

IR/UV-Doppelresonanzspektroskopie an  
aromatischen Molekülen  
und deren wasserstoffbrückengebundenen  
Clustern

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER

HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT

Von Diplom-Chemiker Claus Unterberg aus Düsseldorf an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität vorgelegt.

Düsseldorf, 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Januar 2002 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Markus Gerhards

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2002

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns möchte ich für die freundliche Aufnahme in sein Institut und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Markus Gerhards danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Vergabe des Themas. Darüber hinaus möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Diskussionen bedanken.

Meinen Kollegen Andreas Gerlach und Andreas Jansen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, Herrn Andreas Gerlach möchte ich zudem für seine Unterstützung bei den Messungen zum 3-Aminophenol und Ac-Phe-OMe danken.

Herrn Klaus Kelbert danke ich für seine schnelle und kompetente Hilfe beim Erstellen elektronischer Bauteile.

Danken möchte ich auch den Universitätswerkstätten der Chemie und Physik unter der Leitung der Herren Bütgenbach und Kiehl für die stets umgehende und präzise Umsetzung der Aufträge zur Herstellung einer Vielzahl von feinmechanischen Einzelteilen.

Dem Rechenzentrum der Universität Düsseldorf möchte ich für die großzügig zur Verfügung gestellte Rechenzeit danken.

Abschließend möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für das kooperative Arbeitsklima danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Rolf und Helga Unterberg, meinem Onkel Reiner Unterberg und Marcus Jaeger, auf deren tatkräftige Unterstützung und Motivation ich jederzeit bauen konnte.



# INHALT

<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>1 Apparatur und Laser</b>	<b>9</b>
1.1 Vakuumapparatur	9
1.2 UV-Laser	12
1.3 IR-Laser	12
<b>2 Methoden</b>	<b>15</b>
2.1 UV-Spektroskopische-Methoden	15
2.2 IR-spektroskopische Methoden	24
<b>Ergebnisse</b>	<b>31</b>
<b>1 Das Resorcin<sup>+</sup>-Kation</b>	<b>33</b>
1.1 Stand der Forschung	33
1.2 Theoretische Untersuchungen	35
1.3 Experimentelle Untersuchungen	35
1.4 Diskussion der Ergebnisse	36
1.5 Zusammenfassung:	45
<b>2 Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster</b>	<b>47</b>
2.1 Stand der Forschung	47
2.2 Experimenteller Aufbau	47
2.3 Theoretische Untersuchungen und berechnete Strukturen	48
2.4 Ergebnisse und Diskussion	51
<b>3 Der Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cluster</b>	<b>57</b>
3.1 Stand der Forschung	57
3.2 Experimenteller Aufbau	58
3.3 Theoretische Untersuchungen und Diskussion der Ergebnisse	58

<b>4 Das Indol<sup>+</sup>-Kation und der Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster</b>	<b>63</b>
4.1 Stand der Forschung	63
4.2 Experimentelle Untersuchungen	65
4.3 Theoretische Untersuchungen	65
4.4 Diskussion der Ergebnisse	68
4.5 Zusammenfassung	83
<b>5 Die Catechol(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>- und Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>-Cluster</b>	<b>85</b>
5.1 Stand der Forschung	85
5.2 Experimentelle Untersuchungen	86
5.3 Theoretische Untersuchungen	87
5.4 Diskussion der Ergebnisse	92
5.5 Zusammenfassung	101
<b>6 Das 4-Aminophenol<sup>+</sup>-Kation und der 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>-Cluster</b>	<b>103</b>
6.1 Stand der Forschung	103
6.2 Experimentelle Untersuchungen	104
6.3 Theoretische Untersuchungen	104
6.4 Diskussion der Ergebnisse	108
<b>7 Das 3-Aminophenol<sup>+</sup>-Kation und der 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster</b>	<b>119</b>
7.1 Stand der Forschung	119
7.2 Experimentelle Untersuchungen	119
7.3 Theoretische Untersuchungen	120
7.4 Diskussion der Ergebnisse	120
7.5 Diskussion der Umlagerungsreaktion in Aminophenolen	128
<b>8 Ac-Phe-OMe: ein <math>\beta</math>-Faltblatt-Modellsystem</b>	<b>131</b>
8.1 Grundlagen und Motivation	131
8.2 Stand der Forschung	139
8.3 Experimentelle Untersuchungen	140
8.4 Diskussion der Ergebnisse und Theoretische Untersuchungen	140
8.5 Zusammenfassung	150
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>151</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>157</b>
<b>Publikationen</b>	<b>159</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

# EINLEITUNG

Wasserstoffbrückenbindungen spielen bei vielen chemischen und biologischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Sowohl die Solvataion eines Moleküls in einem protischen Lösemittel, wie beispielsweise Wasser, als auch die Struktur komplexer, biologischer Systeme, wie der DNA und der Proteine, werden durch das Knüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Unter einer solchen Bindung versteht man die Verbindung zwischen einer protonendonierenden Gruppe, also einer OH- oder NH-Gruppe, und einem Protonenakzeptor. Sie kann sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet werden.

Zur Untersuchung wasserstoffbrückengebundener Systeme wird die Laserspektroskopie in Kombination mit einer Molekularstrahlapparatur eingesetzt<sup>1,2</sup>. Es ist hierdurch möglich, Schwingungsspektren einzelner wasserstoffbrückengebundener Cluster im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ), im elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ), sowie im ionischen Zustand ( $D_0$ ) zu untersuchen. Besonders der ionische ( $D_0$ )-Zustand ist hierbei zur Beschreibung von Protonentransferprozessen von besonderem Interesse.

Bei den in dieser Arbeit aufgeführten Experimenten kommt zusätzlich ein IR-Lasersystem zum Einsatz. Hierdurch ist es möglich, Schwingungsspektren im Bereich von 2800 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  aufzunehmen. In diesem Bereich liegen die CH-, NH- und OH-Streckschwingungen, die für die Struktur wasserstoffbrückengebundener Cluster von besonderer Bedeutung sind. Durch den Vergleich mit *ab initio* Rechnungen können Aussagen über Struktur und Dynamik wasserstoffbrückengebundener Systeme getroffen werden.

Auf die verwendeten Techniken wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen.



# 1 Apparatur und Laser

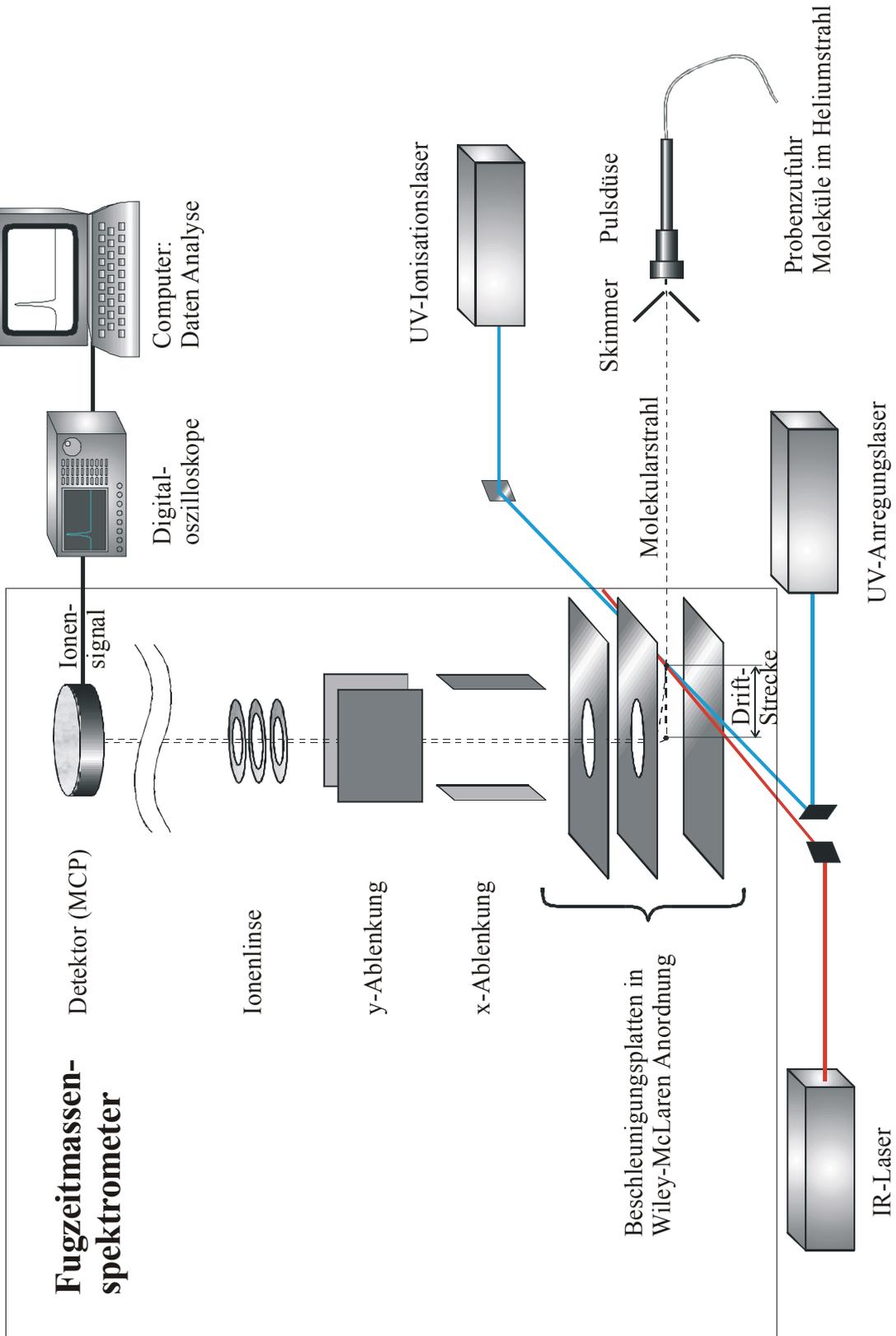
Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Messungen wurden an einer Molekularstrahlapparatur durchgeführt. Durch die Verwendung einer solchen Apparatur ist es möglich, Spektren von kalten Molekülen (wenige Kelvin) aufzunehmen. Dies ist notwendig, um möglichst hoch aufgelöste Spektren, also Spektren mit einer geringen Rotationsverbreiterung, zu erhalten. Zusätzlich soll durch die Abkühlung das Auftreten von heißen Banden vermieden werden. Dies führt zu einer Vereinfachung und bedingt dadurch eine leichtere Interpretierbarkeit der Spektren.

## 1.1 VAKUUMAPPARATUR

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine 3-Kammer-Vakuumapparatur verwendet<sup>3</sup>, die differentiell gepumpt werden kann. In der ersten Kammer ist die Pulsdüse (General Valve Iota One mit einer 500  $\mu\text{m}$  Öffnung) untergebracht, deren Position in allen drei Raumrichtungen mittels einer Schrittmotorsteuerung im laufenden Betrieb von außen verstellbar ist. Darüber hinaus ist es möglich, ebenfalls mit einer Schrittmotorsteuerung die vertikale und die horizontale Verkippung zu optimieren. Der von der Pulsdüse ausgesandte Molekularstrahl trifft nach 20 mm auf einen Skimmer mit einem Lochdurchmesser von 1 mm, dies ist auch zugleich der Übergang in die zweite Kammer. In dieser kreuzt der Molekularstrahl die Laserstrahlen, wodurch einzelne Moleküle innerhalb des Strahls ionisiert werden können. Nach der Ionisation durch die Laser, passieren die entstehenden Ionen und neutralen Teilchen noch eine 20 mm lange Driftstrecke. Zur Trennung von Ionen und Neutralteilchen kann ein schwaches elektrisches Feld zugeschaltet werden. Nach Durchlauf der Driftstrecke wird ein starker elektrischer Puls geschaltet, welcher die Ionen in Richtung des Detektors beschleunigt. Zur Verbesserung der Massenauflösung geschieht dies durch eine Wiley-McLaren-Anordnung<sup>4</sup>. Die dritte Kammer der Apparatur entspricht der Flugstrecke eines linearen Massenspektrometers, welche die

Ionen nach dem Abzugspuls bis zum Erreichen des Detektors zurücklegen müssen. Sie ist rechtwinklig zur ersten und zweiten Kammer angeordnet. Je nach ihrer Masse und Ladung brauchen die Ionen für diesen Weg unterschiedlich lange und erreichen somit den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten. Man erhält auf diese Weise eine Massenauflösung von  $m/\Delta m=1700$  bei einer Masse von 110 *amu*.

Zur zeitlichen Steuerung des Experiments wird eine DG 535 Uhr (Stanford Research) verwendet. Sie steuert sowohl die Laser, als auch das Zuschalten der Abzugsspannung.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Apparatur

## 1.2 UV-LASER

Als Anregungslaser wird ein gepulstes, Nd-YAG-Laser gepumptes Farbstofflasersystem mit Verdopplereinheit der Firma *Lumonics* verwendet. Der Nd-YAG-Laser (HY 400) wird frequenzverdoppelt bei einer Wellenlänge von 532 nm und 10 Hz betrieben. Der Farbstofflaser (HD 300) hat eine spektrale Auflösung von  $0,07 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verdopplung erfolgt mit einem BBO-Kristall in einer synchronisierten Verdopplereinheit (HT 1000).

Das System des Ionisationslasers wird mit einem Nd-YAG Laser (HY 750) gepumpt, welcher sowohl bei 532 nm, als auch bei 355 nm betrieben werden kann. Der Farbstofflaser und die Verdopplereinheit entsprechen denen des Anregungslasers. In der Verdopplereinheit wird ein KDP-Kristall verwendet.

## 1.3 IR-LASER

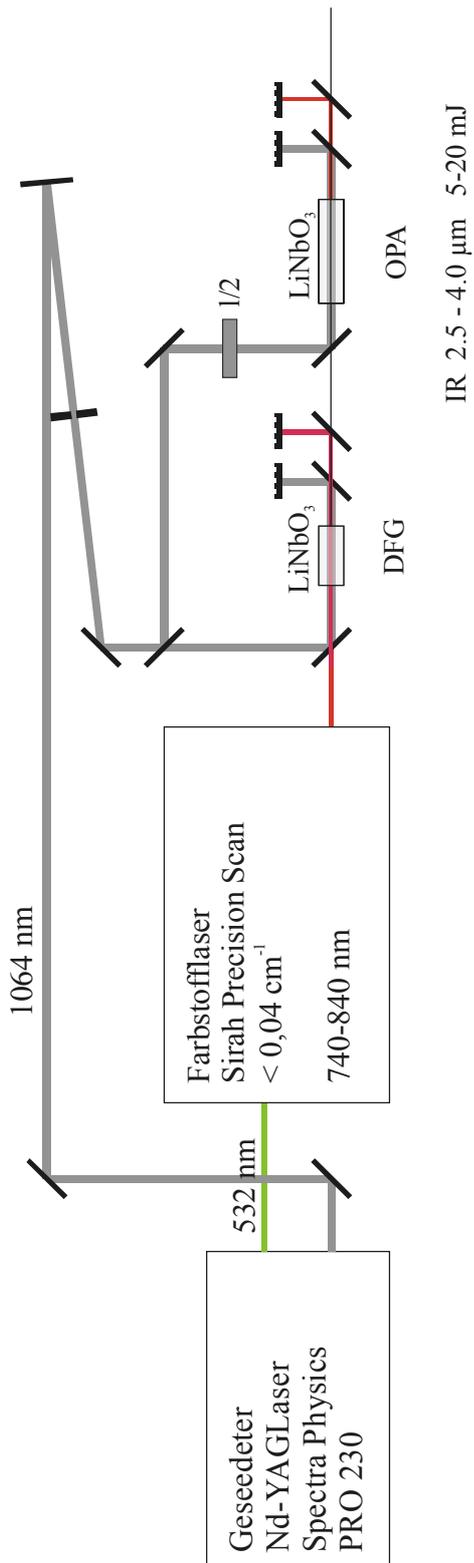
Das in der Arbeit verwendete IR-Lasersystem stellt eine Neuentwicklung dar. Als Pumplaser wird ein gepulster Nd-YAG Laser (Pulslänge 12 ns) der Firma Spectra-Physics (PRO-230) verwendet. Die Fundamentale (1064 nm) dieses Lasers wird in einem nichtlinearen Prozess verdoppelt (KDP zweiter Ordnung). Somit erhält man einen Laserstrahl mit 532 nm und den, nach dem nichtlinearen Prozess verbleibenden Strahl mit 1064 nm. Diese beiden Strahlen werden mittels eines dichroitischen Spiegels voneinander getrennt.

Der Strahl mit 532 nm wird zum Pumpen eines Farbstofflasers verwendet (SIRAH, Precision Scan). Durch Verwendung der Laserfarbstoffe Styryl 8, Styryl 9 und deren Mischungen, erhält man Laserlicht im Bereich von 740 – 840 nm mit einer durchschnittlichen Leistung von 10 mJ/Puls. Wie sich herausstellte, ist es vorteilhaft, als Lösemittel für die Laserfarbstoffe Dimethylsulfoxid (DMSO) anstelle von Methanol zu verwenden. Diese Maßnahme führt zu einer Verschiebung des nutzbaren Bereichs von Styryl 8 um 10 nm zu höheren Wellenlängen. Dadurch kann das Mischen von Styryl 8 mit dem erheblich instabileren Styryl 9 weitgehend vermieden werden.

In einem nicht linearen Prozess wird nun der Strahl aus dem Farbstofflaser mit der Fundamentalen des YAG-Lasers gemischt. Hierzu werden 100 mJ der YAG-Fundamentalen (1064 nm) durch einen teildurchlässigen Spiegel abgekoppelt. Durch Differenzfrequenzmischung der beiden Strahlen in einem LiNbO<sub>3</sub>-Kristall ist es möglich, Laserlicht im Bereich von 2,5 - 4,0  $\mu\text{m}$  zu erzeugen. Die Intensität dieses IR-Lasers kann im Maximum des Farbstoffes bis zu 7 mJ/Puls erreichen, sie fällt jedoch an den Flanken relativ schnell ab, so dass man mit einem derartigen Aufbau im Routinebetrieb nur mit ca. 3 mJ messen kann.

In einigen Fällen ist dies jedoch zu wenig. Daher wird das Laserlicht bei diesem Aufbau in einem weiteren, nicht linearen Prozess verstärkt. Hierzu ist es notwendig, durch Drehen der  $\lambda/2$ -Platte im YAG-Laser das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen mit 1064 nm und 532 nm zu verändern. Die Verwendung einer Verstärkereinheit in Kombination mit einem Farbstofflaser ist dabei prinzipiell neu an diesem Aufbau, wodurch das Arbeiten mit hohen Leistungen bei gleichzeitiger guter spektraler Auflösung möglich wird. In einem weiteren LiNbO<sub>3</sub>-Kristall werden IR-Licht (5,5 - 4,0  $\mu\text{m}$ ) und 100 mJ der verbleibenden YAG-Fundamentalen (1064 nm) miteinander gemischt. Hierdurch entsteht zum einen ein verstärkter Laserstrahl der Eingangsfrequenz (Idler), zum anderen ein Laserstrahl von 1,45 bis 1,85  $\mu\text{m}$  (Signal). Nach dem Abtrennen des Signals erhält man nun IR-Laserlicht mit bis zu 20 mJ/Puls, welches über einen großen Bereich des Farbstoffes stabil ist. Bei den tatsächlichen Messungen ist es allerdings sinnvoll, die Leistung auf höchstens 10 mJ/Puls zu beschränken. In Abbildung 2 wird das IR-Lasersystem detailliert dargestellt.

Bei der Verwendung eines LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls ergibt sich das Problem der Eigenabsorption: Innerhalb eines bestimmten Bereichs wird das erzeugte IR-Licht durch den Kristall selbst wieder absorbiert. Daher ist es nicht möglich, innerhalb dieses Bereichs IR-Licht zu erzeugen. Die ersten Messungen wurden mit einem Kristall durchgeführt, dessen Eigenabsorption in einem Bereich von 3500-3550  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Einige in der Arbeit vorgestellten Spektren weisen also in diesem Bereich eine Lücke auf. Später wurde ein weiterer Kristall beschafft, dessen Eigenabsorption im Bereich von 3450-3500  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Durch Kombination beider Kristalle ist es inzwischen möglich, lückenlose Spektren aufzunehmen. Allerdings verfügen wir bisher nur über einen OPA-Kristall mit einer Eigenabsorption von 3450-3500  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem Bereich muss folglich ohne Verstärker gemessen werden.



**Abbildung 2:** IR-Lasersystem

## 2 Methoden

Obwohl der Aufbau der Apparatur bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten prinzipiell immer derselbe ist, ergeben sich aus der zeitlichen Steuerung der Laser eine Vielzahl von Methoden zur Spektroskopie einzelner neutraler oder ionischen Monomere und Cluster in den unterschiedlichen elektronischen Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $D_0$ . In den folgenden Kapiteln werden sowohl UV-UV-Doppelresonanzmethoden als auch verschiedene IR/UV-spektroskopische Doppelresonanzmethoden beschrieben.

### 2.1 UV-SPEKTROSKOPISCHE-METHODEN

#### 2.1.1 R2PI-Spektroskopie (**R**esonant **2 P**hoton **I**onization) ( $S_1$ )

R2PI (**R**esonant **2 P**hoton **I**onization) stellt die älteste UV-UV-Doppelresonanzspektroskopie mit massenaufgelöstem Nachweisverfahren dar<sup>5,6</sup>. Hierbei werden durch einen Laser resonant verschiedene Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes ( $S_1$ ) populiert. Durch die Absorption eines weiteren Photons wird das Teilchen endgültig ionisiert und mittels eines elektrischen Feldes in Richtung Detektor beschleunigt. Die Flugzeit, die das ionisierte Teilchen dabei zurücklegt, ist abhängig von seiner Ladung und Masse. Da durch den R2PI-Prozess im allgemeinen nur einfach geladene Ionen erzeugt werden, kann man folglich *direkt* auf die Masse des entsprechenden Teilchens schließen. Die Ionisation durch das zweite Photon ist nur dann effektiv, wenn die Anregung durch das erste Photon resonant erfolgt. Daher kann man durch Abstimmen des Lasers ein Schwingungsspektrum des  $S_1$ -Zustandes aufnehmen. Durch diese Technik ist es in vielen Fällen nicht möglich, Schwingungsspektren im oberen Wellenzahlenbereich  $> 1500 \text{ cm}^{-1}$

aufzunehmen, da die Franck-Condon Faktoren für diese Übergänge gegen Null gehen.

### 2.1.2 Zweifarben-R2PI Spektroskopie ( $S_1$ )

Möchte man ein schwach gebundenes Teilchen, wie beispielsweise einen wasserstoffbrückegebundenen Cluster, mit Hilfe der R2PI-Technik untersuchen, so ist es möglich, dass das Teilchen durch die Ionisation fragmentiert. Im Allgemeinen ist die Energiedifferenz zwischen  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand erheblich kleiner als die Energiedifferenz zwischen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand. Hierdurch wird eine erhebliche Überschussenergie im Ion erzeugt, die ausreichen kann, den Cluster zu fragmentieren, so dass das Spektrum des Clusters nicht auf der Muttermasse, sondern auf der Massenspur eines Fragments erscheint. Dies führt zum Verlust der, für die Interpretation der Spektren so wichtigen Masseninformation. Um dieses Problem zu umgehen, greift man zum Mittel der Zweifarben-R2PI-Spektroskopie. Bei dieser Technik werden die beiden zur Ionisation benötigten Photonen von unterschiedlichen Lasern erzeugt. Sie können dementsprechend auch unterschiedliche Wellenlängen haben. So ist es möglich, mit einem hochenergetischen Photon den  $S_1$ -Zustand eines Clusters zu populieren, um diesen dann mit einem Photon geringerer Energie zu ionisieren. In der Praxis verwirklicht man dieses, indem der erste Laser (Anregungslaser) mit einer sehr geringen Intensität (Photonendichte) betrieben wird (100-200  $\mu\text{J}/\text{Puls}$ ), um den Einfarben-Prozess nach Möglichkeit zu unterdrücken. Der zweite Laser wird mit einer erheblich höheren Intensität betrieben (1-2  $\text{mJ}/\text{Puls}$ ), da seine Photonen aufgrund ihrer geringeren Energie lediglich die Ionisation aus dem  $S_1$ -Zustand induzieren können. Durch diese Maßnahme ist es möglich, die Fragmentation von Clustern bei der Ionisation deutlich zu reduzieren.

### 2.1.3 Lochbrennspektroskopie

Lässt sich auch durch Zweifarben-R2PI-Spektroskopie eine Fragmentation nicht ganz vermeiden oder sind unterschiedliche Substanzen der gleichen Masse im Molekularstrahl vorhanden (z.B. verschiedene Konformere des gleichen

Moleküls), so kann die Lochbrennspektroskopie für die Zuordnung der Übergänge im R2PI-Spektrum zu den einzelnen Spezies verwendet werden. Bei ihr handelt es sich ebenfalls um eine Technik, bei der zwei UV-Laser angewendet werden. Ein UV-Laser (Analyse laser) wird dabei fest auf eine Bande des R2PI-Spektrums eingestellt, so dass ein konstantes Signal am Detektor erzeugt wird. Der andere Laser (Brenn laser) wird nun im Bereich des gesamten R2PI-Spektrums durchgestimmt, wobei der Brenn laser ca. 100 ns vor dem Anregungslaser einstrahlt. Trifft der Brenn laser eine Resonanz der Spezies, die auch durch den Analyse laser angeregt wird, so depopuliert dieser den  $S_0$ -Zustand der Substanz. Da der Analyse laser nur aus dem  $S_0$ -Zustand heraus ionisieren kann, bricht sein Signal am Detektor ein (Lochbrennen). Das heißt, in einem Lochbrennspektrum sind nur Signale einer einzelnen Spezies zu finden.

#### 2.1.4 Ionenstromspektroskopie ( $D_0$ )

Zur Aufnahme eines Ionenstromspektrums wird ein Laser fest auf einen Übergang vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand eingestellt. Ein zweiter Laser wird durchgestimmt. Reicht die Energie des zweiten Lasers aus, um das Molekül zu ionisieren, so ist ein stufenförmiger Anstieg des Signals im Spektrum sichtbar. Weitere Stufen können erscheinen, wenn die Energie des zweiten Lasers ein Schwingungsniveau des Ions erreicht. Die Beobachtung von diskreten Stufen ist jedoch nur möglich, wenn die Geometrien des angeregten Zustands ( $S_1$ ) und des Ions ( $D_0$ ) nur wenig voneinander abweichen. Ist dies nicht der Fall, so erhält man statt der Stufen nur einen langsamen Anstieg des Signals am Ionisationspotential (IP). Das IP kann in diesen Fällen nur sehr ungenau bestimmt werden. Dies sind jedoch genau diejenigen Fälle, bei denen die Ionenstromspektroskopie zum Einsatz kommt, da hier die Anwendung der MATI-Spektroskopie, bei der eine erheblich höhere Auflösung erreicht werden kann (siehe Abschnitt 2.1.5), unmöglich ist.

