

## 4 Ergebnisse und Diskussion

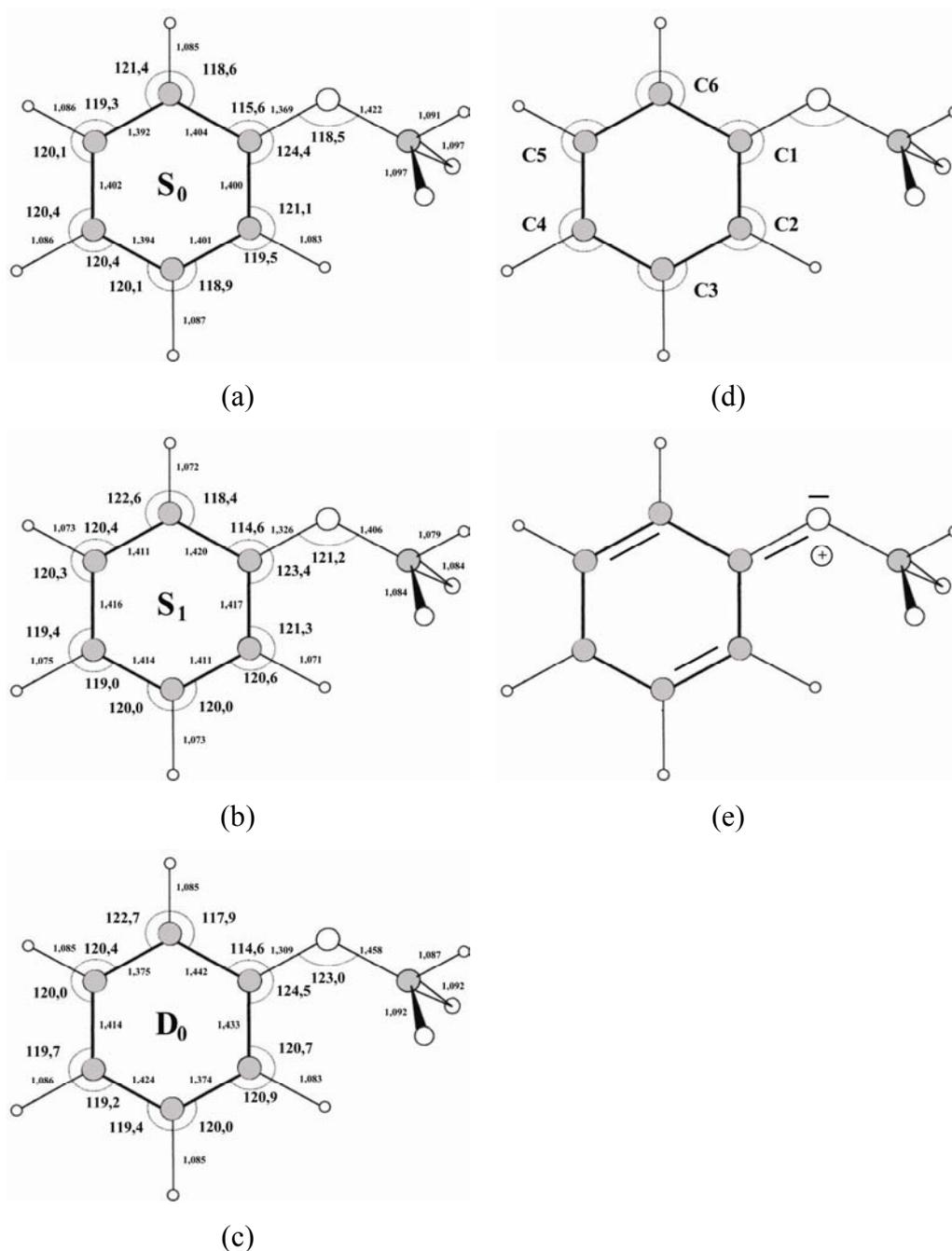
### 4.1 Eigenschaften des Anisols

Im Kapitel 4.1.1 werden die Ergebnisse der Geometriebestimmung des Anisols in allen drei elektronischen Zuständen ( $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand) besprochen. Dies ist erforderlich, da eine Veränderung der Geometrie in den einzelnen Zuständen Auswirkungen auf die Schwingungsstruktur haben kann. Damit lassen sich Verschiebungen der Schwingungen beim Wechsel vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand erklären. Da die quantenchemischen Rechnungen für den  $S_1$ -Zustand nicht so präzise sind wie die für den  $S_0$ - und den  $D_0$ -Zustand, kann hier die Einbeziehung der Ergebnisse des  $D_0$ -Zustandes hilfreich sein. Die Verschiebungen können für die Schwingungszuordnung im REMPI-Spektrum von Nutzen sein.

#### 4.1.1 Geometrie und Symmetrie von Anisol im $S_0$ -, $S_1$ - und $D_0$ -Zustand

Sowohl experimentelle Untersuchungen<sup>77</sup> als auch ab initio Rechnungen<sup>78-80</sup> zeigen, dass das Anisolmolekül im elektronischen Grundzustand planar ist. Diese Struktur ist energetisch favorisiert wegen der Konjugation eines der beiden einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit dem aromatischen  $\pi$ -System.

Für den kationischen Zustand liegen nur quantenchemische Rechnungen vor<sup>79, 80</sup>, die zeigen, dass sich die Geometrie im Vergleich zum  $S_0$ -Zustand ändert. Abbildung 4-1 zeigt die berechneten Strukturen<sup>79</sup>.



**Abbildung 4-1: Berechnete Strukturen<sup>79</sup> von Anisol im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand (Abstände sind in Å angegeben, Winkel in Grad).  
 $S_0$ - und  $D_0$ -Zustand: B3LYP/6-31++g(d,p);  $S_1$ -Zustand: CIS/6-31g(d,p)**

a) elektronischer Grundzustand  
b) erster elektronisch angeregter Zustand  
c) kationischer Zustand  
d) Nummerierung der Kohlenstoffatome  
e) Darstellung des quinoiden Charakters

Man erkennt, dass der C-O-CH<sub>3</sub>-Winkel beim Übergang vom Grundzustand in den ionischen Zustand um ca. 4,5° zunimmt. Damit einhergehend verlängern sich die Bindungen C1-C2, C3-C4, C4-C5 und C1-C6 jeweils um ca. 0,03 Å, wogegen sich die Bindungen C2-C3 und C5-C6 um ca. 0,02 Å verkürzen. Die C<sub>Aromat</sub>-O-Bindung verkürzt sich um ca. 0,06 Å.

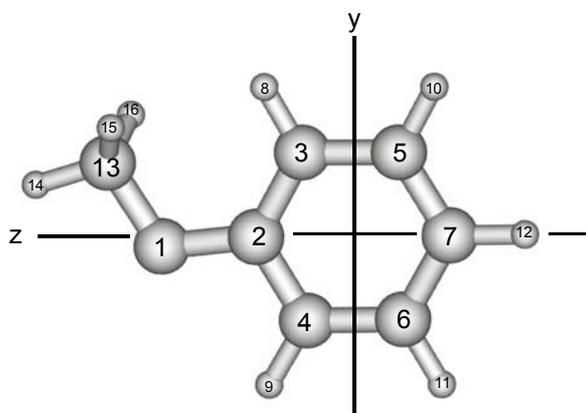
Diese Veränderung der Struktur weist auf ein Anstieg des chinoiden Charakters des Anisols beim Übergang vom Grundzustand in den kationischen Zustand hin<sup>81</sup>. Die Winkelvergrößerung vom C-O-CH<sub>3</sub>-Winkel ist verständlich, weil Elektronendichte vom Sauerstoffatom in Richtung Ring wandert und damit der sp<sup>2</sup>-Charakter am Sauerstoffatom erhöht ist.

Daher kann man postulieren, dass auch die Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand schon einen chinoiden Anteil aufweist. Um diese Aussage zu bekräftigen, wurden ebenfalls ab initio Rechnungen für den ersten elektronisch angeregten Zustand durchgeführt. Da die Ergebnisse im Vergleich zum S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand nicht so präzise sind, dienen sie lediglich als Indiz. Innerhalb des S<sub>1</sub>-Zustandes zeigt sich, dass die C2-C3- und die C5-C6-Bindungen jeweils die kürzesten sind (siehe Abbildung 4-1b). Auch verkürzt sich die C<sub>Aromat</sub>-O-Bindung (um 0,04 Å) und vergrößert sich der C-O-C Winkel um 2,6° im Vergleich zum S<sub>0</sub>-Zustand. Dies zeigt, dass die Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand einen chinoiden Anteil aufweist, was ebenso durch rotationsaufgelöste Absorptionsspektren experimentell bekräftigt wird<sup>77</sup>.

Es folgt aus der Struktur, dass das Anisol-Molekül nach der Longuett-Higgins-Theorie in die Symmetriegruppe G<sub>4</sub> gehört, da die Methoxygruppe um die C-O-Bindung rotieren kann. Die G<sub>4</sub>-Gruppe ist isomorph zur C<sub>2v</sub>-Gruppe und besitzt die gleiche Charaktertafel, wodurch die 30 Schwingungen des Aromaten den Symmetrierassen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Die 12 Schwingungen der Methoxygruppe werden dagegen der C<sub>s</sub>-Gruppe mit den Rassen A' und A'' zugeordnet. Für die Notierung der Schwingungen des aromatischen Ringes wurde die Wilson-Notierung verwendet<sup>82</sup>.

### 4.1.2 Auswahlregeln aufgrund von Symmetriebetrachtungen

Wie im Kapitel 2.4.1 beschrieben, erlauben Symmetriebetrachtungen, ob ein Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen vibratorischen Zustand des ersten elektronisch angeregten Zustands gestattet ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein solcher Übergang erlaubt ist, wenn die irreduzible Darstellung des Überganges die Symmetrieeigenschaft einer Translationskomponente aufweist (was gleichbedeutend mit einer Polarisierbarkeit in Richtung der Translationskomponente ist). Dies soll nun für die einzelnen Schwingungen des Anisols dargelegt werden. Dabei ist besonders auf die richtige Achsenbeschriftung zu achten, da sich sonst eine falsche Zuordnung der einzelnen Schwingungen zu einer Symmetrierasse ergibt. Abbildung 4-2 zeigt die Achsenbeschriftung. Zum Schluss wird auf die Einschränkungen und Obertöne eingegangen.



**Abbildung 4-2: Achsenbeschriftung beim Anisol für die Zuordnung der Schwingungen zu Symmetrierassen.**

Da Anisol, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, in die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  eingeordnet wird, erfolgt die Symmetriebetrachtung für die Symmetrierassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$  sowie für den reinen elektronischen Übergang ( $S_1(^1B_2) \leftarrow S_0(^1A_1)$ ).

Rasse	$\Gamma(\psi_e') \times \Gamma(\psi_v') \times \Gamma(\psi_e'') \times \Gamma(\psi_v'') =$	Ergebnis	Erlaubt ja/nein
$0^0_0$ - ÜG	$B_2 * 1 * A_1 * 1$	B2 (Ty)	Erlaubt
A1	$B_2 * A_1 * A_1 * A_1$	B2 (Ty)	Erlaubt
A2	$B_2 * A_2 * A_1 * A_1$	B1 (Tx)	Erlaubt
B1	$B_2 * B_1 * A_1 * A_1$	A2 (-)	NICHT erlaubt
B2	$B_2 * B_2 * A_1 * A_1$	A1 (Tz)	Erlaubt

**Tabelle 4-1: Symmetriebetrachtungen für den vibronischen Übergang, geordnet nach Symmetrierassen der Schwingungen des Anisols.**

Aufgrund der Auswahlregeln sind also nur solche Übergänge erlaubt, die (im ersten elektronisch angeregten Zustand) zu Schwingungen der Symmetrierassen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $B_2$  führen. Ebenso ist der schwingungslose Übergang (der sog. 0-0-Übergang) symmetriee erlaubt. Dagegen sind die Übergänge von Schwingungen mit der Schwingungssymmetrie  $B_1$  nicht erlaubt.

Trotz dieser Regeln kann es vorkommen, dass erlaubte Übergänge nicht im Spektrum beobachtbar sind, oder dass symmetrieverbotene Übergänge beobachtbar sind. Diese Einschränkungen ergeben sich aufgrund von zwei Effekten. Der erste bezieht sich darauf, dass Anisol genau genommen nicht zur Symmetrieklasse  $C_{2v}$ , sondern zur Klasse  $C_s$  gehört. Verantwortlich hierfür ist die freibewegliche Methoxygruppe. Der zweite Grund ist der Herzberg-Teller-Effekt (siehe Kapitel 2.4.1).

Mit Hilfe der Symmetrierauswahlregeln ist auch erklärbar, wieso Obertöne von Schwingungen auftreten, die symmetrieverboten sind. So gehört z. B. die Schwingung 10b zur Symmetrierasse B1 und ist nach Tabelle 4-1 symmetrieverboten. Im REMPI-Spektrum ist daher auch nur ein sehr intensitätsschwacher Peak zu erkennen. Der erste Oberton dieser Schwingung erscheint dagegen als deutlich sichtbarer Peak im Spektrum. Er gehört zur Symmetrierasse B2 ( $B2*B1*B1*A1*A1$ ) und ist damit symmetrieeerlaubt.

## 4.2 Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8

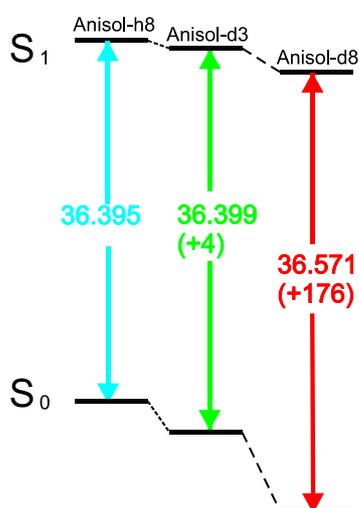
Zunächst wird in Kapitel 4.2.1 auf den reinen elektronischen Übergang (0-0-Übergang) kurz eingegangen. Im Kapitel 4.2.2 wird die Schwingungszuordnung im  $S_0$ -Zustand mit Hilfe der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und der IR-Spektren<sup>83</sup> diskutiert. Eine Zuordnung der Signale im REMPI-Spektrum für den  $S_1$ -Zustand gestaltet sich schwieriger. Die Kraftkonstante im ersten elektronisch angeregten Zustand weicht von der im Grundzustand ab. Aus diesem Grunde ist ein direkter Vergleich der Frequenzen der Normalmoden im  $S_0$ -Zustand und im  $S_1$ -Zustand nicht möglich. Um dennoch eine fundierte Zuordnung zu erhalten, wurden neben den Anisolen  $C_6H_5OCH_3$  (Anisol-h8), auch die deuterierten Anisole  $C_6H_5OCD_3$  (Anisol-d3) und  $C_6D_5OCD_3$  (Anisol-d8) untersucht. Da jede einzelne Schwingung unterschiedlich stark durch die Deuterierung beeinflusst wird, erhält man für jede Normalmode einen charakteristischen Isotopeneinfluss.

### 4.2.1 Der 0-0-Übergang

Die rein elektronischen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge wurden in den REMPI-Spektren bei  $36.394 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $36.399 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $36.571 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8) beobachtet. Balfour<sup>25</sup> findet vergleichbare Werte: 36.384 (Anisol-h8), 36.389 (Anisol-d3) und 36.560 (Anisol-d8). Die gleichbleibende Differenz zwischen den Messungen kann auf eine unterschiedliche Kalibrierung der Spektren zurückgeführt werden.

Abbildung 4-3 zeigt schematisch die einzelnen elektronischen Übergänge und die relative Verschiebung der deuterierten Anisole im Vergleich zum Anisol-h8. Wie die Werte zeigen, wird der 0-0-Übergang durch den Isotopeneffekt beeinflusst. So berichteten schon Sponer und Teller<sup>67</sup> von hypsochromen Verschiebungen, wenn leichte Isotope durch schwerere substituiert werden. Dies besagt, dass die Nullpunktenergie im elektronischen Grundzustand stärker erniedrigt wird als im ersten elektronisch angeregten Zustand. Grund hierfür ist, dass in angeregten Zuständen in der elektronischen Eigenfunktion mehr Knoten vorliegen als im elektronischen Grundzustand. Dadurch kann man annehmen, dass auch der „durchschnittliche Wert der Kraftkonstante“ erniedrigt wird.

Die Verschiebung des 0-0-Überganges von Anisol-h8 zu Anisol-d8 konnte zu  $+177\text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Vergleichbare Werte für einen vollständigen H/D-Austausch zeigen auch Phenol-d6<sup>84, 85</sup> ( $+173\text{ cm}^{-1}$ ) und Benzol-d6<sup>86</sup> ( $+202\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 4-3:** Graphische Darstellung des reinen elektronischen Überganges (0-0-Übergang) für Anisol-h8 (blau), Anisol-d3 (grün) und Anisol-d8 (rot). Die Verschiebungen der Übergänge der deuterierten Anisole im Vergleich zum undeuterierten Anisol-h8 sind in Klammern angegeben.

### 4.2.2 Die vibronische Struktur im elektronischen Grundzustand ( $^1A_1$ )

Im Folgenden werden die einzelnen Schwingungen im elektronischen Grundzustand nach der Ordnung von Varsanyi<sup>87</sup> näher besprochen. Begonnen wird dabei mit den in-plane-Schwingungen (tangentele und radiale Moden), gefolgt von den out-of-plane-Schwingungen. Zum Schluss werden die Schwingungen der Methoxygruppe besprochen. Die Frequenzen der Schwingungen wurden auch mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen (Gaussian 98<sup>88</sup>) ermittelt. Es wurde mit der B3-LYP-Funktion mit dem 6-311G++(d,p) Basissatz gerechnet.

Die so erhaltenen Schwingungsfrequenzen wurden im Bereich bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  mit dem Faktor 0,973 skaliert. Oberhalb wurde ein Skalierungsfaktor von 0,963 verwendet. Die so erhaltenen berechneten Frequenzen der Moden zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten von Balfour<sup>83</sup>. Lediglich bei der Zuordnung einzelner Signale ergeben sich einige Unterschiede, auf die im Folgenden verwiesen wird. Tabelle 4-2 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 im elektronischen Grundzustand.

	Berechnete Werte <sup>a)</sup>			Experimentelle Werte <sup>b)</sup>		
	S <sub>0</sub>			S <sub>0</sub>		
	h8	d3	d8	h8	d3	d8
<b>A<sub>1</sub></b>						
6a	543	523	510	553*	532*	522*
12	981	977	941	997* <sup>§</sup>	989* <sup>§</sup>	958* <sup>§</sup>
1	777	755	714	788* <sup>§</sup>	765* <sup>§</sup>	727* <sup>§</sup>
18a	1015	1019	832	1022*	1029*	831
9a	1165	1157	881	1169*	1166*	861
7a	1248	1255	1202	1253*	1262*	1210*
19a	1492	1490	1385	1497	1497	1421
8a	1606	1607	1574	1588	1589	1561
13	3063	3053	2250	3026 <sup>§</sup>	3035 <sup>§</sup>	2303 <sup>§</sup>
2	3093	3093	2284	3092 <sup>§</sup>	3091 <sup>§</sup>	---
20a	3089	3089	2275	3062 <sup>§</sup>	3068 <sup>§</sup>	2291 <sup>§</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>						
16a	412	411	359	415	429	415
10a	806	806	628	819	811	641
17a	941	941	761	---	893 ?	---
<b>B<sub>1</sub></b>						
11	738	739	543	752	751	625
4	669	669	616	690	687	556
16b	502	502	430	511	514	440
10b	203	158	156	209	---	---
17b	867	866	739	880	881	753
5	956	956	777	975 ?	---	---
<b>B<sub>2</sub></b>						
18b	250	228	221	260*	239*	235
6b	610	609	585	618*	614*	597
15	1147	1149	844	1151	1154	839
9b	1075	1078	807	1073	1081	812
3	1305	1304	1037	1292	1291	1018
14	1330	1330	1312	1332	1325	1295
19b	1449	1442	1340	1455	1457	1391
8b	1542	1543	1513	1599	1601	1573
7b	3070	3070	2260	3037 <sup>§</sup>	3040 <sup>§</sup>	2280 <sup>§</sup>
20b	3101	3101	2289	3105 <sup>§</sup>	3103 <sup>§</sup>	2303 <sup>§</sup>

<b>A'</b>						
COC bend	433	416	403	---	---	---
O-CH <sub>3</sub> stretch	1041	991	951	1039	1004	987
CH <sub>3</sub> rocking	1138	905	904	---	---	---
CH <sub>3</sub> sym.def.	1437	1114	1113	1442	1114	1113
CH <sub>3</sub> asym.def	1456	1053	1054	1452	1050	1049
CH <sub>3</sub> sym,stretch	2903	2076	2076	2834	2071	2070
CH <sub>3</sub> asym.stretch	3034	2242	2242	3004	---	---
<b>A''</b>						
C-OCH <sub>3</sub> tors.	90	83	81	81.5	77.5	---
O-CH <sub>3</sub> tors.	266	239	229	---	---	---
CH <sub>3</sub> rocking	1173	939	936	1180	955	896
CH <sub>3</sub> asym.def.	1469	1058	1059	1469	1062	1062
CH <sub>3</sub> asym.stretch	2964	2193	2193	2942	2255	2255

**Tabelle 4-2: Berechnete und beobachtete Werte der Normalschwingungen für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 für den elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>-Zustand)**

a) von uns berechnete Werte

b) Balfour<sup>83</sup>

\*) Gasphase, alle anderen Werte beziehen sich auf das Lösungsspektrum

§) die Zuordnung in<sup>83</sup> wurde in Bezug auf unsere Zuordnung hin geändert

#### 4.2.2.1 Tangentiale in-plane-Schwingungen

In monosubstituierten Benzolen gehören zu diesen Schwingungen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingungen 8a, 8b, 19a, 19b und 14 und die Kohlenstoff-Wasserstoff in-plane-Biegeschwingungen 3, 15, 9a, 9b, 18a, 18b und die C-X-in-plane-Biegeschwingungen.

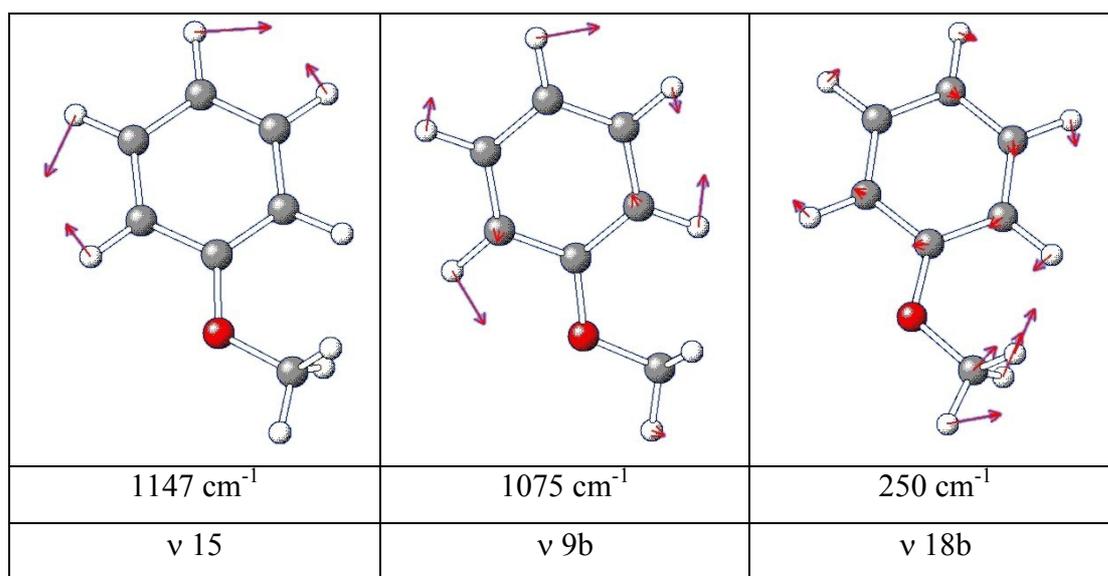
Die quantenchemischen Rechnungen ergeben für die Schwingungen 8a und 8b  $1606\text{ cm}^{-1}$  und  $1542\text{ cm}^{-1}$ . Ähnliche Werte gibt Matsumoto et. al.<sup>24</sup> an ( $1612\text{ cm}^{-1}$  und  $1592\text{ cm}^{-1}$ ). Balfour ordnet dagegen die Schwingung 8a zu  $1588\text{ cm}^{-1}$  und 8b zu  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Die hier getroffene Zuordnung wird durch Messungen von Fuson<sup>89</sup> und Katrizky<sup>90, 91</sup> gestützt. Sie untersuchten 85 verschiedene monosubstituierte Benzole, wobei die Schwingung 8a beständig höher liegt als die Schwingung 8b.

Die Untersuchung der verschiedenen monosubstituierten Benzole zeigte auch, dass die Gerüstschwingungen 19a und 19b jeweils im Bereich von  $1470 - 1515\text{ cm}^{-1}$  und  $1440 - 1470\text{ cm}^{-1}$  angesiedelt sind. Dies wird durch die Rechnungen ( $1492\text{ cm}^{-1}$  und  $1449\text{ cm}^{-1}$ ) und Balfour's Werte bestätigt.

