Ladungsübertragung hinzu. Er ist umso größer, je größer die Überlappung ist (Resonanzintegral) und je weniger Energie die Ladungsübertragung kostet.

### 2.2.6 Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf das Absorptionsspektrum eines Chromophors

Bei den hier untersuchten molekularen Aggregaten fungiert Anisol als Chromophor, welches angeregt wird. Durch den Einfluss eines „Solvensmoleküls“ (in unserem Beispiel Ammoniak, Argon, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid) kann das Absorptionsspektrum des reinen Chromophors verschoben werden. Dieser Effekt ist seit langem als Solvatochromie bekannt.

Diese Veränderung des Absorptionsspektrums des Chromophors spiegelt die Summe aller beteiligten Wechselwirkungen wieder. Sie ist also gleichbedeutend mit einer Stabilisierung oder Destabilisierung des Systems insgesamt beim Übergang vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand. Dabei werden die beiden Zustände

unterschiedlich stark stabilisiert bzw. destabilisiert. Eine Rot-Verschiebung entspricht einer erhöhten Stabilisierung des  $S_1$ -Zustandes gegenüber dem  $S_0$ -Zustand im Vergleich zum isolierten Chromophor. Bei einer Blau-Verschiebung wird der  $S_0$ -Zustand gegenüber dem  $S_1$ -Zustand im Vergleich zum isolierten Chromophor stärker stabilisiert, was für das System insgesamt eine Destabilisierung beim Übergang bedeutet. Derartige Blauverschiebungen (hypsochrom) sind interessant, da in der Literatur nur sehr wenige hypsochrome Verschiebungen bekannt sind<sup>2, 59-61</sup> und eine einheitliche Begründung zurzeit fehlt. Dies zeigt, wie wenig derartige Destabilisierungen derzeit erforscht sind.

Mit Hilfe der Veränderung des Absorptionsspektrums gewinnt man demzufolge Aussagen über die Wechselwirkung, die Orientierung der Moleküle im Cluster und die Stabilität des elektronischen Zustandes. In erster elektronischer Näherung handelt es sich um einen Übergang zwischen dem HOMO (highest occupied molecule orbital) zum LUMO (lowest unoccupied molecule orbital).