#### 2.1.5 MATI-Spektroskopie (**M**ass **A**nalyzed **T**hreshold **I**onisation) ( $D_0$ )

Zur Spektroskopie von Kationen standen lange Zeit nur Methoden zur Verfügung, die entweder, wie die Ionenstromspektroskopie, eine schlechte

spektrale Auflösung oder keine Massenauflösung besaßen. Erstmals gelang es Zhu und Johnson 1991 durch Einführung der MATI-Spektroskopie (**M**ass **A**nalyzed **T**hreshold **I**onisation), eine Spektroskopie von Kationen mit gleichzeitiger Massenauflösung und guter Auflösung zu verwirklichen<sup>7</sup>. Die MATI-Spektroskopie stellt eine Weiterentwicklung der PFI-ZEKE-Spektroskopie (**P**ulsed **F**ield **I**onisation- **Z**ero **K**inetic **E**nergy) dar, die von Müller-Detlefs und Schlag eingeführt wurde<sup>8,9,10</sup>. Beide Spektroskopiearten beruhen auf der Feldionisation langlebiger Rydbergzustände direkt unterhalb des IPs oder eines Schwingungszustands des Kations. Allerdings werden bei der PFI-ZEKE-Spektroskopie Elektronen, und nicht, wie bei der MATI-Spektroskopie, Ionen nachgewiesen, d.h. die Masseninformation geht verloren. Die Zone direkt unterhalb des IPs ( $2-10\text{ cm}^{-1}$ ) wird als sogenannte „magische Zone“ („magic region“) bezeichnet, weil die Rydbergzustände innerhalb dieses Bereichs eine ungewöhnlich hohe Lebensdauer von bis zu  $10\text{ }\mu\text{s}$  besitzen. Durch das Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes ist es möglich, direkt gebildete Elektronen von den neutralen Rydbergzuständen abzutrennen. Nach dem Passieren einer Driftstrecke, innerhalb derer die Trennung der Rydbergzustände von den direkten Elektronen erreicht wird, wird durch das Zuschalten eines starken elektrischen Feldes (Abzugspuls) und der damit verbundenen Absenkung des IPs eine vollständige Ionisation aller Rydbergzustände erreicht. Die entstandenen Elektronen werden in Richtung des Detektors beschleunigt und nachgewiesen. Durch eine geschickte Schaltung der elektrischen Felder ist es möglich, nur einen bestimmten Bereich der „magic region“ zur Spektroskopie zu verwenden und somit eine deutliche Verbesserung der Auflösung zu erzielen. Auf diese Weise erhält man rotationsaufgelöste ZEKE-Spektren<sup>11,12</sup>.

Zum Erhalt eines Ionenspektrums *mit* Masseninformation ist es naheliegend, bei der Verwendung der PFI-ZEKE-Technik die entstehenden Ionen statt der Elektronen nachzuweisen. Das Problem bei einem solchen Ansatz ist die Tatsache, dass aufgrund ihrer Masse erheblich stärkere elektrische Felder benötigt werden, um die neutralen Rydbergzustände von direkt gebildeten Ionen abzutrennen. Dies führt zu einer verstärkten Feldionisation der Rydbergzustände (schon allein durch das Anlegen des Feldes zum Trennen von Neutralen und Ionen), was wiederum zu einer Schwächung der Signalintensität führt. Erstmals gelang es Zhu und Johnson 1991 ein solches Experiment durchzuführen<sup>7</sup>.

Will man die PFT-ZEKE- oder die MATI-Spektroskopie zur Bestimmung von Ionisationspotentialen verwenden, so ist zu berücksichtigen, dass das Anlegen der notwendigen Spannung zur Trennung von Neutralteilchen und Rydbergzuständen bereits zu einer kleinen Absenkung des IPs führt. Zur Ermittlung exakter Werte muss dieser Effekt wieder herausgerechnet werden. Der durch ein externes elektrisches Feld verursachte „Stark-Effekt“ führt zu einer Aufspaltung der Rydbergzustände mit der gleichen Quantenzahl  $n$  in Zustände höherer (blaue Zustände) und in Zustände niedriger Energie (rote Zustände). Die hohe Zustandsdichte unterhalb des IPs sowie die, durch das elektrische Feld verursachte Aufspaltung dieser Zustände, ermöglicht eine Vielzahl von Ionisationskanälen<sup>8,9</sup>. Das Zuschalten des starken elektrischen Feldes (Abzugspuls) am Ende der Driftstrecke, führt zu einer weiteren Verschiebung des Energieniveaus und letztlich zur Ionisation der Rydbergneutralen. Der Landau-Zener-Effekt<sup>13,14</sup> beschreibt das Verhalten elektronischer Zustände eines Teilchens beim Anlegen eines äußeren, sich zeitlich verändernden Feldes. Zustände, die miteinander koppeln, werden hierbei Kreuzungen vermeiden, das heißt die Energie beider Zustände kann niemals denselben Wert annehmen. Wie genau der Verlauf entlang einer solchen „vermiedenen Kreuzung“ aussieht ist dabei vom zeitlichen Verlauf des äußeren Feldes abhängig, und damit von der Geschwindigkeit, mit welcher der Abzugspuls zugeschaltet werden kann<sup>15</sup>. Wird der Abzugspuls langsam zugeschaltet, so können sich Kopplungen ausbilden. Die „vermiedenen Kreuzungen“ müssen beachtet werden. Dieser Vorgang wird adiabatische Ionisation genannt. Wird der Abzugspuls schnell zugeschaltet, so werden die „vermiedenen Kreuzungen“ übersprungen. Dieses wird diabatische Ionisation genannt. Laut W. A. Chupka, kann die Absenkung des IPs im adiabatischen Fall durch

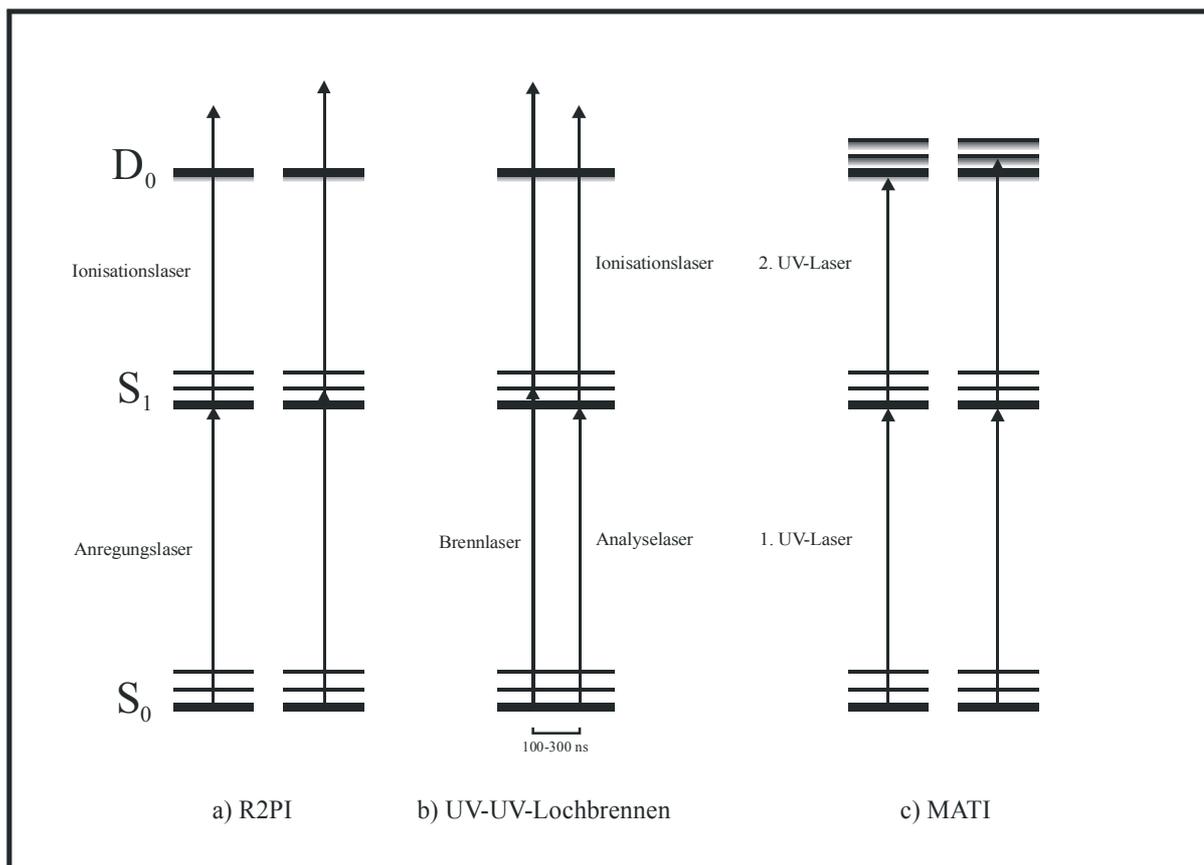
$$\Delta IP = 4 \cdot \sqrt{F} \quad (V \cdot cm^{-1})$$

und im diabatischen Fall durch

$$\Delta IP = 6 \cdot \sqrt{F} \quad (V \cdot cm^{-1})$$

berechnet werden, wobei  $F$  die angelegte Feldstärke ist<sup>16</sup>. Zur genaueren Bestimmung der Absenkung des Ionisationspotentials kann die hochaufgelöste ZEKE-Spektroskopie verwendet werden<sup>17,18</sup>. Zur Ermittlung genauer IPs ist es unbedingt erforderlich, eine Korrektur des gemessenen Wertes durchzuführen. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur liegt der Fall der diabatischen Ionisation vor.

Die Aufnahme von MATI-Spektren im Bereich von größer als  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund verschwindender Frank-Condon-Faktoren im allgemeinen nicht möglich. Zusätzlich zu diesem Effekt ist es die immer stärker werdende Autoionisation der Rydbergzustände oberhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die die MATI-Spektroskopie im Bereich hoher Wellenzahlen erschwert.



**Abbildung 3:** Doppelresonanzmethoden mit massenaufgelöstem Nachweisverfahren.

- Bei der R2PI-Spektroskopie wird der Anregungslaser durchgestimmt. Trifft er eine Resonanz im  $S_1$ -Zustand, so ist es möglich, durch Absorption eines weiteren Photons das Molekül zu ionisieren.
- Die Lochbrennspektroskopie bietet die Möglichkeit, Banden verschiedener Spezies innerhalb eines R2PI-Spektrums voneinander zu unterscheiden. Der Analyselaser ist hierbei fest auf den Übergang eines Isomers eingestellt. Trifft nun der durchgestimmte Brennlaser auf diese oder eine andere Bande desselben Isomers, so wird es depopuliert. Zu erkennen ist dies an einem Einbruch des Analyselaser-Signals.
- Die MATI-Spektroskopie ist eine Spektroskopie von Kationen. Der erste UV-Laser steht fest auf einer Bande im  $S_1$ -Zustand. Der zweite UV-Laser wird durchgestimmt. Unterhalb des IPs und der Schwingungsniveaus des Ions befinden sich stabile Rydbergzustände mit einer Lebensdauer  $> 100$  ns. Sie können mit Hilfe eines schwachen elektrischen Feldes von direkt entstehenden Ionen abgetrennt werden. Der Nachweis erfolgt mittels eines starken elektrischen Pulses, wodurch alle Rydbergzustände autoionisieren.

### 2.1.6 PIRI-Spektroskopie (**P**hoto **I**nduced **R**ydberg **I**onization) ( $D_0$ )

Um elektronisch angeregte Zustände von Kationen schwingungsaufgelöst untersuchen zu können, entwickelten Johnson und Mitarbeiter<sup>19,20</sup> die PIRI-Methode. Hierzu werden hochliegende Rydbergzustände direkt unterhalb des IPs ( $n > 110$ ), die mit Hilfe eines MATI-Prozesses erzeugt wurden, durch einen weiteren Laser (VIS) in den  $D_1$ -Zustand angeregt und dabei autoionisiert. Dies führte auch zu der Namensgebung (**P**hoto **I**nduced **R**ydberg **I**onization). Das PIRI-Spektrum sollte sich in einer Abnahme der Intensität des MATI-Signals und in einer Zunahme des Signals auf den direkten Ionen zeigen. Strahlt man den dritten Laser räumlich und zeitlich versetzt ein, so sollte sich das PIRI-Signal von den direkten Ionen abtrennen lassen, da die direkten Ionen und die Ionen aus dem PIRI-Prozess nun zu unterschiedlichen Zeiten entstehen.

Wie sich jedoch gezeigt hat, war diese Idee nicht zu verwirklichen, da die PIRI-Signale zu klein waren (mindestens um Faktor 10 kleiner als die MATI-Signale), um sie als Abnahme der MATI-Ionen messen zu können. Auch die Separierung der PIRI-Ionen von den direkten Ionen brachte nicht den gewünschten Erfolg. Durch eine Veränderung des Experiments war es dennoch möglich, Spektren des  $D_1$ -Zustands aufzunehmen. Die Veränderung bestand darin, dass man nun nicht mehr von hochliegenden und entsprechend langlebigen Rydbergzuständen direkt unterhalb des IPs ausging, sondern von tiefer liegenden und kurzlebigen Rydbergzuständen mit  $n = 50$  bis  $80$ , die über einen Zweifarben-R2PI-Prozess erzeugt werden. Im Unterschied zu den Rydbergzuständen mit  $n > 110$ , werden diese nicht mehr durch den Abzugspuls ionisiert, sind also nicht am Detektor sichtbar. Strahlt man nun zeitgleich mit den UV-Lasern den VIS-Laser ein, so kann dieser, im resonanten Fall, die Rydbergzustände in den  $D_1$ -Zustand anregen und somit ionisieren. Durch Durchstimmen des Lasers kann entsprechend ein PIRI-Spektrum aufgenommen werden. Um die PIRI-Spektroskopie so betreiben zu können, ist es unbedingt erforderlich, dass das Signal durch den Zweifarben-R2PI-Prozess möglichst klein ist. Um dies zu erreichen, muss zum einen der Anregungslaser ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) sehr stark abgeschwächt werden, da dieser bereits durch einen Einfarben-R2PI Prozess ionisieren kann. Zum anderen muss der zweite UV-Laser auf Rydbergzustände *unterhalb des IPs*, und nicht auf Rydbergzustände, die gegen

eine Schwingung im Ion konvergieren, eingestellt sein, da diese sofort zu großen Teilen autoionisieren würden. Beachtet man dies, so ergibt sich aus dieser Variante der PIRI-Technik der Vorteil, dass keine MATI-Apparatur zu ihrer Durchführung benötigt wird, da keine Driftstrecke zur Trennung von neutralen Rydbergzuständen und direkten Ionen nötig ist.

Um dennoch die Anregung aus höheren Schwingungsniveaus des  $D_0$ -Zustands möglich zu machen, wurde das so genannte Fragment-Ionen-PIRI eingeführt<sup>20</sup>. Bei dieser Methode wird der VIS-Laser fokussiert, so dass er nicht nur die Ionisation, sondern zusätzlich eine Fragmentation aus dem  $D_1$ -Zustand heraus induziert. Das PIRI-Spektrum kann jetzt auf der Fragmentmasse gemessen werden. Die PIRI-Methode wurde bisher auf die Aromate Benzol<sup>20</sup>, Phenol, Fluor- und Chlorphenol<sup>21,22,23</sup> angewendet.

## 2.2 IR-SPEKTROSKOPISCHE METHODEN

### 2.2.1 IR-R2PI ( $S_0$ , $S_1$ )

Es gibt zwei Arten der IR-R2PI Spektroskopie: eine zur Aufnahme von Schwingungsspektren des  $S_0$ -, und eine zur Aufnahme von Schwingungsspektren des  $S_1$ -Zustands. Im Falle des  $S_0$ -Zustands wird ein IR-Laser ca. 100 ns vor einen oder zwei UV-Lasern geschaltet, die einen Ein- oder Zweifarben-R2PI-Prozess auslösen. Trifft der IR-Laser ein Schwingungsniveau des zu untersuchenden Teilchens, so erhält man eine Abnahme des R2PI-Signals, da die UV-Laser diese schwingungsangeregten Teilchen nicht mehr in den  $S_1$ -Zustand anregen können. Durch Abstimmen des IR-Lasers ist es somit möglich, ein Spektrum aufzunehmen. Diese Methode kann als IR-UV-Lochbrennen bezeichnet werden und steht in Analogie zum UV-UV-Lochbrennen (siehe S.16.). Erstmals wurde diese Technik von Lee und Mitarbeitern im Bereich der CH-Streckschwingungen des Benzols<sup>24</sup>, und von Brutschy und Mitarbeitern zum Nachweis von CO-Streckschwingungen<sup>25</sup> angewandt. Sie ist inzwischen sehr weit verbreitet und wird routinemäßig eingesetzt.

Die Variante der IR-R2PI-Spektroskopie zur Aufnahme von Schwingungsspektren des  $S_1$ -Zustands<sup>26</sup> ist erheblich schwieriger anzuwenden. Bei ihr muss der IR-Laser zwischen zwei UV-Lasern geschaltet werden, wobei der erste UV-Laser fest auf den ( $S_1 \leftarrow S_0$ )-Übergang eingestellt ist. Der nachfolgende IR-Laser kann nun Schwingungsniveaus im  $S_1$ -Zustand anregen. Der zweite UV-Laser dient als Ionisationslaser, wobei davon ausgegangen wird, dass die Ionisation aus einem schwingungsangeregten  $S_1$ -Zustand aufgrund sehr kleiner Franck-Condon-Faktoren erheblich ineffizienter ist als die Ionisation aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustands. Trifft der IR-Laser beim Abstimmen eine Resonanz, so detektiert man, wie bei der  $S_0$ -Spektroskopie, einen Einbruch des R2PI-Signals. Die Probleme bei dieser Technik liegen in dem sehr kleinen Zeitfenster, welches für den IR-Laser zur Verfügung steht. Aufgrund der geringen Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes (wenige ns), muss der IR-

Laser praktisch gleichzeitig mit den UV-Lasern eingestrahlt werden. Hierdurch tritt jedoch die erste Variante der IR-R2PI Spektroskopie ( $S_0$ ) in Konkurrenz zu der eigentlich erwünschten Spektroskopie des  $S_1$ -Zustandes. Bei der Verwendung von ns-Lasern ist es daher nicht möglich, reine  $S_1$ -Spektren aufzunehmen.

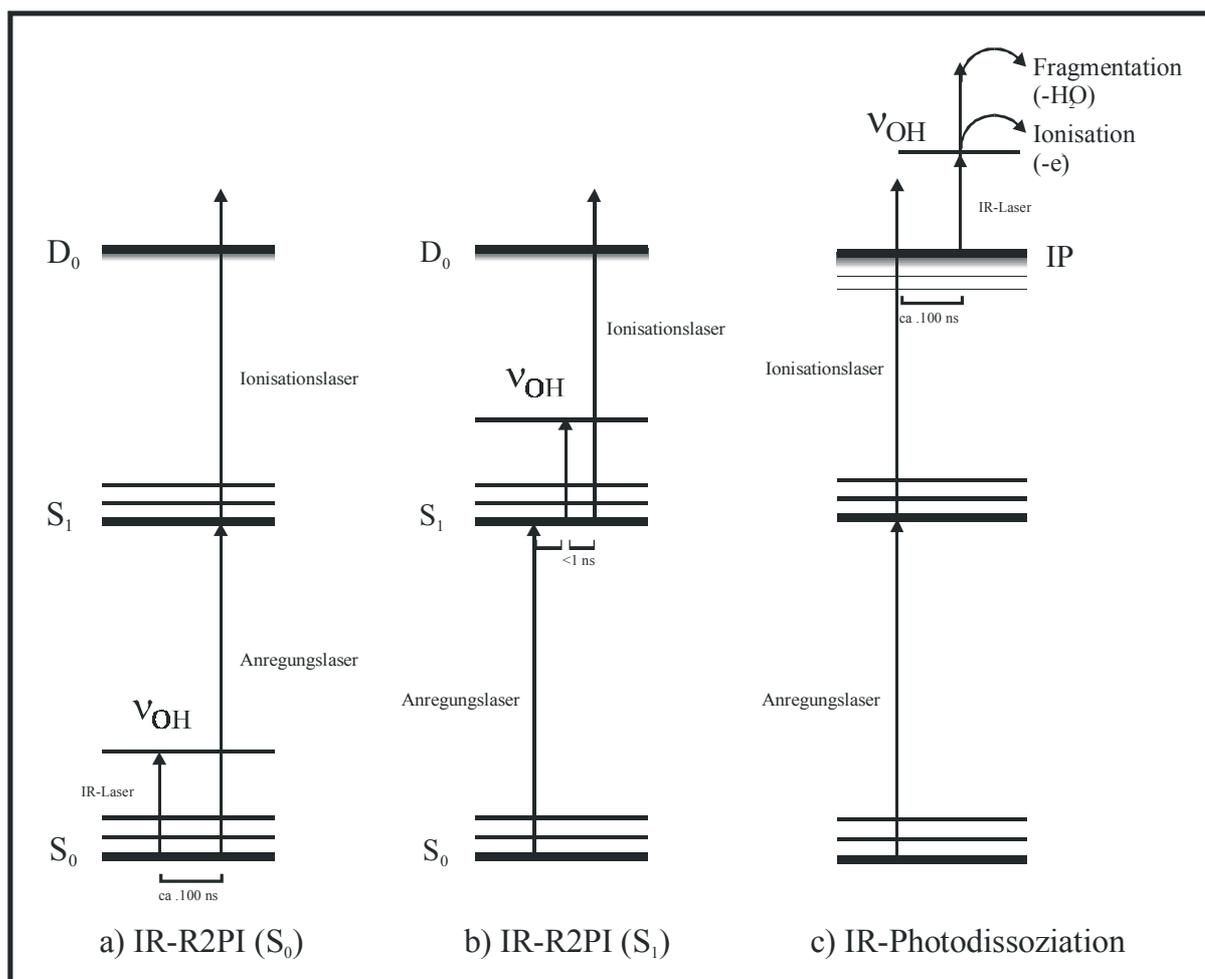
### 2.2.2 IR-Photodissoziation ( $D_0$ )

Die IR-Photodissoziationsmethode ist eine Technik zur Aufnahme von Schwingungsspektren eines Clusters im ionischen  $D_0$ -Zustand. Zur Durchführung dieser Methode werden Ionen durch einen Ein- oder Zweifarben-R2PI-Prozess erzeugt. Ein nachfolgender IR-Laser (ca. 100 ns) regt Schwingungen des Ions an, was zu einer Fragmentation des Clusters führt. Dieses kann durch die Absorption eines oder mehrerer IR-Photonen erfolgen, von denen aber immer das erste resonant sein muss (siehe Seite 75 ff). Durch Abstimmen des IR-Lasers kann das Schwingungsspektrum als *Abnahme* auf der Muttermassenspur und als *Zunahme* auf der Fragmentmassenspur detektiert werden.

Prinzipiell lässt sich diese Technik nur auf Cluster anwenden, da der IR-Laser in der Regel nicht in der Lage ist, kovalente Bindungen zu spalten. Um dennoch Informationen über die Schwingungen eines Monomers erhalten zu können, werden besonders labile van der Waals-Cluster verwendet, deren Schwingungen weitgehend den Schwingungen des Monomers entsprechen. Dieses, als „messenger“ bezeichnetes Verfahren, stellt auch die erste Anwendung der IR-Photodissoziationsspektroskopie durch Fujii et al. dar. Sie verwendeten Phenol(Ar)<sup>+</sup>, um die Frequenz der OH-Streckschwingung des Phenolkations zu erhalten<sup>27</sup>. Der aus dieser Arbeit erhaltene Wert weicht nur eine Wellenzahl von dem, durch ADIR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.2.3) erhaltenen Wert ab<sup>28</sup>. Von Nakanga und Mitarbeitern<sup>29,30</sup> sowie Priest et al.<sup>31</sup> wurde die IR-Photodissoziationsspektroskopie auf die Cluster des Anilins mit Ar, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O angewandt. Im Falle der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1-8</sub><sup>+</sup>-Cluster gelang es erstmals, Schwingungsspektren größerer Cluster im  $D_0$ -Zustand aufzunehmen<sup>32</sup>.

Ein Problem der IR-Photodissoziationsspektroskopie ist die Tatsache, dass vielfach nicht zu vermeiden ist, über den R2PI-Prozess eine erhebliche

Überschussenergie im Ion zu erzeugen. Das heißt, die Summe der Energien der beiden absorbierten UV-Photonen liegt deutlich über dem IP der zu untersuchenden Substanz. Dies ist notwendig, da das R2PI-Signal direkt am IP meist zu klein für die IR-Photodissoziationsspektroskopie ist. Außerdem reicht die Absorption eines IR-Photons allein oft nicht zur Fragmentation eines Clusters aus. Der IR-Laser trifft also auf ein „warmes“ Molekül, in dem bereits durch die Überschussenergie viele Schwingungsmoden im Kation angeregt sind. Dies kann wiederum theoretisch zu Verschiebungen der Bandenlagen führen. Eine Untersuchung dieses Sachzusammenhangs wurde im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel des Indols(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> durchgeführt (siehe S.75ff.).



**Abbildung 4:** IR-spektroskopische Methoden.

- (a) IR-R2PI-Spektroskopie für den  $S_0$ -Zustand: Mittels eines IR-Lasers werden Schwingungen im Grundzustand ( $S_0$ ) angeregt. Auf diese Weise wird der Schwingungsgrundzustand des betreffenden Moleküls depopuliert, wodurch das Signal eines nachfolgenden R2PI-Prozesses einbricht.
- (b) Um ein Schwingungsspektrum des elektronisch angeregten Zustandes aufnehmen zu können, muss der IR-Laser zeitlich zwischen Anregungs- und Ionisationslaser geschaltet werden. Trifft der IR-Laser resonant ein Schwingungsniveau des  $S_1$ -Zustandes, so kann der Ionisationslaser das Molekül aufgrund zu kleiner Franck-Condon-Faktoren nicht mehr effizient ionisieren. Man erhält einen Einbruch des R2PI-Signals.
- (c) Um Schwingungsspektren von kationischen Clustern zu erhalten, kann die IR-Photodissoziationsspektroskopie verwendet werden. Ca. 100 ns nach einem R2PI-Prozess wird ein IR-Laser eingestrahlt. Trifft dieser ein Schwingungsniveau im Ion, so führt dies zur Fragmentation des Clusters.