In Benzol wird die Schwingung 14, hier oft als „Kekule Schwingung“ bezeichnet, bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet<sup>87</sup>. Für Anisol findet Balfour einen Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von  $1340\text{ cm}^{-1}$  und passt auch in den Frequenzbereich von  $1300 - 1350\text{ cm}^{-1}$  der für monosubstituierte Benzole angegeben wird.

Da die Schwingung 3 in Benzol Raman- und IR-inaktiv ist, konnte lediglich ein sehr schwacher Peak bei  $1346\text{ cm}^{-1}$  von Brodersen und Langseth<sup>92</sup> zugeordnet werden. Aufgrund dieser Intensitätsschwäche und der Tatsache, dass die Frequenz der Schwingung 3 bei den C-H-in-plane-Biegeschwingungen monosubstituierter Benzole am größten streut, ist eine Zuordnung im Anisol-Spektrum nicht leicht. Balfour gibt einen Wert von  $1292\text{ cm}^{-1}$  an, was mit dem berechneten Wert von  $1305\text{ cm}^{-1}$  jedoch gut übereinstimmt.

Die Zuordnung der Schwingungen 9a, 9b, 18a und 18b beruht auf den in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Rechnungen und auf den experimentellen Daten von Balfour<sup>83</sup>. So ordnet er die Schwingung 9a zu einem Peak bei  $1169\text{ cm}^{-1}$  und Mode 18a zu  $1022\text{ cm}^{-1}$ . Dies deckt sich mit den berechneten Werten von  $1165\text{ cm}^{-1}$  und  $1015\text{ cm}^{-1}$ . Für die Schwingung 15 gibt er einen Wert von  $1073\text{ cm}^{-1}$  an, für Mode 9b  $1151\text{ cm}^{-1}$  und für Mode 18b  $260\text{ cm}^{-1}$ . Dies steht im Widerspruch zu den Rechnungen. Die Schwingungsbilder der Rechnungen zeigen, dass die Schwingung 15 bei  $1147\text{ cm}^{-1}$ , die Schwingung 9b bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  und die Schwingung 18b bei  $250\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Abbildung 4-4 zeigt die entsprechenden Schwingungsbilder.



**Abbildung 4-4: Schwingungsbilder der Moden 15, 9b und 18b mit den entsprechenden berechneten Schwingungsfrequenzen für den  $S_0$ -Zustand von Anisol-h8.**

Die in dieser Arbeit vorgeschlagene abweichende Zuordnung soll kurz begründet werden: Die Frequenzen der C-X-in-plane-Biegeschwingungen liegen gewöhnlich niedriger als  $500\text{ cm}^{-1}$ . Aus diesem Grund ist die Kopplung mit den in-plane-Gerüstschwingungen des Benzols nicht vorhanden oder nur sehr schwach

ausgeprägt. Dadurch kann man sie als separaten Typ von Schwingung behandeln. Abgeleitet ist die C-X-in-plane-Biegeschwingung von der C-H-in-plane-Biegeschwingung, in der das Kohlenstoffatom in ortho-Position des Kohlenstoffatoms, welches den Substituenten trägt, in entgegengesetzter Phase schwingt. Nach Scherer<sup>93</sup> trifft dies auf die Moden 9b und 15 des Benzols zu. Diese Ansicht scheint aber eher willkürlich zu sein und deshalb folgen wir den Ergebnissen unserer Rechnung und kennzeichnen diese Schwingung als C-X-in-plane-Biegeschwingung 18b, so wie Balfour<sup>83</sup> auch. Das Schwingungsbild von 18b zeigt auch, dass die O-CH<sub>3</sub>-Gruppe mitschwingt. Dies bedeutet, dass die Schwingung 18b mit der asymmetrischen in-plane Biegeschwingung der C-O-C-Gruppe koppelt.

#### 4.2.2.2 Radiale in-plane-Schwingungen

Zu dieser Gruppe gehören die Gerüstschwingungen 1, 12, 6a, 6b und die C-X-Streckschwingungen bzw. C-H-Streckschwingungen 2, 7a, 7b, 20a, 20b und 13.

Die totalsymmetrische Ringmode 1 wurde von Balfour zum Signal bei 997 cm<sup>-1</sup> und die X-sensitive Schwingung 12 dem Peak bei 788 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Matsumoto<sup>24</sup> und die hier durchgeführten ab initio Rechnungen zeigen jedoch, dass das Signal bei 997 cm<sup>-1</sup> zur Mode 12 gehört und Schwingung 1 bei 788 cm<sup>-1</sup> anzutreffen ist. Abbildung 4-5 zeigt die entsprechenden Schwingungsbilder mit den berechneten Frequenzwerten sowie das Schwingungsbild der Mode 12 beim Benzol.

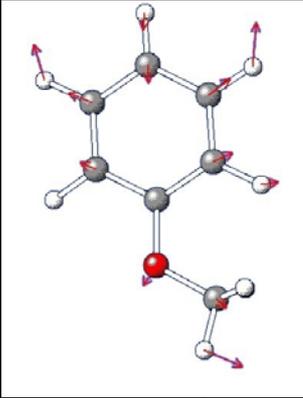
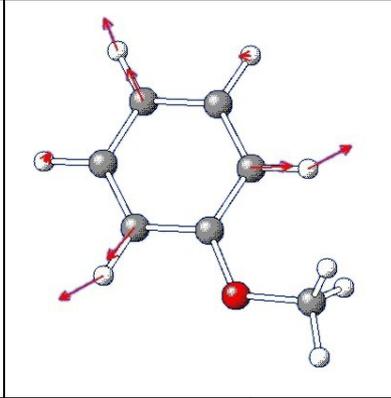
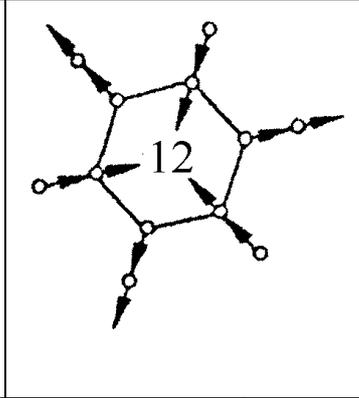
		
777 cm <sup>-1</sup>	981 cm <sup>-1</sup>	1010 cm <sup>-1</sup>
v 1 (Anisol-h8)	v 12 (Anisol-h8)	v 12 (Benzol)

Abbildung 4-5: Schwingungsbilder der Moden 1 und 12 mit den entsprechenden berechneten Schwingungsfrequenzen für den S<sub>0</sub>-Zustand von Anisol-h8 und Benzol<sup>94</sup>.

Bei der Schwingung 6a ist bekannt, dass sie durch einen Substituenten stark beeinflusst wird. Für leichte Substituenten liegt das Frequenzintervall zwischen 300 und 530 cm<sup>-1</sup>. Balfour gibt einen experimentellen Wert von 553 cm<sup>-1</sup> an, welcher in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 543 cm<sup>-1</sup> liegt. Der etwas erhöhte Wert kann damit erklärt werden, dass die Kraftkonstante in der C-X-Bindung ein wenig erhöht wird aufgrund der Wechselwirkung des π-Systems mit dem entsprechenden einsamen 2p-Elektronenpaar des Sauerstoffatoms.

Die Frequenz der Schwingung 6b liegt im Vergleich zur vorherigen Schwingung höher und ist nicht so stark substituentenabhängig. Man findet sie meist im engen Frequenzintervall von 600 cm<sup>-1</sup> bis 630 cm<sup>-1</sup>. Dies wird durch Balfour und dem Wert in Tabelle 4-2 (610 cm<sup>-1</sup>) gestützt.

Für monosubstituierte Benzole erwartet man fünf C-H-Streckschwingungen und eine C-X-Streckschwingung. Für die letztere wird in der Literatur<sup>87</sup> zwischen leichten (m < 20 a. u.) und schweren (m > 20 a. u.) Substituenten unterschieden. Bei leichten Substituenten koppelt die C-X-Streckschwingung so stark mit der Mode 1, dass unabhängig von der chemischen Natur des Substituenten die

geometrischen und mechanischen Eigenschaften den Wert der Frequenz beeinflussen. Das daraus resultierende breite Frequenzintervall für die C-X-Streckschwingung monosubstituierter Benzole liegt daher zwischen 1100 und 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Bei schweren Substituenten (wie Anisol) findet eine andere Kopplung der C-X-Streckschwingung statt. In Abbildung 4-6 sind die Schwingungsbilder der Schwingungen 7a und 13 gezeigt, weil eine eindeutige Zuordnung der C-X-Schwingung zur Benzolmode 7a oder zur Benzolmode 13 nicht ohne Weiteres getroffen werden kann.

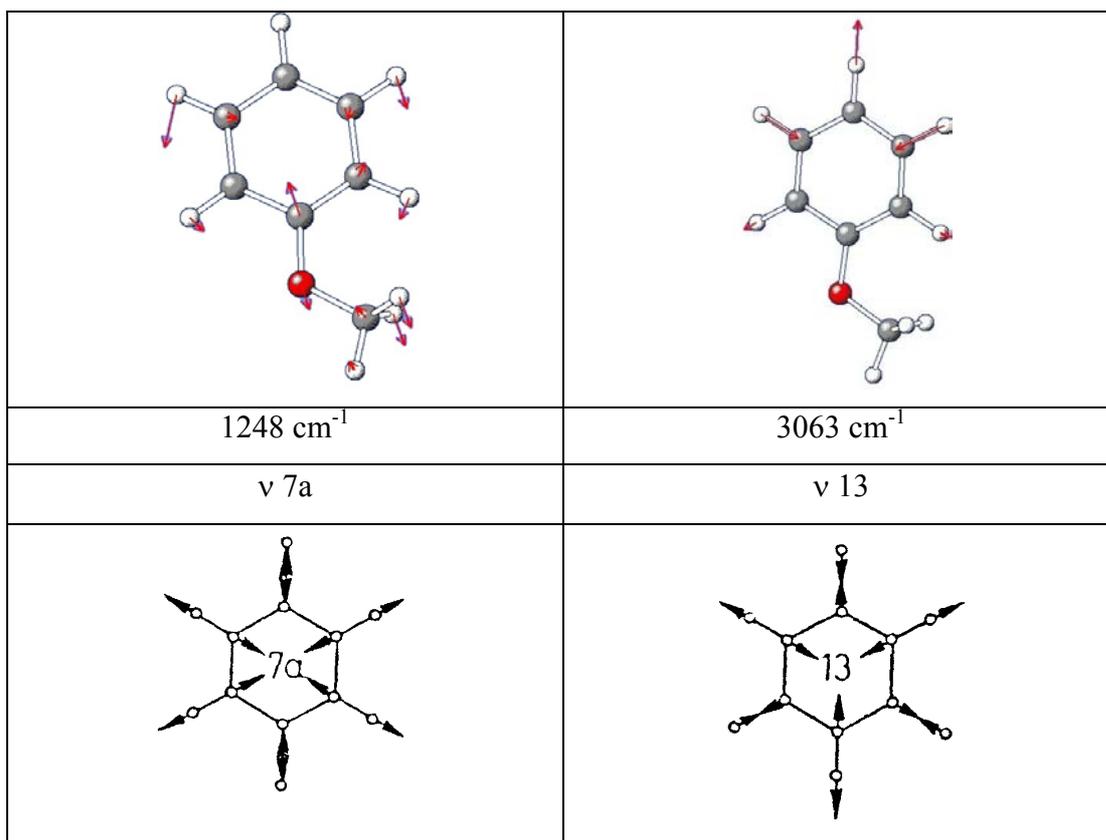


Abbildung 4-6: Schwingungsbilder der Moden 7a und 13 mit den berechneten Schwingungsfrequenzen für Anisol-h8 (oben) und den Schwingungsbildern für Benzol (unten) für den  $S_0$ -Zustand.

Für den Fall, dass bei der C-X-Schwingung das erste Atom des Substituenten X ein Kohlenstoffatom ist, errechnete Garg<sup>95</sup> für die Schwingung 7a eine Frequenz von  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Für Anisol ordnete Balfour<sup>83</sup> den Peak bei  $1253\text{ cm}^{-1}$  der Schwingung 7a zu. Matsumoto<sup>24</sup> ordnet jedoch diesen Peak der Schwingung 13 und nicht der Schwingung 7a zu. Nach unseren Rechnungen ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ) und dem dazugehörigen Schwingungsbild handelt es sich aber eher um die Schwingung 7a. Festzuhalten ist, dass in aromatischen-aliphatischen Ethern, wie Anisol, die  $C_{\text{Aromat}}\text{-O}$ -Schwingung generell in diesem Frequenzbereich angesiedelt ist. Dabei koppelt die Schwingung mit Schwingungen des Ringes (siehe Abbildung 4-6). Dies wird durch den Isotopeneffekt bestätigt. So sollte man nicht nur beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3, sondern auch beim Wechsel von Anisol-d3 zu Anisol-d8 eine Frequenzverschiebung beobachten können. Dies deckt sich sowohl mit Balfour's experimentellen Werten (Anisol-h8:  $1253\text{ cm}^{-1}$ , Anisol-d3:  $1262\text{ cm}^{-1}$  und Anisol-d8:  $1210\text{ cm}^{-1}$ ) als auch mit dem theoretischen Werten von  $1248\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $1255\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $1202\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8).

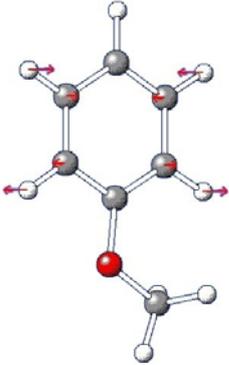
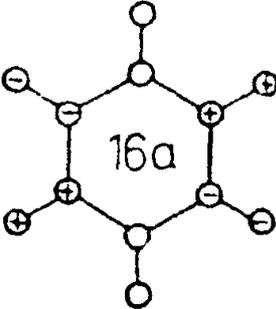
Die verbleibenden fünf C-H-Streckschwingungen 2, 7b, 13, 20a und 20b erscheinen für monosubstituierte Benzole im Frequenzbereich von  $3010\text{ cm}^{-1}$  bis  $3120\text{ cm}^{-1}$ . Dies wird durch unsere Rechnungen (siehe Tabelle 4-2) bestätigt. Allerdings ergibt sich nach unseren Schwingungsbildern eine andere Zuordnung als die von Balfour. Um einen besseren Vergleich zwischen seinen und unseren Werten zu gewährleisten, wurde Balfour's Zuordnung in Tabelle 4-2 an unsere Zuordnung angeglichen.

### 4.2.2.3 Out-of-plane-Schwingungen

Zu diesen Schwingungen gehören zwei Gruppen: Die out-of-plane-Gerüstschwingungen 4, 16a und 16b und die C-H out-of-plane-Schwingungen 5, 10a, 10b, 11, 17a und 17b. Eine dieser C-H-Schwingungen stellt in monosubstituierten Benzolen gleichzeitig auch die C-X-out-of-plane-Schwingung dar.

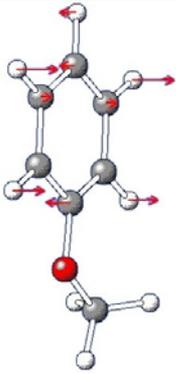
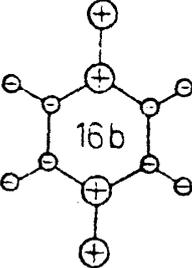
Balfour beobachtet im IR-Spektrum von Anisol ein Signal bei  $690\text{ cm}^{-1}$ , welches er zur Schwingung 4 zuordnet. Dies stimmt überein mit dem Wert in Tabelle 4-2 ( $669\text{ cm}^{-1}$ ).

Bentley and Wolfarth<sup>96</sup> finden in IR-Spektren von monosubstituierten Benzolen ein schwaches Signal mit nahezu konstanter Frequenz zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $410\text{ cm}^{-1}$ , welches zur Schwingung 16a gehört. Ein entsprechendes Signal wird für Anisol bei  $415\text{ cm}^{-1}$  gefunden, welches zu den berechneten Werten von uns ( $412\text{ cm}^{-1}$ ) und Matsumoto<sup>24</sup> ( $416\text{ cm}^{-1}$ ) passt. Da der Übergang aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie symmetrieverboten ist, erscheint nur ein schwacher Peak im Spektrum. Die nahezu konstante Frequenz lässt sich damit erklären, dass der Substituent an dem Kohlenstoffatom sitzt, das im reinen Benzol keine Auslenkung zeigt. Abbildung 4-7 verdeutlicht den Sachverhalt.

	
412 cm <sup>-1</sup>	399 cm <sup>-1</sup>
Anisol	Benzol

**Abbildung 4-7: Schwingungsbilder der Mode 16a mit den entsprechenden berechneten Schwingungsfrequenzen für Anisol-h8 und Benzol<sup>94</sup> im S<sub>0</sub>-Zustand.**

Der Frequenzbereich für die Schwingung 16b ist dagegen für monosubstituierte Benzole größer (418 – 560 cm<sup>-1</sup>), da jetzt der Substituent an einem Kohlenstoffatom sitzt, das eine Amplitude zeigt, wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist. Balfour gibt an, dass die Mode durch die Bande bei 511 cm<sup>-1</sup> repräsentiert wird. Dies stimmt mit unseren Rechnungen (502 cm<sup>-1</sup>) überein.

	
502 cm <sup>-1</sup>	399 cm <sup>-1</sup>
Anisol	Benzol

**Abbildung 4-8: Schwingungsbilder der Mode 16b mit den entsprechenden berechneten Schwingungsfrequenzen für Anisol-h8 und Benzol<sup>94</sup> im S<sub>0</sub>-Zustand.**

Die C-H-out-of-plane-Schwingungen sind nach der Wilson-Notierung die Moden 5, 10a, 10b, 11, 17a und 17b. Leider existiert in der Literatur keine eindeutige Meinung darüber, welche dieser Schwingungen sich in monosubstituierten Benzolen in die C-X-out-of-plane-Schwingungen umwandelt. Festhalten kann man jedoch, dass diese Schwingung bei einer sehr niedrigen Frequenz erscheinen sollte. So gibt z. B. Stephenson<sup>97</sup> die Schwingung 10b als die entsprechende C-X-out-of-plane-Schwingung an, die für monosubstituierte Benzole mit mehratomigen Substituenten im Frequenzintervall von 150 – 250 cm<sup>-1</sup> erscheint. Dies zeigt auch unsere Rechnung (203 cm<sup>-1</sup>).

Für die restlichen Schwingungen gibt Stephenson<sup>97</sup> die folgenden Frequenzmittelpunkte an: 982 cm<sup>-1</sup> (5), 962 cm<sup>-1</sup> (7a), 908 cm<sup>-1</sup> (17b), 837 cm<sup>-1</sup> (10a) und 751 cm<sup>-1</sup> (11). Diese Sequenz ist äquivalent mit unseren Rechnungen (Tabelle 4-2) und den experimentellen Werten von Balfour. Jedoch findet Balfour keinen Peak für die Schwingung 17a, da die Schwingung in der C<sub>2v</sub>-Symmetrie verboten ist.

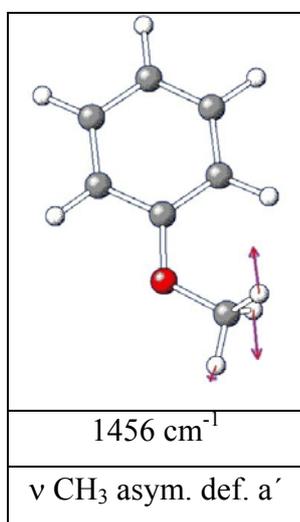
#### 4.2.2.4 Schwingungen der Methoxygruppe

Die folgenden Schwingungen können als eigenständige Schwingungen betrachtet werden, wenn man Anisol als einen aromatischen-aliphatischen Ether betrachtet, wobei zahlreiche Schwingungen mit dem  $C_{\text{Aromat}}\text{-O-C}_{\text{Aliphat}}$ -Gerüst verbunden sind. Dazu gehören die symmetrische and antisymmetrische Streckschwingung, die symmetrische und antisymmetrische in-plane-Biegeschwingung, die symmetrischen und antisymmetrischen out-of-plane-Schwingungen und die  $\text{O-C}_{\text{Aliphat}}$ -Torsionsschwingung. Dabei wird man vermutlich diese Moden nicht in ihren reinen Formen vorfinden, da sie an die Moden des Aromatenskeletts koppeln werden. Auf der anderen Seite werden die Schwingungen der Methylgruppe stark durch den Rest des Moleküls beeinflusst werden.

So ist z. B. die  $C_{\text{Aromat}}\text{-O}$ -Streckschwingung mit der Schwingung 7a gekoppelt und wurde bei der Besprechung der Mode 7a behandelt (siehe 4.2.2.2). Das Schwingungsbild (Abbildung 4-6) zeigt, dass neben der Kopplung mit der Mode 7a auch eine Kopplung mit der asymmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe stattfindet. Die Zuordnung der Schwingung zum Peak bei  $1253\text{ cm}^{-1}$  deckt sich mit dem berechneten Wert ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ) und erscheint sinnvoll.

Die C-O-C-Biegeschwingung erwartet man für Ether bei  $440\text{ cm}^{-1}$ . Balfour konnte der Schwingung jedoch kein Signal zuordnen. Nach unseren Rechnungen erscheint die Schwingung bei  $433\text{ cm}^{-1}$ . Die C-OCH<sub>3</sub>-Torsionsschwingung findet Balfour im IR-Spektrum bei  $81,5\text{ cm}^{-1}$ . Der berechnete Wert beträgt  $90\text{ cm}^{-1}$ . Auch für die O-CH<sub>3</sub>-Torsionsschwingung konnte Balfour kein Signal ausfindig machen. Nach den Berechnungen erscheint diese Schwingung bei  $266\text{ cm}^{-1}$ , was plausibel erscheint.

Die einzelnen C-H-in-plane-Biegeschwingungen und out-of-plane-Biegeschwingungen der Methylgruppe erwartet man in einem Frequenzbereich, in dem einige Moden des Aromaten lokalisiert sind. Gemäß meinen Schwingungsbildern erscheint es uns jedoch möglich, eine plausible Zuordnung geben zu können (siehe Tabelle 4-2). Wie die Schwingungsbilder zeigen, existiert praktisch keine Kopplung dieser aliphatischen Moden mit den in-plane- und out-of-plane-C-H-Schwingungen des aromatischen Ringes. Abbildung 4-9 verdeutlicht dies exemplarisch an der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung (a').



**Abbildung 4-9: Schwingungsbild der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung A' für Anisol-h8 im S<sub>0</sub>-Zustand.**

Die C-H-Streckschwingungen der Methylgruppe sind dagegen einfach zu identifizieren, da sie in einem hohen, wenig „besetzten“ Frequenzbereich um 3000 cm<sup>-1</sup> erscheinen. Die Ergebnisse unserer Rechnungen bekräftigen Balfour's getroffene Zuordnung dieser Schwingungen (siehe Tabelle 4-2).

### 4.2.3 Die vibronische Struktur im ersten elektronisch angeregten Zustand ( $^1B_2$ )

Die vibronische Struktur von Anisol im ersten angeregten Zustand weicht beträchtlich von der im elektronischen Grundzustand ab, wie im Folgenden näher gezeigt wird. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass zur Zeit nach unserem Wissen keine Arbeit existiert, in der von einer vollständigen Zuordnung aller Normalschwingungen des Anisols im ersten angeregten Zustand berichtet wird. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, eine aussagekräftige Zuordnung aller Normalmoden im  $S_1$ -Zustand zu geben.

Zur Lösung des Problems wurden quantenchemische Rechnungen, der Isotopeneffekt und ein Vergleich von Frequenzen der korrespondierenden Schwingungen anderer einfachsubstituierter Benzole herangezogen. Für Schwingungen des Benzols und seiner Derivate existieren jedoch im elektronisch angeregten Zustand wesentlich weniger Daten als für den elektronischen Grundzustand. Dadurch ist ein Vergleich der Anisolschwingungen mit den entsprechenden Schwingungen und deren Zuordnung anderer monosubstituierter Benzole nur bedingt möglich. Schließlich unterstützen die im Spektrum beobachtbaren Obertöne, Kombinationsschwingungen und Progressionen die getroffene Zuordnung.