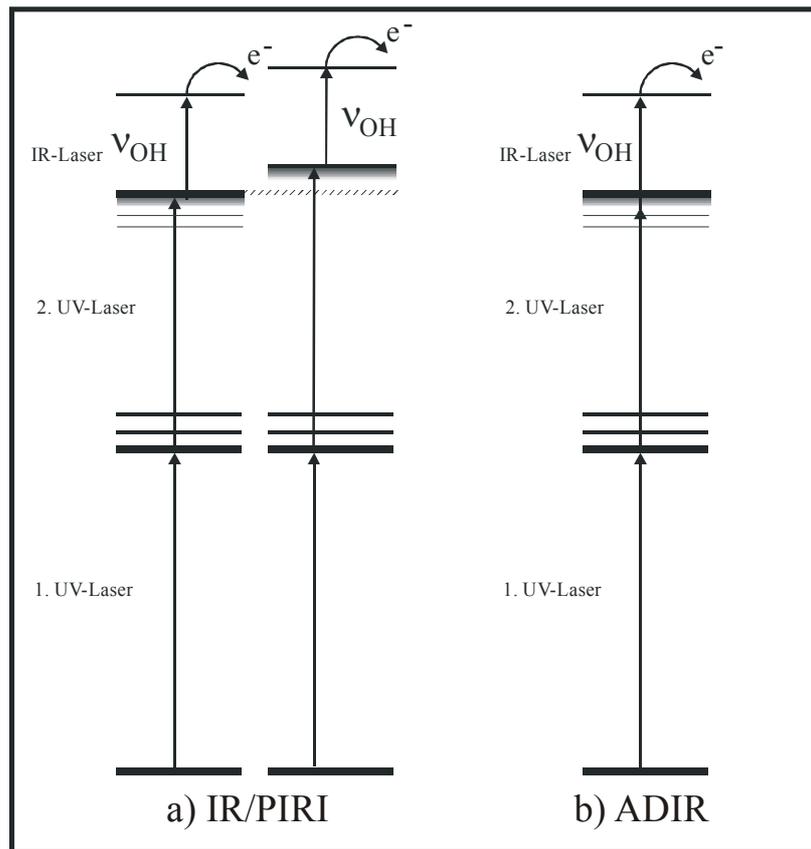
### 2.2.3 IR/PIRI (**I**nfra **R**ed/**P**hoto **I**nduced **R**ydberg **I**onization) ( $D_0$ )

Wie bereits zuvor erläutert, ist es häufig nicht möglich, MATI-Spektren von Kationen im Bereich der CH, NH und OH Streckschwingungen aufzunehmen, da die Franck-Condon-Faktoren im Bereich dieser Schwingungen zu niedrig sind. Da dieser Bereich spektroskopisch jedoch von großem Interesse ist, wurde von unserer Arbeitsgruppe die IR/PIRI-Spektroskopie eingeführt<sup>33</sup>. Sie beruht auf der Abnahme eines MATI-Signals im Falle der resonanten Anregung einer Schwingung im Ion durch einen IR-Laser, der nach den UV-Lasern eingestrahlt wird. Durch die beiden UV-Laser werden, wie im Falle der MATI-Spektroskopie, hochliegende Rydbergzustände direkt unterhalb des IPs erzeugt ( $n > 110$ ). Während des Durchwanderns der Driftstrecke, werden diese neutralen Rydbergzustände von direkt entstandenen Ionen abgetrennt. Erst beim Zuschalten des Abzugspulses werden die neutralen Rydbergzustände ionisiert und in Richtung Detektor beschleunigt.

Bis hierhin entspricht die IR/PIRI-Spektroskopie genau der oben beschriebenen MATI-Spektroskopie mit der Ausnahme, dass jetzt *beide* UV-Laser auf eine feste Wellenlänge eingestellt sind (UV1:  $S_1 \leftarrow S_0$ ; UV2:  $D_0 \leftarrow S_1$ ). Durch das Zuschalten eines IR-Lasers nach den beiden UV-Lasern ist es nun möglich, gezielt Schwingungen im kationischen Kern des Rydbergzustandes anzuregen. Die Anregung von NH<sup>-34</sup>, CH<sup>-35</sup> und OH<sup>33</sup>-Streckschwingungen durch den IR-Laser kann zu einer Photoionisation der neutralen Rydbergzustände führen. Man erkennt dies durch eine Abnahme des Signals der MATI-Ionen bei einer gleichzeitigen Zunahme des Signals der direkten Ionen um den gleichen Betrag. Die Effektivität dieses Prozesses ist sehr stark von dem untersuchten Molekül abhängig und kann im Extremfall bis zu 50% betragen<sup>33</sup>. Ein besonderer Vorteil der IR/PIRI-Spektroskopie ist darin zu sehen, dass sich nicht nur das IP zur Aufnahme von IR/PIRI-Spektren eignet, sondern jeder andere intensive Peak im MATI-Spektrum einer Substanz. Auf diese Weise ist es möglich, Kopplungen von Schwingungen zu untersuchen (siehe hierzu S.70 ff.)

Die IR/PIRI-Spektroskopie ist eine Variante der ursprünglich für die PIRI-Spektroskopie entwickelten Idee. Im Falle der PIRI-Spektroskopie war dieser Ansatz jedoch nicht erfolgreich, weshalb das Experiment entsprechend geändert wurde (siehe S.22). Auf Grundlage der zweiten Variante der PIRI-Spektroskopie

wurde von Fujii et al. eine IR-spektroskopische Methode eingeführt, die ADIR-Spektroskopie (**A**utoionization **D**etected **I**nfra**R**ed)<sup>28</sup> genannt wurde. Um ein ADIR-Spektrum aufzunehmen, werden durch die UV-Laser kurzlebige Rydbergzustände (n=50 bis 80) erzeugt. Sie können, im Gegensatz zu den hochliegenden Rydbergzuständen, nicht durch den Abzugspuls ionisiert werden. Anders als bei der PIRI-Spektroskopie, wird bei der ADIR-Spektroskopie ein IR-Laser benutzt, um die Rydbergzustände zu photoionisieren. Dies ist nur dann möglich, wenn der IR-Laser resonant eine Schwingung im kationischen Kern des Rydbergzustandes trifft. Durch Abstimmen dieses Lasers ist es also möglich, ein IR-Spektrum aufzunehmen. Genau wie bei der PIRI-Spektroskopie ist zur Aufnahme eines ADIR-Spektrums keine MATI-Apparatur erforderlich. Ein Nachteil der ADIR-Spektroskopie liegt darin, dass es nicht möglich ist, mit ihr Kopplungen verschiedener Schwingungen im Ion zu untersuchen, da nur die Rydbergzustände *unterhalb* des IPs für diese Spektroskopieart genutzt werden können. Dies ist der entscheidende Unterschied zur IR/PIRI-Methode. Es können somit nur mit der IR/PIRI-Methode Schwingungskopplungen von zwei selektierten Moden untersucht werden.



**Abbildung 5:** IR/PIRI- und ADIR-Spektroskopie.

- a) Bei der IR/PIRI-Spektroskopie werden durch einen MATI-Prozess erzeugte, stabile Rydbergzustände durch einen IR-Laser ionisiert. Detektiert wird dies mit einer Abnahme des MATI-Signals und einer Zunahme des Signals der direkten Ionen. Hierbei ist es unerheblich, ob Rydbergneutrale unterhalb des IPs oder unterhalb eines Schwingungsniveaus im Kation verwendet werden. Auf diese Weise ist es möglich, Kopplungen von Schwingungen im Kation zu untersuchen.
- b) Für die ADIR-Technik muss keine MATI-Apparatur verwendet werden. Zwei UV-Laser regen das Molekül in tiefliegende Rydbergzustände ( $n=30$  bis  $80$ ) an, die nicht durch den Abzugspuls autoionisieren. Mittels eines IR-Lasers werden Schwingungsniveaus des kationischen Kerns angeregt. Hierdurch wird das Molekül ionisiert. Man erkennt dies durch eine Zunahme des Signals. Mit dieser Technik können keine Kopplungen von Schwingungen im Ion untersucht werden.

## ERGEBNISSE

Die in diesem Teil der Arbeit vorgestellten spektroskopischen Ergebnisse wurden alle mit der im Einleitungsteil beschriebenen Apparatur erzielt. Das Spektrum der untersuchten Moleküle reicht von relativ kleinen Aromaten, wie Phenol, bis hin zu komplexeren Modellen zur Beschreibung biologisch relevanter Systeme.

Am Beispiel des Resorcins wurde die neue, innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelte IR/PIRI-Technik erstmals angewendet. Auf diese Weise konnten IR-Spektren von zwei kationischen Resorcinisomeren im Bereich der OH- und CH-Streckschwingungen aufgenommen werden. Am Beispiel des Indol-Kations gelang es, ein IR/PIRI-Spektrum einer NH-Streckbande aufzunehmen. Es konnte somit gezeigt werden, dass die IR/PIRI-Technik für die Spektroskopie aller wichtigen, im Bereich des IR-Lasers zu erwartenden Banden, geeignet ist. Durch die Anwendung der IR/PIRI-Technik auf wasserstoffbrückengebundene Cluster ist es möglich, Aussagen über die Kopplung von inter- und intramolekularen Schwingungsmoden zu treffen. Dies wurde am Beispiel des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> gezeigt. Die IR/PIRI-Spektroskopie konnte ebenfalls erfolgreich bei Messungen zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eingesetzt werden.

Die Anwendung der IR-R2PI-Spektroskopie auf einen leicht fragmentierbaren Cluster konnte am Beispiel des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Clusters demonstriert werden. Obwohl dieser Cluster auch unter Zweifarben-Bedingungen bei der Ionisation fast vollkommen fragmentiert, war es dennoch möglich, Schwingungsspektren des S<sub>0</sub>-Zustands dieses Clusters aufzunehmen.

Die Untersuchungen am 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> sind ein interessantes Beispiel für eine Umlagerungsreaktion im Ion, bei der eine Wasserstoffbrückenbindung gebrochen und eine neue geknüpft wird. Bei genügender Überschussenergie wandert die Wassereinheit von der OH-Gruppe zu der NH<sub>2</sub>-Gruppe des Aromaten. Durch den Vergleich des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters mit dem 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster, konnte ein Mechanismus für diese Umlagerungsreaktion postuliert werden.

Um auch komplexere, biologische Systeme in der Gasphase untersuchen zu können, ist es notwendig, ein geeignetes Modellsystem zu finden. Als geeignetes Modell zur Untersuchung von  $\beta$ -Faltblattstrukturen erwies sich der *N*-Acetylphenylalaninmethylester (Ac-Phe-OMe). Wie gezeigt werden konnte, liegt bereits das Monomer dieses Moleküls in einer  $\beta$ -Faltblatt ähnlichen Konfiguration vor. Mit dem (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> gelang es erstmals, ein einfaches Modell in der Gasphase zu untersuchen, bei dem die Wasserstoffbrückenbindungen in gleicher Weise wie bei einem natürlichen  $\beta$ -Faltblatt ausgerichtet sind.

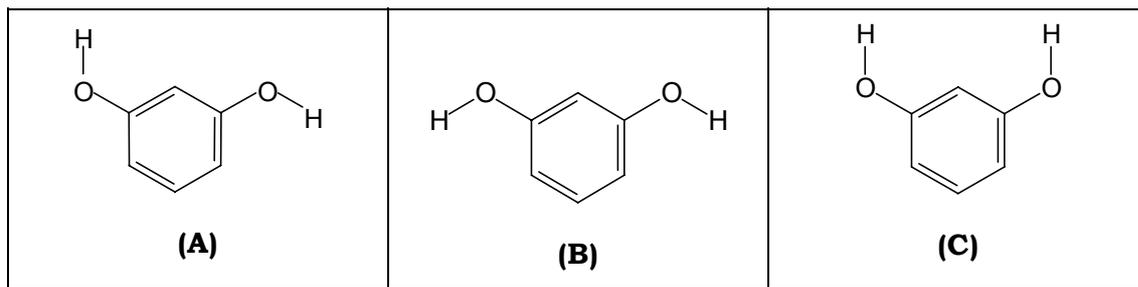
Alle ab *initio* Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem GAUSSIAN 94<sup>36</sup> und 98<sup>37</sup> Programm durchgeführt.

# 1 Das Resorcin<sup>+</sup>-Kation

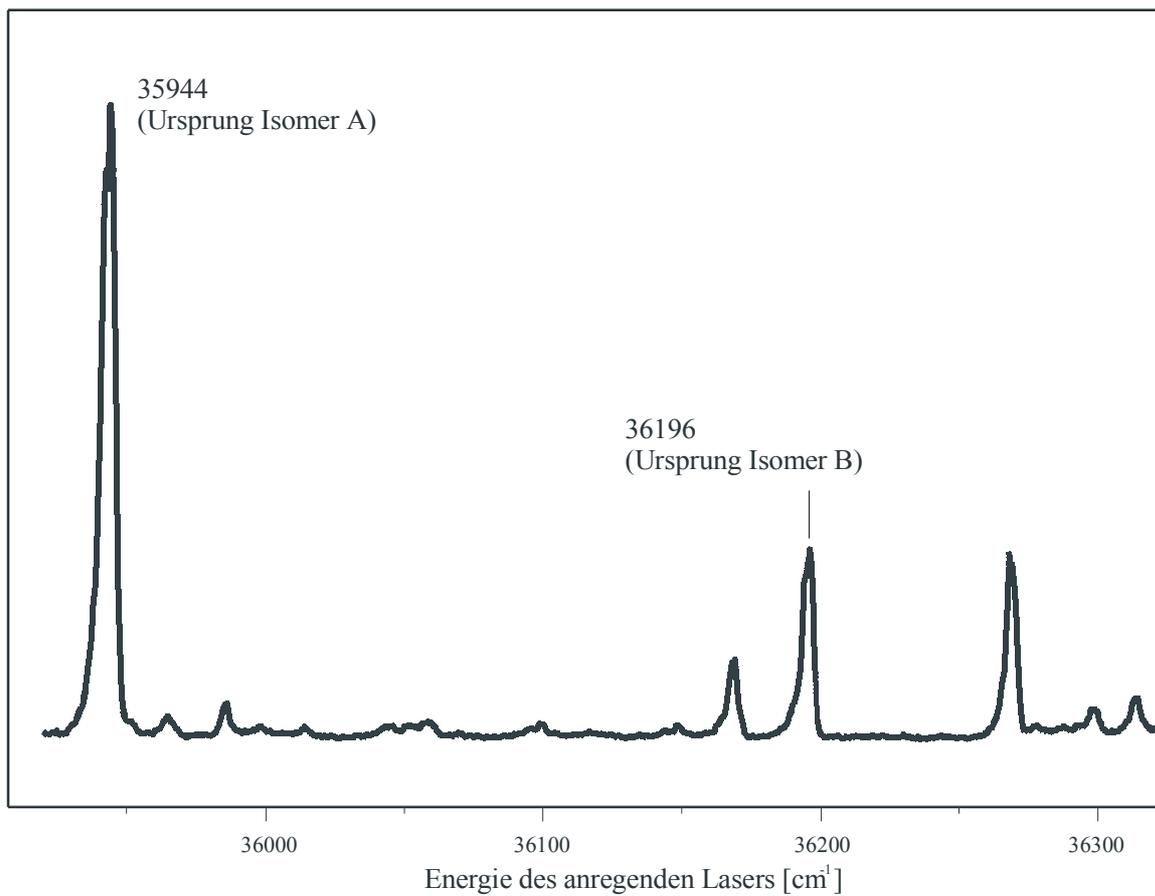
Resorcin war das erste Molekül, auf das die IR/PIRI-Spektroskopie angewendet wurde. Es eignet sich besonders gut hierfür, da es bei dieser Substanz möglich ist, ein sehr großes MATI-Signal zu erzeugen (am IP ist das MATI-Signal größer als das Signal der direkten Ionen). Neben den IR/PIRI-Messungen, wurden auch IR-R2PI-Spektren von Resorcin aufgenommen, und zwar sowohl für den  $S_0$ - als auch für den  $S_1$ -Zustand. Die Interpretation der Spektren erfolgt auf der Grundlage von *ab initio* Rechnungen.

## 1.1 STAND DER FORSCHUNG

Resorcin im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) wurde von S. Melandri mit Hilfe der Millimeterspektroskopie erforscht<sup>38</sup>. Es stellte sich heraus, dass es drei Isomere von Resorcin im Grundzustand ( $S_0$ ) gibt. Zur Untersuchung des elektronisch angeregten Zustands, wurde die R2PI<sup>39</sup> und die Lochbrennspektroskopie<sup>40</sup> verwendet. Auf diese Weise konnten zwei der drei Isomere im  $S_1$ -Zustand nachgewiesen werden. Es handelt sich um unterschiedliche Rotamere, die sich in der Orientierung der beiden OH-Gruppen voneinander unterscheiden. Bei Isomer A zeigen beide OH-Gruppen in dieselbe Richtung: Dieses Isomer hat  $C_s$ -Symmetrie. Die OH-Gruppen von Isomer B zeigen hingegen voneinander weg: Dieses Isomer hat daher  $C_{2v}$ -Symmetrie. Das dritte Isomer (C) hat zwei OH-Gruppen, die aufeinander zu zeigen. Dieses Isomer konnte jedoch nicht im Lochbrennspektrum nachgewiesen werden<sup>40</sup>. Das IP des Resorcin-Kations sowie dessen Schwingungen bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des IPs wurde bisher mit Hilfe der MATI-Spektroskopie untersucht<sup>41,42</sup>.



**Abbildung 6:** Die drei Isomere des Resorcins.  
Lediglich Isomer A und Isomer B konnten in Lochbrennspektren nachgewiesen werden.



**Abbildung 7:** R2PI-Spektrum ( $S_1 \leftarrow S_0$  Anregung) des Resorcins mit den beiden Ursprüngen der Isomere A und B.

## 1.2 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Zum Vergleich der aus den Spektren ermittelten Werte wurden theoretische Untersuchungen am Resorcin (Isomer A und B) auf DFT(BLYP)-Niveau sowie CASSCF-Niveau mit 9 bzw. 10 Elektronen in einem aktiven Raum von 8 Orbitalen (die 6  $\pi$ -Orbitale des Aromaten plus zwei Lone Pairs am Sauerstoff mit  $p_z$ -Symmetrie) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Werten aus den DFT-Rechnungen, mussten die Werte der CASSCF-Rechnungen skaliert werden. Die Anwendung dieser Methode hat jedoch den Vorteil, dass mit ihr auch Rechnungen für den  $S_1$ -Zustand durchgeführt werden können. Alle berechneten Strukturen des Resorcins im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand sind komplett geometrieoptimiert. Zur Simulation der Spektren wurden Normalkoordinatenanalysen der optimierten Strukturen durchgeführt.

## 1.3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Alle in diesem Teil vorgestellten Spektren wurden mit der, in der Einleitung beschriebenen Apparatur aufgenommen. In allen Fällen betrug der Zeitunterschied zwischen den UV-Lasern und dem IR-Laser weniger als 100 ns. Sie können daher als räumlich überlappt betrachtet werden. Zur Separation der Rydbergneutralen von den direkt gebildeten Ionen wurde ein Trennpuls von 1,4 V/cm geschaltet. Die Länge der Driftstrecke betrug 3 cm. Da sich das Ionisationspotential durch das Anlegen des Trennpulses absenkt (diabatische Ionisation), müssen die gemessenen Werte für das Ionisationspotential um  $4,6 \text{ cm}^{-1}$  korrigiert werden (siehe S. 17 ff.).

Als Probe wurde Resorcin der Firma ALDRICH (99%) ohne vorherige Reinigung verwendet. Substanz und Pulsdüse wurden auf 90 C erwärmt, als Trägergas wurde Helium (2000 mbar Überdruck) verwendet.

## 1.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 1.4.1 Isomer A

Das IR/PIRI Spektrum des Isomers A, aufgenommen über langlebige Rydbergzustände unterhalb des IPs, wird in Abbildung 8 gezeigt. Erzeugt wurden die Rydbergneutralen durch zwei UV-Photonen (ein Photon regt den elektronischen Ursprung ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) bei  $35944 \text{ cm}^{-1}$  an, das andere führt direkt zur Bildung der stabilen Rydbergzustände mit  $n \approx 136,6 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb des IPs bei  $66695 \text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich zur Spur der MATI-Ionen wird die Spur der direkten Ionen in diesem Spektrum dargestellt. Die Effizienz des IR/PIRI-Prozesses betrug in diesem Fall ca. 50%. Das heißt, bis zu 50% aller Rydbergneutralen können durch den IR-Laser autoionisieren.

Das Spektrum zeigt zwei intensive Peaks, die den beiden OH-Streckschwingungen des Resorcins zugeordnet werden können. In Tabelle 1 werden experimentelle Werte und die Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen aufgelistet. Der Normalkoordinatenanalyse zufolge, sind die beiden OH-Streckschwingungen hauptsächlich auf die O(1)-H und O(2)-H Gruppen lokalisiert. Beim Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten ist festzustellen, dass nicht nur die Bandenlagen sehr gut wiedergegeben werden, sondern auch deren Intensitätsverteilung ( $\nu[\text{O}(1)\text{-H}]/\nu[\text{O}(2)\text{-H}] \approx 2:1$ ).

Zur Aufnahme des mittleren Spektrums (Abbildung 8) wurde der zweite UV-Laser auf das MATI-Signal der 1-Mode von Resorcin (Isomer A) bei  $736 \text{ cm}^{-1}$  gestellt. Oberhalb des IPs ist das Signal der direkten Ionen aufgrund verstärkter Autoionisation der gebildeten Rydbergzustände erheblich stärker als das MATI-Signal. Genau wie beim IR/PIRI Spektrum am IP, wurde der IR-Laser auch bei diesem Spektrum 100 ns nach den UV-Lasern eingestrahlt und durchgestimmt. Das Spektrum ist jedoch nur als Abnahme auf der MATI-Spur zu beobachten, da oberhalb des IPs das Signal der direkten Ionen im Verhältnis zu ihrer Zunahme durch den IR/PIRI-Prozess zu groß war. Das MATI-Signal bricht ein, wenn der IR-Laser sich in Resonanz mit der Kombinationsschwingung aus der 1-Mode und einer der OH-Streckschwingungen befindet. Aus dem Spektrum ist eine Verschiebung der Banden - im Vergleich zum IR/PIRI-Spektrum am IP - von  $2 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien für die OH-Streckschwingung abzulesen.

Aus dieser kleinen Änderung kann man schließen, dass es keine signifikante Kopplung zwischen der 1-Mode und den OH-Streckschwingungen des Resorcins gibt.

Abbildung 8 zeigt ein IR-R2PI-Spektrum des Resorcins, also ein Spektrum des  $S_0$ -Zustands. Bei diesem Spektrum wurde die MATI-Spur (IP) mit aufgenommen, die dasselbe Spektrum zeigt. Im Gegensatz zum IR/PIRI Spektrum ist in diesem Spektrum nur eine Bande zu beobachten. Den Rechnungen zufolge differieren die OH-Streckschwingungen des Resorcins (Isomer A) im  $S_0$ -Zustand nur um eine Wellenzahl, daher kann davon ausgegangen werden, dass die im Spektrum sichtbare Bande aus einer Überlagerung beider Schwingungen resultiert.

Aus den Spektren kann eine Verschiebung der OH-Streckschwingungen von  $80\text{ cm}^{-1}$  zwischen Ion ( $D_0$ ) und elektronischem Grundzustand ( $S_0$ ) ermittelt werden, wobei die Banden des Grundzustands zu höheren Energien verschoben sind. Auch dies wird gut durch die Rechnungen wiedergegeben (siehe Tabelle 1). Anschaulich kann man sich die unterschiedlichen Bandenlagen im  $D_0$ - und  $S_0$ -Zustand durch eine geringere Kraftkonstante der OH-Bindung im Ion erklären. Der positiv geladene Ring zieht Elektronendichte vom Sauerstoff ab, was wiederum zu einer Schwächung der Bindung zum Wasserstoff führt.

#### 1.4.2 Isomer B

Das obere Spektrum in Abbildung 9 zeigt das IR/PIRI-Spektrum des Resorcins (Isomer B) im Bereich von  $3550$  bis  $3690\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde durch Anregung von stabilen Rydbergneutralen  $6\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des IPs bei  $67148\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Diese Anregung erfolgte mittels zweier UV-Photonen, wobei das erste in den elektronischen Ursprung ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) bei  $36196\text{ cm}^{-1}$  einstrahlte. Das zweite UV-Photon erzeugte mit  $30946\text{ cm}^{-1}$  die stabilen Rydbergzustände.

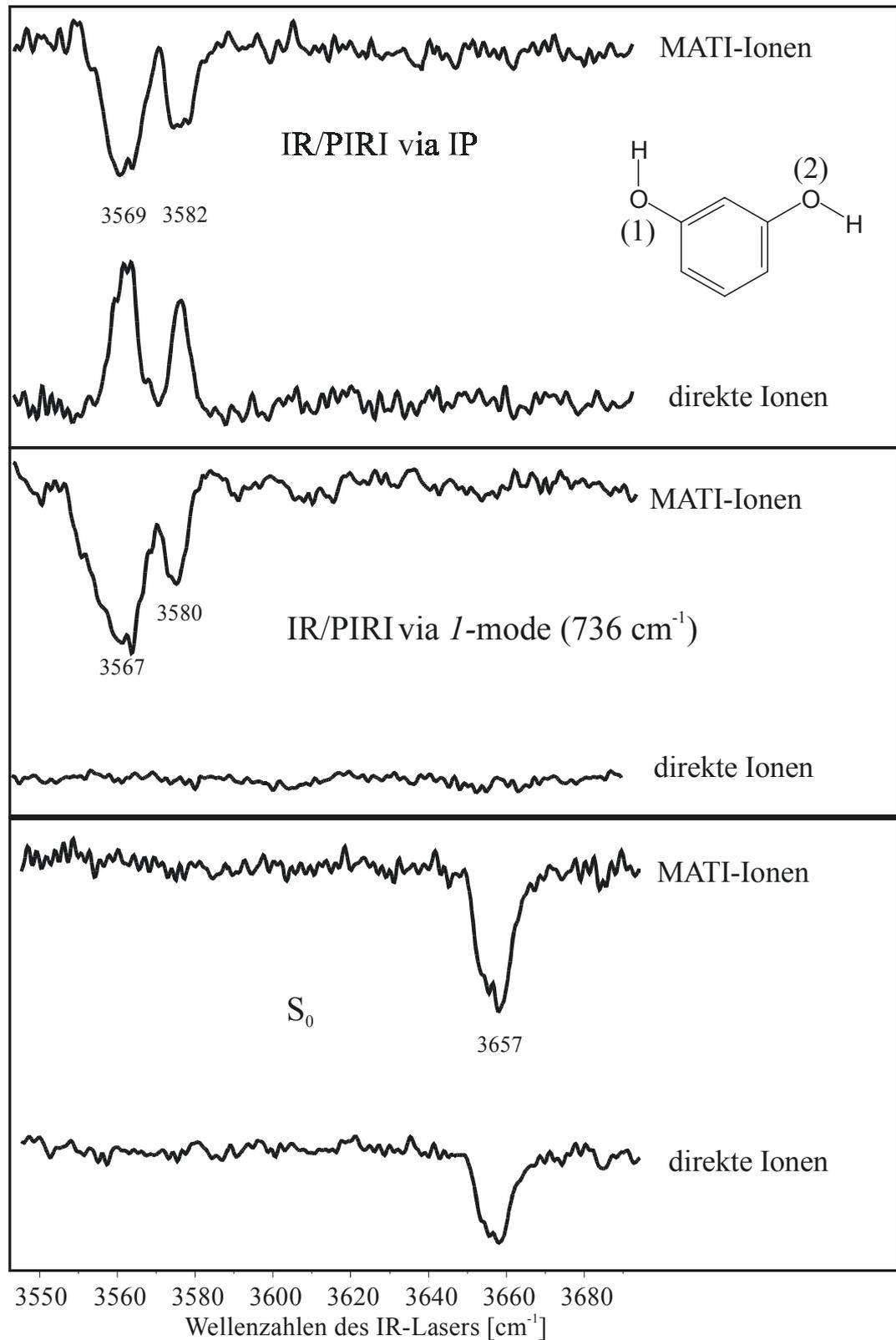
Das IR/PIRI Spektrum zeigt eine starke Bande bei  $3576\text{ cm}^{-1}$ . Die durchgeführten DFT- und CASSCF-Rechnungen zu Isomer B (siehe Tabelle 1) sagen zwei OH-Streckschwingungen voraus, die um  $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  voneinander getrennt sind. Der Übergang niedriger Energie kann als antisymmetrische Schwingung beider OH-Gruppen bezeichnet werden (B2 Symmetrie), hingegen stellt der höher energetische Übergang eine symmetrische Schwingung der beiden Gruppen dar (A1-Symmetrie). Aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie des Isomers

B, können die OH-Streckschwingungen nicht mehr als lokalisiert betrachtet werden. Die unterschiedliche Symmetrie der Schwingungen führt zu einem deutlichen Unterschied in den IR-Aktivitäten. Aus den Rechnungen ergibt sich folgendes Verhältnis der Intensitäten:  $I(\nu[B2])/I(\nu[A1]) \approx 100:1$  (DFT/BLYP-Level). Aus diesem Ergebnis wird ersichtlich, warum nur die antisymmetrische OH-Streckschwingung (B2 Symmetrie) im Spektrum zu sehen ist.

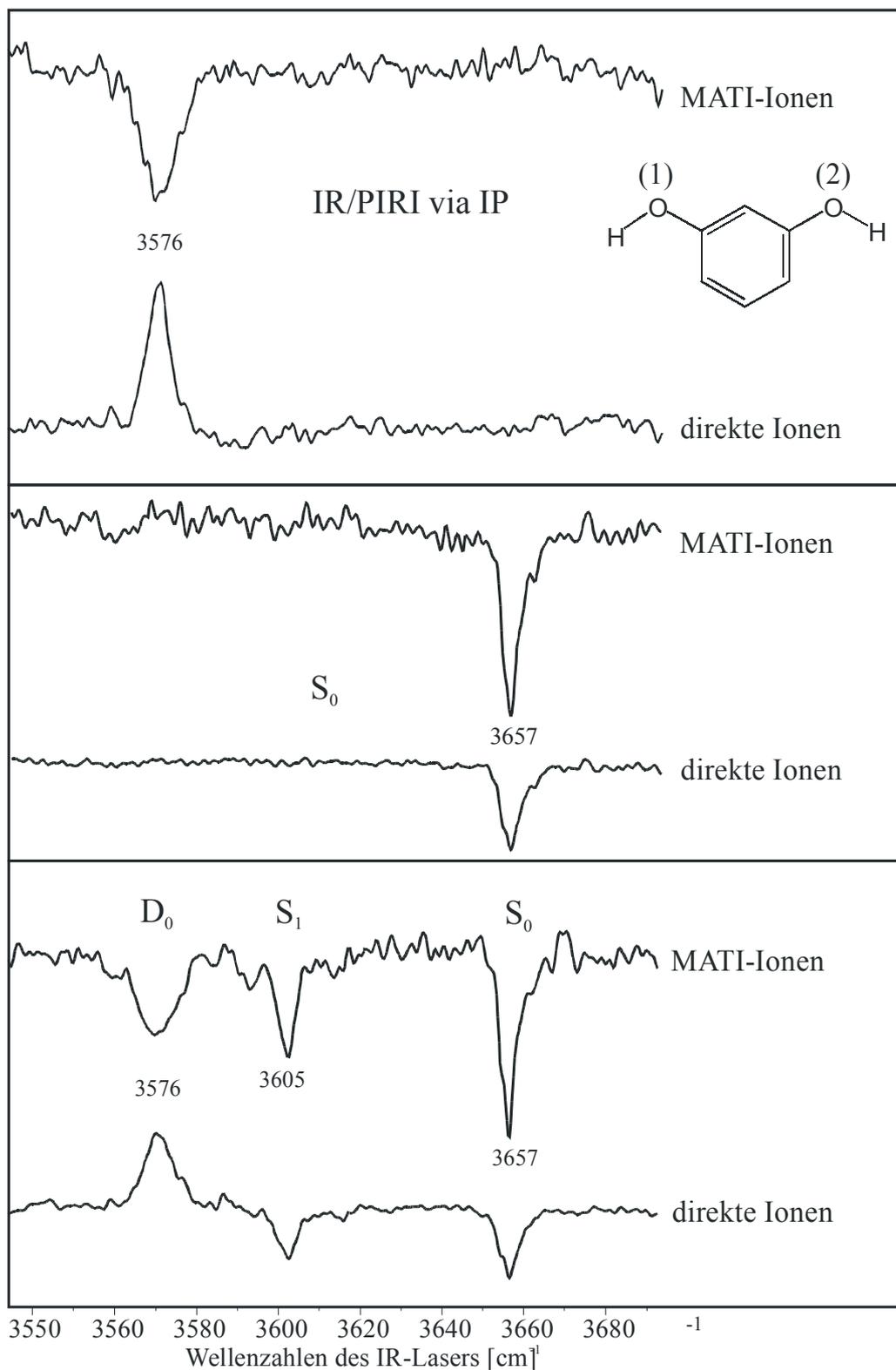
Ähnlich wie im IR/PIRI-Spektrum kann auch nur eine Bande im IR-R2PI-Spektrum (mittleres Spektrum, Abbildung 9) des Grundzustands ( $S_0$ ) von Isomer B beobachtet werden. Den Rechnungen zufolge, haben beide OH-Streckschwingungen im  $S_0$ -Zustand dieselbe Frequenz, wobei nur die antisymmetrische Schwingung eine nennenswerte IR-Intensität besitzt. Aus dem Vergleich beider Spektren erhält man eine Verschiebung der antisymmetrischen OH-Streckschwingung von  $81 \text{ cm}^{-1}$  zwischen  $D_0$ - und  $S_0$ -Zustand hin zu höheren Wellenzahlen. Auch dieses befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen ( $52 \text{ cm}^{-1}$  auf DFT/BLYP-Niveau,  $83 \text{ cm}^{-1}$  auf CASSCF-Niveau, siehe Tabelle 1)

Das untere Spektrum in Abbildung 9 zeigt ein Spektrum, bei dem alle Laser (IR und UV) zur gleichen Zeit einstrahlen. In diesem Spektrum sind nicht nur die  $S_0$ - und  $D_0$ -Banden sichtbar, sondern noch eine zusätzliche Bande bei  $3605 \text{ cm}^{-1}$ . Lässt man den IR-Laser nur 5 ns früher oder später als die UV-Laser einstrahlen, verschwindet sie vollständig. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Peak zu der antisymmetrischen OH-Streckschwingung (B2-Symmetrie) im  $S_1$ -Zustand gehört (siehe Beschreibung der IR-R2PI ( $S_1$ ) auf Seite 24f.).

Wie sich gezeigt hat, erhält man sehr gute, mit dem Experiment übereinstimmende Ergebnisse, wenn man denselben Skalierungsfaktor auf die CASSCF-Rechnungen des  $S_0$ - und des  $D_0$ -Zustands anwendet. Bei diesen beiden Zuständen handelt es sich um elektronische Grundzustände der neutralen bzw. kationischen Spezies, bei denen alle Orbitale eine Grundzustandsbesetzung haben. Beim  $S_1$ -Zustand handelt es sich um einen elektronisch angeregten Zustand, bei dem mehr als eine Konfigurationsfunktion eine wichtige Rolle spielt. Daher kann sich der Skalierungsfaktor deutlich von dem Skalierungsfaktor der anderen beiden Zustände unterscheiden. Dies erklärt den größeren Unterschied zwischen berechneten und experimentellen Werten im  $S_1$ -Zustand.



**Abbildung 8:** IR/PIRI-Spektren von Resorcin (Isomer A): Das obere Spektrum wurde durch Anregung von Rydbergzuständen unterhalb des IPs aufgenommen. Das mittlere Spektrum zeigt ein IR/PIRI-Spektrum über die *I*-Mode im Ion. Bei dem unteren Spektrum handelt es sich um ein IR-R2PI-Spektrum des Grundzustandes.



**Abbildung 9:** Oberes Spektrum: IR/PIRI Spektrum des Resorcins (Isomer B) aufgenommen über das IP; mittleres Spektrum: IR-R2PI-Spektrum des  $S_0$ -Zustandes; unteres Spektrum: alle Laser strahlen zur gleichen Zeit ein, daher ist sowohl das IR/PIRI- als auch das  $S_0$ -Signal sichtbar. Zusätzlich ist eine Bande des  $S_1$ -Zustandes erkennbar.

elektronischer Zustand	OH-Streckschwingungen			
Isomer A				
	experimentell	berechnet (CASSCF)	berechnet (DFT)	Symmetrie
S <sub>0</sub>	3657	3656	3658	A'
	3657	3657	3659	A'
S <sub>1</sub>		3656		A'
		3656		A'
D <sub>0</sub>	3569	3568	3595	A'
	3582	3584	3607	A'
Isomer B				
S <sub>0</sub>	3657	3658	3656	B2
		3658	3656	A1
S <sub>1</sub>	3605	3656		B2
		3657		A1
D <sub>0</sub>	3576	3575	3604	B2
		3594	3611	A1

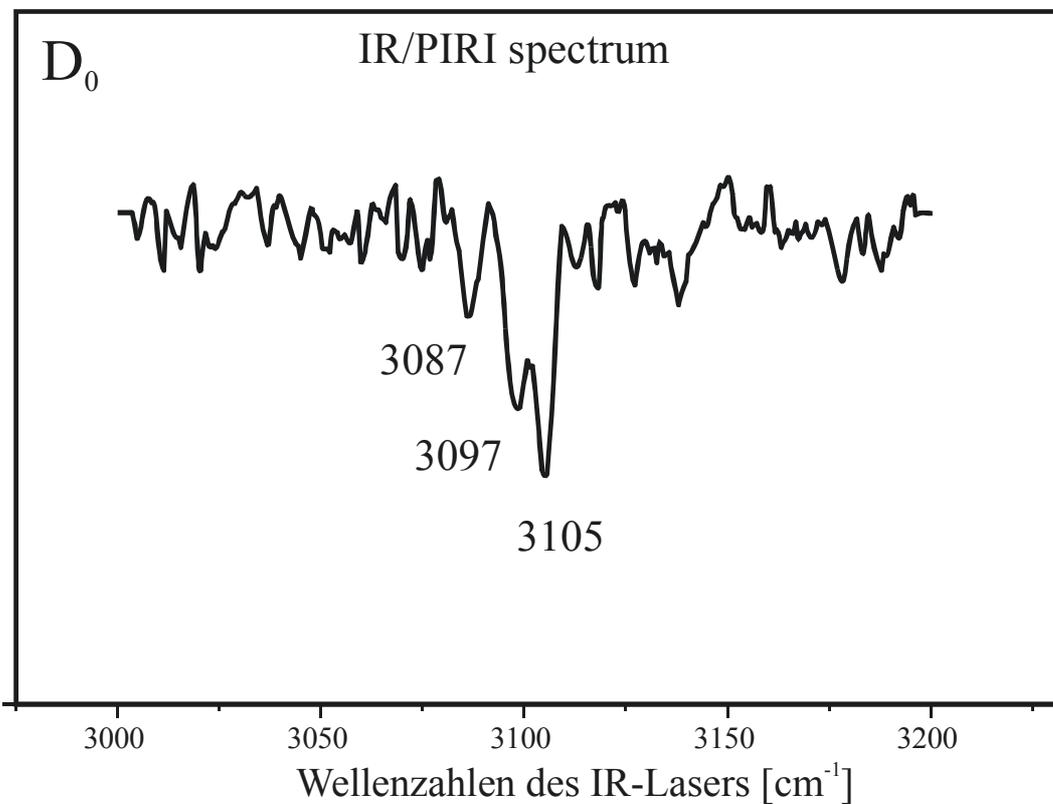
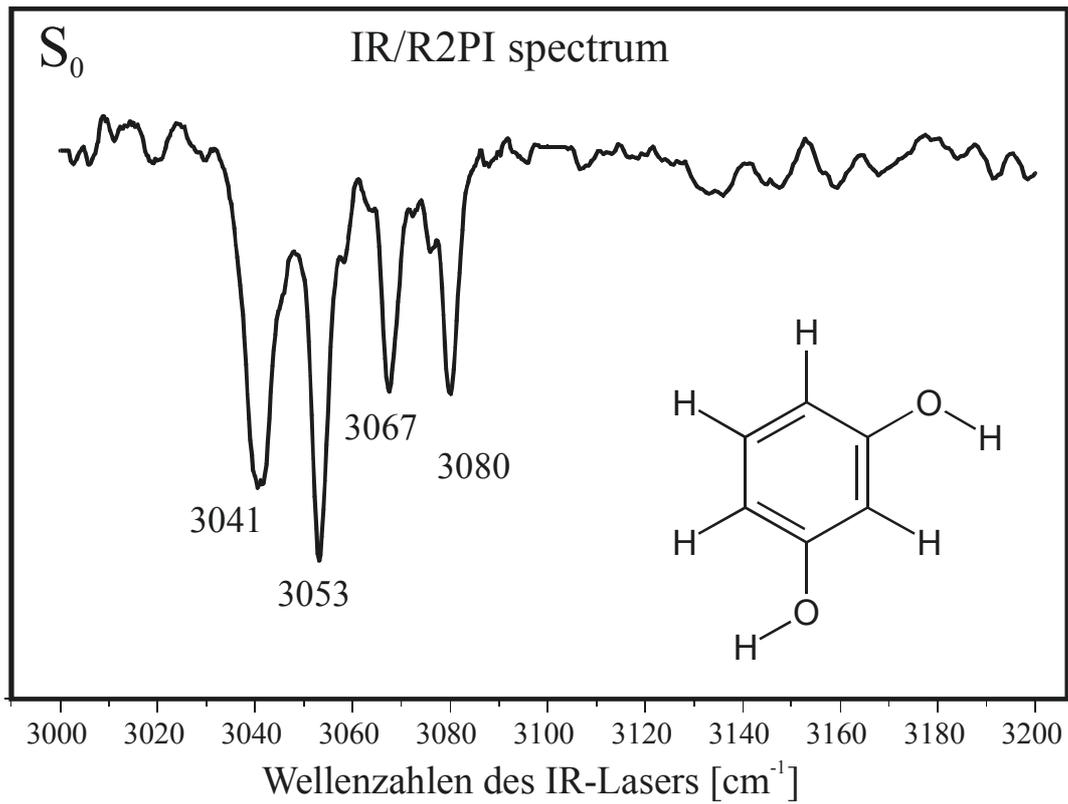
**Tabelle 1:** Berechnete und experimentelle Werte der OH-Streckschwingung des Resorcins (Isomer A und B).

Bei allen Berechnungen wurde ein 6-31(d,p) Basissatz verwendet. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem BLYP-Funktional durchgeführt. Zum aktiven Raum der CASSCF-Rechnungen siehe S. 35. Die Ergebnisse der CASSCF-Rechnungen sind mit einem Faktor von 0,87 skaliert worden. Alle Angaben in cm<sup>-1</sup>.

### 1.4.3 IR/PIRI-Spektren von CH-Streckschwingungen (Isomer A)

Um die Anwendbarkeit der IR/PIRI-Methode ebenfalls auf CH-Streckschwingungen zu demonstrieren, wurde zusätzlich zu dem IR-PIRI-Spektrum im Bereich der OH-Bande ein IR-PIRI-Spektrum im Bereich der CH-Banden des Isomers A aufgenommen. Außerdem wurde ein IR-R2PI-Spektrum im CH-Bereich dieser Spezies gemessen, um einen Vergleich mit dem elektronischen Grundzustand zu ermöglichen. In diesem Spektrum sind alle vier zu erwartenden CH-Streckschwingungen zu beobachten. Die experimentell ermittelten Bandenlagen stimmen sehr gut mit den Werten aus *ab initio* und DFT-Rechnungen überein (siehe Tabelle 2). Die Werte aus den DFT-Rechnungen sind dabei nur geringfügig skaliert worden (im Falle des BPW91-Funktional 0,978). Das BPW91-Funktional wurde gewählt, da es besonders gut geeignet ist, die Schwingungen von Ionen zu berechnen.

Zur Aufnahme des IR/PIRI-Spektrums wurden langlebige Rydbergneutrale  $6\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des IPs von Isomer A bei  $66695\text{ cm}^{-1}$  mittels zweier UV-Laser erzeugt. Das IR/PIRI-Spektrum im Bereich der CH-Streckschwingungen ist in Abbildung 10 dargestellt. In ihm können nur drei der vier möglichen Banden beobachtet werden, dies ist jedoch durch die sehr geringe IR-Intensität der 7a-Mode zu erklären. Auch die Bandenlagen des IR/PIRI-Spektrums stimmen gut mit den Rechnungen überein (siehe Tabelle 2).

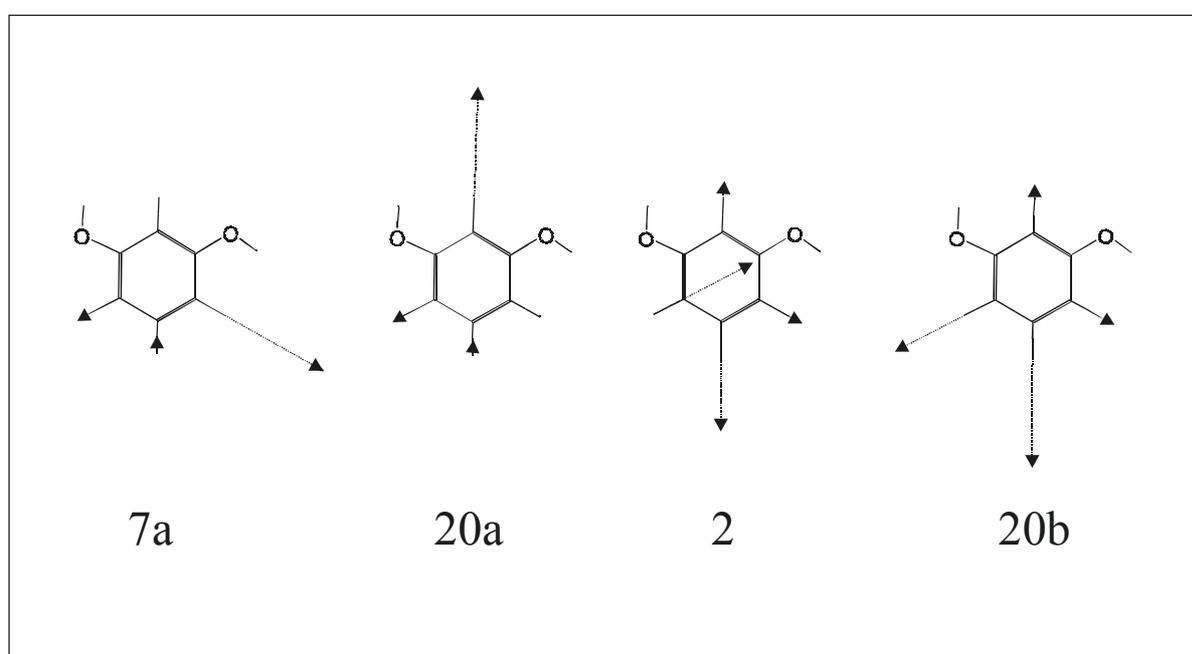


**Abbildung 10:** IR-R2PI- und IR-PIRI-Spektrum des Resorcins (Isomer A) im Bereich der CH-Streckschwingungen.

	$S_0$		$D_0$	
Mode	experimentell	berechnet	Experimentell	berechnet
7a	3041	3040	--	3069 <sup>a)</sup>
20a	3053	3054	3087	3091
20b	3067	3062	3097	3096
2	3080	3088	3105	3106

<sup>a)</sup> IR-inaktive Schwingung

**Tabelle 2:** Berechnete (DFT, BPW91-Funktional, 6-31(d,p) Basissatz) und experimentell ermittelte CH-Streckschwingungen des  $S_0$ - und  $D_0$ -Zustandes von Resorcin (Isomer A). Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 11:** CH-Streckschwingungen des Resorcin-Kations, erhalten aus DFT-Rechnungen (BPW91-Funktional). Die Mode 7a besitzt nur eine geringe IR-Intensität.

## 1.5 ZUSAMMENFASSUNG:

Am Beispiel des Resorcins konnte gezeigt werden, dass die neu entwickelte IR/PIRI-Methode zur Spektroskopie von Kationen sowohl zur Bestimmung von OH- als auch von CH-Streckschwingungen geeignet ist. Im Falle der OH-Streckschwingung konnte im resonanten Fall eine Abnahme des MATI-Signals durch den IR-Laser von ca. 45 – 50 % beobachtet werden. Im Falle der erheblich weniger IR-intensiven CH-Streckschwingung lag dieser Wert zwischen 10 und 15 %.

Neben den IR/PIRI-Spektren gelang es zudem, IR-R2PI-Spektren sowohl für den Grundzustand ( $S_0$ ) als auch für den elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) aufzunehmen.



## 2 Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster

### 2.1 STAND DER FORSCHUNG

Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster ist der Prototyp eines wasserstoffbrückengebundenen Clusterkations mit einem aromatischen Chromophor. Seine Struktur wurde mit Hilfe der ZEKE-<sup>43</sup> und der IR-Photodissoziationsspektroskopie<sup>32,44</sup> untersucht. *Ab initio* Rechnungen auf UHF-<sup>45</sup>, ROHF-<sup>32,46</sup>, MP2-<sup>45,46,47</sup>, und MCPF-Niveau<sup>47</sup> sowie DFT-Rechnungen<sup>45,47</sup> wurden durchgeführt. Alle Rechnungen ergaben eine translineare Anordnung, ähnlich der Struktur des Phenol(H<sub>2</sub>O)-Clusters im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand<sup>48,49</sup>. Eine protonen transferierte Struktur PhO·H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> erwies sich als instabil. Experimentell konnte dies durch die Trapped Ion Photodissociation-Spektroskopie bewiesen werden<sup>50</sup>.

Die OH-Streckschwingungen des Clusters wurden mit Hilfe der IR-Photodissoziationsspektroskopie untersucht, die hierfür notwendigen Ionen wurden über einen 2-Farben R2PI-Prozess erzeugt<sup>44,32</sup>. Im Gegensatz zu den IR-Spektren des S<sub>0</sub>-<sup>51</sup> und S<sub>1</sub>-Zustandes<sup>52</sup>, konnte im IR-Photodissoziationsspektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> keine phenolische OH-Streckschwingung beobachtet werden. Um die Lage dieser Bande vorhersagen zu können, wurden innerhalb der Arbeitsgruppe *ab initio* Rechnungen auf CASSCF-Niveau für den S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand durchgeführt.

### 2.2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Es wurde die bereits in der Einleitung beschriebene Apparatur verwendet. Zur Aufnahme der IR/PIRI- und der IR-Photodissoziationsspektren wurde der IR-Laser 100 ns nach den UV-Lasern eingestrahlt. Im Falle der IR/PIRI-Spektren wurden die, durch die UV-Laser gebildeten Rydbergneutralen, mittels eines

schwachen elektrischen Feldes (1,4 V/cm) von den direkt gebildeten Ionen getrennt.

### 2.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN UND BERECHNETE STRUKTUREN

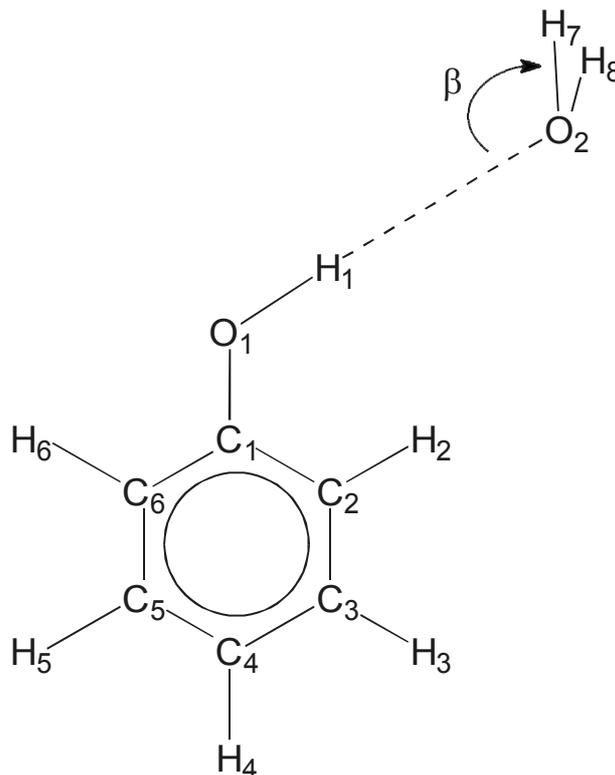
Zur Untersuchung der Struktur und der OH-Streckkoordinate von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> wurden innerhalb der Arbeitsgruppe CASSCF-Rechnungen unter Verwendung des cc-pVDZ Basissatzes durchgeführt<sup>53,54</sup>. Im folgenden sollen kurz die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammengefasst werden, da diese für die weitere Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse von Bedeutung sind. In allen Fällen wurde eine C<sub>s</sub>-Symmetrie des Clusters angenommen. Die Rechnungen wurden mit dem Molcas 4 Programmpaket durchgeführt<sup>55</sup>.