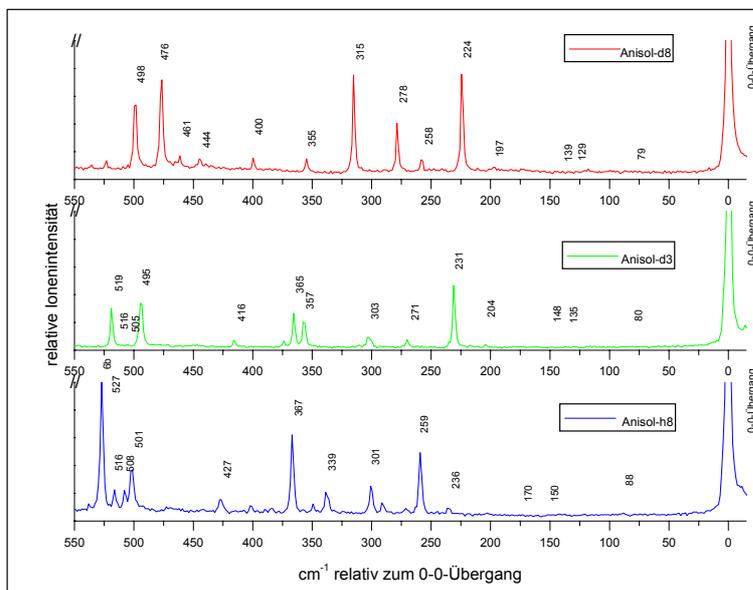
Wie bei der Besprechung der Schwingungen im elektronischen Grundzustand, wird hier auch dem Schema von Varsanyi gefolgt. Wie oben bereits erwähnt, kann man für die Zuordnung der Schwingungen im REMPI-Spektrum auch berechnete Frequenzen aus den quantenchemischen Rechnungen verwenden. Dabei wurde die Configuration Interaction Singles (CIS) Methode benutzt mit dem 6-31G(d,p) Basissatz<sup>98</sup>, wobei alle berechneten Frequenzen für den angeregten Zustand mit dem Faktor 0,9 skaliert wurden. Da bei Verwendung der kommerziell erhältlichen Standardprozeduren<sup>88, 99-102</sup> die Rechnungen nicht so präzise sind wie für den

elektronischen Grundzustand, können sie lediglich als erste Orientierung dienen. In diesem Zusammenhang sind besonders die Schwingungsbilder bei der Zuordnung von Schwingungen im angeregten Zustand hilfreich. Wesentliche Hilfe bei der Zuordnung kommt dem Isotopeneffekt zu. Wir nahmen aus diesem Grunde REMPI-Spektren (Abbildung 4-10 bis Abbildung 4-12) von  $C_6H_5OCD_3$  (Anisol-d3, „grünes Spektrum“) und  $C_6D_5OCD_3$  (Anisol-d8, „rotes Spektrum“) auf. Der Vergleich dieser Spektren mit dem REMPI-Spektrum des reinen Anisols (Anisol-h8, „blaues Spektrum“) liefert wertvolle Informationen, welche die Zuordnung unterstützen. Tabelle 4-3 zeigt die skalierten Werte aus den quantenchemischen Rechnungen und die experimentellen Werte aus den REMPI-Spektren für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 für den ersten elektronisch angeregten Zustand. Zum Vergleich wurde das reine Benzol, Phenol, Toluol, Halogenbenzole, Anilin und Benzonitril gewählt (Besprechung siehe Kapitel 4.2.5). Besonders Phenol ist von großem Wert, da es bis auf die Methylgruppe nahezu identisch mit Anisol ist und die beiden Moleküle einander am ähnlichsten sind.

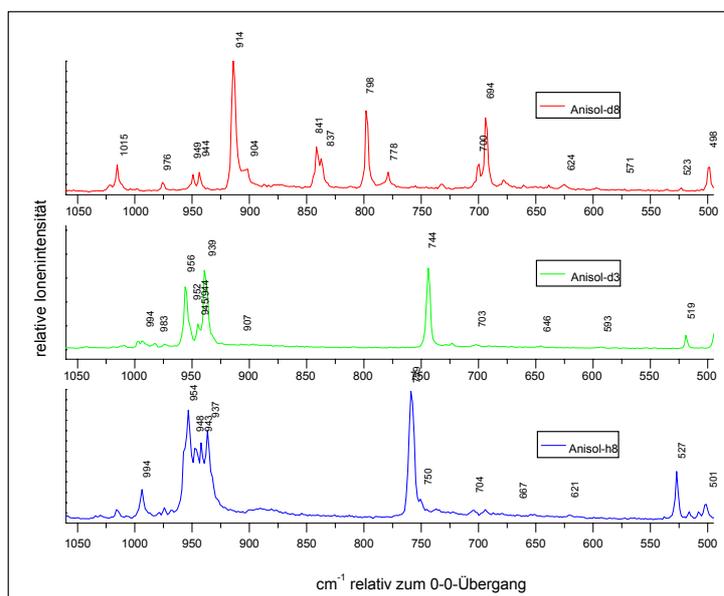
	Berechnete Werte			Experimentelle Werte		
	$S_1$			$S_1$		
	h8	d3	d8	h8	d3	d8
<b>A<sub>1</sub></b>						
6a	498	485	471	501	495	476
12	947	945	908	937	939	914
1	757	738	694	759	744	694
18a	964	963	799	954	956	798
9a	1135	1136	836	948	952	841
7a	1290	1297	1197	1288	1284	1177
19a	1466	1442	1354	1517	1484	1332
8a	1571	1568	1526	1571	1572	1536
13	3021	3021	2230	3049	----	----
2	3064	3074	2274	3099	----	----
20a	3048	3048	2253	3084	----	----
<b>A<sub>2</sub></b>						
16a	182	181	158	170	148	139 ?
10a	512	511	401	508	505	444

17a	655	655	540	667 ?	646 ?	571 ?
<b>B<sub>1</sub></b>						
11	625	625	500	621	593 ?	523
4	524	523	413	516	516	461
16b	360	360	308	367	365	315
10b	164	131	127	150	135 ?	129 ?
17b	711	710	635	704	703	624
5	838	838	703	750	---	700 ?
<b>B<sub>2</sub></b>						
18b	247	225	219	259	231	224
6b	520	513	496	527	519	498
15	1092	1102	811	943	945	837
9b	1004	1011	785	994	994	778
3	1343	1342	1031	1126	1109 ?	1015
14	1642	1642	1637	1636	1637	1615
19b	1419	1420	1274	1479	1470	1296
8b	1247	1240	1223	1271	1272	1229
7b	3038	3038	2237	3076	----	----
20b	3074	3064	2266	3107	----	----
<b>A'</b>						
COC bend	416	403	391	427	416	400
O-CH <sub>3</sub> stretch	1044	986	972	1016	983	976
CH <sub>3</sub> rocking	1149	887	887	1152	907	904
CH <sub>3</sub> sym.def.	1428	1127	1124	1415	1139	1137
CH <sub>3</sub> asym.def	1464	1059	1059	1443	1055	1053
CH <sub>3</sub> sym.stretch	2878	2063	2063	2967	----	----
CH <sub>3</sub> asym.stretch	2984	2216	2216	2990	----	----
<b>A''</b>						
C-OCH <sub>3</sub> tors.	83	77	74	88	80 ?	79 ?
O-CH <sub>3</sub> tors.	225	200	189	236	204	197
CH <sub>3</sub> rocking	1179	935	931	1179	944	944
CH <sub>3</sub> asym.def.	1476	1066	1066	1455	1067?	1063
CH <sub>3</sub> asym.stretch	2945	2187	2187	2979	----	----

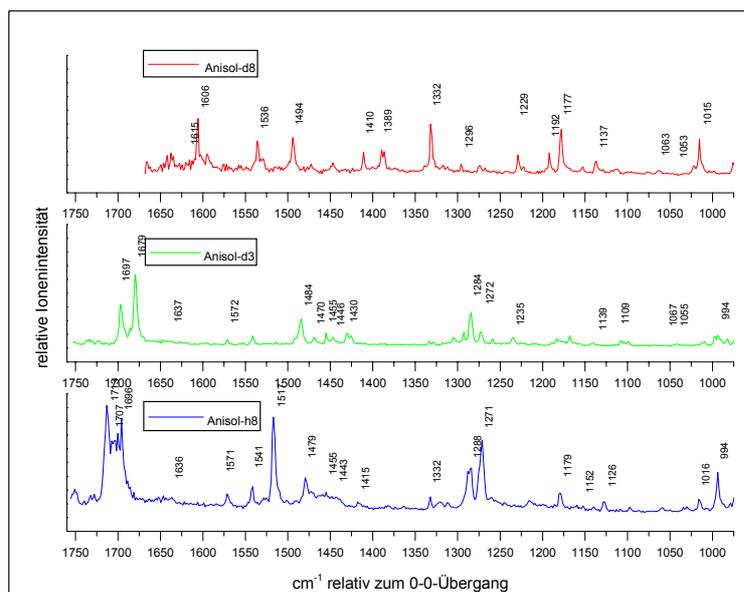
**Tabelle 4-3: Berechnete und beobachtete Werte der Normalschwingungen für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 für den ersten elektronisch angeregten Zustand (S<sub>1</sub>-Zustand). Die Werte ergeben sich aus einer CIS/6-31g(d,p)-Rechnung und wurden mit 0,9 skaliert.**



**Abbildung 4-10: REMPI-Spektren von Anisol-h8 (blau), Anisol-d3 (grün) und Anisol-d8 (rot) im Bereich von  $550 \text{ cm}^{-1}$  bis zum jeweiligen 0-0-Übergang.**



**Abbildung 4-11: REMPI-Spektren von Anisol-h8 (blau), Anisol-d3 (grün) und Anisol-d8 (rot) im Bereich von  $1060 \text{ cm}^{-1}$  bis  $490 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum jeweiligen 0-0-Übergang.**



**Abbildung 4-12: REMPI-Spektren von Anisol-h8 (blau), Anisol-d3 (grün) und Anisol-d8 (rot) im Bereich von 1760  $\text{cm}^{-1}$  bis 990  $\text{cm}^{-1}$  relativ zum jeweiligen 0-0-Übergang.**

#### 4.2.3.1 Tangentiale in-plane-Schwingungen

Die Diskussion beginnt mit den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingungen 8a, 8b, 19a, 19b und 14. Nach meinen Rechnungen erwartet man die Schwingung 8a bei  $1571 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt  $35 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als die berechnete Frequenz im elektronischen Grundzustand. Der experimentelle Wert stimmt dabei mit dem berechneten Wert überein. Im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 erscheint ein Peak bei  $1571 \text{ cm}^{-1}$ , welcher  $17 \text{ cm}^{-1}$  niedriger liegt als der experimentelle Wert für den Grundzustand (Balfour<sup>83</sup>:  $1588 \text{ cm}^{-1}$ ). Im REMPI-Spektrum von Anisol-d3 beobachtet man ein Signal bei  $1572 \text{ cm}^{-1}$  und im Spektrum von Anisol-d8 einen Peak bei  $1536 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ergibt sich eine Isotopenverschiebung von  $+1 \text{ cm}^{-1}$

(Anisol-d3 zu Anisol-h8) und  $-35\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8 zu Anisol-h8). Diese sind nahezu identisch mit denen für den elektronischen Grundzustand ( $+1\text{ cm}^{-1}$  und  $-27\text{ cm}^{-1}$ ).

Für die Schwingung 8b ergeben die Rechnungen eine starke Abnahme der Frequenz um  $295\text{ cm}^{-1}$  von  $1542\text{ cm}^{-1}$  im  $S_0$ -Zustand auf  $1247\text{ cm}^{-1}$  im  $S_1$ -Zustand. Diese starke Absenkung wird durch Matsumoto's Berechnungen<sup>24</sup> gestützt. Im REMPI-Spektrum findet man ein Signal bei  $1271\text{ cm}^{-1}$ , welches der Schwingung zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung ist jedoch als vorläufig zu betrachten. Der Grund für die getroffene Zuordnung ist, dass im Spektrum von Anisol-d3 ein Peak bei  $1272\text{ cm}^{-1}$  und im Spektrum von Anisol-d8 ein Signal bei  $1229\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Diese Signale zeigen damit eine vergleichbare Isotopenverschiebung wie im Grundzustand. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Mode 8b im Spektrum von Anisol-h8 zum Peak bei  $1288\text{ cm}^{-1}$  gehört. Diese Zuordnung wird allerdings durch die Spektren der deuterierten Anisole nicht gestützt.

Nach den quantenchemischen Rechnungen ergeben sich für die Schwingung 19a in Anisol-h8 die Frequenz  $1466\text{ cm}^{-1}$ , in Anisol-d3 die Frequenz  $1442\text{ cm}^{-1}$  und ein Wert von  $1354\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d8. Diese Werte liegen damit nur 2 % tiefer als die berechneten Frequenzen für den  $S_0$ -Zustand und scheinen die von Balfour<sup>25</sup> vorgeschlagene Zuordnung zu stützen. Er gibt für die Schwingung 19a im  $S_1$ -Zustand folgende Werte an:  $1451\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $1463\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $1333\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Dennoch folgen wir dieser Zuordnung nicht und ordnen stattdessen ein sehr starkes Signal bei  $1517\text{ cm}^{-1}$  im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 der Mode 19a zu. Die große Intensität des Signals kann durch Fermi-Resonanz mit dem ersten Oberton der Mode 1 ( $759\text{ cm}^{-1}$ ) erklärt werden. Der leichte Anstieg der Frequenz im Vergleich zum  $S_0$ -Zustand ( $1497\text{ cm}^{-1}$ ) kann mit der geänderten elektronischen Struktur im  $S_1$ -Zustand erklärt werden. Wie bereits erwähnt, konnte experimentell gezeigt werden<sup>77</sup>, dass im ersten elektronisch angeregten Zustand der aromatische Ring alternierende Bindungslängen aufweist, was einer olefinischen Struktur entspricht (siehe Kapitel 4.1). Nach einer

allgemeinen Regel liegen die Frequenzen von olefinischen Gerüstschwingungen höher als die für aromatische Bindungen <sup>65</sup>.

Im REMPI-Spektrum von Anisol-d3 wird die Schwingung 19a dem Signal bei  $1484\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Auch hier ist das Signal aufgrund von Fermi-Resonanz mit dem ersten Oberton der Schwingung 1 ( $744\text{ cm}^{-1}$ ) verstärkt. In Anisol-d8 wird die Schwingung dem starken Signal bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Das Vorkommen der leichten Isotopenverschiebung in Bezug auf Anisol-h8 zeigt, dass die Schwingung 19a auch einen Anteil einer Schwingung vom Substituenten beinhaltet. Dies wird durch die Schwingungsbilder bestätigt. So zeigt Abbildung 4-13, dass bei der Schwingung 19a in Anisol-h8 auch die symmetrische Biegeschwingung der Methylgruppe involviert ist, welche in Anisol-d3 nicht zu sehen ist. In Anisol-d8 ist stattdessen ein Beitrag der C-O-C-in-plane-Biegeschwingung zu erkennen.

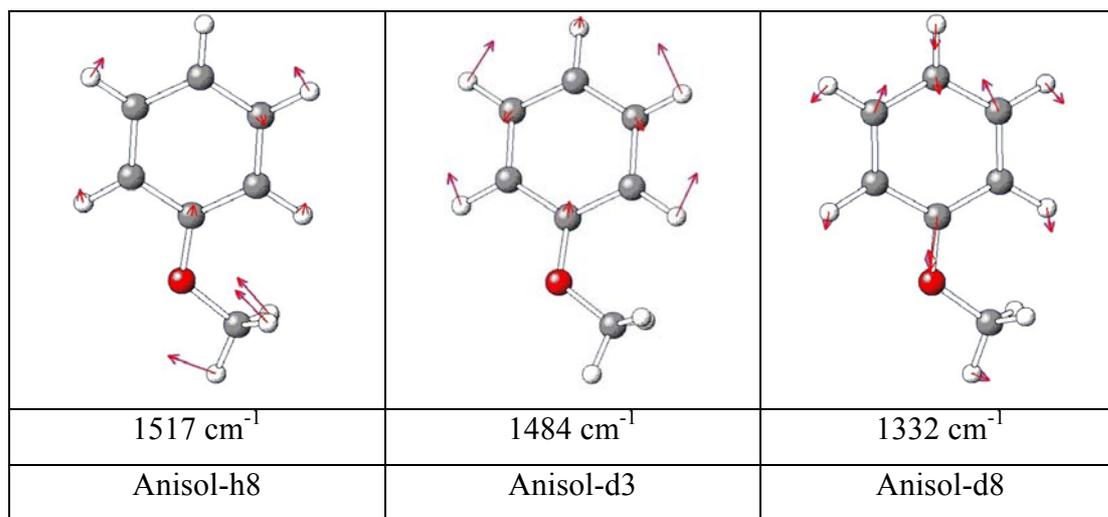


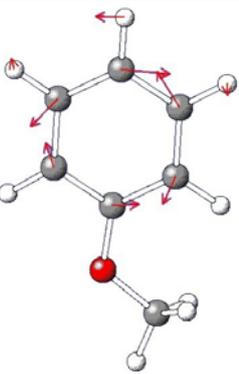
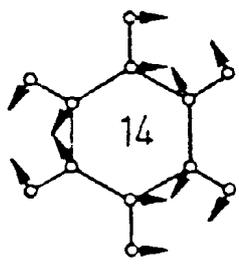
Abbildung 4-13: Schwingungsbilder der Schwingung 19a im  $S_1$ -Zustand für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 mit den dazugehörigen experimentellen Frequenzen.

Für die Schwingung 19b existieren keine Daten in der Literatur für den angeregten Zustand. Laut Rechnung erscheint die Schwingung bei  $1419\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-h8, bei  $1420\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d3 und bei  $1274\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d8. Die REMPI-Spektren

zeigen Signale bei  $1479\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-h8 und  $1470\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d3. Da nur eine sehr geringe Isotopenverschiebung beobachtet wird, bekräftigt dies, dass die Schwingung vorzugsweise im aromatischen Ring lokalisiert ist. Für Anisol-d8 kann man den entsprechenden Peak bei  $1296\text{ cm}^{-1}$  vorläufig der Schwingung 19b zuordnen.

Schwingung 14 ist von besonderem Interesse, da diese Schwingung in Benzol die „Kekule“ Schwingung ist, die eine ungewöhnlich hohe Absenkung der Frequenz von  $261\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel vom Grundzustand ( ${}^1A_1$ ) in den angeregten Zustand ( ${}^1B_{2u}$ ) zeigt. Dieser Effekt, der ebenfalls bei aromatischen Systemen mit einer geringeren Symmetrie auftritt, wird auch in der Literatur<sup>103</sup> beschrieben. Nach den Rechnungen ergibt sich beim Wechsel vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand eine Frequenzverschiebung in Höhe von  $312\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt in etwa mit dem Wert für Benzol überein. Die berechneten Wellenzahlen sind  $1642\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-h8,  $1642\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d3 und  $1637\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d8.

In den REMPI-Spektren findet man schwache Signale bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $1637\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $1615\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Die Schwingungsbilder (Abbildung 4-14) zeigen, dass keine Kopplung mit der Methoxygruppe stattfindet. In Übereinstimmung damit findet man auch keine Isotopenverschiebung zwischen Anisol-h8 und Anisol-d3. Damit scheint die frühere Zuordnung der Schwingung 14 bei  $1177\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8) und bei  $1175\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) von Balfour offensichtlich falsch zu sein.

		
1636 cm <sup>-1</sup>	1637cm <sup>-1</sup>	1570 cm <sup>-1</sup>
Anisol-h8	Anisol-d3	Benzol

**Abbildung 4-14: Schwingungsbilder der „Kekule“-Mode 14 für den angeregten Zustand von Anisol-h8, Anisol-d3 und Benzol<sup>94</sup> mit den dazugehörigen Frequenzen.**

Zur Gruppe der tangentialen in-plane Schwingungen gehören auch die C-X-in-plane-Biegeschwingungen. Die Frequenzen dieser Moden liegen im S<sub>1</sub>-Zustand genau wie im elektronischen Grundzustand gewöhnlich tiefer als 500 cm<sup>-1</sup>. Aus diesem Grund koppeln diese Schwingungen entweder gar nicht oder nur sehr schwach mit den in-plane-Gerüstschwingungen des aromatischen Ringes. Daher kann man sie, wie in Kapitel 4.2.2.1 geschehen, als separaten Typ von Schwingungen betrachten. Die Einstufung dieser Schwingungen kann man von den C-H-in-plane-Biegeschwingungen des Benzols ableiten. Ich folge daher der Argumentation von Kovner<sup>104-107</sup>, der die C-X-in-plane-Moden von der Schwingung 15 und der Schwingung 9b im Fall monosubstituierter Benzole ableitet.

Im Folgenden wird dabei nur auf die Schwingung 9b nach Kovner eingegangen. Stephenson<sup>108</sup> studierte eine ganze Serie von monosubstituierten Benzolen und gibt für die Mode 9b ein Frequenzintervall von 200 – 400 cm<sup>-1</sup> im elektronischen Grundzustand an. Bei meinen Rechnungen liegt die Frequenz der entsprechenden Schwingung bei 247 cm<sup>-1</sup> für den S<sub>1</sub>-Zustand, welcher im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 dem Signal bei 259 cm<sup>-1</sup> zugeordnet wird. Die entsprechenden berechneten Werte für Anisol-d3 und Anisol-d8 sind 225 cm<sup>-1</sup> und 219 cm<sup>-1</sup>. Die

experimentellen Werte sind  $231\text{ cm}^{-1}$  und  $224\text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits im Kapitel 4.2.2.1 beschrieben, wird in dieser Arbeit die Meinung vertreten, die Schwingungsbilder belegten, dass es sich bei der Schwingung eher um die Mode 18b handelt als um die Schwingung 9b. Damit korrespondiert man allerdings nicht mit der Mehrheit der Veröffentlichungen (siehe Kapitel 4.2.5). Dennoch existieren Meinungen, die ebenfalls diese Schwingung als Mode 18b deklarieren. So ordnet sowohl Bist<sup>85</sup> als auch Schumm<sup>109</sup> im Phenol die Schwingung um  $400\text{ cm}^{-1}$  der Mode 18b zu. Und auch Balfour<sup>83</sup> ordnet im Grundzustand von Anisol die Schwingung um  $260\text{ cm}^{-1}$  der Mode 18b zu.

Die Zuordnung der C-H-in-plane-Biegeschwingungen 18a, 9a, 9b, 15 und 3 zu Signalen in den REMPI-Spektren der Anisole gestaltet sich nicht einfach, weil nach den Modelrechnungen einige dieser Schwingungen in einem sehr engen und intensitätsstarken Bereich zwischen  $930\text{ cm}^{-1}$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  liegen könnten. Den entsprechenden Bereich im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 zeigt Abbildung 4-15.

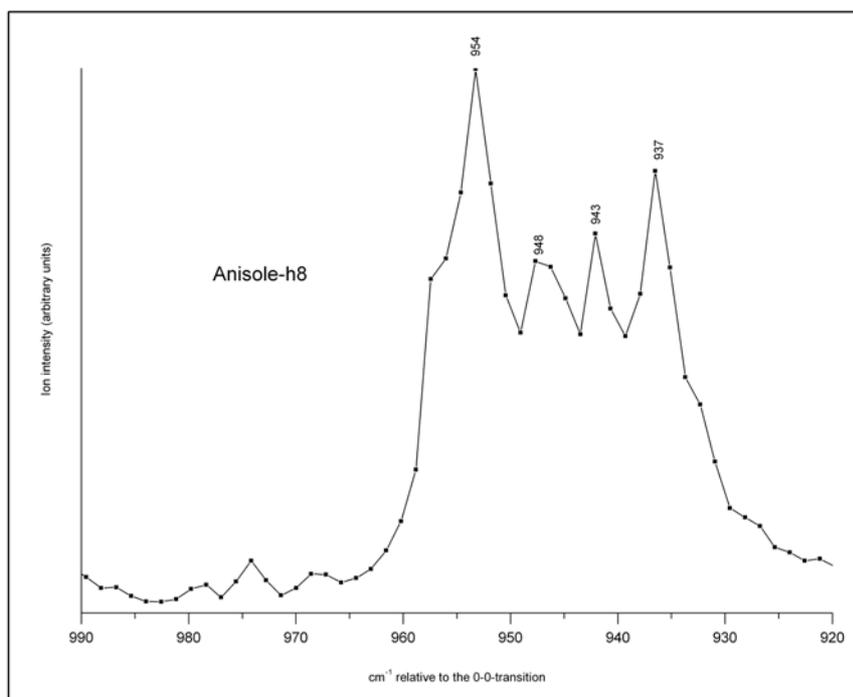
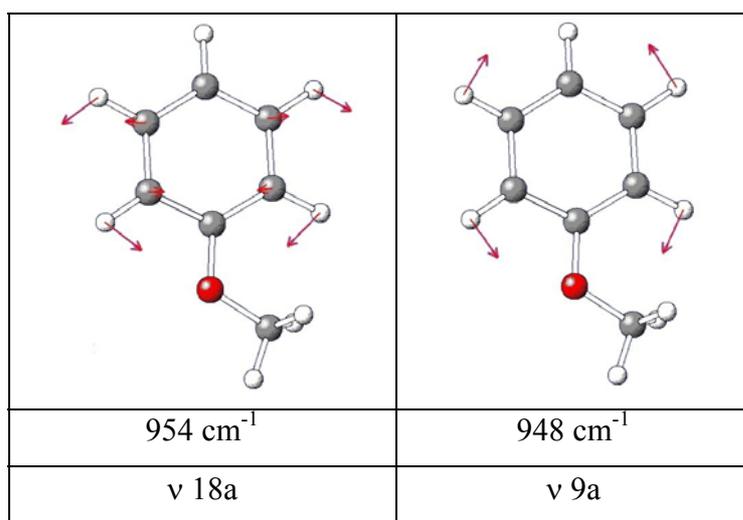


Abbildung 4-15: REMPI-Spektrum von Anisol-h8 im Bereich von  $990\text{ cm}^{-1}$  bis  $920\text{ cm}^{-1}$ .