Zur genaueren Untersuchung der phenolischen OH-Streckschwingung, die als Protonentransferkoordinate betrachtet werden kann, wurden CASSCF-Einzelpunktrechnungen mit unterschiedlichen O-H Abständen, ausgehend von der Minimumsgeometrie, vorgenommen. Die Eigenwerte der OH-Streckschwingung innerhalb der resultierenden Energiefunktion wurden mit dem Ritzschen Variationsverfahren berechnet.

Um die intermolekulare Geometrie und die Elongation der phenolischen OH-Bindung richtig beschreiben zu können, wurde der folgende aktive Raum gewählt: (a) ein Paar bindende und antibindende Orbitale, welche die OH-Bindung beschreiben; (b) ein Paar Orbitale, die auf der CO-Bindung der Phenoleinheit lokalisiert sind und (c) das Lonepair am Sauerstoff der Wassereinheit und ein virtuelles Orbital, welche beide in Richtung der Phenoleinheit zeigen. Dies ergibt einen  $\sigma$ -Raum aus sechs Elektronen in sechs Orbitalen (CAS(6,6)). Zusätzlich zu dem  $\sigma$ -Raum wurde ein  $\pi$ -Raum aus acht Elektronen in sieben Orbitalen (sechs benzolartige Orbitale und das p<sub>z</sub>-Orbital der OH-Gruppe des Phenols) gewählt, welcher notwendig für die Beschreibung der elektronischen Anregung und der Ionisation ist<sup>56,57,58</sup>. Zusammen ergibt sich also ein CAS(14,13)-Raum für den S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand und ein CAS(13-13)-Raum für den D<sub>0</sub>-Zustand. Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Geometrieparameter für alle elektronischen Zustände werden in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Rotationskonstanten *B* und *C*, wie sie sich aus den CAS(14,13)-Rechnungen ergeben, stimmen für den S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand sehr gut mit

experimentellen Werten überein. Der Wert für  $A$  ist zu klein, hingegen sagten frühere Rechnungen auf HF-<sup>59</sup> und CAS(8,7)-Niveau (nur  $\pi$ -Orbitale im aktiven Raum) einen zu hohen Wert voraus. Dennoch wird die Änderung von  $A$  durch die elektronische Anregung richtig wiedergegeben. Für die Rotationskonstanten des kationischen Clusters sind keine experimentellen Daten verfügbar.



**Abbildung 12:** Stabilste Struktur des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

Die Strukturparameter der S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>-, und D<sub>0</sub>-Zustände werden in Tabelle 3 angegeben. Der mit  $\beta$  bezeichnete Winkel gibt die Neigung der Ebene des Wassermoleküls in Bezug auf die O<sub>1</sub>··O<sub>2</sub> Achse an.

	Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> CAS(14,13)/ cc-pVDZ			Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> CAS(8,7)/ 6-31G(d,p) <sup>57</sup>		Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> exp.		Phenol exp.
Bindungslängen [Å]	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	D <sub>0</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>
C1C2	1.390	1.433	1.442					1.391
C2C3	1.397	1.434	1.371					1.394
C3C4	1.393	1.434	1.424					1.395
C4C5	1.399	1.433	1.421					1.395
C5C6	1.390	1.436	1.372					1.392
C6C1	1.397	1.428	1.441					1.391
CH alle	1.082	1.080	1.080					1.080-1.086
C1O1	1.370	1.367	1.293	1.351	1.345		1.257	1.375
O1H1	0.975	0.975	1.011	0.948	0.949			0.957
H1O1	1.979	1.976	1.653	1.973	1.964			---
O1O2	2.953	2.949	2.664			2.89 / 2.93	2.89	---
O2H7	0.952	0.952	0.951	0.944	0.944			---
Bindungswinkel [°]								
C1C2C3	119.9	118.7	118.7					119.4
C2C3C4	120.7	119.8	120.7					120.5
C3C4C5	118.9	121.0	120.5					119.2
C4C5C6	120.6	119.6	120.3					120.8
C5C6C1	120.0	119.0	119.1					119.2
C6C1C2	119.8	122.0	120.7					120.9
C1C2H2	119.7	120.0	119.0					120.0
C2C3H3	119.1	120.2	119.8					119.5
C3C4H4	120.6	119.5	119.6					120.3
C4C5H5	120.1	120.1	119.7					119.8
C5C6H6	121.2	121.9	123.0					121.6
C2C1O1	123.0	121.6	122.7					122.1
C1C1O1	108.3	108.1	112.8	111.4	111.6			108.8
O1H1O2	175.9	174.7	179.5	175.1	175.5			---
H7O2H8	105.6	105.6	105.9					---
H1O1O2	2.8	3.5	0.2					---
β	143.3	144.9	145.8			137.9 / 144.5	145.6	---
Rotations- Konstanten [MHz]								
A	4199	4029	4265	4317	4136	4282	4167	5650
B	1094	1078	1177	1077	1068	1092	1101	2619
C	871	854	926	866	853	874	875	1790

**Tabelle 3:** Strukturparameter des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters, wie sie sich aus CASSCF-Rechnungen ergeben.

Die Daten werden mit experimentellen Werten verglichen. Zur Nummerierung der Atome und zur Definition des Winkels β siehe Abbildung 31.

## 2.4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.4.1 Vergleich der IR/PIRI-Spektren mit IR-Photodissoziationspektren

Das IR-Photodissoziationsspektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Kations im Bereich von 2800 bis 3800 cm<sup>-1</sup> wird in Abbildung 13 dargestellt. Es ist bereits ausführlich in den Publikationen<sup>44,32</sup> interpretiert worden. Die beiden Übergänge bei 3626 und 3709 cm<sup>-1</sup> konnten hierbei der symmetrischen und der antisymmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit zugeordnet werden.

Um die Bande der wasserstoffbrückengebundenen, phenolischen OH-Streckschwingung zu finden, wurde das Spektrum bis 2800 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Es gelang dennoch nicht, diese Bande im Spektrum zu sehen. Lediglich durch den Einsatz unseres sehr starken IR-Lasersystems gelang es, einen schwachen Anstieg der Basislinie auf der Fragmentmasse und einen entsprechenden Abfall auf der Mutterionenmasse unterhalb von 2900 cm<sup>-1</sup> zu detektieren. Jedoch ist auch bei 2800 cm<sup>-1</sup> noch kein Maximum dieser Bande festzustellen. Diese Beobachtung lässt die Annahme einer sehr intensiven, stark verbreiterten Bande unterhalb von 2800 cm<sup>-1</sup> zu. Da dieser Bereich durch den IR-Laser nicht zugänglich ist, konnte letztendlich die genaue Lage dieser Bande experimentell nicht bestimmt werden. Auch durch Anwendung der IR/PIRI-Technik gelang es nicht, die wasserstoffbrückengebundene OH-Streckschwingung in einem Bereich von 2800 bis 3600 cm<sup>-1</sup> nachzuweisen. Es muss also davon ausgegangen werden, dass sie bei noch kleineren Wellenzahlen als 2800 cm<sup>-1</sup> auftritt. Eine ausführliche Diskussion dieser Tatsache findet sich in Abschnitt 2.4.2.

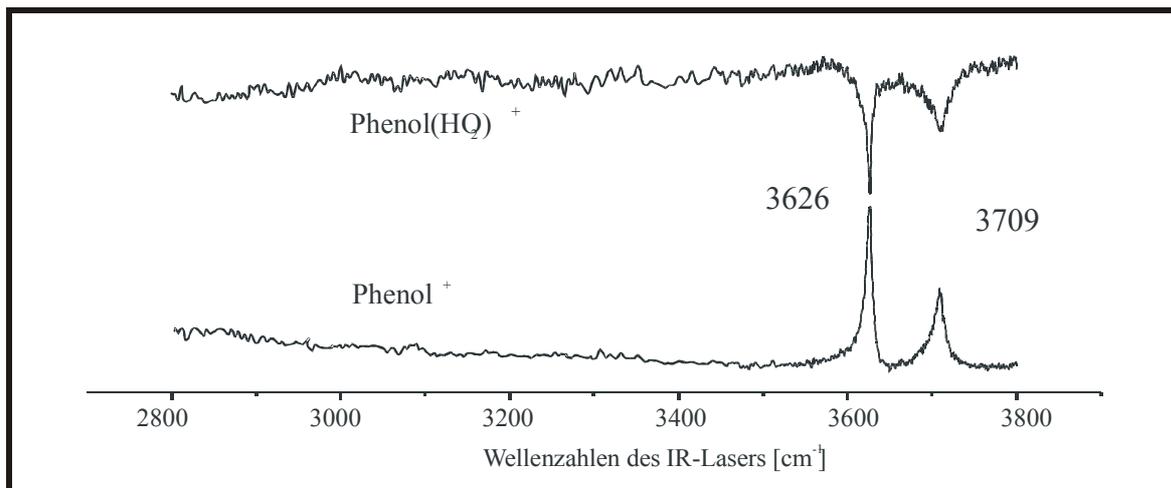
Die für das in Abbildung 13 dargestellte IR-Photodissoziationsspektrum benötigten Ionen wurden über einen Einfarben-R2PI-Prozess erzeugt. Die beiden absorbierten Photonen weisen dabei eine Gesamtenergie von 71992 cm<sup>-1</sup> auf. Dieser Wert liegt 7968 cm<sup>-1</sup> höher als das Ionisationspotential des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, welches von Dopfer et al.<sup>43</sup> auf 64024 cm<sup>-1</sup> mit Hilfe der ZEKE-Spektroskopie bestimmt wurde. Die durch den 1+1-R2PI-Prozess erzeugte sehr

hohe Überschussenergie im Ion, kann sich zum einen auf die kinetische Energie des abgehenden Elektrons, zum anderen auf verschiedene Schwingungsmoden des verbleibenden Kations verteilen. Ist letzteres der Fall, so findet der IR-Laser ein heißes Molekülion vor, in dem bereits durch die UV-Laser viele Schwingungsmoden angeregt sind. Durch die Kopplung niedrigerer Schwingungsmoden mit der symmetrischen und der antisymmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit sollten diese Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden (verglichen mit den Werten aus einem IR/PIRI-Spektrum). Mit Hilfe der IR/PIRI-Technik ist es möglich, Schwingungsspektren von kalten Clusterionen aufzunehmen (siehe hierzu die Ergebnisse im Indol-Teil 4.4.2).

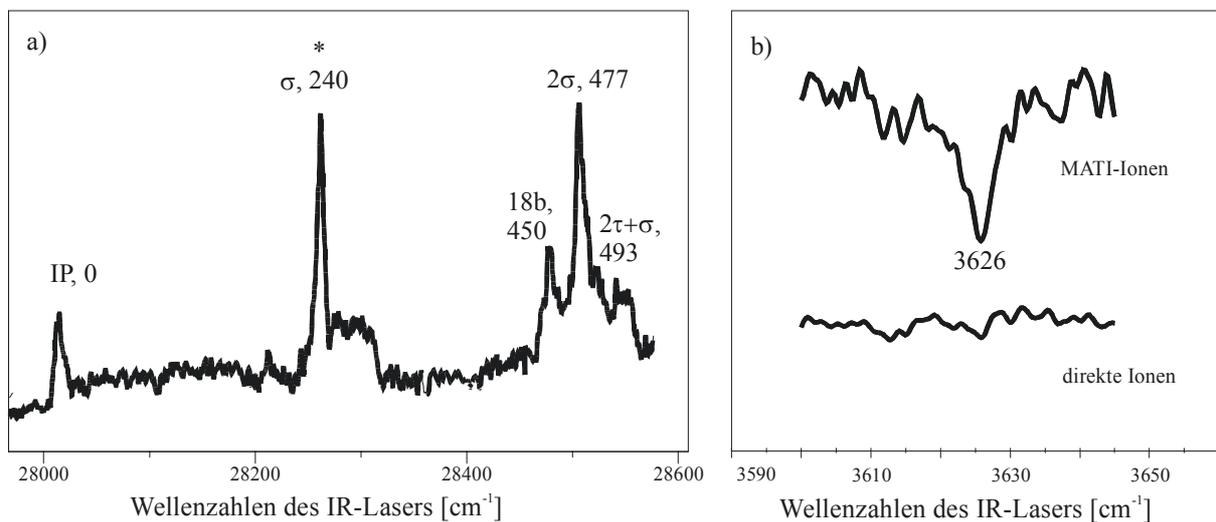
Zur Aufnahme eines IR/PIRI-Spektrums muss ein MATI-Signal des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> erzeugt werden. Das MATI-Spektrum im Bereich von 0 bis 500 cm<sup>-1</sup> wird in Abbildung 14 dargestellt. Es wurde über den elektronischen Ursprung S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> bei 35996 cm<sup>-1</sup> aufgenommen und ist in Bezug auf Bandenlagen und Intensitäten identisch mit dem entsprechenden ZEKE-Spektrum<sup>43</sup>. Aufgrund der nur sehr geringen Intensität des MATI-Signals am Ursprung des Spektrums war es nicht möglich, ein IR/PIRI-Spektrum direkt am IP aufzunehmen. Es gelang jedoch, ein IR/PIRI-Spektrum der symmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit durch Anregung der intermolekularen O-H...O-Streckschwingung „σ“ im MATI-Spektrum zu messen. Eine Abnahme des MATI-Signals kann in diesem Spektrum bei 3626 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Auf der Spur der direkten Ionen ist kein Effekt des IR-Lasers zu sehen. Da das IR/PIRI-Spektrum nicht am IP, sondern via einer Schwingungsbande im MATI-Spektrum aufgenommen wurde, ist das Signal der direkten Ionen zu intensiv, um die relativ kleine Veränderung durch den IR-Laser zu detektieren. Da das direkte Ionensignal im IR/PIRI-Spektrum konstant bleibt, ist es nicht möglich, ein IR-Photodissoziationsspektrum unter diesen Bedingungen aufzunehmen. Die Überschussenergie im Ion bei Anregung der σ-Bande durch den zweiten UV-Laser (240 cm<sup>-1</sup>) ist nicht ausreichend, um den Cluster zu fragmentieren, wenn nur ein IR-Photon absorbiert wird (3626 cm<sup>-1</sup>). Die Dissoziationsenergie des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> beträgt 6500 cm<sup>-1</sup> <sup>60</sup>. Das Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> verhält sich hierbei ähnlich dem Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster (siehe Abschnitt 4.4).

Sowohl im IR/PIRI-, als auch im IR-Photodissoziationsspektrum wird die symmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit bei der gleichen Frequenz beobachtet. Trotz der hohen Überschussenergie im Ion handelt es sich

also bei dem IR-Photodissoziationsspektrum um ein kaltes Spektrum. Die Überschussenergie ist offensichtlich fast vollständig auf dem aromatischen Ring lokalisiert. Durch IVR sollten jedoch zumindest die intermolekularen Schwingungen angeregt sein. Mögliche Gründe für das kalte Spektrum sind: (a) das Fehlen von Kopplungen zwischen der symmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit und anderen Schwingungsbanden; (b) lediglich die intermolekulare Streckschwingung  $\sigma$  koppelt mit der OH-Streckschwingung der Wassereinheit. Die Annahme (b) muss bedacht werden, da das IR/PIRI-Spektrum über die intermolekulare OH-Streckschwingung aufgenommen wurde. Allerdings ist es relativ unwahrscheinlich, dass die symmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit ausschließlich mit der intermolekularen  $\sigma$ -Mode koppelt, und nicht mit den anderen intermolekularen Schwingungen. Zusätzlich stehen die Beobachtungen am Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Gegensatz zur Annahme (b). Aus dem Vergleich des IR/PIRI- und des IR-Photodissoziationsspektrums kann also geschlossen werden, dass zumindest die symmetrische OH-Streckbande der Wassereinheit keinerlei Kopplungen mit anderen Schwingungen zeigt.



**Abbildung 13:** IR-Photodissoziationsspektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

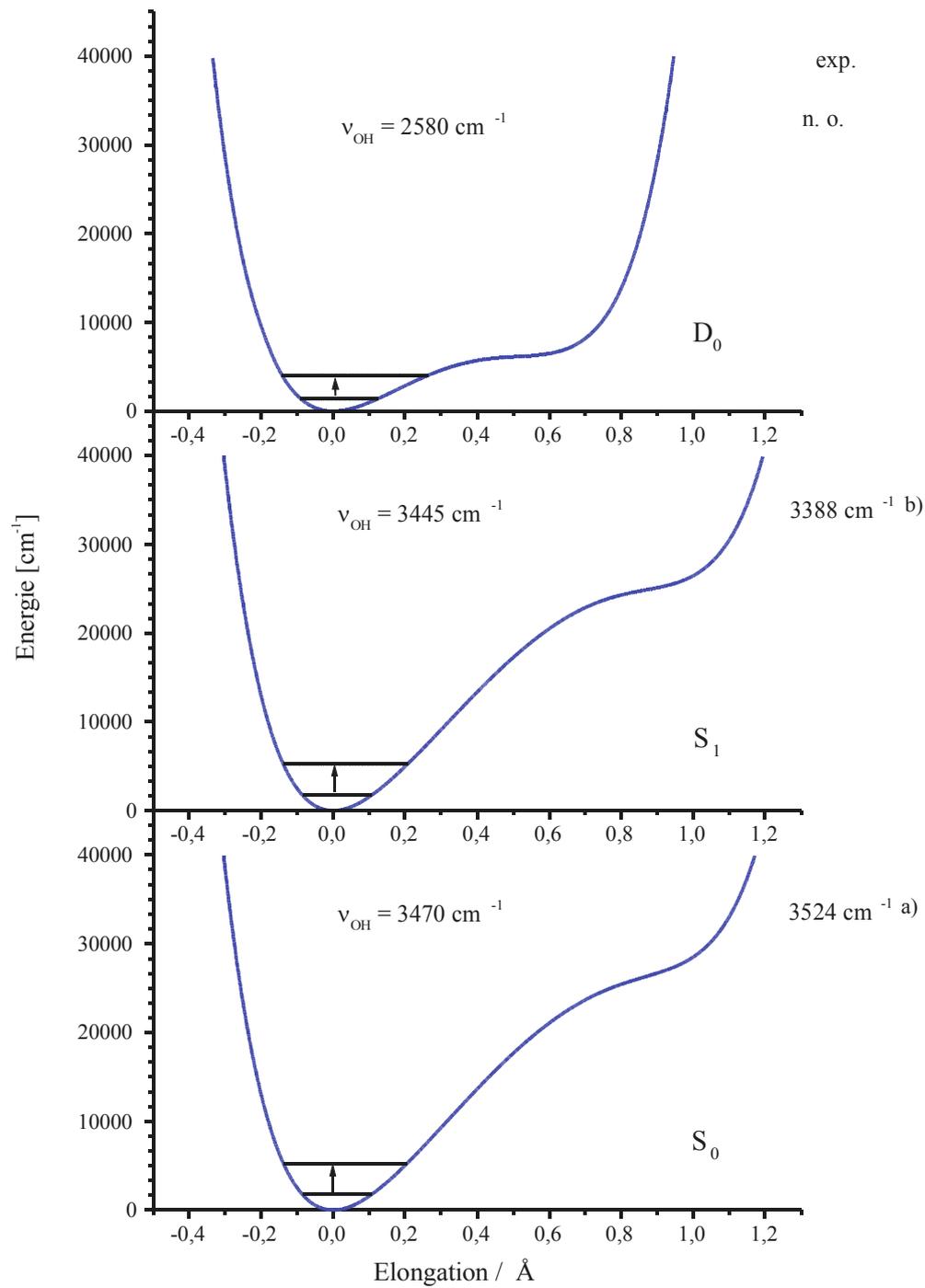


**Abbildung 14:** MATI- und IR/PIRI-Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

## 2.4.2 Die phenolische OH-Streckschwingung

Um die ungewöhnlich starke Verschiebung der phenolischen OH-Streckschwingung im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen verstehen zu können, wurden innerhalb der Arbeitsgruppe Potentialkurven dieser Schwingung für den S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand mit Hilfe von CASSCF-Methoden berechnet. Hierzu wurde ein CAS(14,13)Raum bestehend aus 7  $\pi$ - und 6  $\sigma$ -Orbitalen verwendet (S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>), das Kation (D<sub>0</sub>) wurde mit einem CAS (13,13)-Raum berechnet<sup>54</sup>. Diese werden in Abbildung 15 dargestellt. Wie sich zeigt, unterscheiden sich die Potentialkurven der beiden neutralen Zustände S<sub>0</sub> und S<sub>1</sub> kaum voneinander. Bis zu einer Energie von ca. 10000 cm<sup>-1</sup> zeigen sie ein fast harmonisches Verhalten. Erst oberhalb dieses Energiewertes ist eine deutliche Abflachung des Potentials zu beobachten. Die Lösung des Schwingungseigenwertproblems beider Potentialkurven ergibt für den S<sub>0</sub>-Zustand einen Wert von 3470 cm<sup>-1</sup> und für den S<sub>1</sub>-Zustand 3445 cm<sup>-1</sup>. Diese Werte geben den Trend der experimentellen Werte (3524 cm<sup>-1</sup> S<sub>0</sub><sup>51</sup>, 3388 cm<sup>-1</sup> S<sub>1</sub><sup>52</sup>) richtig wieder.

Die Potentialkurve des D<sub>0</sub>-Zustandes unterscheidet sich deutlich von den Potentialkurven des S<sub>0</sub>- und des S<sub>1</sub>-Zustandes. Selbst bei geringen Elongationen zeigt die Potentialkurve des kationischen Zustandes ein stark anharmonisches Verhalten. Schon bei Energiewerten oberhalb von 6000 cm<sup>-1</sup> zeigt sie eine deutliche Verbreiterung. Dieses Verhalten führt zu einer deutlichen Absenkung der OH-Streckfrequenz. Durch Lösung des Eigenwertproblems wird ein Wert von 2580 cm<sup>-1</sup> vorhergesagt. Wie bereits ausgeführt, konnte die genaue Lage dieser Bande experimentell nicht ermittelt werden. Aus den gewonnenen spektroskopischen Ergebnissen kann jedoch geschlossen werden, dass diese auf jeden Fall, wie durch die Rechnungen vorhergesagt, unterhalb von 2800 cm<sup>-1</sup> liegen muss.



**Abbildung 15:** Potential der phenolischen OH-Streckschwingung im  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand. Die Potentialkurven wurden durch Einzelpunktrechnungen CAS(14,13) ( $S_0$  und  $S_1$ ) und CAS(13,13) ( $D_0$ ) beginnend bei den Minimumstrukturen der jeweiligen Zustände gewonnen.

### 3 Der Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cluster

Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-Cluster sind als Modellsysteme zur Untersuchung von Photonen-transferreaktionen zwischen Säuren und Basen besonders geeignet. Im Folgenden soll die Anwendung der IR-R2PI-Technik auf den Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cluster beschrieben und die Ergebnisse diskutiert werden.

#### 3.1 STAND DER FORSCHUNG

Der einfachste Phenol(NH<sub>3</sub>)-Cluster ist das Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>1</sub>. Es wurde sowohl auf theoretischem Niveau als auch experimentell von mehreren Gruppen untersucht<sup>61-69</sup>. Durch Anwendung der Lochbrennspektroskopie gelang es, einige intermolekulare Moden dieses Clusters im R2PI-Spektrum zu identifizieren<sup>66</sup>. Im Falle des n=2 Clusters wurden Banden in einem Einfarben-R2PI-Spektrum gefunden, die eine deutliche Rotverschiebung zu den Banden des binären Clusters aufweisen<sup>62</sup>. In späteren Arbeiten gelang es durch Anwendung der dissoziativen Protonentransfer (dPT)<sup>70</sup>-Technik, Spektren dieses Clusters mit einem deutlich verbesserten Signal-Rausch Verhältnis aufzunehmen<sup>71</sup>.

Der elektronische Ursprung des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> befindet sich bei 35544,3 cm<sup>-1</sup><sup>71</sup>. Eine niederenergetische Schwingung von 18 cm<sup>-1</sup> ist als eine lange Progression im Spektrum sichtbar. Mit zunehmender Energie zeigen die Banden dieser Progression eine immer deutlichere Aufspaltung, welche wiederum auf die Existenz einer Tunnelbewegung zwischen verschiedenen Konformeren des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hindeutet<sup>71</sup>.

### 3.2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Es wurde die in der Einleitung beschriebene Apparatur verwendet. Zur Untersuchung der Struktur des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde ein IR-R2PI-Spektrum dieser Substanz im Bereich der OH- und NH-Streckschwingungen, also von 3150 - 3450 cm<sup>-1</sup>, aufgenommen. Die Entvölkerung des Schwingungsgrundzustandes durch den IR-Laser wurde über einen Zweifarben-R2PI-Prozess am elektronischen Ursprung von Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachgewiesen.

Der Anregungslaser wurde dabei fest auf 35544,3 cm<sup>-1</sup> eingestellt. Dies entspricht dem niederfrequenten Anteil des aufgespaltenen elektronischen Ursprungs. Zur Reduktion der Fragmentation wurde der zweite UV-Laser auf 28571 cm<sup>-1</sup> (350 nm) eingestellt. Da die Aufspaltung des elektronischen Ursprungs sehr klein ist, ist es nicht möglich, IR-R2PI-Spektren von beiden Komponenten aufzunehmen.

### 3.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Zur Interpretation des IR-Spektrums wurden HF- (6-31G, 6-31G(d) und 6-31G(d,p)) und MP2-Rechnungen (6-31G(d)) mit dem GAUSSIAN 98-Programm durchgeführt. Allen Rechnungen zufolge existieren zwei Minimumgeometrien mit nahezu gleicher Stabilisierungsenergie, bei Beachtung der Nullpunktsenergie und des Basis Satz Superpositionsfehlers (**B**asis **S**et **S**uperposition **E**rror<sup>72</sup> „BSSE“). Die erste Struktur ist eine zyklische Anordnung des Phenols und der beiden NH<sub>3</sub>-Moleküle. In diesem Fall bildet ein Ammoniakmolekül eine fast lineare Wasserstoffbrückenbindung zu der phenolischen Hydroxylgruppe, während das andere NH<sub>3</sub>-Molekül eine Wasserstoffbrückenbindung zu NH<sub>3</sub>(1) und zum Phenol ausbildet. Es agiert also sowohl als Protonendonator als auch als Protonenakzeptor. Auf MP2/6-31G(d)-Niveau und bei Einbeziehung von Nullpunktsenergie- und BSSE-Korrektur, ergibt sich eine Gesamtbindungsenergie für diese Struktur von 4350 cm<sup>-1</sup> (52,1 kJ/mol). Da drei Wasserstoffbrücken an dieser Struktur beteiligt sind, erhält

man eine durchschnittliche Stabilisierungsenergie von 1450 cm<sup>-1</sup> (17,4 kJ/mol) pro Bindung.

Die zweite Struktur von Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist im Gegensatz zur zyklischen Struktur eine offene Anordnung. Sie wird durch die Interaktion des NH<sub>3</sub>-Moleküls (2) mit dem  $\pi$ -System des Aromaten stabilisiert. Die Gesamtbindungsenergie dieser Struktur beträgt 4381 cm<sup>-1</sup> (52,4 kJ/mol) auf MP2/6-31G(d)-Niveau, bei Beachtung der Nullpunkts- und der BSSE-Korrektur. Die durchgeführten Rechnungen erlauben keine Aussagen darüber, welche der beiden Strukturen die stabilere ist. Der berechnete Energieunterschied ist kleiner als 100 cm<sup>-1</sup> und somit für Rechnungen, bei denen ein double-zeta Basissatz verwendet wurde, nicht signifikant. Um dennoch eine strukturelle Zuordnung treffen zu können, werden die berechneten intermolekularen NH- und OH-Streckschwingungen mit den Werten aus dem IR-R2PI-Spektrum verglichen. Zu diesem Zweck wurden Normalkoordinatenanalysen beider Strukturen auf HF- und MP2-Niveau durchgeführt. Die skalierten Frequenzen aus den MP2(6-31G(d))-Rechnungen werden in Tabelle 4 aufgeführt.

In den HF-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen verändert sich die Lage der symmetrischen und der antisymmetrischen NH-Streckschwingungen kaum. Die Lage der OH-Streckschwingung ist im Gegensatz dazu stark vom angewendeten Basissatz abhängig. Im Falle des 6-31(d,p)-Basissatzes ist die OH-Streckschwingung der Übergang mit der höchsten Frequenz. Bei Anwendung des 6-31G(d)-Basissatzes, liegt die OH-Streckschwingung zwischen der symmetrischen und der antisymmetrischen NH-Streckschwingung. In den Rechnungen mit 6-31G-Basissatz liegt die OH-Streckschwingung sogar unterhalb der NH-Streckschwingungen. Um verlässlichere Aussagen über die Lage der OH-Streckschwingung treffen zu können, wurden Rechnungen auf MP2/6-31(d)-Niveau durchgeführt. Diesen Rechnungen zufolge verschiebt sich die Lage der OH-Streckschwingung bis weit in den Bereich der CH-Streckschwingungen. Man kann also davon ausgehen, dass sie in dem Bereich, in dem das IR-R2PI-Spektrum aufgenommen wurde, nicht sichtbar ist. Diese These wird dadurch gestützt, dass die OH-Streckschwingung in allen Rechnungen eine erheblich höhere IR-Aktivität als die NH-Streckschwingung besitzt. Die im IR-R2PI-Spektrum auftretenden Banden haben jedoch alle eine ähnliche Intensität: Es handelt sich also offensichtlich ausschließlich um NH-Streckbanden. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Messungen zu 1-Naphthol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <sup>73</sup>. Das IR-R2PI-Spektrum dieses Clusters zeigt

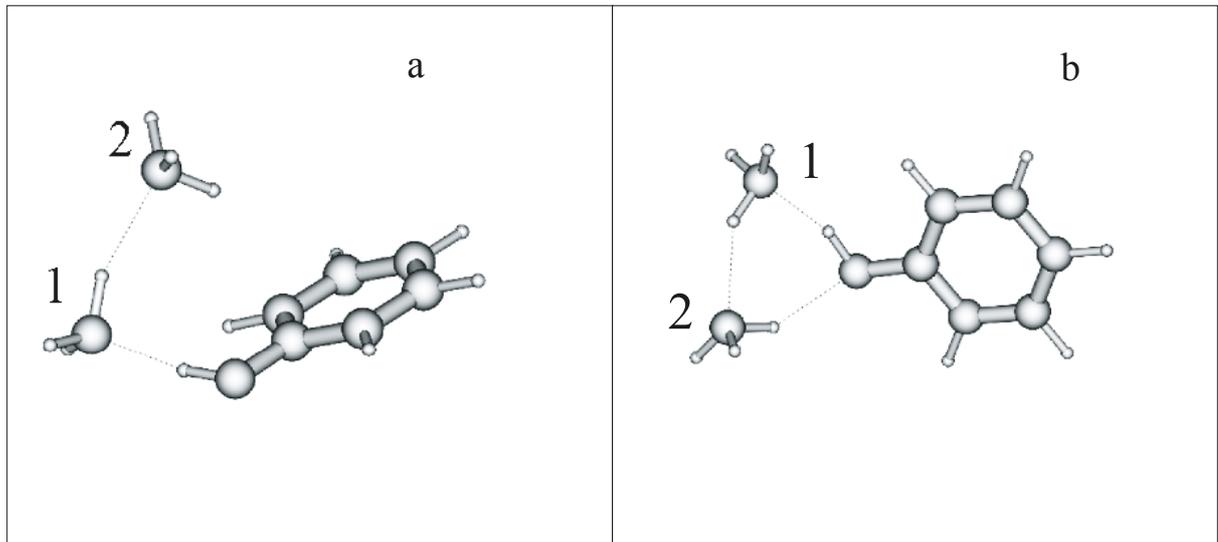
eine sehr intensive, stark verbreiterte Bande bei  $3100\text{ cm}^{-1}$ , die der OH-Streckschwingung zugeordnet wird.

Die Zuordnung der berechneten Schwingungen ist in Tabelle 4 aufgeführt. Sie befindet sich in Übereinstimmung mit allen durchgeführten Rechnungen auf HF- und MP2-Niveau. Das berechnete Bandenmuster der zyklischen und der offenen Struktur sind einander sehr ähnlich. So ist es auf Grundlage der Rechnungen zwar möglich, die Banden im Spektrum einzelnen Schwingungen zuzuordnen, jedoch ohne eindeutige Aussagen darüber treffen zu können, welche der beiden Strukturen dem Spektrum zugrunde liegen. Folgende Überlegung soll zumindest einen Anhaltspunkt geben, welche Struktur die stabilere ist:

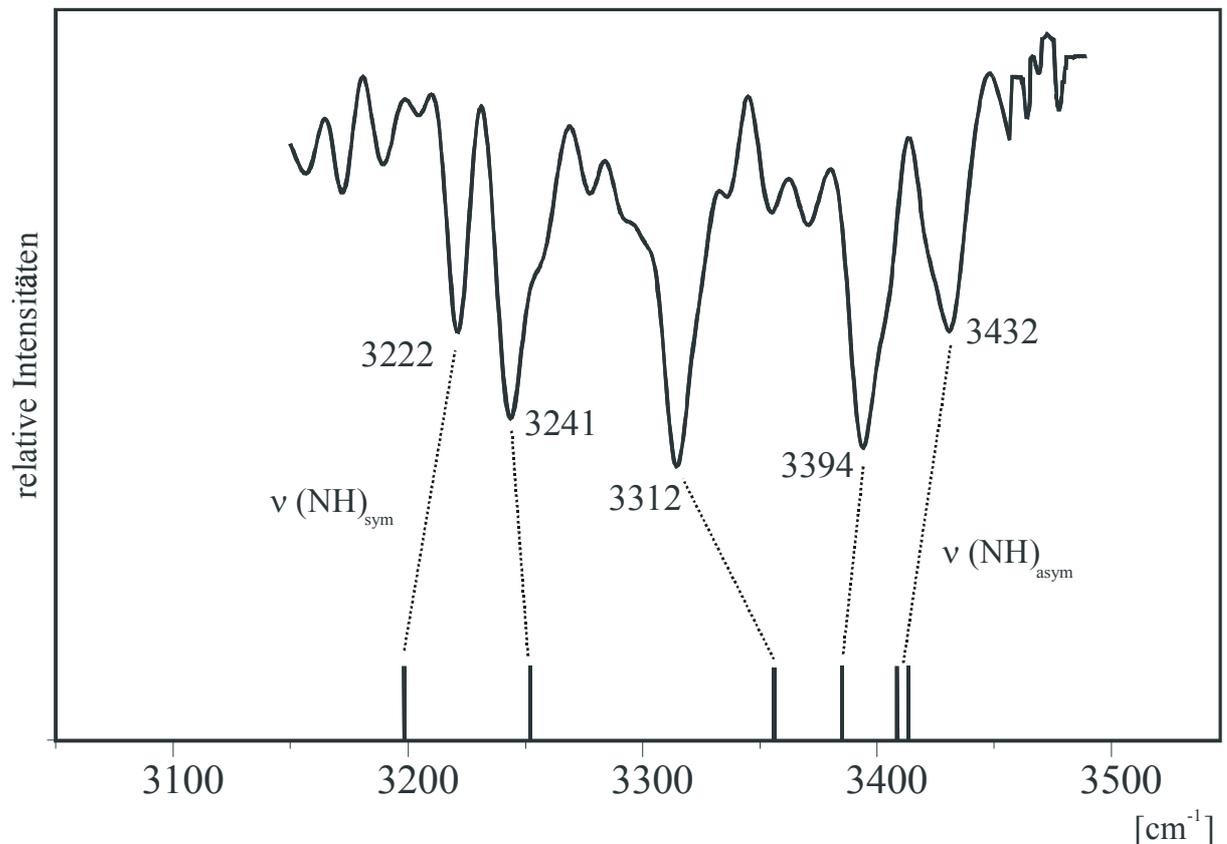
Die Geometrie der zyklischen Struktur entspricht weitgehend der des zyklischen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Clusters<sup>74,75</sup>. Dennoch unterscheiden sich die R2PI-Spektren beider Cluster deutlich voneinander. Das Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> zeigt stark verbreiterte Banden, verursacht durch eine erhebliche Geometrieänderung zwischen dem S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand. Man geht davon aus, dass der H-brückengebundene Ring im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> durch die elektronische Anregung an der Phenolakzeptorposition gebrochen wird<sup>74</sup>. Die schmalen Banden im Spektrum des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> weisen auf eine zyklische Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand hin. Dies kann durch die höhere Elektronendichte am phenolischen Sauerstoff im Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, verursacht durch die höhere Basizität des NH<sub>3</sub>, erklärt werden.

NH-Streckschwingungen			Zuordnung
zyklische Struktur	Offene Struktur	Experimentell	
3198	3185	3222	sym. NH <sub>3</sub> (1)
3253	2359	3241	sym. NH <sub>3</sub> (2)
3358	3351	3312	asym. NH <sub>3</sub> (1), gebunden
3386	3394	3394	asym. NH <sub>3</sub> (2), gebunden
3410	3406		asym. NH <sub>3</sub> (3), frei
3415	3415		asym. NH <sub>3</sub> (1), frei

**Tabelle 4:** Experimentelle und berechnete NH-Streckschwingungen der offenen und der zyklischen Struktur des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die berechneten Frequenzen wurden aus MP2-Rechnungen unter Verwendung des 6-31G(d,p)-Basissatzes erhalten. Sie wurden mit einem Faktor von 0,93 skaliert.



**Abbildung 16:** Die offene und die zyklische Struktur des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wie sie sich aus MP2/6-31G(d,p)-Rechnungen ergeben. Bei der zyklischen Struktur gehen zwei H-Atome der Ammoniak-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen ein. Die offene Struktur wird durch die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit dem  $\pi$ -System des aromatischen Ringes stabilisiert.



**Abbildung 17:** Das IR-R2PI-Spektrum des Phenol(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Bereich von 3105 bis 3450 cm<sup>-1</sup>.

Alle Banden können der symmetrischen bzw. antisymmetrischen NH-Streckschwingung der Ammoniakmoleküle zugeordnet werden (siehe Tabelle 4). Unten sind die berechneten Frequenzen der zyklischen Struktur angegeben.



## 4 Das Indol<sup>+</sup>-Kation und der Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster

In diesem Teil der Arbeit wird über die Anwendung der IR/PIRI-Spektroskopie und der IR-Photodissoziations-Spektroskopie zur Untersuchung der CH-, NH- und OH-Streckschwingungen von Indol und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> berichtet. Durch Anwendung der IR/PIRI-Spektroskopie auf Indol<sup>+</sup> gelang es erstmalig, den Wert für die NH-Streckschwingung eines isolierten Kations im D<sub>0</sub>-Zustand zu ermitteln.

### 4.1 STAND DER FORSCHUNG

Indol ist der aromatische Chromophor der Aminosäure Tryptophan. Es spielt daher eine wichtige Rolle in der UV-Photochemie der Proteine. Cluster von Indol und Solvensmolekülen können als Modell für die Interaktion von Aminosäuren und Solvensmolekülen dienen, da kationische tryptophanartige Systeme an biochemisch wichtigen Elektronentransferreaktionen beteiligt sind<sup>76-91</sup>.

Die Strukturen in der Gasphase sowie deren Schwingungen im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand sind bereits mit Hilfe einer Vielzahl spektroskopischer Methoden<sup>92-100</sup> als auch mit Hilfe von *ab initio* und DFT-Methoden<sup>101-110</sup> untersucht worden. Neutrale Indol-Wasser-Cluster wurden schon mittels R2PI-<sup>77,78,81,84</sup>, IR/R2PI-<sup>85,89</sup> und Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF oder DF)<sup>76,78,80,86</sup> analysiert. Mit Hilfe der IR-R2PI-Spektroskopie gelang es Zwier und Mitarbeitern zwischen Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> im S<sub>0</sub>-Zustand zu unterscheiden. Sie fanden heraus, dass binäre Indol-Wasser-Cluster eine N-H...O Wasserstoffbrückenbindung enthalten<sup>85,89</sup>. Eine  $\pi$ -gebundene Struktur wurde vermutet<sup>78,79,81,90</sup>, sie konnte allerdings nur in substituierten oder größeren Indol-Wasser-Clustern nachgewiesen werden<sup>85,89,90</sup>. Die Struktur des S<sub>1</sub>-Zustandes (und des S<sub>0</sub>-Zustandes) mit seiner nahezu linearen N-H...O Wasserstoffbrückenbindung wurden ausführlich mit Hilfe von höchst

aufgelöster Fluoreszenz-Spektroskopie<sup>87</sup> sowie R2PI-Spektroskopie<sup>84</sup> untersucht. Theoretische Untersuchungen zu Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand wurden auf semiempirischem Niveau<sup>90</sup>, mit DFT-Methoden<sup>85,89</sup> sowie mit Hilfe von HF- und CASSCF-Rechnungen<sup>106</sup> durchgeführt. In neueren Untersuchungen verwendeten Carles *et al.* die Rydberg electron transfer Spektroskopie (RET) zur Untersuchung von Indol mit bis zu sechs Wassermolekülen im neutralen sowie im anionischen Zustand. Ergänzend wurden in dieser Arbeit HF-Studien zu den gemessenen Systemen veröffentlicht<sup>91</sup>. Zum Indol-Kation wurden DFT-Studien bezüglich Struktur und Schwingungen durchgeführt<sup>82,83</sup>.

Im Gegensatz zum neutralen Indol und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurden bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen zu Indol<sup>+</sup> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> veröffentlicht. Im Falle des Indol<sup>+</sup>-Kations wurden ZEKE<sup>111</sup>- und MATI<sup>88</sup>-Spektren aufgenommen. Durch diese Methoden konnten die Schwingungen des Ions bis ca. 1500 cm<sup>-1</sup> bestimmt werden. Im Falle des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters wurde ein MATI-Spektrum von Braun *et al.* aufgenommen<sup>88</sup>. Die intensive Progression, welche in diesem Spektrum beobachtet werden konnte, wurde der intermolekularen O-H...N-Streckschwingung einer wasserstoffbrücken-gebundenen Struktur zugeordnet. Die Dissoziationsenergie von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> wurde in der gleichen Arbeit durch einen Abfall des MATI-Signals und einer Zunahme des Fragmentensignales bei 4790 cm<sup>-1</sup> oberhalb des Ionisationspotentials bestimmt. Dieser Wert wurde später von Mons *et al.*<sup>90</sup> bestätigt, der das Muttermassensignal (Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>) sowie das Fragmentensignal (Indol<sup>+</sup>) als Funktion der zweiten Farbe in einem Zweifarben-R2PI-Spektrum beobachtete.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Anwendung der IR/PIRI-Technik und der IR-Photodissoziationstechnik auf Indol<sup>+</sup> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> berichtet. Anhand des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> Clusters wurde die vibronische Kopplung zwischen der  $\sigma$ -Mode und der intramolekularen OH-Streckschwingung des Wassers mit Hilfe der IR/PIRI-Spektroskopie untersucht. Er eignet sich besonders gut hierfür, da sowohl das MATI-Signal am IP als auch dasjenige der  $\sigma$ -Mode sowie deren erster Oberton (2 $\sigma$ ) sehr intensiv und somit der IR/PIRI-Technik zugänglich sind. Des Weiteren werden IR-Photodissoziationsspektren von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> bei unterschiedlichen Überschussenergien im Ion gezeigt und deren Unterschiede diskutiert. Letztendlich werden die Werte der OH-Streckschwingungen, wie sie aus IR-Photodissoziationsspektren und IR/PIRI-Spektren von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

erhalten wurden, miteinander verglichen. Zur Interpretation der Spektren wurden *ab initio* Rechnungen auf ROHF- und CASSCF-Niveau sowie DFT-Methoden, sowohl von Indol<sup>+</sup> als auch Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> durchgeführt.

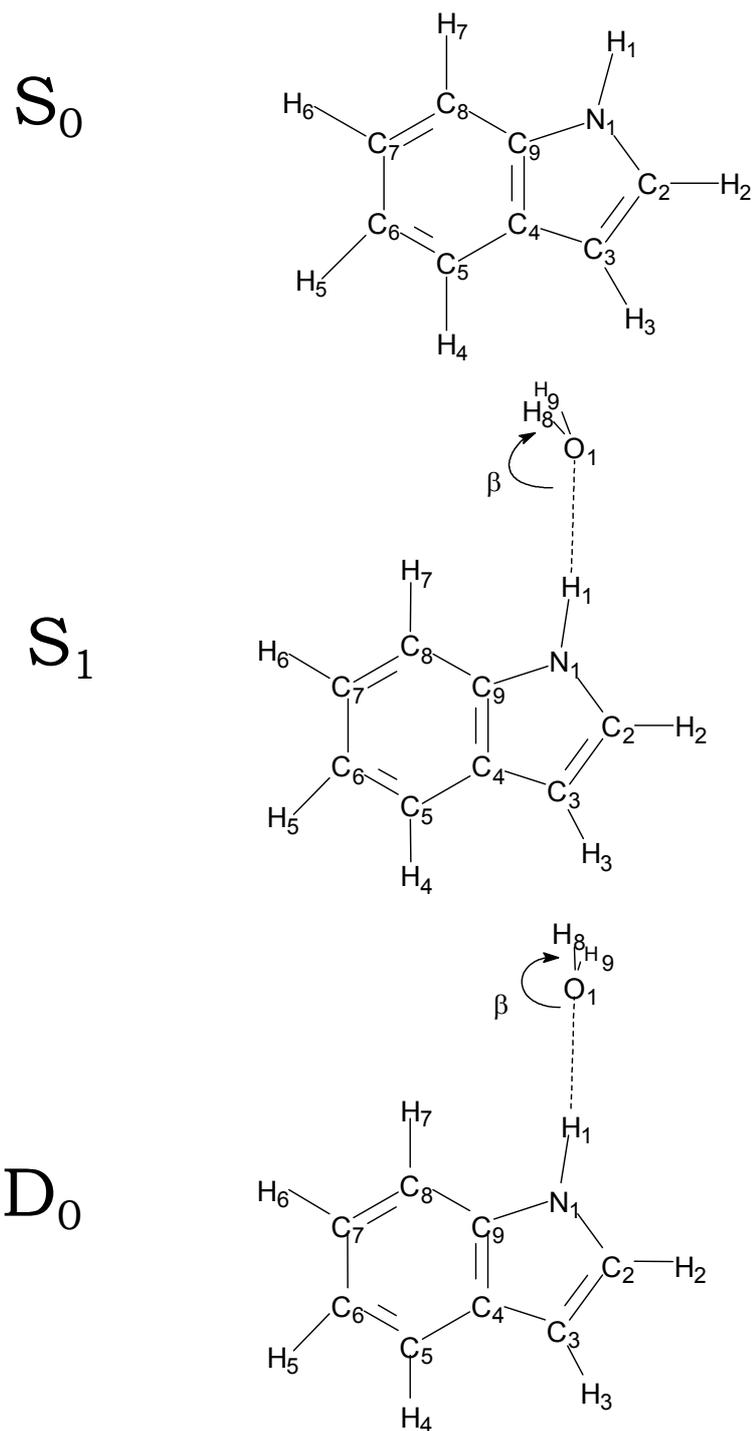
## 4.2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Bei den Untersuchungen an Indol wurde die Leistung des IR-Lasersystems auf 2-3 mJ begrenzt. Da das zeitliche Delay aller drei Laser niemals 100 ns überschritt, kann man sie als räumlich überlappt betrachten. Im Falle der IR/PIRI- und der IR-Photodissoziationsspektren wurde der IR-Laser 100 ns *nach* den UV-Lasern eingestrahlt. Im Falle der IR-R2PI-Spektren wurde der IR-Laser 100 ns *vor* den UV-Lasern eingestrahlt.

Zur Abtrennung der direkten Ionen von den Rydbergneutralen wurde bei den IR/PIRI -Spektren ein kleines, elektrisches Feld von 1,4 V/cm angelegt, 100 ns nachdem UV- und IR-Laser den Molekularstrahl gekreuzt haben.

## 4.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Struktur und die harmonischen Schwingungen von Indol<sup>+</sup> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> sind auf ROHF-, CASSCF- und DFT- (B3LYP-Funktional) Niveau berechnet worden. Zum Vergleich der gewonnenen Werte für das Kation mit dem neutralen Grundzustand von Indol und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurden alle oben genannten Methoden auch auf den S<sub>0</sub>-Zustand angewandt. In allen Fällen wurde ein 6-31G(d,p) Basissatz verwendet. Zur Durchführung der CASSCF-Rechnungen von Indol und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde ein aktiver Raum bestehend aus 9  $\pi$ -Orbitalen mit 10  $\pi$ -Elektronen CAS(10,9)<sup>103,105,106</sup> bestehend aus fünf besetzten und vier virtuellen Orbitalen verwendet. Im Falle des Kations wurde ein aktiver Raum aus 9  $\pi$ -Orbitalen mit 9  $\pi$ -Elektronen (CAS 9,9) verwendet. Aufsetzend auf die optimierten Geometrien wurden CASSCF/MP2-Einzelpunktrechnungen durchgeführt, um dynamische Korrelationseffekte berechnen zu können. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurde ein eingeschränkter CAS-Raum verwendet (CAS (8,7) bzw. CAS(7,7)), bei denen das niedrigste besetzte und das höchste unbesetzte Orbital fehlt.



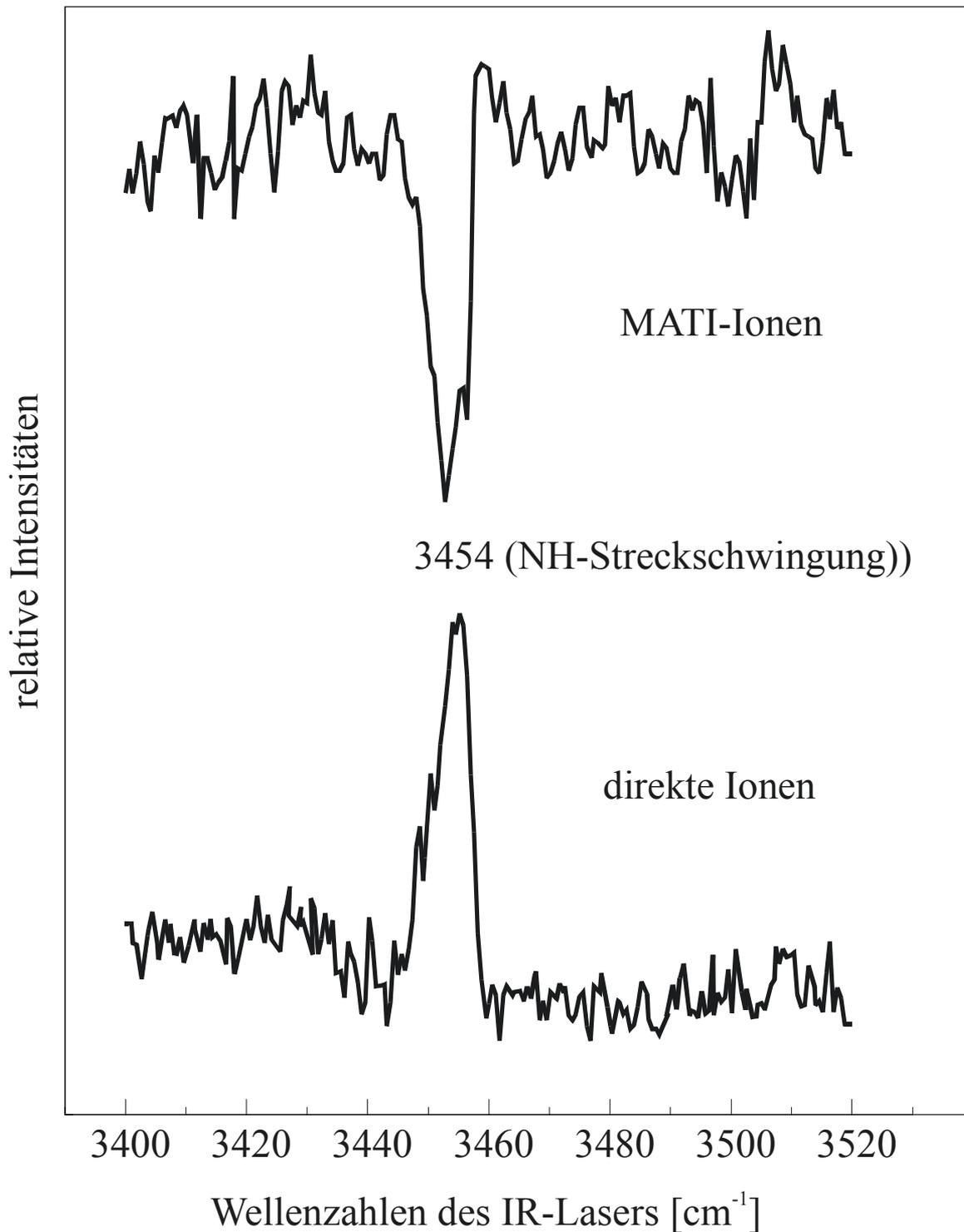
**Abbildung 18:** Struktur von Indol<sup>+</sup>, Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, wie sie sich aus CASSCF-Rechnungen ergeben.