Die quantenchemischen Rechnungen ergeben für die einzelnen Schwingungen für Anisol-h8 die nachfolgenden Werte:  $964\text{ cm}^{-1}$  (18a),  $1135\text{ cm}^{-1}$  (9a),  $1004\text{ cm}^{-1}$  (9b),  $1092\text{ cm}^{-1}$  (15) und  $1343\text{ cm}^{-1}$  (3). Im REMPI-Spektrum wurden den einzelnen Moden folgende Werte zugeordnet:  $954\text{ cm}^{-1}$  (18a),  $948\text{ cm}^{-1}$  (9a),  $994\text{ cm}^{-1}$  (9b),  $943\text{ cm}^{-1}$  (15) und  $1126\text{ cm}^{-1}$  (3). Argumente für diese getroffene Zuordnung folgen aus dem Vergleich mit den aufgenommenen Spektren von Anisol-d3 und Anisol-d8 sowie von Phenol<sup>109</sup>. Die Schwingungsbilder der beiden deuterierten Anisole zeigen deutlich die aromatischen in-plane- C-H-Schwingungen ohne jeglichen Einfluss anderer Normalmoden. Dies zeigt exemplarisch die Abbildung 4-16 anhand der Schwingungen 18a und 9a.



**Abbildung 4-16: Schwingungsbilder der Moden 18a und 9a von Anisol-h8 für den  $S_1$ -Zustand mit den experimentellen Werten.**

Aus diesem Grunde sollte man keine größere Isotopenverschiebung beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3 feststellen. Dies wird sowohl durch die Rechnungen als auch durch die hier getroffene Zuordnung im Experiment bestätigt. Für Anisol-d3 erhält man folgende berechnete Werte:  $963\text{ cm}^{-1}$  (18a),  $1136\text{ cm}^{-1}$  (9a),  $1011\text{ cm}^{-1}$  (9b),  $1102\text{ cm}^{-1}$  (15) und  $1342\text{ cm}^{-1}$  (3). Die folgenden Frequenzen wurden aus den

REMPI-Spektren für Anisol-d3 ermittelt:  $956\text{ cm}^{-1}$  (18a),  $952\text{ cm}^{-1}$  (9a),  $994\text{ cm}^{-1}$  (9b),  $945\text{ cm}^{-1}$  (15) und  $1109\text{ cm}^{-1}$  (3). Die daraus resultierende Übereinstimmung der experimentellen Werte von Anisol-h8 und Anisol-d3 ist zufriedenstellend.

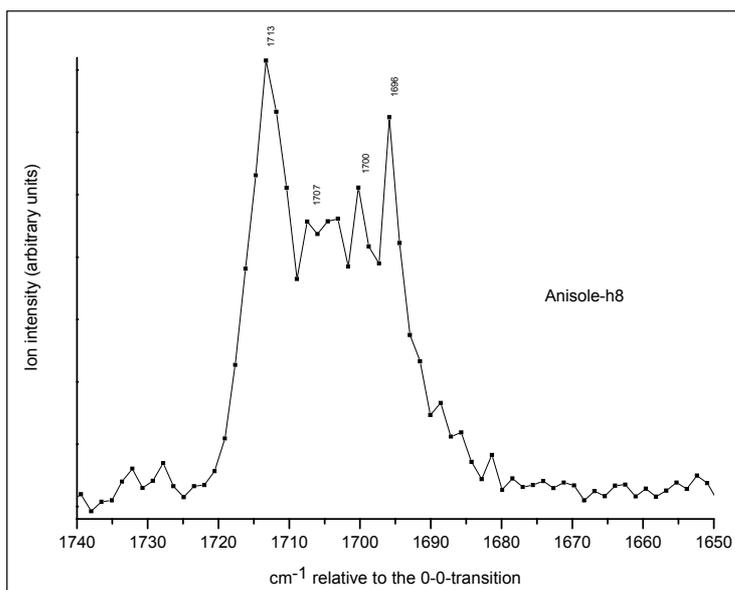
Für die Frequenzen dieser Schwingungen erwartet man aufgrund des Isotopeneffektes für Anisol-d8 in Bezug auf Anisol-h8 und Anisol-d3 starke Verschiebungen zu kleineren Werten hin. Dies bestätigen sowohl die Rechnungen als auch die im Spektrum beobachteten Frequenzen. Die folgenden Werte wurden gefunden:  $799\text{ cm}^{-1}$  (berechnet) und  $798\text{ cm}^{-1}$  (experimentell) für 18a,  $785\text{ cm}^{-1}$  (berechnet) und  $778\text{ cm}^{-1}$  (exp.) für 9b,  $836\text{ cm}^{-1}$  (berechnet) und  $841\text{ cm}^{-1}$  (exp.) für 9a,  $811\text{ cm}^{-1}$  (berechnet) und  $837\text{ cm}^{-1}$  (exp.) für 15 und  $1031\text{ cm}^{-1}$  (berechnet) und  $1015\text{ cm}^{-1}$  (exp.) für die Schwingung 3. Dabei zeigt das Schwingungsbild von der Mode 3 einen kleinen Beitrag der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Biegeschwingung.

Wie Abbildung 4-15 für Anisol-h8 zeigt, sieht man in dem engen Frequenzbereich zwischen  $930\text{ cm}^{-1}$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  vier intensitätsstarke Signale und eine signifikante Schulter. Es ist daher sinnvoll anzunehmen, dass zu dieser Struktur im REMPI-Spektrum die gerade besprochenen Schwingungen beitragen. Die genaue Zuordnung eines einzelnen Signals zu einer spezifischen Mode gestaltet sich jedoch schwierig. Bist <sup>110</sup> ordnet im  $\text{S}_1$ -Zustand von Phenol das Signal bei  $962\text{ cm}^{-1}$  der Mode 15, das Signal bei  $958\text{ cm}^{-1}$  der Mode 18a und das bei  $975\text{ cm}^{-1}$  der Mode 9a zu. Diese Zuordnung wird auch von Schumm <sup>109</sup> für Phenol berichtet. Die Frequenzen der aromatischen in-plane-Schwingungen von Phenol und Anisol sollten in der gleichen Größenordnung liegen, wie auch Tabelle 4-5 zeigt. Daher erscheint es sinnvoll, dass zwei der intensiven Signale in dem besprochenen Frequenzbereich zu den Schwingungen 15 und 9a zugeordnet werden. Auf der anderen Seite zeigen die Berechnungen von Schumm folgende Werte:  $1013\text{ cm}^{-1}$  für die Mode 15 und  $1216\text{ cm}^{-1}$  für die Mode 9a. Die Diskrepanz zwischen den kalkulierten Werten und den beobachteten Werten wurde dabei durch ungewöhnlich niedrige Skalierungsfaktoren ausgeglichen, welche vermutlich durch eine außergewöhnliche Anharmonizität dieser Schwingungen im  $\text{S}_1$ -Zustand hervorgerufen wird.

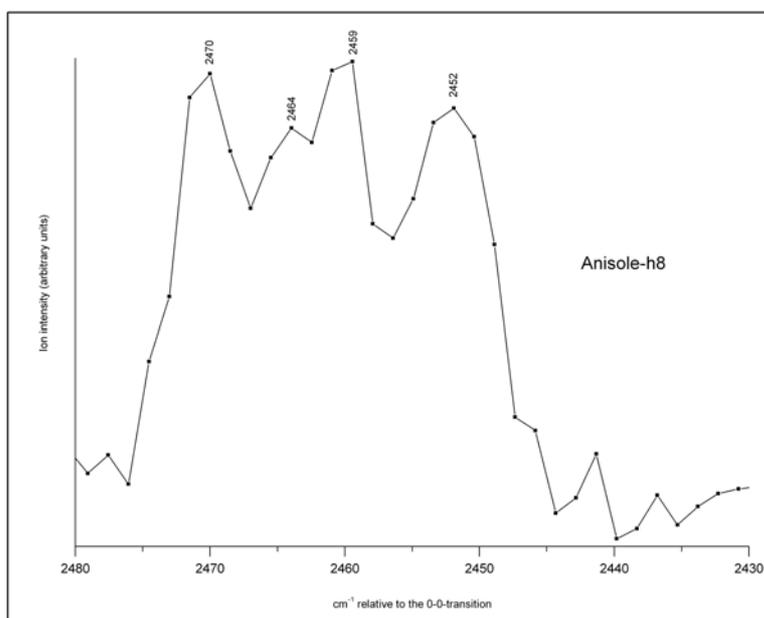
Es wird in dieser Arbeit der Zuordnung für Phenol zugestimmt und in Analogie dazu die Mode 9a dem Signal bei  $948\text{ cm}^{-1}$ , die Mode 15 dem Signal bei  $943\text{ cm}^{-1}$  und die Schwingung 18a dem Signal bei  $954\text{ cm}^{-1}$  im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 zugeordnet. Die Schulter bei  $958\text{ cm}^{-1}$  scheint nicht aus einer Normalschwingung hervorzugehen, da man weder Obertöne noch Kombinationsschwingungen beobachtet, die eindeutig von dieser Frequenz herkommen. Eine mögliche Erklärung für das Auftauchen dieser Schulter könnte sein, dass aufgrund der Rotation um die  $C_{\text{Aromat-O}}$ -Bindung ein Potentialdoppelminimum existiert, welches zu einer Aufspaltung der Schwingungsmode 18a führt.

In den REMPI-Spektren der Isotopologen erkennt man die entsprechenden Signale für die Schwingungen 15, 9a und 18a bei den erwarteten Frequenzen. Das vierte Signal dieser Bande wird der Schwingung 12 zugeordnet, die weiter unten (Kapitel 4.2.3.2) diskutiert wird.

Die so getroffene Zuordnung wird durch die im Spektrum zu sehenden Kombinationsschwingungen bekräftigt. Dies soll anhand der Kombinationsschwingungen dieser vier Schwingungen jeweils mit den Moden 1 und 19a aufgezeigt werden. Ebenso bestätigen die Obertöne die getroffene Zuordnung, was anhand der ersten Obertöne dieser vier Schwingungen und den Kombinationsschwingungen untereinander gezeigt werden soll. So stellt Abbildung 4-17 die Signale der Kombinationsschwingungen zwischen der Mode 1 und den vier oben besprochenen Schwingungen dar. Man erkennt vier intensitätsstarke Signale, deren Frequenzen mit den berechneten Frequenzen der Kombinationsschwingungen gut übereinstimmen (berechnet/beobachtet:  $1696/1696$ ,  $1702/1700$ ,  $1707/1707$ ,  $1713/1713$ ) (siehe auch Tabelle 4-4).

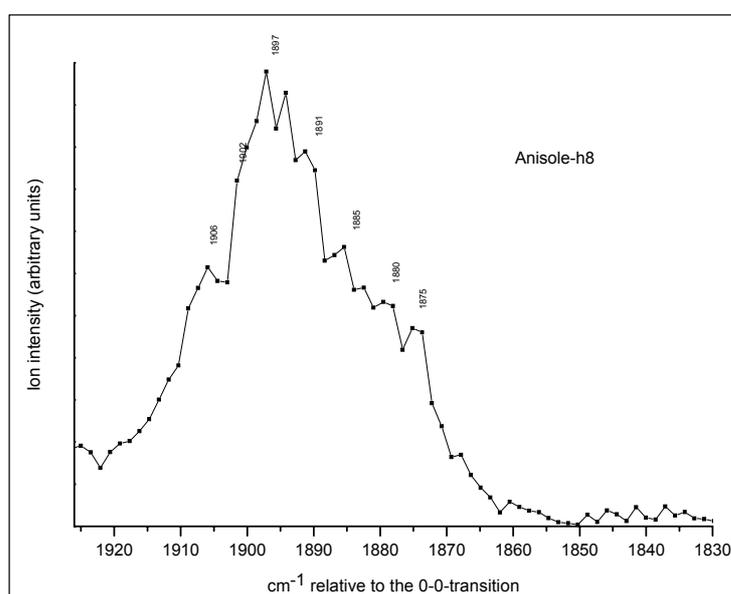


**Abbildung 4-17: REMPI-Spektrum von Anisole-h8 im Bereich von 1740 cm<sup>-1</sup> bis 1650 cm<sup>-1</sup>.**



**Abbildung 4-18: REMPI-Spektrum von Anisole-h8 im Bereich von 2480 cm<sup>-1</sup> bis 2430 cm<sup>-1</sup>.**

Abbildung 4-18 zeigt den Frequenzbereich des REMPI-Spektrums von Anisol-h8, in dem die Kombinationsschwingungen mit der Mode 19a zu sehen sind. Auch hier erkennt man vier Signale, die eindeutig mit den berechneten Frequenzen für die Kombinationsschwingungen zwischen der Schwingung 19a mit den Moden 12, 15, 9a und 18a übereinstimmen (berechnet/beobachtet: 2454/2452, 2460/2459, 2465/2464 und 2471/2470) (siehe auch Tabelle 4-4).



**Abbildung 4-19: REMPI-Spektrum von Anisol-h8 im Bereich von 1930 cm<sup>-1</sup> bis 1830 cm<sup>-1</sup>.**

Als weitere Bestätigung zeigt Abbildung 4-19 die Signale der ersten Obertöne der vier Schwingungen und der Kombinationsschwingungen dieser Moden untereinander.

Auch hier stimmen die beobachteten Werte mit den berechneten Werten gut überein\* (berechnet/beobachtet: 1874/1875, 1880/1880, 1885/1885, 1891/1891, 1892/1894, 1897/1897, 1902/1902, 1908/1906).

Die hier betrachteten Kombinationsschwingungen stammen von Normalmoden (1, 19a, 12, 18a und 9a) mit  $A_1$ -Symmetrie. Lediglich die Normalschwingung 15 besitzt  $B_2$ -Symmetrie. Normalerweise sollten nur Normalmoden mit der gleichen Symmetrie miteinander intensitätsstarke Kombinationsschwingungen bilden können. Da die Mode 15, genauso wie die 5 anderen Moden, in der gleichen Ebene schwingen, kann auch hier eine Kopplung der Schwingungen stattfinden.

Die hier getroffene Zuordnung der vier Normalschwingungen steht auch in Übereinstimmung mit der Zuordnung von Phenol. Jedoch sollte man die Diskussion um diesen schmalen ( $930\text{ cm}^{-1}$  bis  $960\text{ cm}^{-1}$ ) und sehr intensitätsstarken Bereich des REMPI-Spektrums nicht als abgeschlossen ansehen. Zurzeit gibt es jedoch keine weiteren Argumente aus den experimentellen Daten, die die gegebene Zuordnung weiter bestätigen oder widerlegen.

---

\* Eine detaillierte Beschreibung der Obertöne, Kombinationsschwingungen und wie man die zu erwartenden Werte berechnet, wird in Kapitel 4.2.4 gegeben.

### 4.2.3.2 Radiale in-plane-Schwingungen

Zu dieser Gruppe gehören die Schwingungen 1, 12, 6a, 6b, die C-X-Streckschwingungsmoden sowie die C-H-Streckschwingungsmoden 2, 7a, 7b, 13, 20a und 20b.

Bei der Mode 1 handelt es sich um die totalsymmetrische Gerüstschwingung. Sie wurde von Sponer<sup>111</sup> in dem  $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$  Bandensystem von Benzol im angeregten Zustand der Frequenz von  $920\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Nach den Rechnungen erwartet man die Schwingung bei  $757\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-h8, bei  $738\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d3 und bei  $694\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-d8. Das Auftreten des Isotopeneffektes zwischen Anisol-h8 und Anisol-d3 weist auf einen Beitrag des Substituenten zu dieser Schwingung hin, was das entsprechende Schwingungsbild bestätigt. Abbildung 4-20 zeigt, dass eine schwache Kopplung der Mode 1 mit der asymmetrischen Biegeschwingung der Methylgruppe stattfindet.

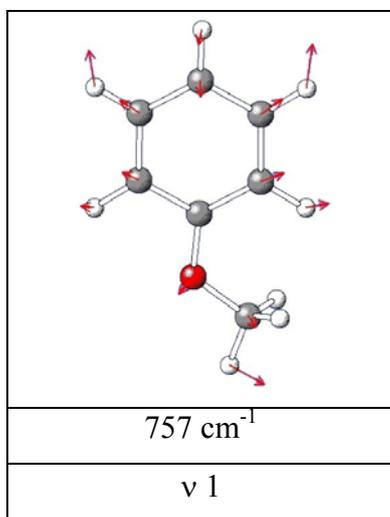
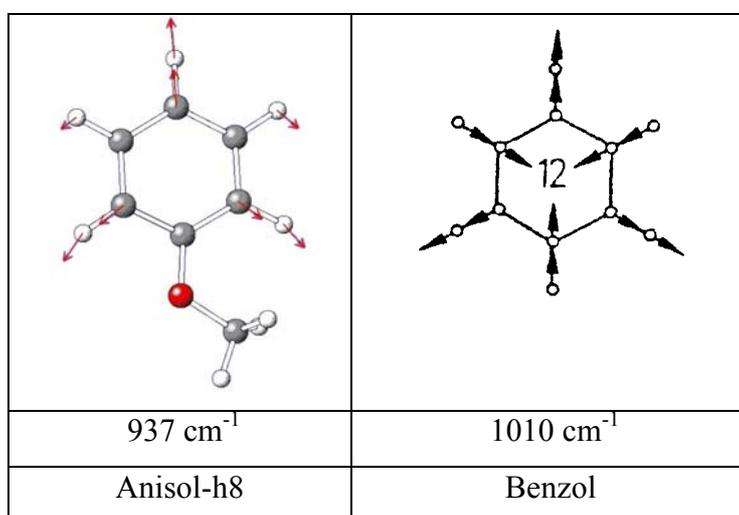


Abbildung 4-20: Schwingungsbild der Mode 1 im angeregten Zustand von Anisol-h8.

In den REMPI-Spektren beobachtet man starke Signale bei  $759\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $744\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $694\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8), welche in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten liegen.

Für die Schwingung 12 ergeben die Rechnungen folgende Werte:  $947\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $945\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $908\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Die Werte zeigen, dass die Mode 12 im aromatischen Ring lokalisiert ist und mit keiner Mode des Substituenten koppelt, was auch das Schwingungsbild in Abbildung 4-21 zeigt.

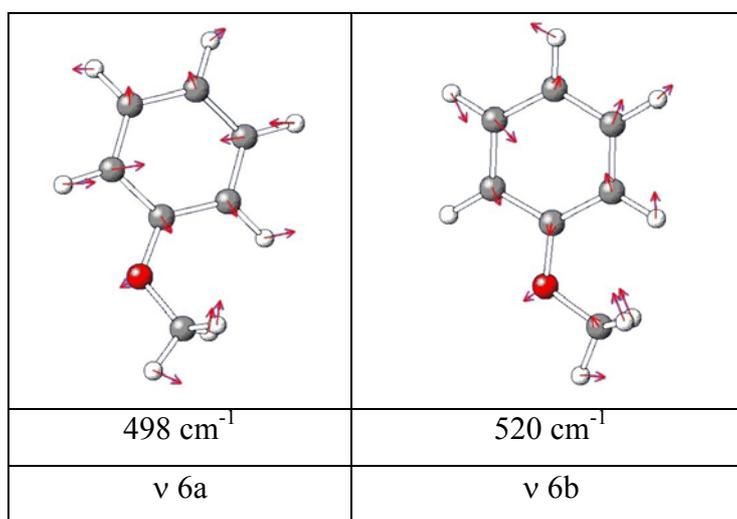


**Abbildung 4-21: Schwingungsbilder der Mode 12 für Anisol-h8 im angeregten Zustand und für Benzol<sup>94</sup> im Grundzustand mit den dazugehörigen Schwingungsfrequenzen.**

Die entsprechenden experimentellen Werte für die Isotopologen werden den intensitätsstarken Signalen bei  $937\text{ cm}^{-1}$ ,  $939\text{ cm}^{-1}$  und  $914\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Diese Resultate lassen vermuten, dass das von Sponer beobachtete Signal bei  $920\text{ cm}^{-1}$  für die  $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$  Bande im Benzol nicht der Schwingung 1 zuzuordnen ist, sondern eher zur Mode 12 gehört, was auch die Schwingungsbilder in Abbildung 4-21 bekräftigen.

Aus diesem Grunde wird der Argumentation von Varsanyi <sup>112</sup> gefolgt und die frühere Zuordnung von Balfour <sup>83</sup> für diese beiden Moden ausgewechselt. Auch Pradhan et. al. <sup>113</sup> ordnet für den S<sub>1</sub>-Zustand von Anisol die Schwingung 1 dem Peak bei 757 cm<sup>-1</sup> und die Schwingung 12 dem Signal bei 934 cm<sup>-1</sup> zu. Beim Vergleich der signifikanten Schwingungen unterschiedlich monosubstituierter Benzole (siehe Kapitel 4.2.5) wird daher in dieser Arbeit konsequenter Weise die Zuordnung dieser beiden Schwingungen abgeändert, so dass die Frequenz der Mode 1 immer niedriger liegt als die Frequenz der Schwingung 12.

Die Schwingungsbilder der beiden Moden 6a und 6b zeigen auffallende Beiträge der COC-Biegeschwingung und der asymmetrischen Biegeschwingung der Methylgruppe, wie Abbildung 4-22 illustriert.



**Abbildung 4-22: Schwingungsbilder der Moden 6a und 6b für den angeregten Zustand von Anisol-h8 mit den berechneten Frequenzen.**

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Für die Schwingung 6a lauten die berechneten Werte:  $498\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $485\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $471\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Die entsprechenden experimentellen Werte liegen bei  $501\text{ cm}^{-1}$ ,  $495\text{ cm}^{-1}$  und  $476\text{ cm}^{-1}$ . Für die Mode 6b lauten die Werte:  $520\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $513\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $496\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Die beobachteten Frequenzen sind entsprechend  $527\text{ cm}^{-1}$ ,  $519\text{ cm}^{-1}$  und  $498\text{ cm}^{-1}$ .

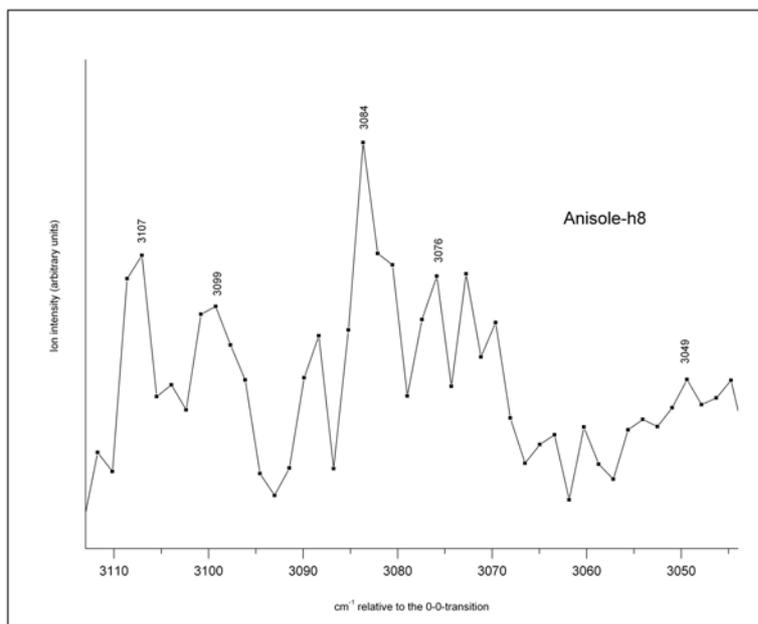
Unter den radialen in-plane-Schwingungen erwartet man auch die C-X-Streckmoden, welche im Fall von Anisol die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$ -Streckschwingungen sind. Anisol kann dabei als ein aromatisch-aliphatischer Ether betrachtet werden. Für derartige Moleküle sind die COC-Streckmoden im Grundzustand gut bekannt. So identifiziert Stephenson<sup>97</sup> eine Bande bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  als die Frequenz der  $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{-O}$ -Streckschwingung in Anisol. Green<sup>114</sup> ordnet das Signal bei  $1176\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{O-C}_{\text{Aromat}}$ -Streckschwingung von Anisol zu. Für diese Schwingungen im  $\text{S}_1$ -Zustand werden gemäß den Rechnungen für die niedrigere Frequenz die Werte  $1044\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $986\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $972\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8) und für die höhere Frequenz die Werte  $1290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1297\text{ cm}^{-1}$  und  $1197\text{ cm}^{-1}$  vorgeschlagen. Die Schwingungsbilder zeigen dabei, dass die C-X-Schwingung stark mit der C-H-Streckschwingung 7a des aromatischen Ringes koppelt so wie im  $\text{S}_0$ -Zustand (siehe Abbildung 4-6). Es wird daher die niedrigere Frequenz der COC-Mode (siehe Kapitel 4.2.3.4) und die höhere Frequenz der C-X-Radialschwingung zugeordnet. Diese ist hier gleichbedeutend mit der Schwingung 7a.

Im REMPI-Spektrum beobachtet man schwache Signale bei  $1016\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $983\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $976\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8) welche mit den berechneten Werten korrelieren, so dass man diese Signale vorläufig der  $\text{O-CH}_3$ -Streckschwingung zuordnen kann. Für die C-X-Streckschwingung mit den höheren Frequenzen findet man im Spektrum drei relativ intensive Signale bei  $1288\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $1284\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $1177\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Dabei muss beachtet werden, dass jeweils nah neben dem Signal ein weiteres Signal mit vergleichbarer Intensität

erscheint, welches der Mode 8b zugeordnet wird. Daher kann man nicht ganz ausschließen, dass bei der Zuordnung die Schwingungen 8b und 7a vertauscht werden müssen.

Im aromatischen Ring existieren sechs C-H-Streckschwingungen. Eine von ihnen, die Mode 7a, wurde bereits als C-X-Schwingung klassifiziert. Die restlichen aromatischen C-H-Streckschwingungen sind die Moden 2, 7b, 13, 20a und 20b. Für den  $S_1$ -Zustand erhält man nach meinen Rechnungen folgende Frequenzen für diese Schwingungen:  $3064\text{ cm}^{-1}$  (2),  $3038\text{ cm}^{-1}$  (7b),  $3021\text{ cm}^{-1}$  (13),  $3048\text{ cm}^{-1}$  (20a) und  $3074\text{ cm}^{-1}$  (20b). Matsumoto<sup>24</sup> gibt vergleichbare Werte an. Die in dieser Arbeit berechneten Frequenzen im  $S_1$ -Zustand liegen dabei mit  $15 - 53\text{ cm}^{-1}$  niedriger als im  $S_0$ -Zustand. Diese Differenzen sind beträchtlich kleiner als bei den anderen diskutierten Schwingungen. Wie erwartet bestätigen die Schwingungsbilder und die berechneten Schwingungsfrequenzen von Anisol-d3 und Anisol-d8, dass diese C-H-Streckschwingungen komplett im aromatischen Ring lokalisiert sind. Eine Isotopenverschiebung stellt man daher lediglich für Anisol-d8 fest, wo diese Schwingungen im Bereich von  $2230\text{ cm}^{-1}$  bis  $2274\text{ cm}^{-1}$  angesiedelt sind.

Die Frequenzen der C-H-Streckschwingungen wurden nur für Anisol-h8 gemessen. Abbildung 4-23 zeigt den entsprechenden Frequenzbereich. Folgende experimentelle Werte wurden gefunden:  $3049\text{ cm}^{-1}$  (13),  $3076\text{ cm}^{-1}$  (7b),  $3084\text{ cm}^{-1}$  (20a),  $3099\text{ cm}^{-1}$  (2) und  $3107\text{ cm}^{-1}$  (20b).



**Abbildung 4-23: REMPI-Spektrum von Anisole-h8 im Bereich von 3115 cm<sup>-1</sup> bis 3045 cm<sup>-1</sup>.**

#### 4.2.3.3 Out-of-plane-Schwingungen

Zu dieser Gruppe gehören unter anderem die Schwingungen 4, 16a und 16b. Im S<sub>0</sub>-Zustand erscheinen in den IR-Spektren von monosubstituierten Benzolen gewöhnlich zwei intensitätsstarke Signale zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup>. Varsanyi<sup>87</sup> diskutiert in seinem Buch lange darüber, welches dieser Signale Mode 4 repräsentiert. In den Rechnungen findet man in Übereinstimmung mit Matsumoto<sup>24</sup> für die Schwingung 4 eine Frequenz von 669 cm<sup>-1</sup> für den S<sub>0</sub>-Zustand und einen Wert von 524 cm<sup>-1</sup> für den S<sub>1</sub>-Zustand. Ein entsprechendes Signal im

REMPI-Spektrum von Anisol-h8 findet man bei  $516\text{ cm}^{-1}$ . In Anisol-d3 wird das entsprechende Signal ebenfalls bei  $516\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, im Spektrum von Anisol-d8 bei  $461\text{ cm}^{-1}$ .

Die beiden Moden 16a und 16b sind von der entarteten Mode 16 im Benzol abgeleitet. Diese Schwingung ist für das Verständnis der Schwingungsstruktur von Benzol von großem Interesse<sup>111, 115</sup>. Sponer und Wollmann<sup>116</sup> ordnen im Schwingungsspektrum von Chlorbenzol bei  $200\text{ cm}^{-1}$  die Mode 16a zu. Für Anisol-h8 ergeben die durchgeführten Rechnungen einen Wert von  $182\text{ cm}^{-1}$ , welcher mit dem schwachen Signal im REMPI-Spektrum bei  $170\text{ cm}^{-1}$  angemessen übereinstimmt. Die Intensität ist vermutlich deshalb so gering, weil dieser Übergang symmetrieverboten ist. Da der Übergang des ersten Obertones ( $16a^2$ ) mit der Symmetrie  $A_1$  erlaubt ist, findet man dafür im Spektrum ein wesentlich intensitätsstärkeres Signal bei  $339\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zum  $S_0$ -Zustand wird die Frequenz im  $S_1$ -Zustand um mehr als 50 % reduziert. Diese starke Absenkung und die schwache Intensität der Signale im  $S_1$ -Zustand scheinen charakteristisch zu sein für Moden mit der Symmetrie  $A_2$ . Dieses Verhalten wird auch bei anderen monosubstituierten Benzolen gefunden, wie z. B. Chlorbenzol. Die Frequenzen der totalsymmetrischen Schwingungen sind dagegen nur um bis zu 8 % (außer 7a mit 16 %) im  $S_1$ -Zustand verringert im Vergleich zum  $S_0$ -Zustand. In den Spektren von Anisol-d3 und Anisol-d8 erscheinen die Peaks für die Mode 16a ebenfalls sehr schwach bei  $148\text{ cm}^{-1}$  und  $139\text{ cm}^{-1}$ . Die entsprechenden Obertöne sind dagegen wieder deutlich zu beobachten bei  $303\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $278\text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8).

Die Zuordnung der Schwingung 16b ist dagegen einfacher. Nach den Rechnungen erscheint die Mode 16b bei der Frequenz  $360\text{ cm}^{-1}$ , welche zu dem markanten Peak im REMPI-Spektrum bei  $367\text{ cm}^{-1}$  für Anisol-h8 passt. Die Spektren von Anisol-d3 und Anisol-d8 zeigen das entsprechende Signal bei  $365\text{ cm}^{-1}$  und  $315\text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Diskussion der C-X-out-of-plane-Schwingung taucht wieder das Problem auf (siehe auch Kapitel 4.2.2.3), dass in der Literatur nicht eindeutig klar ist, welche der C-H-out-of-plane-Moden (5, 10a, 10b, 11, 17a, 17b) sich in die C-X-out-of-plane-Schwingung umwandelt. Einigkeit besteht jedoch darüber, dass die Schwingung mit dem C-X-Charakter bei einer niedrigeren Frequenz erscheint als die C-H-out-of-plane-Moden. Stephenson<sup>97</sup> deutet ein Frequenzintervall von  $150 - 250 \text{ cm}^{-1}$  für die entsprechende Schwingung 10b im  $S_0$ -Zustand an. Die Modelrechnungen von Matsumoto<sup>24</sup> ergeben für die Schwingung 10b im  $S_1$ -Zustand den Wert von  $164 \text{ cm}^{-1}$ , welcher mit dem berechneten Wert identisch ist. Im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 erscheint ein sehr schwacher Peak bei  $150 \text{ cm}^{-1}$ , der gut mit dem berechneten Wert zusammen passt. Der erste Oberton ( $10b^2$ ) ist wiederum klar im Spektrum zu sehen bei  $301 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $271 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $258 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Auch Roth<sup>117</sup> sieht im  $S_1$ -Spektrum von Phenol deutlich den ersten Oberton von 10b ( $324 \text{ cm}^{-1}$ ) und nur einen intensitätsschwachen Peak bei  $162 \text{ cm}^{-1}$ .

Damit verbleiben für die C-H-out-of-plane-Schwingungen die Moden 5, 10a, 11, 17a und 17b. Im REMPI-Spektrum erscheinen sie nur als schwache Signale, da sie in der  $C_{2v}$ -Gruppe zur Symmetrie  $A_2$  und  $B_1$  gehören. Für die Zuordnung dieser Schwingungen werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für alle drei Anisole benutzt. Nach den Schwingungsbildern findet keine Wechselwirkung des Substituenten mit den C-H-Schwingungen statt. Diese Tatsache bekräftigt, dass sich keine Isotopenverschiebung zwischen Anisol-h8 und Anisol-d3 weder durch die berechneten Frequenzen noch durch die beobachteten Signale ergibt. Abbildung 4-24 zeigt exemplarisch die Schwingungsbilder von der Schwingung 10a für den angeregten Zustand von Anisol-h8 und Anisol-d3.

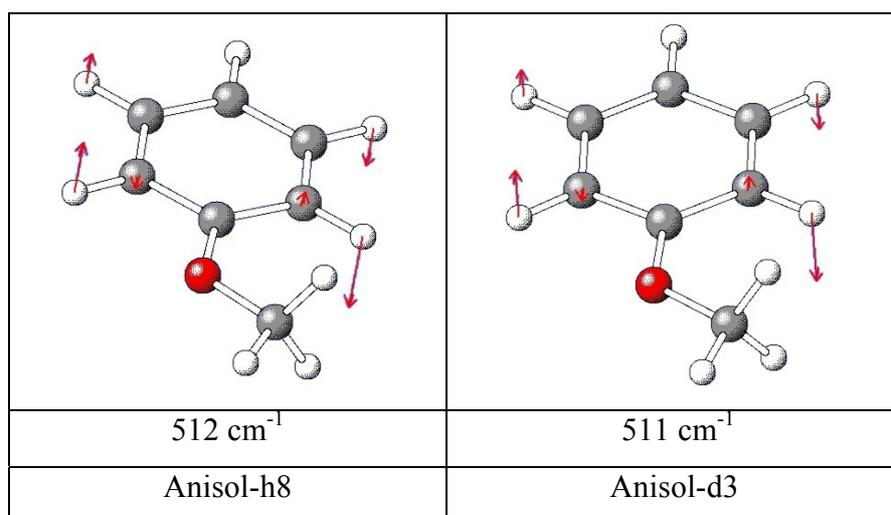


Abbildung 4-24: Schwingungsbilder der Mode 10a für den angeregten Zustand von Anisol-h8 und Anisol-d3 mit den berechneten Werten.

Die kalkulierten Werte für diese Schwingungen im ersten angeregten Zustandes für Anisol-h8 lauten: 838 cm<sup>-1</sup> (5), 625 cm<sup>-1</sup> (11), 512 cm<sup>-1</sup> (10a), 655 cm<sup>-1</sup> (17a) und 711 cm<sup>-1</sup> (17b). Für Anisol-d3 ergeben sich die gleichen Werte (maximale Abweichung  $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>). Die berechneten Werte für Anisol-d8 sind: 703 cm<sup>-1</sup> (5), 500 cm<sup>-1</sup> (11), 401 cm<sup>-1</sup> (10a), 540 cm<sup>-1</sup> (17a) und 635 cm<sup>-1</sup> (17b). Im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 findet man schwache Signale bei 508 cm<sup>-1</sup> (10a), 704 cm<sup>-1</sup> (17b), 667 cm<sup>-1</sup> (17a) und 621 cm<sup>-1</sup> (11). Bei 750 cm<sup>-1</sup> befindet sich eine Schulter, welche der Schwingung 5 zugeordnet werden kann. Ein entsprechendes Signal konnte im Anisol-d3-Spektrum nicht gefunden werden. Für Anisol-d8 findet man ein Signal bei 700 cm<sup>-1</sup>, welches der Schwingung 5 zugeordnet wird.

#### 4.2.3.4 Schwingungen der Methoxygruppe

Zu dieser Gruppe gehören die Schwingungen des C-O-C-Strukturelements und die Moden der Methylgruppe, welche nicht mit den Schwingungen des aromatischen Ringes koppeln sollten. Die Symmetrieeigenschaften dieser Moden können nicht zur  $C_{2v}$ -Gruppe gezählt werden. Man benutzt zur Symmetriebeschreibung üblicherweise die reduzierte Symmetrie  $C_s$  mit den Symmetrierassen (irreduzible Darstellung)  $A'$  und  $A''$ .

Die C-X-Streckschwingung des Substituenten mit dem aromatischen Ring wurde bereits früher besprochen (siehe Kapitel 4.2.3.2).

Die Torsionsmode entspricht infolge der gehinderten Rotation der  $OCH_3$ -Gruppe um die  $C_{\text{Aromat}}-O$ -Achse der kleinsten Schwingungsfrequenz. Nach den Rechnungen lautet die entsprechende Frequenz für Anisol-h8  $83 \text{ cm}^{-1}$ . Diese wird im REMPI-Spektrum dem schwachen Signal bei  $88 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Die größere Frequenz im Vergleich zum beobachteten Wert im  $S_0$ -Zustand ( $81,5 \text{ cm}^{-1}$ ) kann mit dem gestiegenen  $\pi$ -Charakter erklärt werden, der die Bindung im  $S_1$ -Zustand starrer werden lässt.

Die restlichen Moden beziehen sich auf die O- $CH_3$ -Bindung im Anisol als aromatisch-aliphatischen Ether. Die Berechnungen der O- $CH_3$ -Torsionsschwingung lauten:  $225 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-h8),  $200 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d3) und  $189 \text{ cm}^{-1}$  (Anisol-d8). Die entsprechenden Signale im REMPI-Spektrum erscheinen schwach bei:  $236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $204 \text{ cm}^{-1}$  und  $197 \text{ cm}^{-1}$ .

Für die C-X-out-of-plane-Biegeschwingung ergeben die Rechnungen folgende Frequenzen:  $416 \text{ cm}^{-1}$ ,  $403 \text{ cm}^{-1}$  und  $391 \text{ cm}^{-1}$ . Die dazugehörigen beobachteten Werte lauten  $427 \text{ cm}^{-1}$ ,  $416 \text{ cm}^{-1}$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Die O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung erwartet man für Anisol-h8 bei einer Frequenz von 1044 cm<sup>-1</sup>. Das Schwingungsbild in Abbildung 4-25 zeigt, dass diese Schwingung vermutlich mit der Mode 9b des aromatischen Ringes koppelt. Im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 erscheint ein Signal bei 1016 cm<sup>-1</sup>, welches wir vorläufig dieser Mode zuordnen. Die berechneten Werte für Anisol-d3 und Anisol-d8 sind 986 cm<sup>-1</sup> und 972 cm<sup>-1</sup> mit den entsprechenden beobachteten Werten von 983 cm<sup>-1</sup> und 976 cm<sup>-1</sup>.

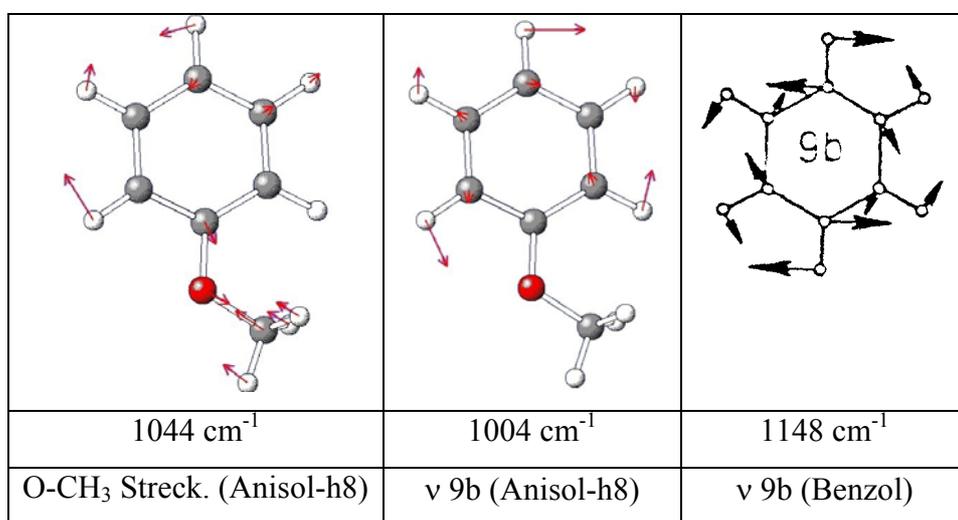


Abbildung 4-25: Schwingungsbild der O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung und der Mode 9b für Anisol-h8 und Benzol<sup>94</sup> im S<sub>1</sub>-Zustand mit den berechneten Frequenzen.

#### 4.2.3.5 Schwingungen der Methylgruppe

Die Normalmoden der Methylgruppe sind gut dokumentiert. Sie sind als Kippschwingungen, out-of-plane- und in-plane-Biegeschwingungen und den unterschiedlichen C-H-Streckschwingungen klassifiziert. Wie bereits erwähnt, koppeln diese Schwingungen gewöhnlich nicht mit denen des aromatischen Ringes. Dies wird sowohl durch die berechneten Schwingungsbilder als auch durch die Isotopenverschiebung in den REMPI-Spektren bestätigt (siehe Abbildungen 4-10 bis 4-12). So findet lediglich eine Verschiebung der Frequenzen beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3 statt und nicht beim Wechsel von Anisol-d3 zu Anisol-d8 (siehe Tabelle 4-3 und Abbildungen 4-10 bis 4-12).

In der Literatur sind nur wenige Daten für die Frequenzen dieser Schwingungen in Anisol bekannt. Balfour<sup>83</sup> veröffentlichte derartige Daten für den elektronischen Grundzustand von Anisol. Jedoch existieren keine vergleichbaren Daten für den ersten elektronisch angeregten Zustand. Man darf vermuten, dass die CH<sub>3</sub>-Kippschwingungen in beiden Zuständen nicht sehr unterschiedlich sind, da das Kraftfeld dieser Schwingungen im S<sub>0</sub>-Zustand und im S<sub>1</sub>-Zustand ähnlich sein sollte. Dies zeigen zumindest die Rechnungen. Die berechneten Frequenzen für die CH<sub>3</sub>-Kippschwingungen sind 1138 cm<sup>-1</sup> (A') und 1173 cm<sup>-1</sup> (A'') im S<sub>0</sub>-Zustand und 1149 cm<sup>-1</sup> (A') und 1179 cm<sup>-1</sup> (A'') im S<sub>1</sub>-Zustand. Balfour ordnet im S<sub>0</sub>-Zustand ein Signal bei 1180 cm<sup>-1</sup> der CH<sub>3</sub>-Mode mit A'' Symmetrie zu. Für die entsprechende Mode mit A' Symmetrie findet er kein Signal. Im REMPI-Spektrum von Anisol-h8 findet sich ein schwaches Signal bei 1179 cm<sup>-1</sup>, welches der A'' Kippschwingung zugeordnet wird und ein weiteres schwaches Signal bei 1152 cm<sup>-1</sup>, welches zurzeit zur A' Kippmode zugeteilt wird. Dies wird durch die Isotopenverschiebung bestätigt. Für die CH<sub>3</sub>-Kippschwingung (A'') gibt Balfour für den Grundzustand von Anisol-d3 einen Wert von 955 cm<sup>-1</sup> an und 896 cm<sup>-1</sup> für Anisol-d8. Sowohl im REMPI-Spektrum von Anisol-d3 als auch von Anisol-d8 beobachtet man jeweils ein schwaches Signal bei 944 cm<sup>-1</sup>, welches zum

gegenwärtigen Zeitpunkt der Kippschwingung (A'') zugeordnet wird. Dies wird gestützt durch die Tatsache, dass die Isotopenverschiebung im Grundzustand und im angeregten Zustand ähnlich ist ( $S_0$ : 1173 (h8), 939 (d3) und 936 (d8);  $S_1$ : 1179 (h8), 944 (d3) und 944 (d8)). In der gleichen Weise argumentieren wir auch mit der A' Kippschwingung. Das Signal bei  $1152\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von Anisol-h8 korreliert mit dem Signal bei  $907\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von Anisol-d3 und  $904\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von Anisol-d8 ( $S_0$  (berechnet): 1138 (h8), 905 (d3) und 904 (d8)). Dabei zeigen die Werte beim Wechsel von Anisol-d3 zu Anisol-d8 nahezu keine Verschiebung, was diese Zuordnung stützt.

Drei C-H-Deformationsschwingungen existieren für die  $\text{CH}_3$  Gruppe. Die berechneten Frequenzen der Moden für den  $S_1$ -Zustand lauten:  $1428\text{ cm}^{-1}$  (sym. def. A'),  $1464\text{ cm}^{-1}$  (asym. def. A') und  $1476\text{ cm}^{-1}$  (asym. def. A''). Im  $S_0$ -Zustand<sup>83</sup> sind die entsprechenden experimentellen Werte:  $1442\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452\text{ cm}^{-1}$  und  $1469\text{ cm}^{-1}$ . Auf den ersten Blick bestätigen die Werte die Annahme, dass das Kraftfeld dieser Schwingungen in den beiden elektronischen Zuständen vergleichbar ist. Dennoch scheint eine eindeutige Zuordnung in diesem Frequenzbereich nicht möglich zu sein, da man eine große Anzahl von Signalen mit geringer Intensität in diesem engen Bereich findet. Zu ihnen gehören die unterschiedlichen Schwingungen des aromatischen Ringes und die C-H-Deformationsmoden. Zusätzlich erwartet man eine beträchtliche Anzahl von Obertönen und Kombinationsschwingungen in diesem Frequenzbereich (siehe auch Tabelle 4-4).

Auch die Zuordnung der C-H-Deformationsschwingungen der deuterierten Anisole ist als vorläufig anzusehen. Zur Lokalisierung im REMPI-Spektrum werden die berechneten Werte für Anisol-h8 im  $S_1$ -Zustand und der beobachtete Isotopeneffekt dieser Schwingungen im Grundzustand benutzt. Danach ergeben sich die zu erwartenden Frequenzen für Anisol-d3 von  $1103\text{ cm}^{-1}$  (sym. def. A'),  $1059\text{ cm}^{-1}$  (asym. def. A') und  $1067\text{ cm}^{-1}$  (asym. def. A'') und ähnliche Werte für Anisol-d8.

Im REMPI-Spektrum von Anisol-d3 beobachtet man ein schwaches Signal bei  $1139\text{ cm}^{-1}$ , welches der symmetrischen Deformationsschwingung ( $A'$ ) zugeordnet werden kann. Das Spektrum von Anisol-d8 zeigt Signale in der Nähe der berechneten Werte. So beobachtet man die symmetrische Deformationsschwingung ( $A'$ ) bei  $1137\text{ cm}^{-1}$  (erwartet bei  $1094\text{ cm}^{-1}$ ) und die asymmetrischen Deformationsmoden ( $A'$ ) bei  $1053\text{ cm}^{-1}$  (erwartet bei  $1061\text{ cm}^{-1}$ ) und  $A''$  bei  $1063\text{ cm}^{-1}$  (erwartet bei  $1069\text{ cm}^{-1}$ ).

Auch die Frequenzen der C-H-Streckschwingungen der Methylgruppe im  $S_1$ -Zustand erwartet man bei ähnlichen Werten wie für den  $S_0$ -Zustand. Dies wird bestätigt beim Vergleich der berechneten und experimentellen Werte im  $S_1$ -Zustand mit den Werten im  $S_0$ -Zustand. Balfour<sup>83</sup> gibt für den  $S_0$ -Zustand eine Frequenz für die asymmetrische Streckschwingung ( $A'$ ) von  $3004\text{ cm}^{-1}$  an. Für den  $S_1$ -Zustand lautet der berechnete Wert  $2984\text{ cm}^{-1}$  und der beobachtete Wert  $2990\text{ cm}^{-1}$ . Für die beiden anderen C-H-Streckschwingungen ergeben sich vergleichbar gute Übereinstimmungen.

#### 4.2.4 Obertöne und Kombinationsschwingungen

Eine erschöpfende Diskussion aller möglichen Obertöne und Kombinationsschwingungen für alle drei Anisole über den gesamten Frequenzbereich würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Da sie aber die oben getroffene Zuordnung der Normalmoden stützen können, wird auf sie kurz näher eingegangen. Die Diskussion beschränkt sie hierbei auf die Kombinationsschwingungen und Obertöne, die aus Normalmoden mit  $A_1$ - und  $B_2$ -Symmetrie abgeleitet sind.

Im Bereich oberhalb von  $1800\text{ cm}^{-1}$  kann man eine reichhaltige Struktur aufgrund von Obertönen und Kombinationsschwingungen der Normalschwingungen erkennen. Mit Hilfe der Werte für die Normalmoden aus Tabelle 4-3 kann man die zu erwartenden Werte dieser Signale errechnen. In Tabelle 4-4 sind für alle drei Anisole die Obertöne und Kombinationsschwingungen der Normalmoden mit  $A_1$ - und  $B_2$ -Symmetrie zusammengestellt. Dabei stimmen die so berechneten Werte gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Diese Übereinstimmung bekräftigt daher die oben getroffene Zuordnung der 42 Normalmoden von Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8.