## 4.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 4.4.1 IR/PIRI-Spektroskopie von Indol<sup>+</sup>

Das MATI Spektrum von Indol wurde erstmals von Braun *et al.*<sup>88</sup> aufgenommen. Der stärkste Übergang im Spektrum ist der Ursprung am Ionisationspotential bei 62591 cm<sup>-1</sup>. Zur Aufnahme von IR/PIRI-Spektren in der Region der NH-Streckschwingung wurden neutrale Rydbergneutrale, die gegen das IP konvergieren, mittels zweier Photonen via des elektronischen Ursprungs (35231 cm<sup>-1</sup><sup>88</sup>) angeregt. Das erhaltene IR/PIRI-Spektrum ist in Abbildung 21 dargestellt. Die resonante Anregung der NH-Streckschwingung führt zu einer Abnahme des MATI-Signals um ca. 20% und zu einer entsprechenden Zunahme des Signals der direkten Ionen. Zur Verifizierung dieses experimentell ermittelten Wertes wurden DFT- (B3LYP Funktional), HF- und CASSCF-Rechnungen für das Indolkation (D<sub>0</sub>) durchgeführt. Die daraus erhaltenen Frequenzen wurden mit dem Skalierungsfaktor skaliert, der mit den gleichen Methoden für den neutralen Grundzustand (S<sub>0</sub>) ermittelt wurde. Die so erhaltenen Werte auf DFT-, HF- und CASSCF-Niveau von 3461, 3453 und 3419 cm<sup>-1</sup> stehen in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von 3454 cm<sup>-1</sup>. Bei allen oben genannten Rechnungen wurde der 6-31G(d,p) Basissatz verwendet.

Bei dem in Abbildung 21 dargestellten IR/PIRI-Spektrum handelt es sich um das erste IR-Spektrum einer NH-Streckbande eines isolierten Kations. Es zeigt sich, dass die IR/PIRI-Methode nicht nur zur Bestimmung von OH-Streckschwingungen geeignet ist, sondern ebenso gut für die Bestimmung von NH-Streckschwingungen eingesetzt werden kann.



**Abbildung 19:** IR/PIRI Spektrum von Indol<sup>+</sup> im Bereich der NH-Streckschwingungen. Dieses Spektrum wurde am IP von Indol<sup>+</sup> aufgenommen (62591 cm<sup>-1</sup>). Die Anregung der NH-Streckschwingung durch den IR-Laser führt zu einer Abnahme des MATI-Signals und zu einer Zunahme des Signals der direkten Ionen.

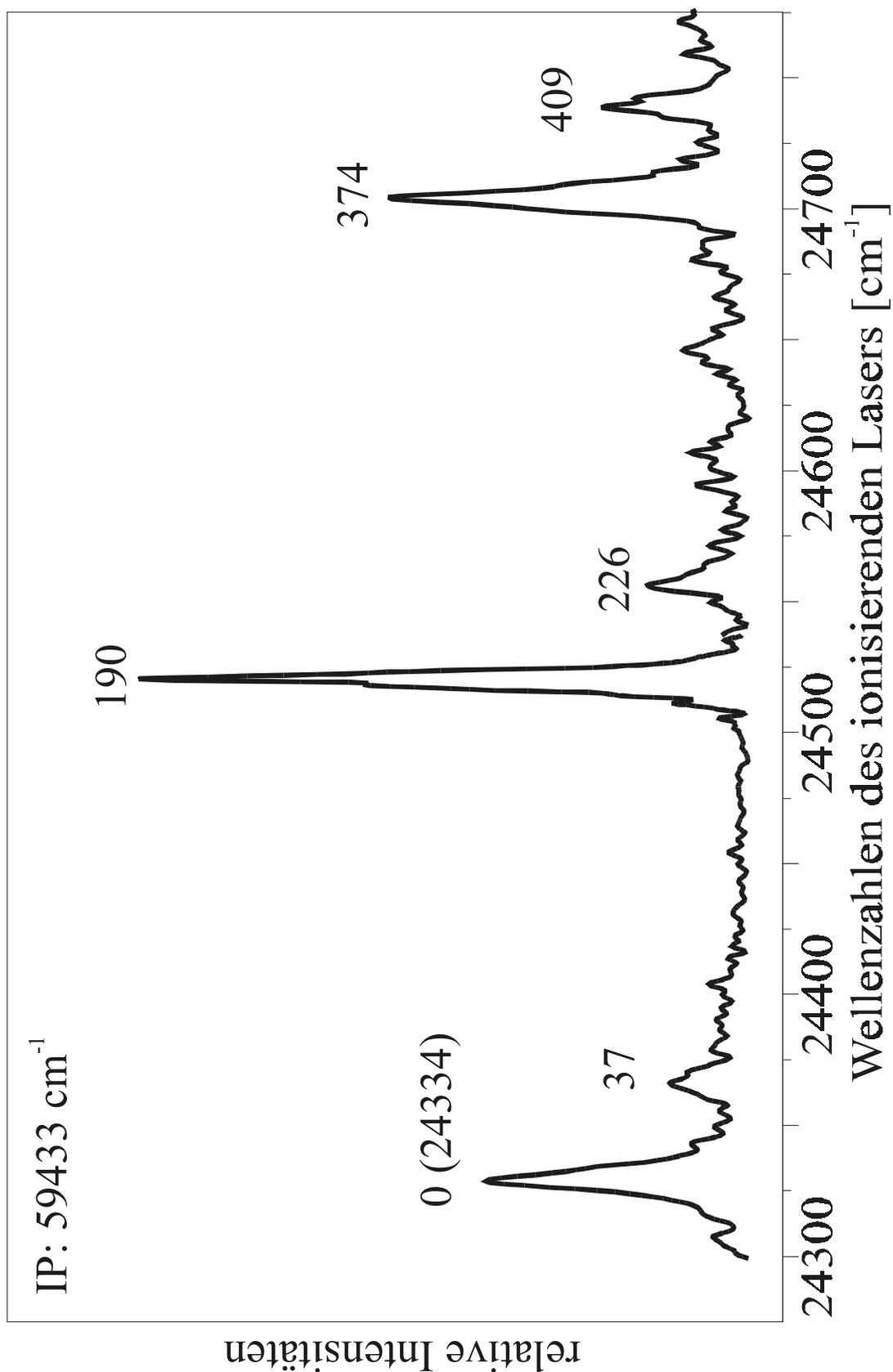
#### 4.4.2 IR/PIRI-Spektroskopie an Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

Das MATI-Spektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Bereich von 0 bis 440 cm<sup>-1</sup> ist in Abbildung 23 dargestellt (siehe hierzu auch Ref. [88]). Das Spektrum zeigt eine starke Progression der intermolekularen Streckschwingung ( $\sigma$ ) mit zwei intensiven Peaks bei 190 ( $\sigma$ ) und 374 cm<sup>-1</sup> ( $2\sigma$ ), relativ zum adiabatischen Ionisationspotential bei 59433 cm<sup>-1</sup>. Darüber hinaus können einige zusätzliche, kleine Banden bei 37, 226 und 409 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Die Schwingung bei 37 cm<sup>-1</sup> kann als Biegeschwingung in der Ebene des Ringes  $\beta_1$  (zur Nomenklatur siehe Ref. [113]) interpretiert werden. Die Banden bei 226 und 409 cm<sup>-1</sup> ergeben sich aus Kombinationsschwingungen der  $\beta_1$  mit der  $\sigma$  bzw.  $2\sigma$  Schwingung. Berechnete und experimentell gefundene intermolekulare Fundamentalschwingungen sind in Tabelle 5 angegeben. Das IR/PIRI-Spektrum, welches durch Anregung neutraler Rydbergzustände unterhalb des IPs gewonnen wurde, ist in Abbildung 15 dargestellt. Bei den beiden Peaks bei 3641 und 3725 cm<sup>-1</sup> nahm das MATI-Signal um etwa 15% ab. Die experimentell ermittelten Werte der OH-Streckschwingungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Werten, die durch CASSCF-Rechnungen vorhergesagt werden (siehe Tabelle 6).

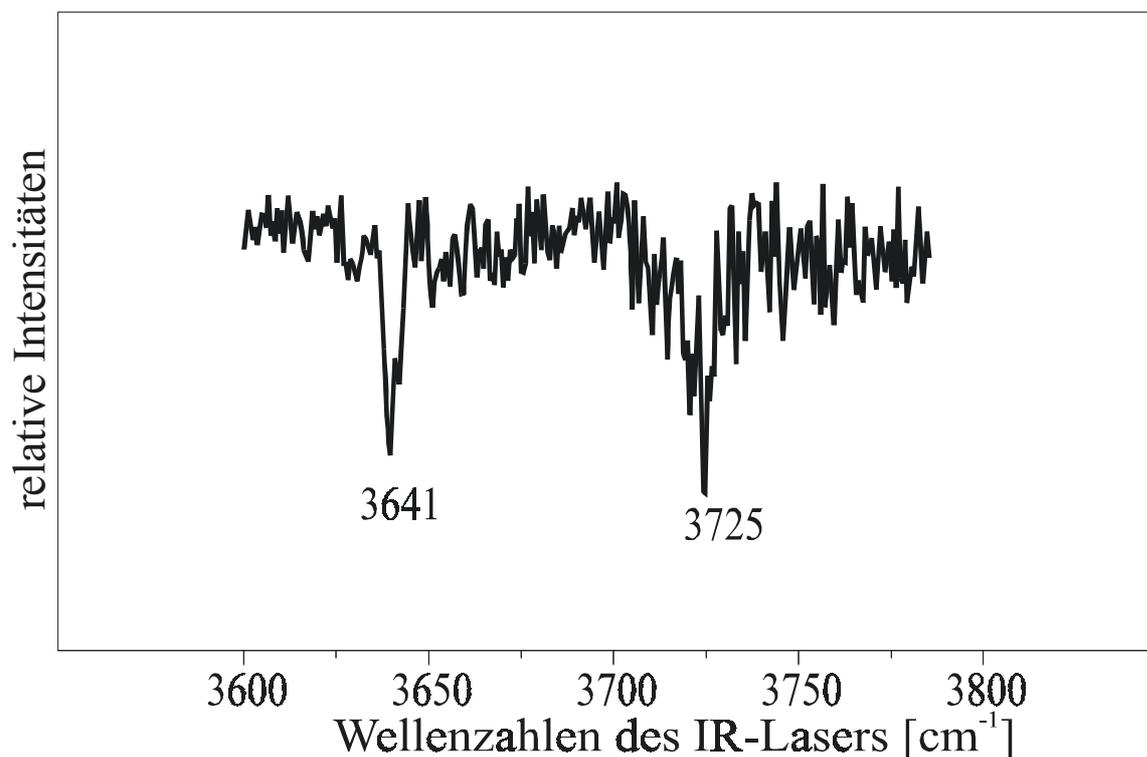
In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass die Abnahme des MATI-Signals im IR/PIRI-Spektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, genau wie im IR/PIRI-Spektrum des Monomers, von einer Autoionisation der Rydbergzustände, ausgelöst durch den IR-Laser, verursacht wird. Eine mögliche Fragmentation des Clusters durch den IR-Laser kann ausgeschlossen werden, da die Energie des IR-Lasers hierzu nicht ausreicht.

Zusätzlich wurden noch IR/PIRI-Spektren von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> über die  $\sigma$  und  $2\sigma$  Schwingung des Ions aufgenommen. Dies geschah, um eine mögliche Kopplung dieser Schwingungen mit der OH-Streckschwingung der Wassereinheit nachzuweisen. In dem IR/PIRI-Spektrum via der  $\sigma$  Mode war nur die *symmetrische* OH-Streckschwingung zu beobachten. Im Gegensatz dazu erscheint im IR/PIRI-Spektrum via der  $2\sigma$  Mode lediglich die *antisymmetrische* OH-Streckschwingung. Die Werte, sowohl der symmetrischen als auch der antisymmetrischen OH-Streckschwingung, wie sie aus den IR/PIRI-Spektren via der  $\sigma$  und der  $2\sigma$  Banden erhalten werden, entsprechen exakt den Werten aus

dem IR/PIRI-Spektrum am IP. Aus diesen spektroskopischen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass es keine signifikante Kopplung zwischen der intermolekularen Streckschwingung und der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Streckschwingung der Wassereinheit gibt. Das gleiche Ergebnis wurde auch im Falle des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> gefunden<sup>112</sup>. Es zeigt sich, dass die Anwendung der IR/PIRI-Spektroskopie einen direkten, experimentellen Beweis dafür liefert, dass die Kombinationsschwingungen der intermolekularen Streckschwingung mit den OH-Streckschwingungen der Wassereinheit bei binären aromatischen Clustern, wie Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, ein einfaches, harmonisches Verhalten zeigen.



**Abbildung 20:** MATI-Spektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Bereich von 0 bis 440 cm<sup>-1</sup> relativ zum Ionisationspotential bei 59433 cm<sup>-1</sup>. Das Spektrum wurde über den elektronischen Ursprung bei 35099 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Das Ionisationspotential und die Übergänge bei 190 cm<sup>-1</sup> und 374 cm<sup>-1</sup> wurden für die IR/PIRI-Spektroskopie ausgewählt.



**Abbildung 21:** IR/PIRI Spektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Bereich von 3600 bis 3750 cm<sup>-1</sup>. Dieses Spektrum wurde über das Ionisationspotential von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> aufgenommen (59433 cm<sup>-1</sup>).

Theoretische Werte		experimentell	Zuordnung
CASSCF(7,7)	CASSCF(9,9)		
33	33	37	β <sub>1</sub>
66	75	--	ρ <sub>1</sub>
157	167	--	τ*
196	196	190	σ
314	317	--	β <sub>2</sub> *
381	375	--	ρ <sub>2</sub>

**Tabelle 5:** Experimentell beobachtete und berechnete harmonische intermolekulare Schwingungen von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> aus CASSCF-(7,7) und CASSCF-(9,9) Rechnungen (6-31G(d,p)-Basissatz).

(Zur Definition des aktiven Raumes siehe Abschnitt 4.3). Die Nomenklatur der intramolekularen Schwingungen entspricht der für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Im Falle der mit einem Stern versehenen Schwingungen wird eine starke Anharmonizität angenommen<sup>113</sup>.

S <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>			
Berechnet CAS(8,7)	experimentell	berechnet CAS(7,7)	berechnet CAS(9,9)	experimentell	Zuordnung
3111		3048	3025	2986	Obertöne von kombinierten CH, NH Biegeschwingungen
2986		3018	3018		
3013		3053	3053		CH-Streckschwingungen
3022	3031	3059	3061		
3034	3054	3066	3067		
3043	3070	3073	3073	3071	
3079		3101	3102	3100	
3101	3091	3113	3113		
3154		3190	3186	3166 /	
3184		3181	3143	3199	
3459	3437	3158	3153	3128	NH-Streckschwingung
3649	3652 a)	3633	3631	3641	sym. OH-Streckschwingung
3752	3747 a)	3725	3726	3725	asym. OH-Streckschwingung

a) Diese Werte sind Ref. [89] entnommen, die korrespondierenden Werte für reines Wasser betragen 3657 cm<sup>-1</sup> und 3756 cm<sup>-1</sup> <sup>114</sup>.

**Tabelle 6:** Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Bereich von 2950 bis 3800 cm<sup>-1</sup>.

Bei allen Berechnungen wurde der 6-31G(d,p) Basissatz verwendet. Zur Definition des aktiven Raumes der CASSCF-Rechnungen siehe 4.3. Die CH-Streckschwingungen mit einer signifikanten IR-Intensität sind fett markiert. Die NH-Streckschwingung sowie alle Biegeschwingungen sind mit einem Faktor von 0,894 skaliert. Dieser Wert wurde durch den Vergleich der berechneten NH-Streckschwingungen des Monomers mit dem experimentellen Wert ermittelt. Die CH-Streckschwingungen wurden mit einem Faktor von 0,95 und die OH-Streckschwingungen mit einem Faktor von 0,88 skaliert.

#### 4.4.3 IR-Photodissoziationsspektroskopie an Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

Um herauszufinden in welcher Weise die Bandenlagen in IR-Photodissoziationsspektren von der Überschussenergie im Ion abhängen, wurden mehrere IR-Photodissoziationsspektren des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> über Ein- und Zweifarben-R2PI-Prozesse aufgenommen. Im Fall des Spektrums, welches über einen Einfarben-Prozess aufgenommen wurde entspricht die Überschussenergie im Ion 10765 cm<sup>-1</sup>. Unter Zweifarben-Bedingungen wurden Spektren mit 376 nm, 389 nm und 404 nm (zweiter Laser) aufgenommen, was 2262, 1372 und 418 cm<sup>-1</sup> Überschussenergie im Ion entspricht.

Das Spektrum in Abbildung 23 ist ein Zweifarben-IR-R2PI-Spektrum mit 389 nm als zweiter Farbe. Wie sich herausstellte, verschwanden die OH-Streckschwingungen der Wassereinheit in dem Zweifarben-Photodissoziationsspektrum mit 404 nm als zweiter Farbe. In diesem Fall ist die Summe der Überschussenergie im Ion (418 cm<sup>-1</sup>) und der Energie eines IR-Photons (ca. 3636 cm<sup>-1</sup>) geringer als die Dissoziationsenergie von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> (4790 cm<sup>-1</sup> <sup>88</sup>). Um nachzuweisen dass es sich bei der Photodissoziation um einen Einphotonenprozess handelt, wurde folgendes Ionenstromspektrum aufgenommen: Der erste UV-Laser war fest auf den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) eingestellt. Der zweite UV-Laser wurde durchgestimmt, der IR-Laser auf die OH-Streckschwingung eingestellt (3638 cm<sup>-1</sup>), wie sie aus den IR-Photodissoziationsspektren mit *höherer* Überschussenergie bekannt ist (100 ns nach den UV-Lasern). Eine Abnahme des Ionenstroms von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> wurde 1160 cm<sup>-1</sup> oberhalb des IPs beobachtet. Zusammen mit der Energie des IR-Lasers ergibt sich hieraus ein Wert von 4798 cm<sup>-1</sup>, der sehr gut mit dem, weiter oben erwähnten, Literaturwert für das Fragmentationspotential von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> übereinstimmt.

Die Werte für die OH-Streckschwingungen, wie sie aus den IR-Photodissoziationsspektren (Abbildung 22) erhalten wurden, stimmen nicht genau mit den Werten aus den IR/PIRI-Spektren (Abbildung 21) von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> überein. Daraus ergibt sich die Frage, ob und wie diese Werte von der Überschussenergie im Ion abhängig sind. Falls ein Einfarben-R2PI-Prozess zur Präparation der Ionen in einem IR-Photodissoziationsspektrum verwendet wird, beobachtet man die OH-Streckschwingungen von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> bei 3636 cm<sup>-1</sup>

bzw. 3720 cm<sup>-1</sup>. Diese Werte ändern sich in 3638 und 3722 cm<sup>-1</sup>, wenn man einen Zweifarben-Prozess mit 389 nm als zweite Farbe verwendet. Wir können davon ausgehen, dass die Werte der OH-Streckschwingungen, die man aus IR/PIRI-Spektren durch Anregung neutraler Rydbergzustände unterhalb des IPs erhält, exakt den Schwingungen des Ions entsprechen (3641 und 3725 cm<sup>-1</sup>). Diese Werte sind um drei Wellenzahlen höher als die Werte, die man aus einem IR-Photodissoziationsspektrum mit einer Überschussenergie von 1372 cm<sup>-1</sup> (Zweite Farbe: 389 nm) und fünf Wellenzahlen höher als die Werte, die man aus einem Photodissoziationsspektrum unter Einfarben-Bedingungen mit 10765 cm<sup>-1</sup> Überschussenergie im Ion erhält. Aus dieser nur sehr kleinen Veränderung kann man entnehmen, dass die OH-Streckschwingungen der Wassereinheit offensichtlich sehr lokalisierte Schwingungen sind, die wenig Kopplungen mit anderen Schwingungen zeigen. Durch die Überschussenergie im Ion sind viele Schwingungsmoden bereits angeregt, bevor der IR-Laser gezielt die OH-Streckschwingung anregt. Durch den IR-Laser erhält man also im Falle der IR-Photodissoziationsspektroskopie eine Kombinationsschwingung aus OH-Streckbande und den Schwingungen, welche aufgrund der Überschussenergie angeregt sind. Falls es zu einer Kopplung dieser Schwingungen mit der OH-Streckschwingung kommt, müsste der Wert der OH-Streckschwingung deutlich abnehmen. Darüber hinaus müsste sich eine deutliche Verbreiterung der Bande im Spektrum zeigen, da ja mehrere, unterschiedliche Banden miteinander koppeln. Man kann nur eine kleine Verschiebung und keine signifikante Verbreiterung der OH-Streckbande in den IR-Photodissoziationsspektren feststellen. Daher ist davon auszugehen, dass die Kopplung der OH-Streckbande mit anderen Banden sehr klein ist. Diese allgemeine Aussage trifft ebenfalls gut auf die Beobachtungen in Abschnitt 4.4.2 zu, in dem die Kopplung der OH-Streckschwingungen der Wassereinheit mit der intermolekularen Streckschwingung ( $\sigma$ -Mode) untersucht wurde.

Im Bereich von 2950 bis 3300 cm<sup>-1</sup> zeigen sich im IR-Photodissoziationsspektrum eine Bande bei 2986 cm<sup>-1</sup> sowie eine sehr starke und breite Bande mit fünf Peaks (siehe Abbildung 22). Eine Bandenanalyse dieser starken Bande zeigt, dass es sich um eine Überlagerung von fünf Schwingungen handelt (vgl. Tabelle 6). Diese fünf Schwingungen wurden in allen IR-Photodissoziationsspektren beobachtet. In den Fällen, in denen die zweite Farbe 389 cm<sup>-1</sup> oder 404 cm<sup>-1</sup> betrug, ist die Summe der Überschussenergie und die des IR-Photons kleiner als die der Dissoziationsenergie des Clusters. Das heißt, dass es in

diesen Fällen möglich ist, nach der resonanten Absorption eines IR-Photons ein weiteres zu absorbieren, welches dann zur Dissoziation des Cluster-Ions führt. Diese Eigenschaft unterscheidet diese Banden von den OH-Streckschwingungen. Für alle IR-Photodissoziationsspektren wurden Bandenanalysen durchgeführt, aus denen zu ersehen ist, dass sich die Peaklagen, genau wie bei den OH-Streckschwingungen, bei unterschiedlicher Überschussenergie im Ion kaum verändern. Die Werte in Tabelle 6 und Abbildung 22 sind dem IR-Photodissoziationsspektrum mit einer zweiten Farbe von 389 nm entnommen.

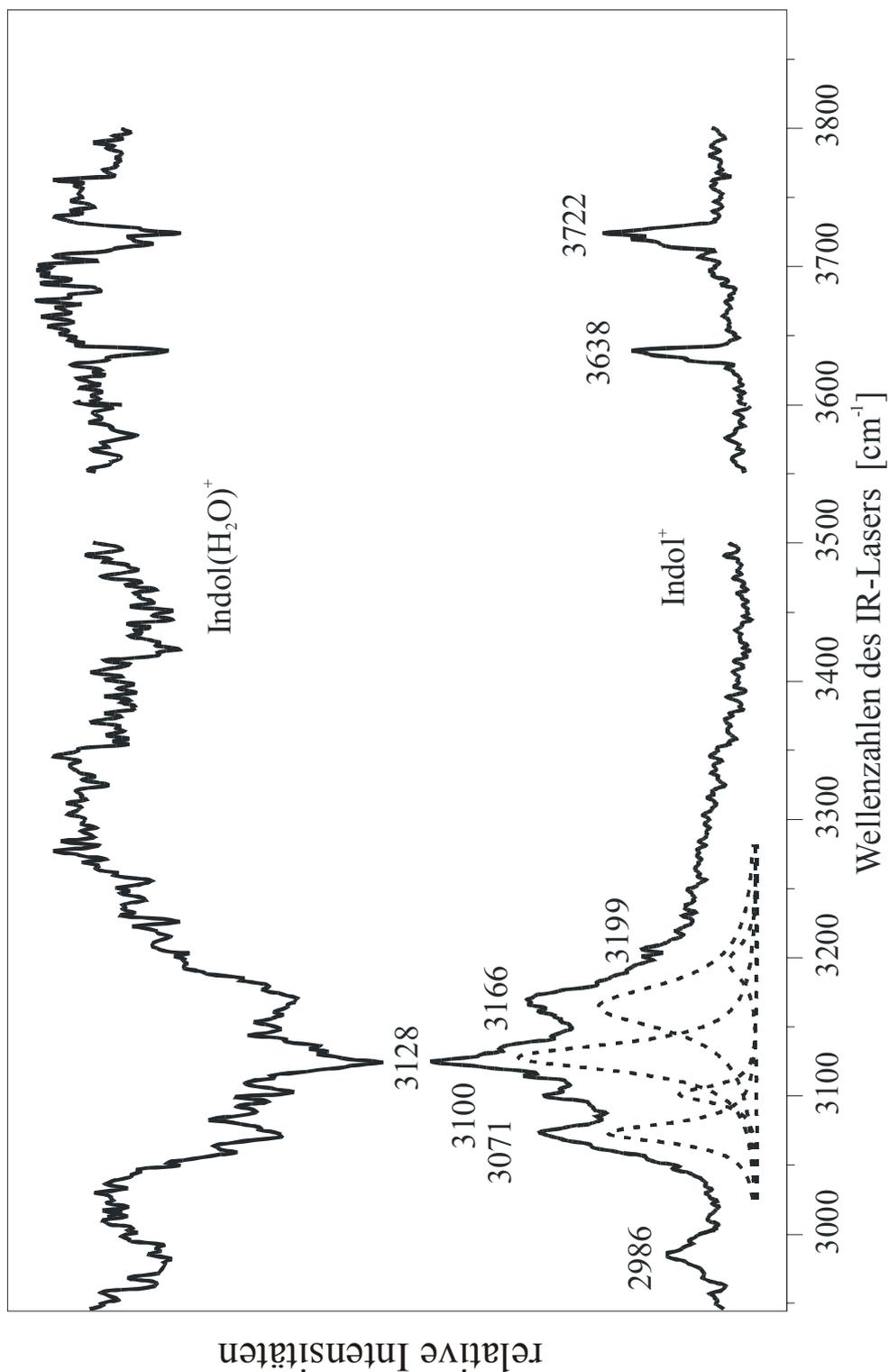
Zur Interpretation der Schwingungen im Bereich von 2950 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$  wurden zusätzlich zu den *ab initio* Rechnungen zum Ion auch Rechnungen auf CASSCF-Niveau zum elektronischen Grundzustand durchgeführt. Das IR-R2PI-Spektrum des neutralen Indol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> im Bereich von 2950 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  wird in Abbildung 23 dargestellt. Der Übergang bei 3437  $\text{cm}^{-1}$  wurde bereits der NH-Streckschwingung zugeordnet<sup>85,89</sup>. Dieser experimentell ermittelte Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen (vgl. Tabelle 6), wobei derselbe Skalierungsfaktor wie für das Indol-Monomer angewendet wurde (0,894). Die Peaks zwischen 3000 und 3100  $\text{cm}^{-1}$  im IR-R2PI-Spektrum fallen in die typische Region der CH-Streckschwingungen. In dieser Region sind vier Banden entsprechend den durchgeführten Rechnungen sichtbar, da auch nur vier Banden mit einer signifikanten Intensität vorausgesagt werden. Laut den Rechnungen sollte die Intensität der sichtbaren CH-Streckschwingungen um einen Faktor von 10-20 kleiner sein als die NH-Streckschwingung. Auch dieses wird sehr gut durch das Spektrum wiedergegeben (siehe Abbildung 23).