<b>Anisole-h8 <math>S_1</math></b>		<b>Anisole-d3 <math>S_1</math></b>		<b>Anisole-d8 <math>S_1</math></b>		<b>Zuordnung</b>
berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	
1002	1005	990	989	952	949	$6a^2$
1438	1439	1434	1430	1390	1389	$6a + 12$
1260	1260	1239	1235	1170	1172	$6a + 1$
1455	1459	1451	1455	1274	1274	$6a + 18a$
1449	1448	1447	1446	1317	1317	$6a + 9a$
1789	1789	1779	---	1653	1649	$6a + 7a$
2018	2018	1979	---	1808	---	$6a + 19a$
2072	2071	2067	---	2012	---	$6a + 8a$

1874	1875	1878	---	1828	---	12 <sup>2</sup>
1696	1696	1683	1679	1608	1606	12 + 1
1891	1894	1895	---	1712	---	12 + 18a
1885	1885	1891	---	1755	---	12 + 9a
2225	2227	2223	---	2091	---	12 + 7a
2454	2452	2423	---	2246	---	12 + 19a
2508	2508	2511	---	2450	---	12 + 8a
1518	1517	1488	1492	1388	1387	1 <sup>2</sup>
1713	1713	1700	1697	1492	1494	1 + 18a
1707	1707	1696	1696	1535	1536	1 + 9a
2047	2044	2028	---	1871	---	1 + 7a
2276	2272	2228	---	2026	---	1 + 19a
2330	2330	2316	---	2230	---	1 + 8a
1908	1906	1912	---	1596	1596	18a <sup>2</sup>
1902	1902	1908	---	1639	1638	18a + 9a
2242	2237	2240	---	1975	---	18a + 7a
2471	2470	2440	---	2130	---	18a + 19a
2525	2521	2528	---	2334	---	18a + 8a
1896	1897	1904	---	1682	---	9a <sup>2</sup>
2236	2237	2236	---	2018	---	9a + 7a
2465	2464	2436	---	2173	---	9a + 19a
2519	2521	2524	---	2377	---	9a + 8a
2576	2578	2568	---	2354	---	7a <sup>2</sup>
2805	2813	2768	---	2509	---	7a + 19a
2859	2859	2856	---	2713	---	7a + 8a
3034	3034	2968	---	2664	---	19a <sup>2</sup>
3088	3088	3056	---	2868	---	19a + 8a
3142	3143	3144	---	3072	---	8a <sup>2</sup>
518	518	462	460	448	448	18b <sup>2</sup>
786	786	750	746	722	725	18b + 6b
1202	1203	1176	1176	1061	1060	18b + 15
1253	1255	1225	1226	1002	1003	18b + 9b
1385	1385	1340	1339	1239	1240	18b + 3
1895	1893	1868	---	1839	---	18b + 14
1738	1739	1701	1700	1520	1520	18b + 19b
1530	1528	1503	1506	1453	1455	18b + 8b

1054	1058	1038	1041	996	998	6b <sup>2</sup>
1470	1469	1464	1462	1335	1334	6b + 15
1521	1525	1513	1513	1276	1274	6b + 9b
1653	1652	1628	1626	1513	1516	6b + 3
2163	2163	2156	---	2113	---	6b + 14
2006	2003	1989	---	1794	---	6b + 19b
1798	1796	1791	---	1727	---	6b + 8b
1886	1885	1890	---	1674	---	15 <sup>2</sup>
1937	1937	1939	---	1615	1615	15 + 9b
2069	2071	2054	---	1852	---	15 + 3
2579	2578	2582	---	2452	---	15 + 14
2422	2422	2415	---	2133	---	15 + 19b
2214	2219	2217	---	2066	---	15 + 8b
1988	1982	1988	---	1556	1557	9b <sup>2</sup>
2120	2118	2103	---	1793	---	9b + 3
2630	2632	2631	---	2393	---	9b + 14
2473	2473	2464	---	2074	---	9b + 19b
2265	2266	2266	---	2007	---	9b + 8b
2252	2252	2218	---	2030	---	3 <sup>2</sup>
2762	2764	2746	---	2630	---	3 + 14
2605	2609	2579	---	2311	---	3 + 19b
2397	2398	2381	---	2244	---	3 + 8b
3272	3270	3274	---	3230	---	14 <sup>2</sup>
3115	3112	3107	---	2911	---	14 + 19b
2907	2907	2909	---	2844	---	14 + 8b
2958	2959	2940	---	2592	---	19b <sup>2</sup>
2750	2754	2742	---	2525	---	19b + 8b
2542	2537	2544	---	2458	---	8b <sup>2</sup>

**Tabelle 4-4: Obertöne und Kombinationsschwingungen der Normalmoden mit A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> Symmetrie für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 im S<sub>1</sub>-Zustand ---) liegt außerhalb des Messbereiches, da die Spektren der deuterierten Anisole nur bis 1700 cm<sup>-1</sup> oberhalb des 0-0-Überganges gemessen wurden.**

#### 4.2.5 Vergleich mit anderen monosubstituierten Benzolen

Vom spektroskopischen Standpunkt aus erscheint es wünschenswert, die Frequenzen der Schwingungen im  $S_1$ -Zustand von Anisol mit denen anderer monosubstituierter Benzole, speziell Phenol, zu vergleichen. Dies kann bei der Zuordnung der Signale zu den Normalmoden hilfreich sein.

Die Schwingungsfrequenzen für den  $S_0$ -Zustand sind gut dokumentiert. Im Vergleich dazu existieren wesentlich weniger Daten in der Literatur für den  $S_1$ -Zustand. Tabelle 4-5 zeigt die Frequenzen ausgewählter Schwingungen von einigen monosubstituierten Benzolen und von Benzol. Im Einzelnen sind dies: Phenol, Toluol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Anilin und Benzonitril. Eine detaillierte Interpretation gestaltet sich jedoch schwierig, da in der Literatur keine einheitliche Zuordnung der Frequenzen zu den Normalmoden existiert. Dies liegt zum einen daran, dass die unterschiedlichen Moleküle aufgrund ihrer Symmetrie und elektronischen Struktur nur bedingt vergleichbar sind. Zum anderen besteht für ein und dasselbe Molekül nicht immer ein Konsens bei der Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen.

Das Augenmerk wird hier auf den Vergleich zwischen Anisol und Phenol gelegt, da beide eine vergleichbare Struktur aufweisen. Zum anderen existieren zahlreiche experimentelle Daten in der Literatur für Phenol <sup>4, 6, 18, 84, 109, 112, 117-126</sup>. Ein Unterschied der beiden Moleküle ergibt sich in Wasserstoffbrückenbindungen. Anisol fungiert aufgrund der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom als Protonenakzeptor, wogegen Phenol aufgrund der OH-Gruppe als Protonendonator auftritt. Unterschiede zwischen den IR-Spektren von Anisol und Phenol treten in den Schwingungen auf, bei denen der Substituent involviert ist. Aufgrund der unterschiedlichen reduzierten Massen der C-X-Schwingung, erscheinen die Schwingungen im Anisolspektrum bei niedrigerer Energie als beim Phenol. Im Anisol existieren keine O-H-Schwingungen, dafür zahlreiche Normalmoden, die in der Methoxygruppe lokalisiert sind. Die Normalschwingungen des aromatischen

Ringes jedoch zeigen sehr ähnliche Frequenzen sowohl für den  $S_0$ -Zustand als auch für den  $S_1$ -Zustand. Im Grundzustand sind nur geringe Unterschiede bei der Zuordnung von Kleinermanns<sup>117</sup> für Phenol und Balfour<sup>83</sup> für Anisol feststellbar. Die gleiche Situation ergibt sich für den  $S_1$ -Zustand, wenn man die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung für Anisol und die von Kleinermanns<sup>117</sup> für Phenol vergleicht, der die frühere Zuordnung von Bist<sup>85</sup> revidiert.

Ein deutlicher Unterschied tritt zwischen der berechneten und beobachteten Frequenz der Mode 9a auf. Im  $S_1$ -Zustand von Phenol ist die Schwingung dem Signal bei  $975\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet und im Anisol-Spektrum dem Peak bei  $948\text{ cm}^{-1}$ . Unsere Rechnungen ergeben für diese Schwingung einen Wert von  $1135\text{ cm}^{-1}$  unter Einbeziehung eines Korrekturfaktors von 0,900. Für Phenol wurde ein Wert von  $965\text{ cm}^{-1}$  berechnet bei Verwendung eines ungewöhnlich niedrigen Korrekturfaktors von 0,7934. Für Anisol erhält man den experimentellen Wert mit einem Skalierungsfaktor von 0,7518. Eine ähnliche Situation trat auch für die Schwingung 15 ein. Wir vermuten, dass die ungewöhnlich niedrigen Skalierungsfaktoren dieser Schwingungen auf eine Anharmonizität im angeregten Zustand zurückzuführen ist.

Verbindung	Zustände	$\nu(6a)$	$\nu(12)^*$	$\nu(1)^*$	$\nu(18a)$	$\nu(18b)$	$\nu(6b)$	Lit.
<b>Anisol</b>	$S_0$	553	997	788	1022	260	618	<sup>83, 79</sup>
	$S_0$ - $S_1$ relat. %	- 9.40	-6.02	- .68	- 6.65	- 0.38	-14.72	
	$S_1$	501	937	759	954	259	527	
<b>Phenol</b>	$S_0$	527	999	823	1026	403	619	<sup>109</sup>
	$S_0$ - $S_1$ relat. %	- 9.87	- 6.41	- 4.86	- 6.63	- 1.73	-15.51	
	$S_1$	475	935	783	958	396	523	
<b>Toluol</b>	$S_0$	514	1004	789	1012	340	620	<sup>127, 128</sup>
	$S_0$ - $S_1$ relat. %	- 11.28	- 7.17	-4.82	-4.74	- 17.35 ?	- 14.84	
	$S_1$	456	932	751	964	281	528	
<b>Anilin</b>	$S_0$	527	997	822	1025	375	615	<sup>129, 130</sup>
	$S_0$ - $S_1$ relat. %	- 6.64	- 4.41	-3.04	- 6.34	- 9.87	-7.80	
	$S_1$	492	953	797	960	338	567	
<b>Fluorbenzol</b>	$S_0$	519	1010	812	1028	401	618	<sup>131</sup>
	$S_0$ - $S_1$ relat. %	- 21.00?	- 9.41	- 6.16	- 6.03	-16.71	- 32.20	
	$S_1$	410?	915	762	966	334	419	

<b>Chlorbenzol</b>	S <sub>0</sub>	417	1004	707	1026	295	615	132, 133
	S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> relat. %	---	- 7.17	- 5.23	- 5.95	- 2.03	-15.28	
	S <sub>1</sub>	---	932	670	965	289	521	
<b>Benzonitril</b>	S <sub>0</sub>	457	1003	759	1024	628	628	134-137
	S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> relat. %	- 11.16	- 6.48	---	-5.86	---	-17.20	
	S <sub>1</sub>	406	938	---	964	---	520	
<b>Benzol</b>	S <sub>0</sub>	608	1010	993	1037	---	---	94
	S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> relat. %	- 14.31	---	- 7.04	- 11.38	---	---	
	S <sub>1</sub>	521	---	923	919	---	---	

**Tabelle 4-5: Vergleich der Frequenzen ausgewählter Normalmoden von monosubstituierten Benzolen.**

**\*: In der Literatur wird die Zuordnung der Schwingung  $\nu_1$  und  $\nu_{12}$  oft vertauscht. Hier wird die Zuordnung an der in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 angepasst, um die Frequenzverschiebungen besser vergleichen zu können.**

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Im Kapitel 4.2 erfolgte die profunde Besprechung des isolierten Anisole Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8. Nach Besprechung des reinen elektronischen Überganges und der vibronischen Struktur im elektronischen Grundzustand offenbarte die detaillierte Analyse der REMPI-Spektren von Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 die vibronische Struktur von Anisol im S<sub>1</sub>-Zustand. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten damit erstmals alle 42 Normalschwingungen für Anisol im ersten elektronisch angeregten Zustand plausibel zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale zu Normalmoden basiert dabei auf den von mir durchgeführten quantenchemischen Rechnungen und der Untersuchung des Isotopeneffektes. Zusätzlich wurde die getroffene Zuordnung durch Vergleich mit anderen monosubstituierten Benzolen, speziell Phenol, gestützt. Eine Auswahl an Obertönen und Kombinationsschwingungen bekräftigte dabei die getroffene Zuordnung der Normalmoden.

Nach Auffassung des Autors kann daher die getroffene Zuordnung als zuverlässig betrachtet werden, wobei einige Zuordnungen als vorläufige, nach dem heutigen Kenntnisstand getroffene betrachtet werden müssen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels dienen nun als geeigneter Startpunkt, um unterschiedliche Arten von intermolekularen Wechselwirkungen im  $S_1$ -Zustand von molekularen Aggregaten zu untersuchen. Dabei soll unter anderem der Einfluss der Wechselwirkungen auf die vibronische Struktur von Anisol näher untersucht werden. Als Untersuchungsobjekte für die Wasserstoffbrückenbindung wird im folgenden Kapitel 4.3 detailliert das System Anisol-Ammoniak untersucht. Im Kapitel 4.4 wird dann die Wasserstoffbrücke mit der van-der-Waals-Wechselwirkung im System Anisol/Argon und der Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung im System Anisol/Kohlenstoffdioxid verglichen.



## 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/ $NH_3$  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.

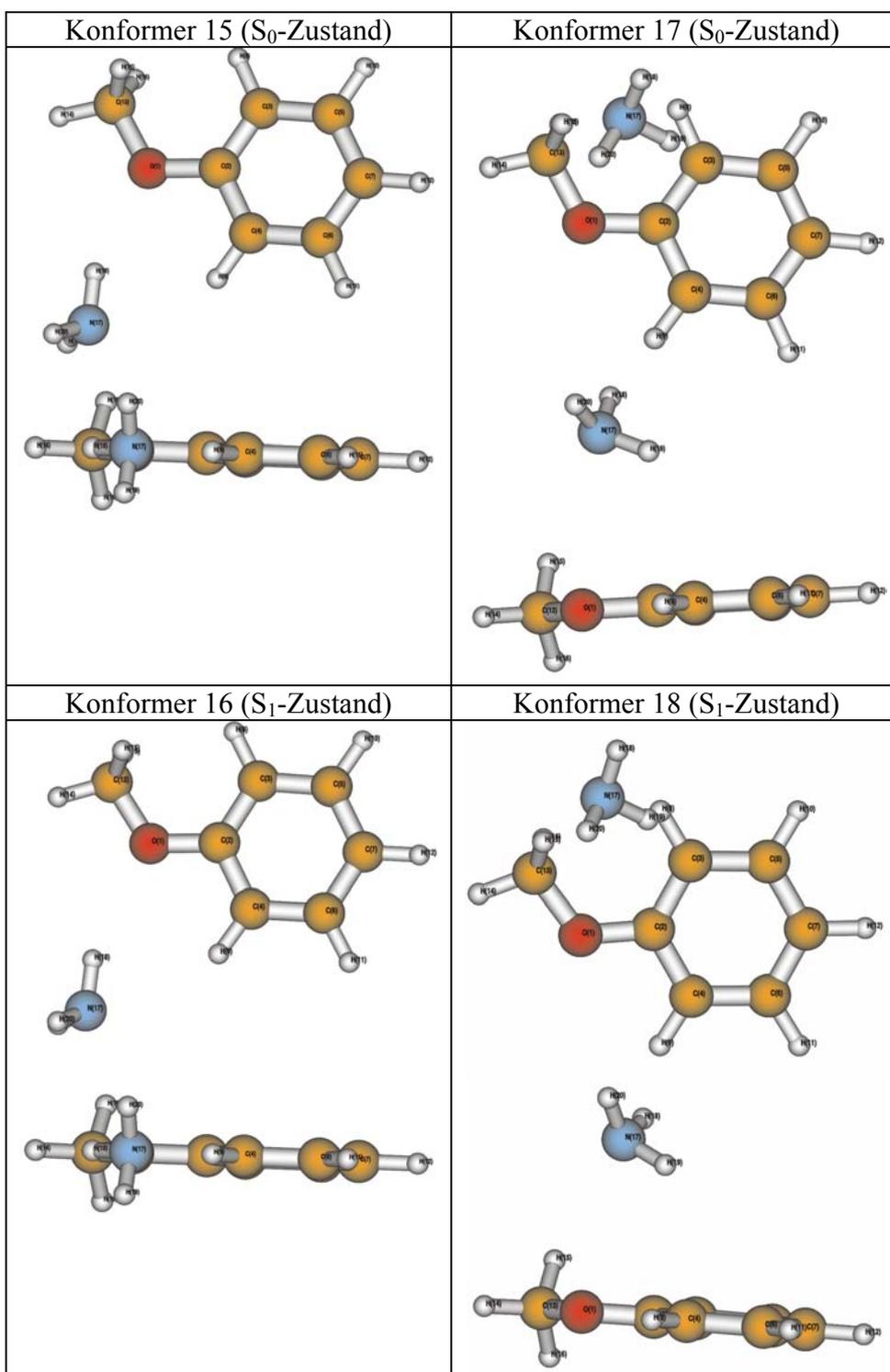


Abbildung 4-26: Berechnete Geometrie der beiden stabilen Konformere 15 und 17 für den  $S_0$ -Zustand sowie 16 und 18 für den  $S_1$ -Zustand, wobei das Konformer 15/16 das stabilere ist.  
Rechnung für  $S_0$ : B3LYP/6-31g++(d,p); für  $S_1$ : CIS/6-31g(d,p)

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.

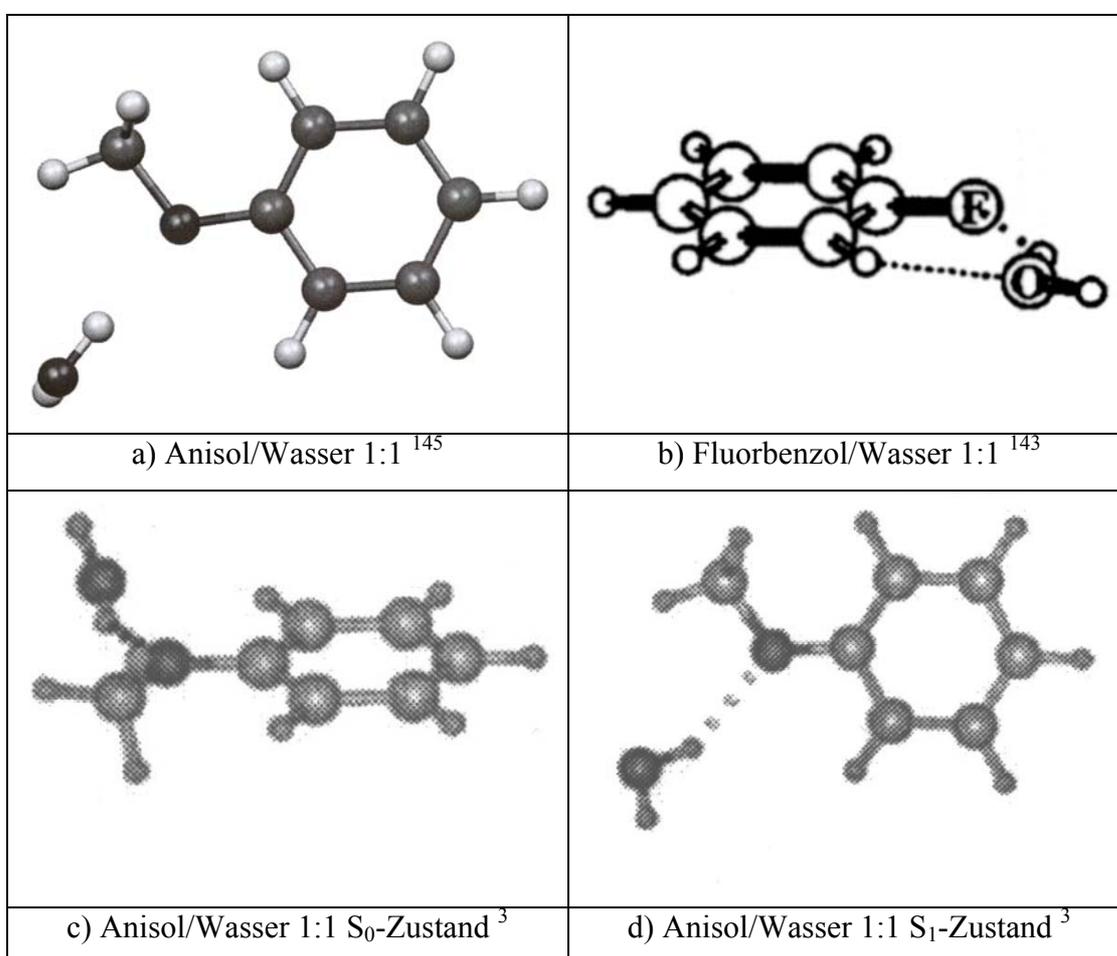


Abbildung 4-27 a bis d: Geometrien der 1:1-Systeme von Anisol/Wasser und Fluorbenzol/Wasser für den S<sub>0</sub>- und den S<sub>1</sub>-Zustand von verschiedenen Arbeitsgruppen.

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-Aminobenzoessäure 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).

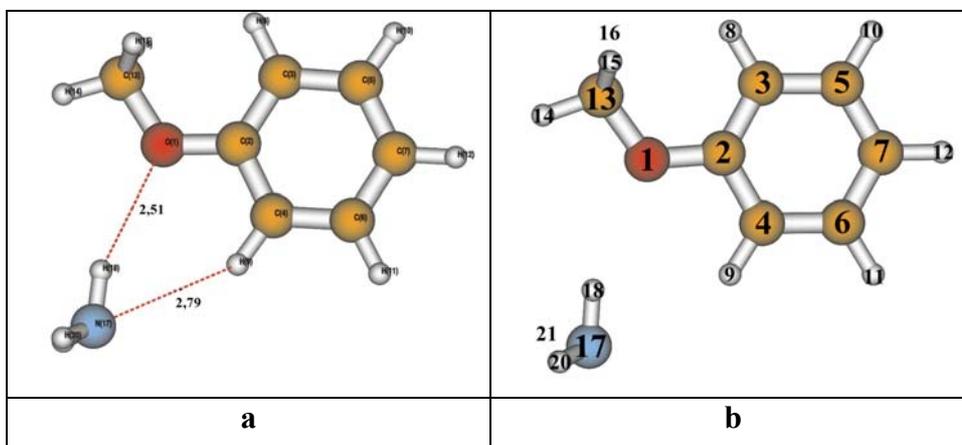


Abbildung 4-28a/b: a) zeigt die beiden H-Brücken (Abstände in [Å]).  
b) zeigt die Nummerierung der Atome im Cluster.

#### 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>.

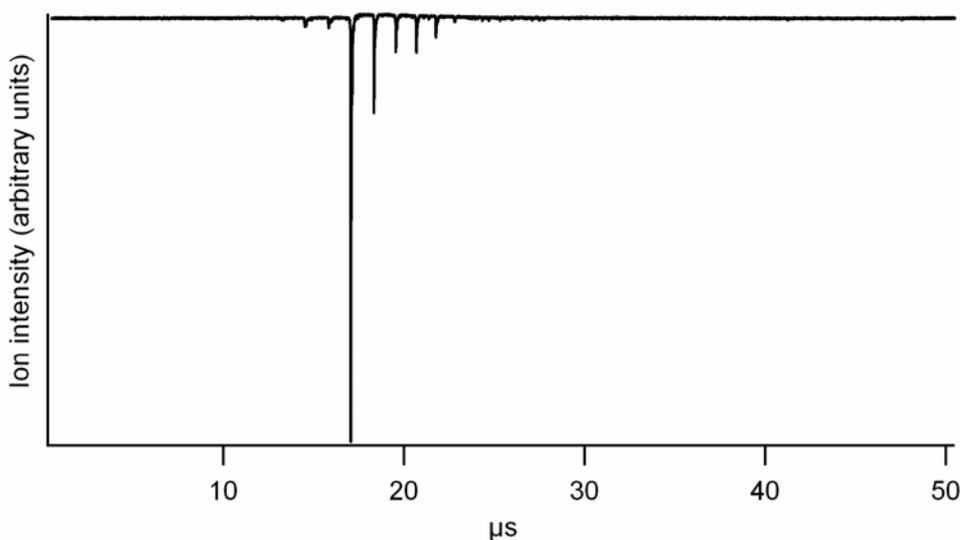
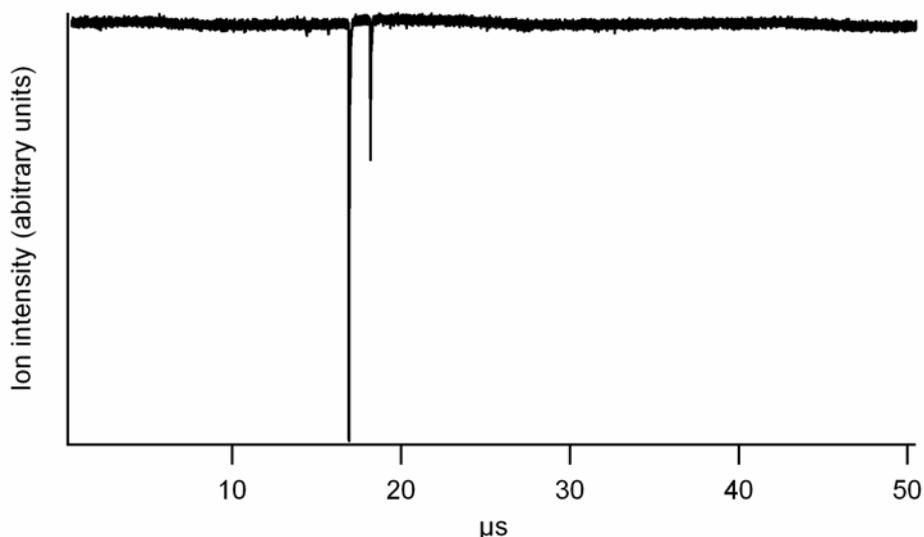


Abbildung 4-29: TOF-Massenspektrum bei 276,23 nm des Anisol-Ammoniakgemisches bei einem Staudruck von 3,0 bar (Laserenergie ca. 10 μJ).

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.**

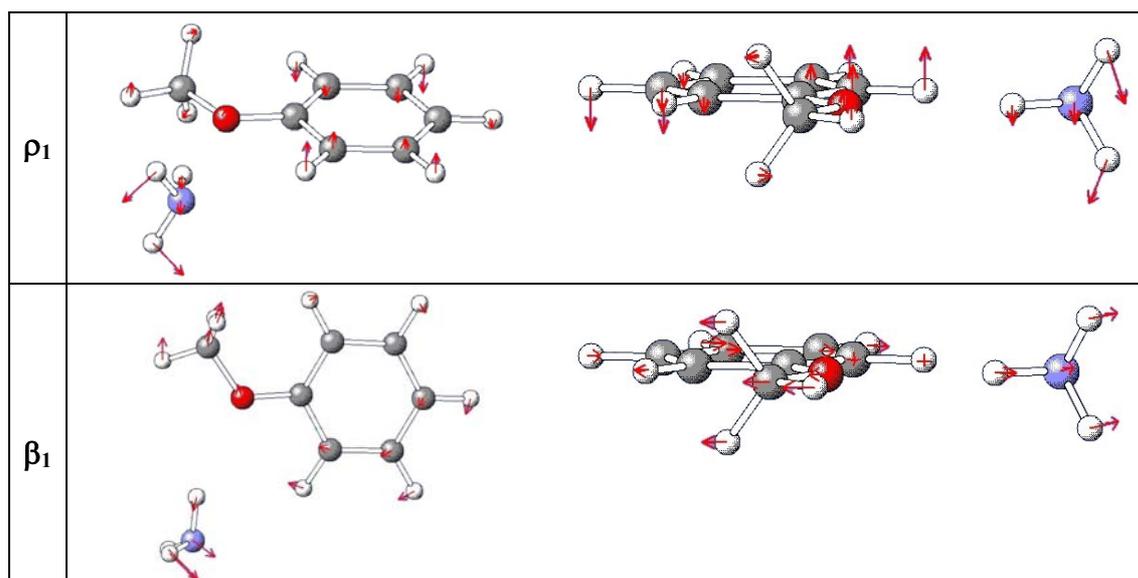
Die bathochrome Verschiebung bedeutet, dass der S<sub>1</sub>-Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit stärker stabilisiert ist als der elektronische Grundzustand (elektronische Stabilität). Daraus kann man schließen, dass die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Anisol im S<sub>1</sub>-Zustand stärker ist 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.



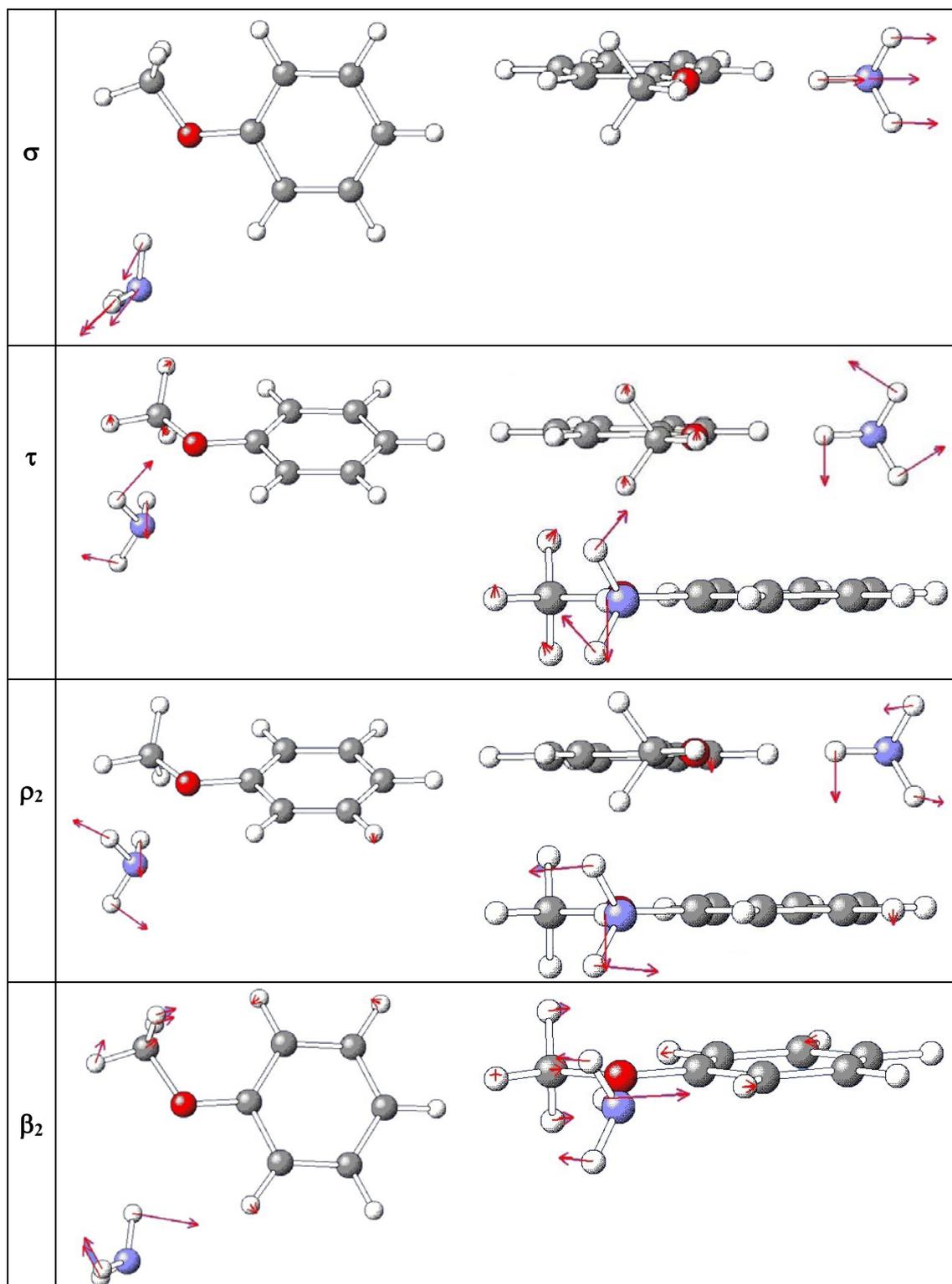
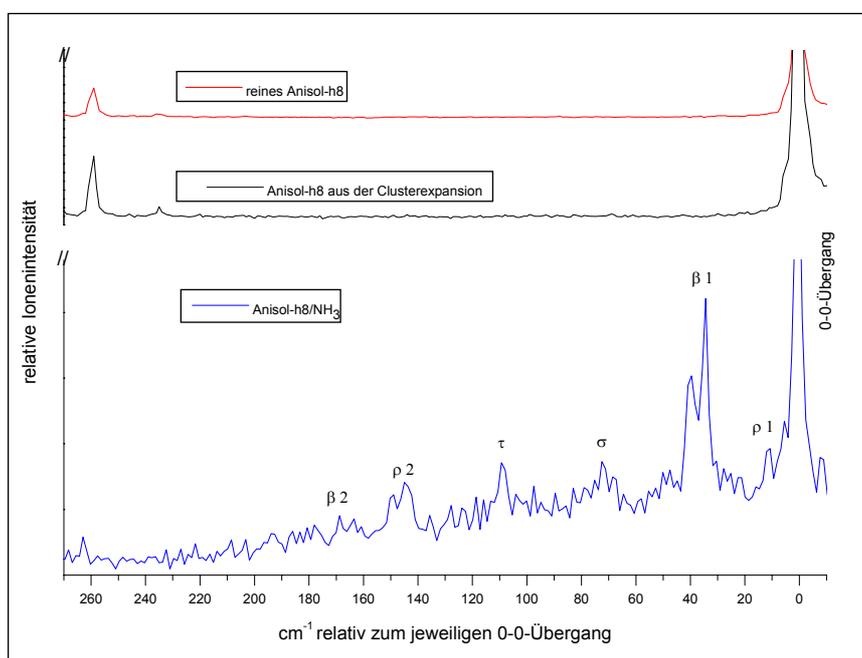


Abbildung 4-31: Schwingungsbilder der sechs intermolekularen Schwingungen im 1:1-System von Anisol-h8/Ammoniak.

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.

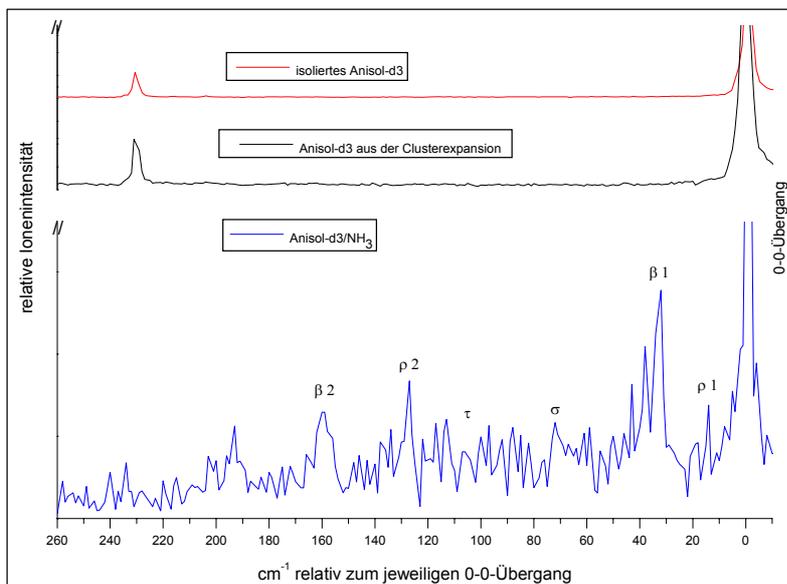
Beim Betrachten der REMPI-Spektren fällt auf, dass einzelne intermolekulare Peaks aufspalten. Dies ist besonders bei dem Signal der Schwingung  $\beta_1$  gegeben. Die Aufspaltung beträgt ca.  $5\text{ cm}^{-1}$ . Zurückzuführen ist dies auf die interne Rotation des Ammoniaks relativ zum Anisol. In der 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.

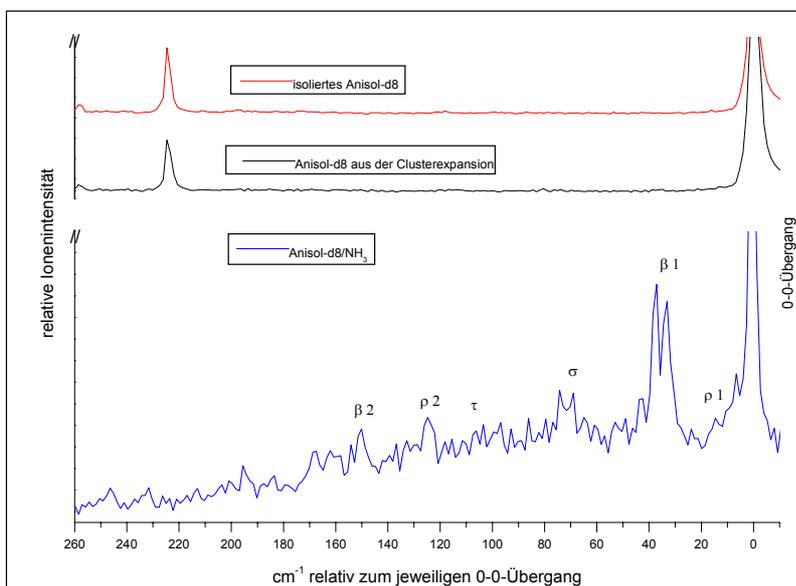
	$\rho_1$	$\beta_1$	$\sigma$	$\tau$	$\rho_2$	$\beta_2$
$S_0$ (berechnet)						
Hh8 NH <sub>3</sub>	29	50	91	102	155	315
D3 NH <sub>3</sub>	29	50	91	101	152	315
D8 NH <sub>3</sub>	28	49	90	101	151	314
H8 ND <sub>3</sub>	28	47	75	86	90	229
$S_1$ (berechnet)						
H8 NH <sub>3</sub>	14	41	68	71	108	254
D3 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.**

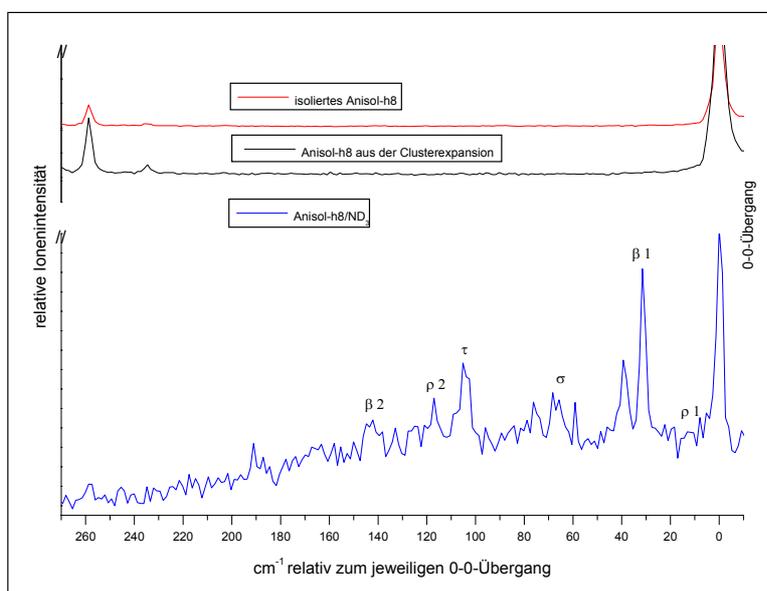
\* :Isotopeneffekt beim Wechsel von Anisol-h8/NH<sub>3</sub> zu Anisol-h8/ND<sub>3</sub> anhand der experimentellen Frequenzen der einzelnen Schwingungen  
S<sub>0</sub>-Zustand: B3LYP/6-31g++(d,p); S<sub>1</sub>-Zustand: CIS/6-31g(d,p)



**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-d<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-OCD<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> (Anisol-d<sub>8</sub>/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.

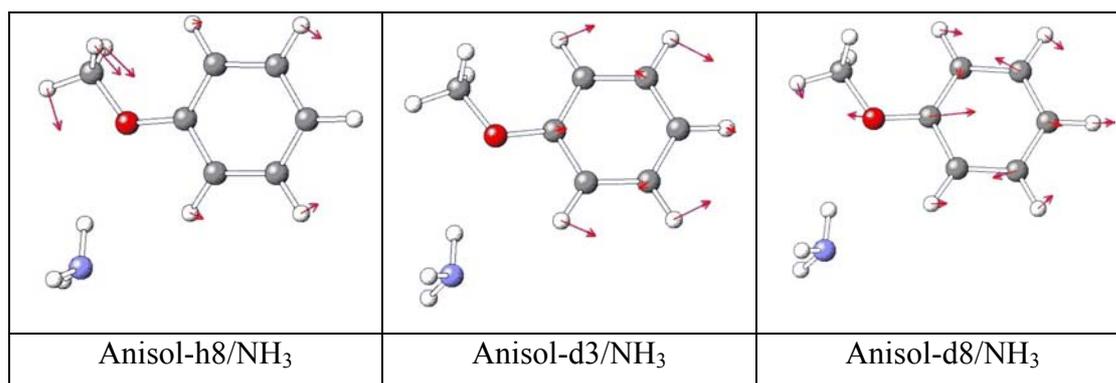
Nach den Kenntnissen des Autors existiert in der Literatur zurzeit keine Veröffentlichung, die eine vollständige Zuordnung aller Normalmoden aufgrund von experimentellen Daten im ersten angeregten Zustand von Aromaten in molekularen Aggregaten diskutiert. Im Folgenden wird daher der Versuch unternommen, 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.

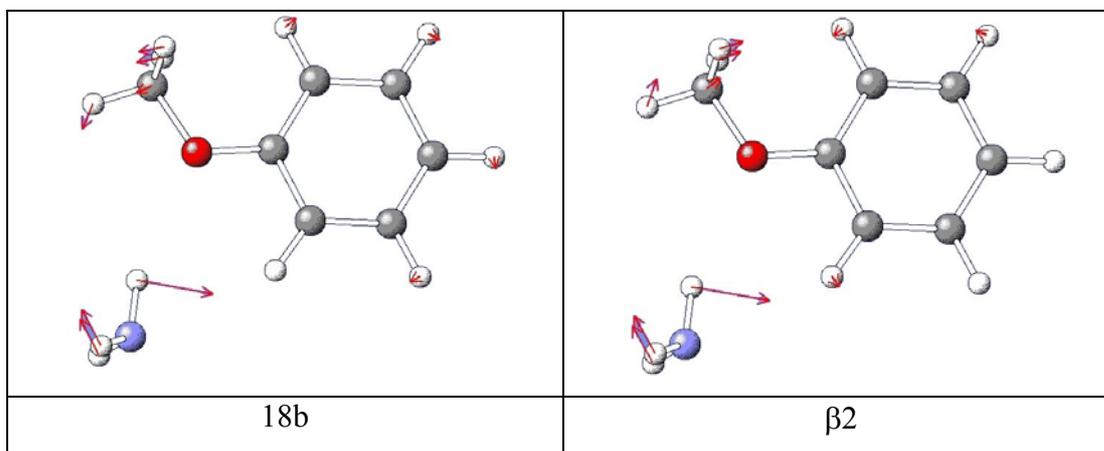
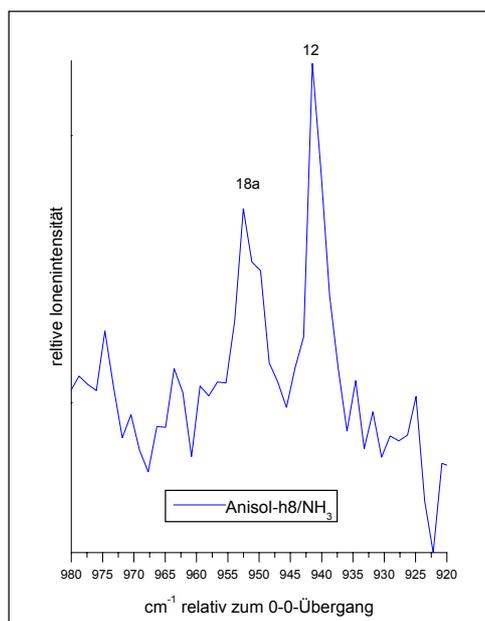


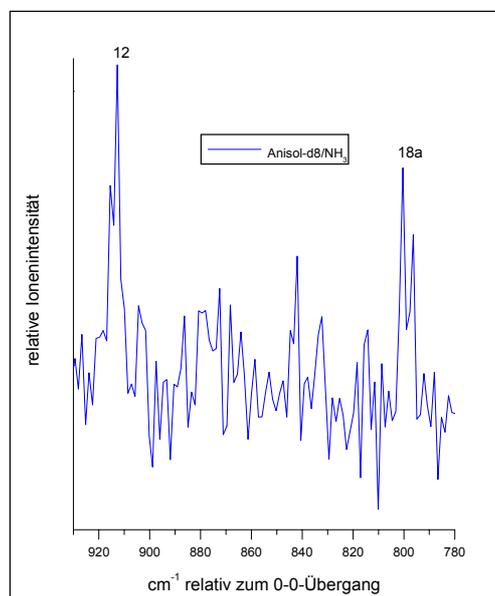
Abbildung 4-37: Schwingungsbilder der Moden 18b und  $\beta_2$  vom System Anisol-h8/NH<sub>3</sub>.

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.

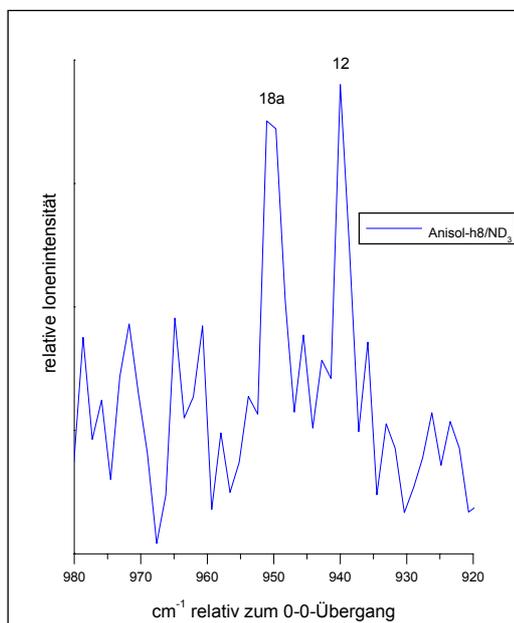
Die Zuordnung der beiden Moden 9a und 15 ist dagegen schwieriger. Man erwartet ebenfalls nur kleine Frequenzveränderungen gegenüber dem freien Anisol. Wenn man davon ausgeht, dass auch die beiden Schwingungen 9a und 15 nicht stark durch die Clusterbildung verschoben werden sollten, so ergeben sich folgende 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.

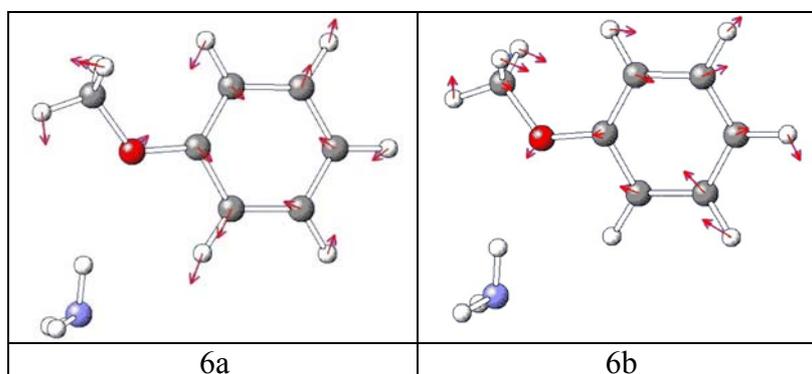
### 4.3.6.3 Radiale in-plane-Schwingungen

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.



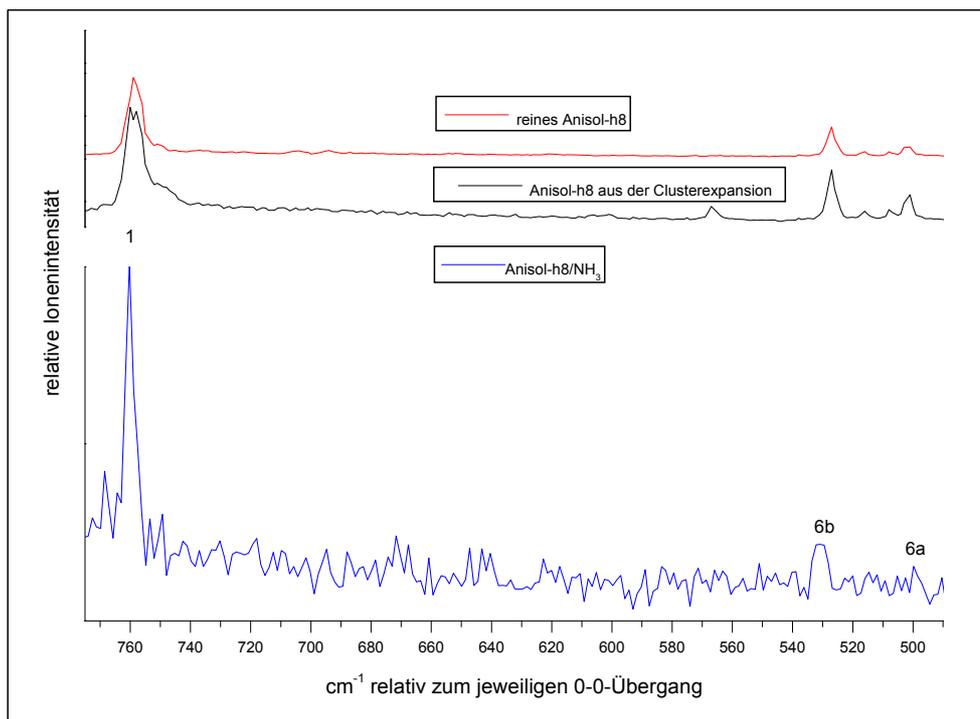
**Abbildung 4-41:** Schwingungsbilder der Moden 6a und 6b im S<sub>1</sub>-Zustand von Anisol-h8/NH<sub>3</sub>.

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 A<sub>1</sub> zählt und damit intensitätsstark erscheint, kann man sie jedoch eindeutig in den einzelnen REMPI-Spektren der Cluster erkennen. Die gefundenen Frequenzen lauten: 941 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>), 939 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>), 912 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und 940 cm<sup>-1</sup> (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 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>), 742 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>), 696 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und 760 cm<sup>-1</sup> (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 cm<sup>-1</sup>/520 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>), 485 cm<sup>-1</sup>/514 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>), 471 cm<sup>-1</sup>/496 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und 499 cm<sup>-1</sup>/520 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/ND<sub>3</sub>). Die dazugehörigen experimentell zugeordneten Werte sind: 500 cm<sup>-1</sup>/531 cm<sup>-1</sup> (Anisol-h8/NH<sub>3</sub>), 490 cm<sup>-1</sup>/519 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d3/NH<sub>3</sub>), 477 cm<sup>-1</sup>/503 cm<sup>-1</sup> (Anisol-d8/NH<sub>3</sub>) und 498 cm<sup>-1</sup>/528 cm<sup>-1</sup> (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  $780 \text{ cm}^{-1}$  bis  $500 \text{ cm}^{-1}$  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.

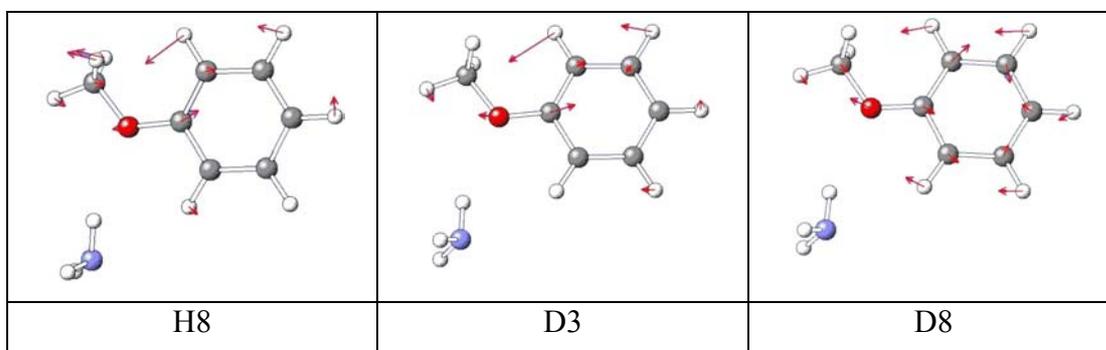


Abbildung 4-43: Schwingungsbilder der Mode 7a (C-OCH<sub>3</sub>-stretch) für Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8.

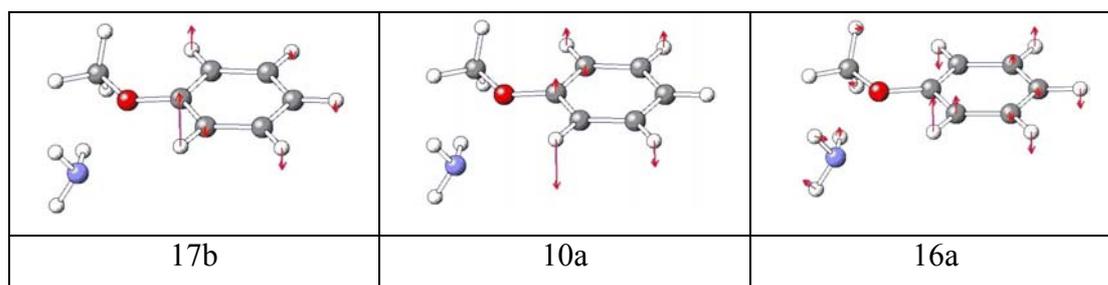
#### 4.3.6.5 Out-of-plane-Schwingungen

	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.

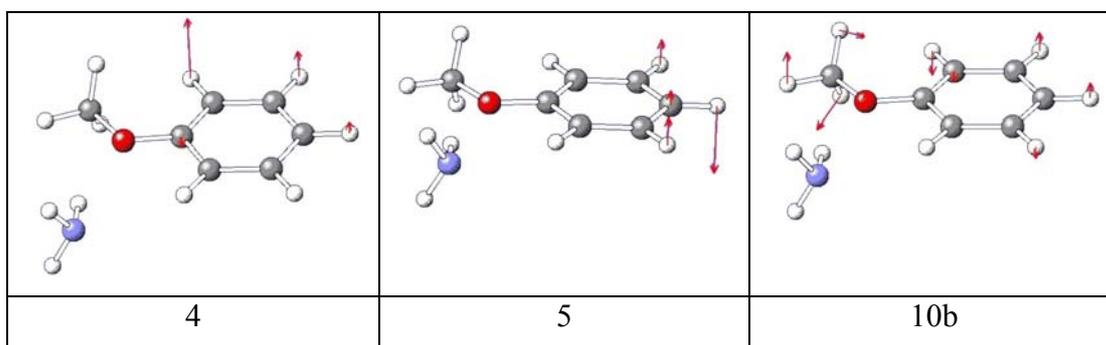


Abbildung 4-45: Schwingungsbilder der Moden 4, 5 und 10b im  $S_1$ -Zustand von Anisol-h8/ $\text{NH}_3$ .

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

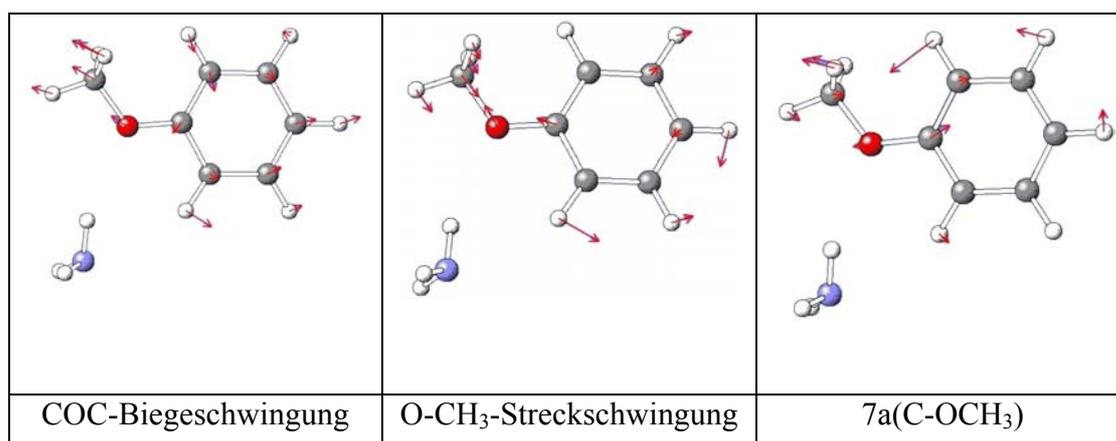
Bei den Schwingungen der Methoxygruppe erwartet man merkliche Verschiebungen, wenn das Sauerstoffatom stark mitschwingt. Grund hierfür ist zum einen die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom(1) des Anisols und dem Wasserstoff-Atom(18) des Ammoniaks (Nummerierung der Atome im Cluster siehe 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-h<sup>8</sup>/ND<sub>3</sub> größer ist als bei Anisol-h<sup>8</sup>/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.

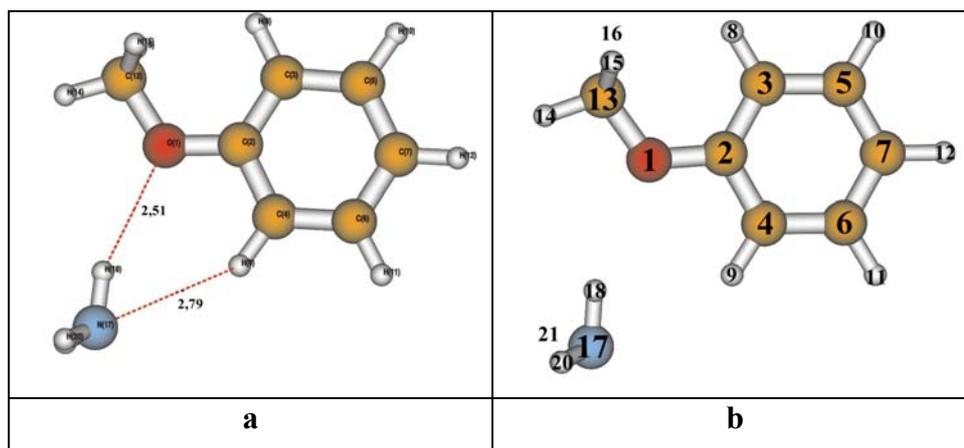
	Berechnete Werte $S_1$				Experimentelle Werte $S_1$			
	1:1-Cluster von				1:1-Cluster von			
	NH <sub>3</sub> - Anisol-			ND <sub>3</sub> - Ani-	NH <sub>3</sub> - Anisol-			ND <sub>3</sub> Ani-
	-h8	-d3	-d8	-h8	-h8	-d3	-d8	-h8
<b>A<sub>1</sub></b>								
6a	499	485	471	499	500	490	477	498
12	948	948	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.

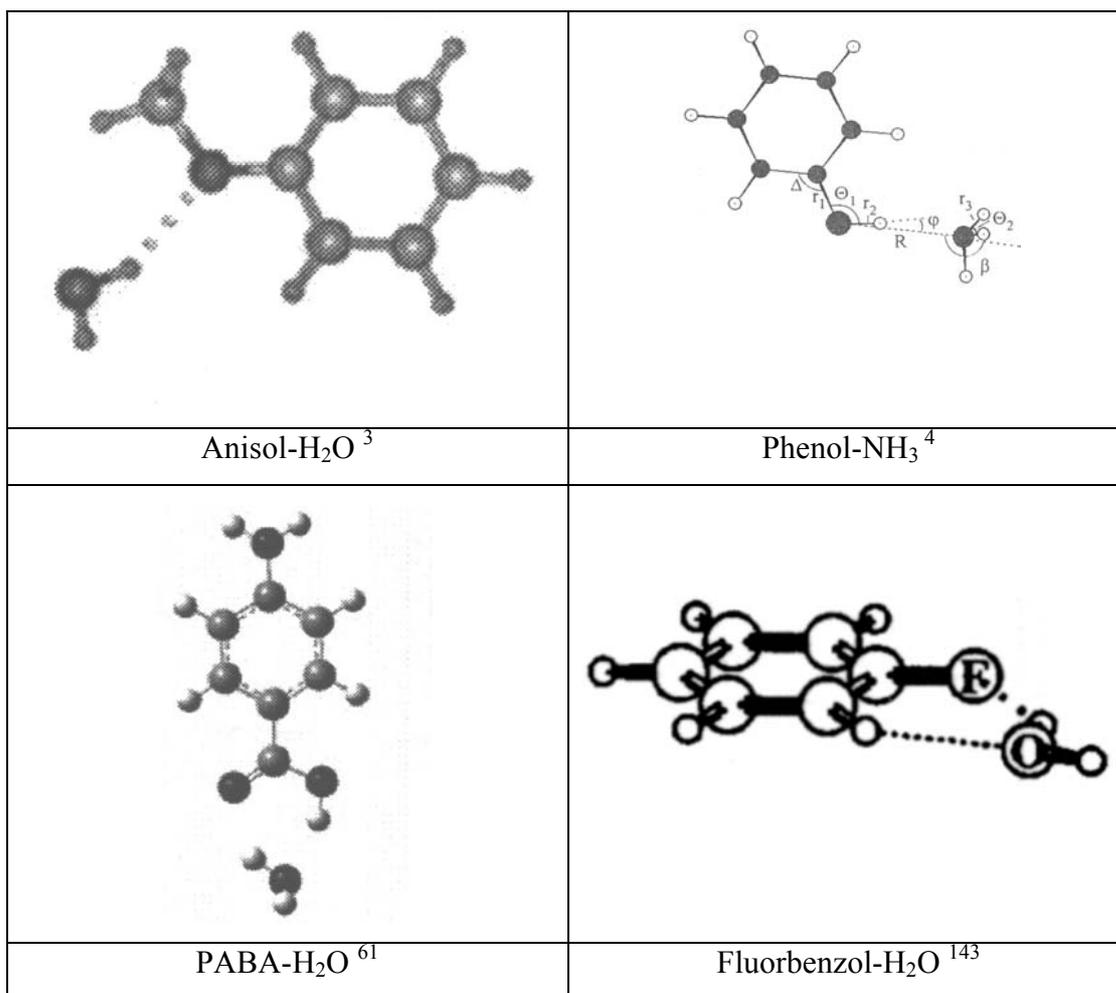


Abbildung 4-48: Geometrie der Systeme Anisol-NH<sub>3</sub>, Phenol-NH<sub>3</sub>, PABA-H<sub>2</sub>O und FB-H<sub>2</sub>O.

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.



## 4.4 Vergleich des NH<sub>3</sub>-Systems mit Anisol-1:1-Clustern von Ar, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O

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  $\pi$ -System in Wechselwirkung tritt (Konformer 1 und 2, siehe Anhang A). Im System Anisol-CO<sub>2</sub>, wo neben der van-der-Waals-Wechselwirkung im Wesentlichen die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung dominiert, orientiert sich im stabilsten Konformer (Konformer 3 für den S<sub>0</sub>-Zustand, Konformer 4 für den S<sub>1</sub>-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 CO<sub>2</sub> isomorphe Distickstoffmonoxid ausgewählt. Als stabilstes Konformer (Konformer 7 für den S<sub>0</sub>-Zustand, Konformer 8 für den S<sub>1</sub>-Zustand, siehe Anhang A) neben mindestens drei weiteren Konformeren (Konformere 9 bis 14; siehe Anhang A), ergab sich eine Anordnung, in der sich das N<sub>2</sub>O in einer „side-on“-Stellung zum Ring befindet. Dadurch scheint sich eine maximale Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolen Anisol und Distickstoffmonoxid auszubilden.

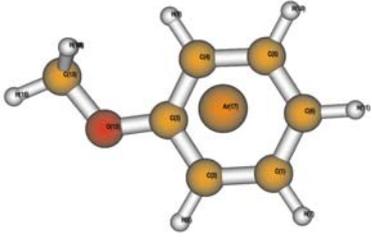
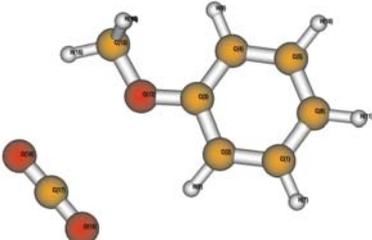
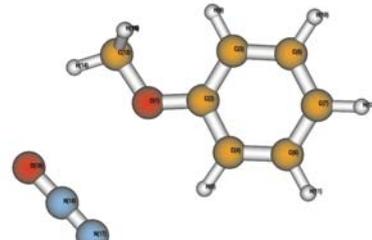
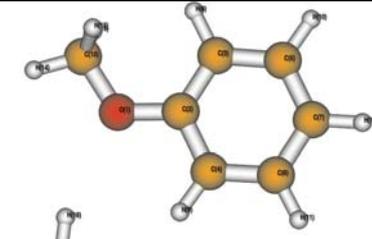
Cluster	Geometrie (S <sub>1</sub> )	Inter. Wechselwirkung	Stärke der WW
Anisol-h8/Ar		van-der-Waals	
Anisol-h8/CO <sub>2</sub>		van-der-Waals + Quadrupol	
Anisol-h8/N <sub>2</sub> O		van-der-Waals + Quadrupol + Dipol	
Anisol-h8/NH <sub>3</sub>		van-der-Waals + Quadrupol + Dipol + H-Brücke	

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/NH<sub>3</sub>-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<sup>-1</sup> gemessen wurde.

Der 0-0-Übergang für den Anisol-Argon-Cluster wurde im REMPI-Spektrum dem Signal bei 36.356 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Damit ergibt sich eine Rotverschiebung (bathochrom) von 39 cm<sup>-1</sup>. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der für andere Argon-Aggregate. So findet Bieske et al.<sup>173</sup> für die Systeme mit Chlorbenzol bzw. Fluorbenzol Verschiebungen von 27 cm<sup>-1</sup> bzw. 24 cm<sup>-1</sup> und für das System Phenol/Argon 36 cm<sup>-1</sup>. Auch Argon-Systeme mit Indol<sup>174</sup> und 2-Aminopyridin<sup>5</sup> ergeben bathochrome Shifts von 26 cm<sup>-1</sup> und 34 cm<sup>-1</sup>. 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.

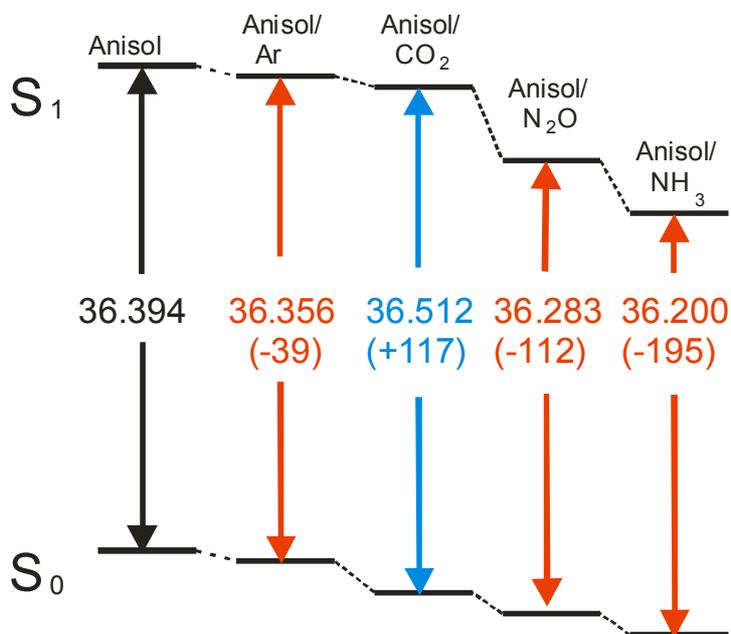
Für das System Anisol-N<sub>2</sub>O ergibt sich mit einem 0-0-Übergang von  $36.283 \text{ cm}^{-1}$  eine Rotverschiebung von  $112 \text{ cm}^{-1}$ . Das System wird bei der elektronischen Anregung also stärker stabilisiert als beim Argon-System. Diese stärkere Verschiebung kann darauf zurückgeführt 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  $195 \text{ cm}^{-1}$  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 N<sub>2</sub>O-Cluster hin zum NH<sub>3</sub>-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 S<sub>1</sub>-Zustand stärker stabilisiert als der S<sub>0</sub>-Zustand. Das heißt also: Je stärker die Wechselwirkung im System ist, desto höher ist der Stabilitätsgewinn.

Ein weiteres interessantes System ist das Anisol-CO<sub>2</sub>-System. Hier findet eine Blauverschiebung (hypsochrom) zu höheren Energien statt. Insgesamt wird das System daher beim Übergang vom S<sub>0</sub>- in den S<sub>1</sub>-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<sup>2, 59-61</sup>.

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 S<sub>0</sub>-Zustand in den S<sub>1</sub>-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  $\sigma$ -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 S<sub>1</sub>-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.

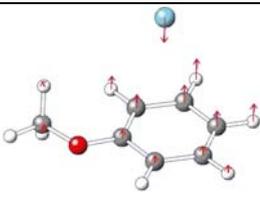
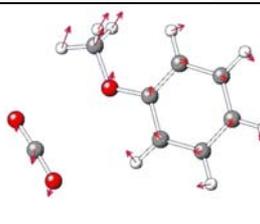
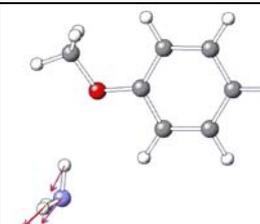
Anisol/Ar	Anisol/CO <sub>2</sub>	Anisol/NH <sub>3</sub>
		
+42 cm <sup>-1</sup>	+60 cm <sup>-1</sup>	+72 cm <sup>-1</sup>

Abbildung 4-51: Schwingungsbilder und Frequenzen der  $\sigma$ -Schwingung für verschiedene 1:1-Systeme im S<sub>1</sub>-Zustand.

## 4.4.4 Intramolekulare Schwingungen

	Anisol-h8/Ar		Anisol-h8/CO <sub>2</sub>		Anisol-h8/NH <sub>3</sub>	
	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Δ zu Ani.-h8 [cm <sup>-1</sup> ]	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Δ zu Ani.-h8 [cm <sup>-1</sup> ]	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Δ zu Ani.-h8 [cm <sup>-1</sup> ]
C-OCH <sub>3</sub> tors.	86	-2	83	-5	89	1
10b	146	-4	154	4	150	0
18b	260	1	270	11	263	4
O-CH <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> stretch	1020	4	1011	-5	1042	26
9b	994	0	996	2	994	0
CH <sub>3</sub> rocking a'	1151	-1	1148	-4	1151	-1
15	942	-1	940	-3	943	0
9a	947	-1	950	2	950	2
CH <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> sym.def. a'	1415	0	1417	2	1421	6
19b	1480	1	1483	4	1478	-1
CH <sub>3</sub> asym.def. a'	1446	3	1445	2	1443	0
CH <sub>3</sub> 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

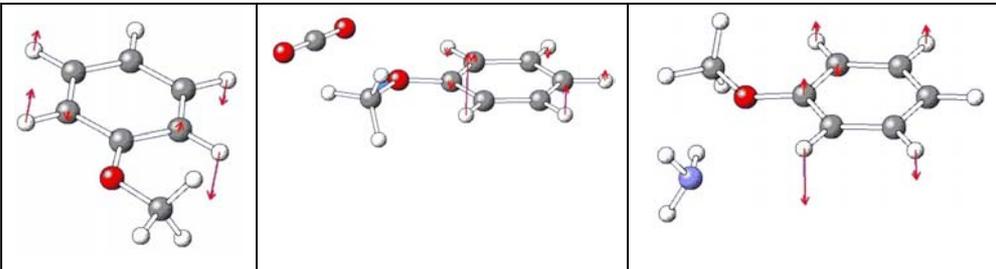
Tabelle 4-16: Experimentelle Frequenzen der intramolekularen Schwingungen der Anisol-Cluster mit Ar, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> im S<sub>1</sub>-Zustand sowie ihre Verschiebungen relativ zum reinen Anisol.

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-N<sub>2</sub>O-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.

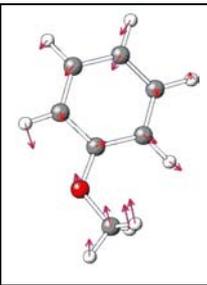
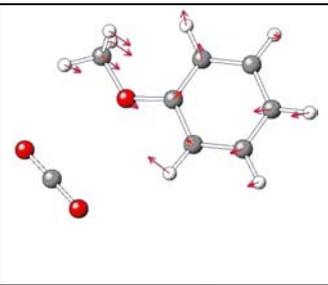
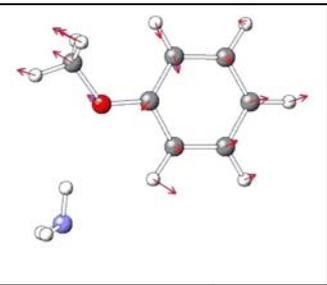
Anders verhält es sich bei der Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung im System Anisol-Kohlenstoffdioxid. Hier findet man deutliche, aber geringe Verschiebungen. Daher werden im Folgenden diese Verschiebungen mit denen im Anisol-Ammoniak-System verglichen. Dafür werden zunächst die intramolekularen Schwingungen 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/CO<sub>2</sub>-System um +6 cm<sup>-1</sup> und im Anisol/NH<sub>3</sub>-System um +31 cm<sup>-1</sup> verschoben. Dieses Verhalten deutet auf eine sehr schwache H-Brücke C<sub>Aromat</sub>-H...O(-C-O) im CO<sub>2</sub>-System und auf eine stärkere H-Brücke C<sub>Aromat</sub>-H...N(H<sub>3</sub>) im NH<sub>3</sub>-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 eV<sup>175</sup>) ein effektiverer Donator als das vom Kohlenstoffdioxid (IP=13,773 eV<sup>175</sup>). Die beteiligten intermolekularen Abstände sind praktisch gleich, was den dominierenden Einfluss der Stärke der Protonenakzeptor-Eigenschaft zeigt.

		
	+6 cm <sup>-1</sup>	+31 cm <sup>-1</sup>
Anisol-h8	Anisol-h8/CO <sub>2</sub>	Anisol-h8/NH <sub>3</sub>

**Abbildung 4-52: Schwingungsbilder der Mode 10a für die Systeme Anisol-h8; Anisol-h8/CO<sub>2</sub> und Anisol-h8/NH<sub>3</sub> für den S<sub>1</sub>-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/CO<sub>2</sub> und Anisol/NH<sub>3</sub> gegenüber dem isolierten Anisol erschwert ( $+4\text{ cm}^{-1}$  und  $+19\text{ cm}^{-1}$ ). Dabei liegt die Verschiebung im CO<sub>2</sub>-Aggregat an der Grenze der Messgenauigkeit. Im NH<sub>3</sub>-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/CO<sub>2</sub>-System, sind demgegenüber fast zu vernachlässigen.

		
	$+4\text{ cm}^{-1}$	$+19\text{ cm}^{-1}$
Anisol-h8	Anisol-h8/CO <sub>2</sub>	Anisol-h8/NH <sub>3</sub>

**Abbildung 4-53: Schwingungsbilder der COC-Biegeschwingung für die Systeme Anisol-h8, Anisol-h8/CO<sub>2</sub> und Anisol-h8/NH<sub>3</sub> für den S<sub>1</sub>-Zustand.**

Neben den eben besprochenen Fällen treten Verschiebungen von intramolekularen Schwingungsfrequenzen gegenüber Anisol nur in Anisol/NH<sub>3</sub> bzw. nur in Anisol/CO<sub>2</sub> auf. Im Anisol/NH<sub>3</sub>-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-CH<sub>3</sub>-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-CH<sub>3</sub>-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/CO<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup> erfährt. Eine einleuchtende Begründung für diese relativ große Verschiebung kann derzeit nicht gegeben werden.

Interessant ist die O-CH<sub>3</sub>-Streckschwingung, da sie im CO<sub>2</sub>-System zu kleineren Wellenzahlen (-5 cm<sup>-1</sup>) hin verschoben wird und im NH<sub>3</sub>-System zu deutlich größeren (+26 cm<sup>-1</sup>). Für das Ammoniak-System führen wir dies auf die erschwerte Anregung des Sauerstoffatoms(1) durch die Wasserstoffbrückenbindung zurück. Im CO<sub>2</sub>-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 S<sub>1</sub>-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.