Verglichen mit dem neutralen Indol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> sagen alle Rechnungen auf CASSCF-, ROHF- und DFT-Niveau für das Indol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup>-Kation eine Verschiebung der NH-Streckschwingung um 300  $\text{cm}^{-1}$  voraus. Das Maximum der breiten Bande im IR-Photodissoziationsspektrum (vgl. Abbildung 22) befindet sich hierbei in guter Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Wert der NH-Streckschwingung. Die Intensität dieser Bande ist eindeutig größer als die der OH-Streckschwingungen. Dies korreliert ebenfalls gut mit den Rechnungen, die für die NH-Streckschwingung eine 10-fach größere Intensität als für die OH-Streckschwingungen voraussagen. Zusätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass die Intensität einer Bande in einem Photodissoziationsspektrum nicht ausschließlich von der IR-Intensität abhängt, sondern auch von ihrer Dissoziationswahrscheinlichkeit. Im Falle der NH-

Streckfrequenz liegt der Elongationsvektor genau in der gleichen Richtung wie die Dissoziationskoordinate. Daher kann diese Schwingung mit einer hohen Intensität in einem IR-Photodissoziationsspektrum auftreten.

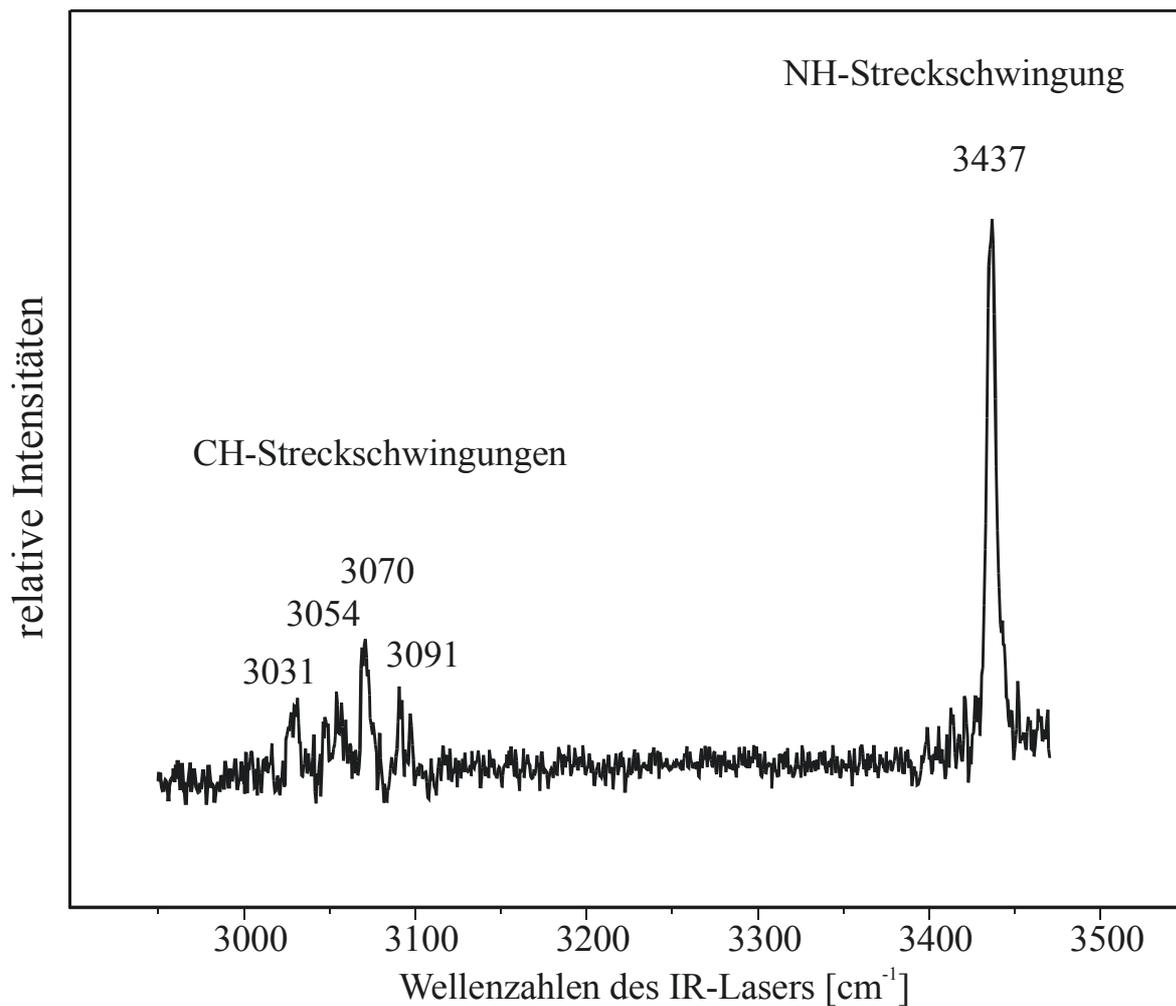
Wie bereits oben erwähnt, befinden sich sechs Schwingungen im Bereich von 2950 bis 3200 cm<sup>-1</sup>, von denen nur eine die NH-Streckschwingung sein kann. Im Bereich von 3000 cm<sup>-1</sup> bis 3100 cm<sup>-1</sup> sind typischerweise CH-Streckschwingungen zu erwarten. Die Übergänge bei 3071 und 3100 cm<sup>-1</sup> befinden sich in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Werten für CH-Streckschwingungen aus *ab initio* Rechnungen (siehe Tabelle 6). Die verbleibenden Schwingungen können nur als CH-Streckschwingungen interpretiert werden, wenn man eine große Verschiebung dieser Banden durch Kopplung mit der NH-Streckschwingung (siehe unten) annimmt. Eine andere Interpretationsmöglichkeit der Banden bei 3166 und 3199 cm<sup>-1</sup> besteht bei Berücksichtigung der Obertöne von NH- und OH-Biegeschwingungen bei 1575 cm<sup>-1</sup> (siehe Tabelle 6). Beide Schwingungen verfügen über hohe IR-Intensitäten. Zusätzlich gibt es kombinierte CH- / NH-Biegeschwingungen bei 1500 cm<sup>-1</sup>, deren Obertöne vielleicht auch zu der Bande bei 2986 cm<sup>-1</sup> im Spektrum führen. Die große Intensität aller Banden im Bereich von 2950 bis 3200 cm<sup>-1</sup> wird unter Umständen durch eine Fermiresonanz dieser Banden mit der sehr starken NH-Streckschwingung verursacht. Dies kann auch der Grund sein, warum keine Obertöne im IR-R2PI-Spektrum des neutralen Indols auftreten, da im S<sub>0</sub>-Zustand die NH-Streckbanden 300-500 cm<sup>-1</sup> höher liegt als die CH-Streckschwingung und die diskutierten Obertöne. Nur im D<sub>0</sub>-Zustand fällt die NH-Streckschwingung in den Bereich der CH-Streckschwingungen und der Obertöne der NH- und CH-Biegeschwingungen und kann somit zu ihrer Verstärkung beitragen.

Letztendlich kann festgestellt werden, dass die in den IR-Spektren beobachteten Bandenlagen deutlich für eine wasserstoffbrückengebundene Struktur von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> sprechen, was sich in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus MATI-Spektren und *ab initio* Rechnungen befindet. Im Falle einer  $\pi$ -gebundenen Struktur müsste die NH-Streckschwingung an der gleichen Stelle zu erwarten sein wie auch im Indol<sup>+</sup>-Monomer, also bei 3450 cm<sup>-1</sup>. (Siehe hierzu auch die Überlegungen zu neutralem Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>78,79,81,90</sup>).



**Abbildung 22:** Das IR-Photodissoziationspektrum von  $\text{Indol}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  im Bereich von  $2950$  bis  $3800 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Lücke zwischen  $3500$  und  $3550 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Eigenabsorption des verwendeten  $\text{LiNbO}_3$  Kristalls. Das Ion wurde durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess erzeugt. Der erste UV Laser war fest auf den elektronischen Ursprung von  $\text{Indol}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  eingestellt, wogegen der zweite UV-Laser mit einer Wellenlänge von  $389 \text{ nm}$  ( $25707 \text{ cm}^{-1}$ ) betrieben wurde. Die Bandenanalyse der Übergänge bei  $3000$  bis  $3300 \text{ cm}^{-1}$  wurde mit einem Lorentzprofil durchgeführt.



**Abbildung 23:** IR/R2PI Spektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im Bereich von 3000 bis 3475 cm<sup>-1</sup>. Das Spektrum zeigt die NH-Streck- und die CH-Streckschwingungen des neutralen Clusters.

	S <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>		
Bindungslängen [Å]	CAS(10,9) <sup>a)</sup>		ROHF	B3LYP <sup>b)</sup>	CAS(9,9)
N1C2	1.377		1.313	1.337	1.308
C2C3	1.363		1.425	1.423	1.439
C3C4	1.442		1.402	1.407	1.401
C4C9	1.407		1.410	1.426	1.424
C9N1	1.372		1.406	1.407	1.410
C4C5	1.408		1.406	1.419	1.414
C5C6	1.385		1.376	1.397	1.394
C6C7	1.413		1.397	1.397	1.402
C7C8	1.386		1.399	1.424	1.417
C8C9	1.403		1.366	1.374	1.370
N1H1	0.991		0.998	1.013	1.001
C2H2	1.070		1.072	1.082	1.072
C3H3	1.071		1.071	1.081	1.070
C5H4	1.076		1.075	1.085	1.074
C6H5	1.076		1.073	1.084	1.074
C7H6	1.076		1.075	1.085	1.074
C8H7	1.076		1.074	1.085	1.074
Bindungswinkel [°]					
N1C2C3	109.7		109.5	109.2	109.4
C2C3C4	106.8		106.5	106.9	106.4
C3C4C9	106.7		107.2	107.3	107.2
C4C9N1	107.8		107.0	106.8	106.7
C3C4C5	134.0		133.2	133.5	133.9
C4C5C6	118.9		118.2	118.6	118.2
C5C6C7	120.9		120.5	120.7	121.3
C6C7C8	121.2		122.7	122.0	121.7
C7C8C9	117.5		116.1	116.8	116.3
C9N1H1	125.6		125.4	125.4	125.2
N1C2H2	120.5		122.3	121.8	122.0
C2C3H3	126.1		124.7	125.0	124.7
C4C5H4	120.5		120.7	120.5	120.7
C5C6H5	119.9		120.2	119.8	119.6
C6C7H6	119.3		118.8	119.6	119.6
C7C8H7	121.1		121.1	120.5	121.0
Rotationskonst./ MHz					
A	3909	3917	3869	3876	
B	1638	1661	1630	1644	
C	1154	1167	1147	1154	

**Tabelle 7:** Berechnete Strukturparameter von Indol im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand (6-31G(d,p)).

	S <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>		
Bindungslängen [Å]	B3LYP <sup>a)</sup>	CAS(10,9)	ROHF	B3LYP	CAS(9,9)
N1C2	1.380	1.374	1.302	1.331	1.304
C2C3	1.372	1.365	1.430	1.428	1.443
C3C4	1.436	1.441	1.414	1.408	1.404
C4C9	1.425	1.408	1.405	1.425	1.422
C9N1	1.377	1.369	1.409	1.406	1.410
C4C5	1.406	1.409	1.399	1.416	1.412
C5C6	1.389	1.385	1.381	1.397	1.396
C6C7	1.411	1.414	1.381	1.398	1.401
C7C8	1.390	1.385	1.397	1.421	1.416
C8C9	1.400	1.404	1.367	1.374	1.370
N1H1	1.016	0.996	1.013	1.038	1.017
H1O1	1.961	2.088	1.827	1.727	1.803
N1O1	2.937	3.065	2.835	2.738	2.815
O1H8 (O1H9)	0.966	0.943	0.945	0.967	0.946
Bingungswinkel [°]					
C9N1H1	124.0	125.1	124.6	123.3	124.6
N1H1O1 <sup>b)</sup>	160.2	166.4	172.5	163.5	172.8
H1N1O1 <sup>b)</sup>	13.1	9.2	4.9	10.3	4.6
H8O1H9	104.8	106.8	106.8	105.7	106.8
□	118.8	150.0	175.6	159.4	174.6
Rotationskonstanten					
A	1914	1968	2148	2040	2133
B	1056	981	982	1044	980
C	683	657	676	693	674

a) siehe Ref. 89

b) Diese Winkel beschreiben die Abweichung von der Planarität der Wasserstoffbrückenbindung.

**Tabelle 8:** Strukturparameter des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> (6-31G(d,p)).

## 4.5 ZUSAMMENFASSUNG

Durch den Vergleich aller experimentell ermittelten Frequenzen mit Werten aus *ab initio* Rechnungen ergab sich für Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine Struktur mit einer nahezu linearen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Indol und der Wassereinheit. Das IR-Photodissoziationsspektrum von Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> zeigt neben den NH-, OH- und CH-Streckschwingungen auch Obertöne von Biegeschwingungen. In Übereinstimmung mit den Rechnungen verschiebt sich die NH-Streckschwingung des kationischen Clusters um 300 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum neutralen Cluster. Durch Analyse der Fragmentation des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> als Funktion der Überschussenergie im Ion konnte ermittelt werden, dass nur ein IR-Photon von den OH-Streckschwingungen aufgenommen wird, während im Falle der NH-Streckschwingungen auch Mehrfachanregungen von mindestens zwei Photonen möglich sind. Letztendlich konnte durch einen Vergleich von IR/PIRI- und IR-Photodissoziationsspektren festgestellt werden, dass die Frequenz der OH-Streckschwingung mit steigender Überschussenergie im Ion leicht abnimmt.

Es hat sich gezeigt, dass es sich sowohl bei der IR/PIRI- als auch bei der IR-Photodissoziationsspektroskopie um wertvolle Hilfsmittel zur Untersuchung der Struktur und Schwingungen von Kationen und deren Clustern handelt. Zum erstenmal ist es dabei gelungen, durch die Anwendung der IR/PIRI-Spektroskopie einen experimentellen Wert für eine NH-Streckschwingung eines isolierten, kationischen Monomers zu bestimmen.

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei den OH-Streckschwingungen des kationischen Indol-Wasserclusters um isolierte Schwingungen ohne signifikante Kopplung mit anderen Schwingungen handelt. Des Weiteren konnte durch die IR-Photodissoziationsspektren belegt werden, dass im Gegensatz zu den OH- Streckmoden, die NH- und CH-Streckmoden zwei IR-Photonen absorbieren können.

## 5 Die Catechol(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>- und Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>-Cluster

Im Falle des Catechols wurden die Struktur und Schwingungen des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Wasserclusters im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand, sowie des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Clusters im S<sub>0</sub>-Zustand untersucht.

### 5.1 STAND DER FORSCHUNG

Die Struktur sowie das Schwingungsspektrum von gasförmigem Catechol im elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>) wurden mit Hilfe der Mikrowellen-<sup>115, 116</sup> und der dispergierten Fluoreszenz(DF)-Spektroskopie<sup>117, 118</sup> untersucht. Struktur und Schwingungen des angeregten elektronischen Zustandes (S<sub>1</sub>) wurden anhand von R2PI- und Lochbrenn-Spektren<sup>117,118</sup> diskutiert. Das Catechol-Ion, also der D<sub>0</sub>-Zustand, wurde mit Hilfe der MATI-Spektroskopie untersucht<sup>119</sup>. Im Gegensatz zu den DF- und MATI-Spektren, bei denen ein starker 0-0-Übergang beobachtet werden kann, zeigen das R2PI-Spektrum und das Lochbrennspektrum intensive Peaks unterhalb von 200 cm<sup>-1</sup>. Diese können durch ein Doppelminimum-Potential entlang der Torsion der freien OH-Gruppe erklärt werden. Dieses bedeutet, dass sich zumindest die freie OH-Gruppe im S<sub>1</sub>-Zustand (was einem S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>, π\*←π Übergang entspricht) aus der Ebene des aromatischen Ringes herausdreht. Diese Annahme konnte durch CASSCF-Rechnungen bestätigt werden<sup>119</sup>. Wie sich herausstellte, ist Catechol nur im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand planar, während der S<sub>1</sub>-Zustand bezüglich der freien OH-Gruppe nicht planar ist. In allen untersuchten elektronischen Zuständen sind beide OH-Gruppen durch eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung aneinander gebunden. Die Strukturen von Catechol im S<sub>0</sub>- und im D<sub>0</sub>- Zustand wurden neben den CASSCF-Rechnungen noch durch HF- und MP2- sowie DFT-Rechnungen bestimmt.

Der Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster wurde bisher mit Hilfe von DF- (S<sub>0</sub>), R2PI-, und UV/UV-Lochbrenn-Spektroskopie (S<sub>1</sub>) untersucht<sup>118</sup>. Die jeweils stabilste Struktur dieses Clusters im S<sub>0</sub>- sowie im S<sub>1</sub>-Zustand besitzt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der freien OH-Gruppe des Catechols und der Wassereinheit.

## 5.2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Gegenstand der experimentellen Untersuchungen an Catechol innerhalb dieser Arbeit war die Struktur des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Clusters. Bei diesem Cluster kann es zu einer Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kommen. Es ist folglich möglich, dass die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zugunsten einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung gebrochen wird. Zur näheren Untersuchung dieses Sachzusammenhangs wurde die IR-R2PI-Spektroskopie verwendet. Auf diese Weise wurden die Frequenzen der OH-Streckschwingungen von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ermittelt. Zur Überprüfung der erhaltenen Daten wurden ebenfalls IR-R2PI-Spektren des Monomers sowie des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters aufgenommen. Außerdem wurden die Spektren von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> mit den IR-Spektren von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>120,121</sup> und Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>2,3</sub><sup>122,123,124</sup> verglichen. Diese Cluster sind ausführlich mit Hilfe von IR-R2PI<sup>120,121,122,123,124</sup>, dispergierter Fluoreszenz<sup>125,126</sup>, Ion Dip<sup>127</sup>, stimuliertes Raman Pumpen (ionization loss stimulated raman)<sup>128</sup>, R2PI<sup>125,126,129</sup>, Laser induzierter Fluoreszenz (LIF)<sup>130</sup> und UV-UV-Lochbrennen<sup>126,131</sup> untersucht worden. Alle Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektren deuten darauf hin, dass dieser Cluster eine zyklische Struktur hat, das heißt ein Wassermolekül dient als Protonen-*Donor* und ein anderes als Protonen-*Akzeptor* für die OH-Gruppe des Phenols. Im Falle der Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n=1-8$ )-Cluster bildet eine OH-Gruppe einer Wassereinheit eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem  $\pi$ -System des aromatischen Ringes. Eine  $\pi$ -gebundene Struktur des Phenol-Clusters konnte experimentell nicht gefunden werden. Diese wird jedoch auf theoretischer Basis diskutiert<sup>132</sup>.

### 5.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Zur Bestimmung der Struktur der Catechol-Cluster im S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand wurden in der Arbeitsgruppe HF-, MP2-, DFT- und CASSCF-Rechnungen unter Verwendung des GAUSSIAN 98 Programms durchgeführt (6-31(d,p) Basissatz). Die strukturellen Parameter von Catechol sind in Ref. <sup>133</sup> und <sup>134</sup> zu finden, die intramolekulare OH-Streckschwingung wird weiter unten diskutiert. Im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> erhält man eine translineare Anordnung sowohl für den S<sub>0</sub>- als auch für den D<sub>0</sub>-Zustand. Die Struktur wird in Abbildung 24b wiedergegeben. Im S<sub>0</sub>- und im D<sub>0</sub>-Zustand hat der Cluster C<sub>s</sub>-Symmetrie, das heißt das Sauerstoffatom der Wassereinheit liegt in einer Ebene mit der planaren Catecholeinheit. Die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung verkürzt sich im Ion leicht um 0,22 Å bzw. 0,24 Å (HF/MP2), verglichen mit der Bindungslänge der korrespondierenden Bindung im Neutralen. Die Bindungsenergie entspricht auf MP2-Niveau 1990 cm<sup>-1</sup> im S<sub>0</sub>- und 5750 cm<sup>-1</sup> im D<sub>0</sub>-Zustand. Diese Energie beinhaltet bereits die BSSE- und die Null-Punkts-Korrekturen.

Im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Clusters (S<sub>0</sub>-Zustand) wurden *ab initio* Rechnungen zu unterschiedlichen Strukturen, mit und ohne intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung, durchgeführt. Die stabilsten Strukturen werden in Abbildung 24c und d dargestellt. Wenn man die Nullpunktsenergiekorrektur und die BSSE-Korrektur mit einberechnet, so erhält man für beide Strukturen ungefähr gleich große Stabilisierungsenergien auf MP2- sowie HF- und DFT-Niveau, welche sich nur um 300 cm<sup>-1</sup> voneinander unterscheiden. Die berechneten BSSE-Korrekturen betragen 6780 bzw. 6481 cm<sup>-1</sup>. Die wichtigsten Strukturparameter werden in Tabelle 10 angegeben. Die erste Struktur (Abbildung 24c) beinhaltet eine zyklische Anordnung der Wassermoleküle. Die Sauerstoffatome in diesem Cluster bilden einen stabilen Fünfring. Sie sind nahezu in einer Ebene, die senkrecht zur Ebene des aromatischen Ringes steht. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wassermolekül, welches das O(5) Sauerstoffatom enthält, und dem Catechol, ist die schwächere der beiden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Dies zeigt sich in der langen O(5)⋯O(1) Bindungslänge.

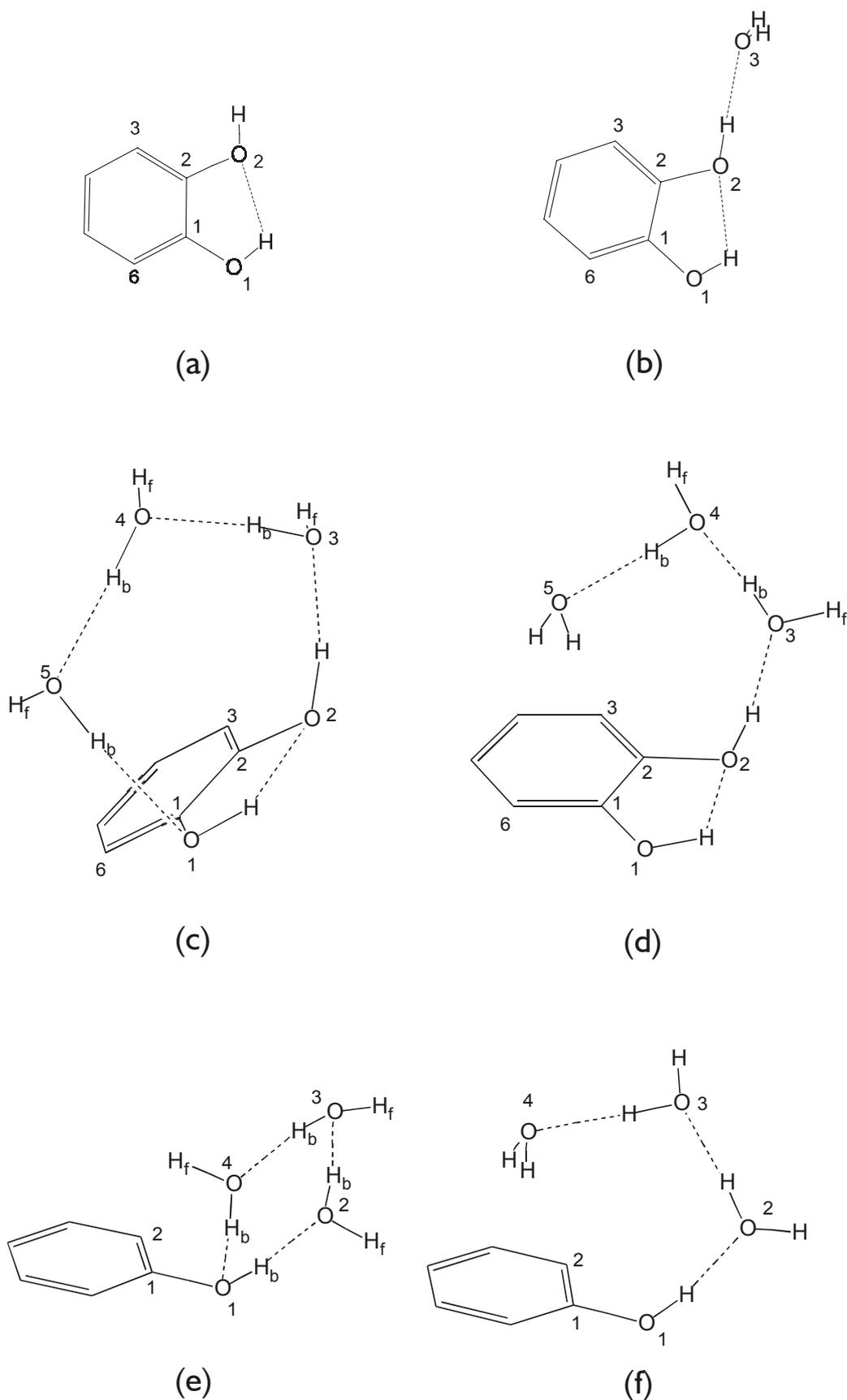
Im Falle der zweiten Struktur (Abbildung 24d) ist diese Wasserstoffbrückenbindung gebrochen. Statt dessen formt das terminale Wassermolekül (H-O(5)-H) eine Wasserstoffbrückenbindung zum aromatischen Ring des

Catechols, das heißt ein H-Atom der Wassereinheit zeigt in Richtung des  $\pi$ -Systems. Der Abstand zwischen dem H-Atom und der Ringebene beträgt hierbei 2,2-2,5 Å (HF-, MP2- und DFT-Niveau). In der  $\pi$ -gebundenen Struktur ist das H-Atom der O(2)-H Bindung nur um etwa 20° aus der Ebene des aromatischen Ringes herausgedreht. Dies steht im Gegensatz zu den etwa 40°-60° im Falle der zyklischen Struktur. Zusätzlich liegt die O(1)-H nahezu genau in einer Ebene mit dem Aromaten (vgl. Tabelle 10). Diese geometrischen Veränderungen gegenüber der zyklischen Form führen zu einem Gewinn an Stabilität der  $\pi$ -gebundenen Struktur, welcher den Stabilitätsverlust durch das Fehlen einer O-H...O Wasserstoffbrückenbindung nahezu ausgleicht.

Bisher wurde nur eine zyklische Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> im Grundzustand (S<sub>0</sub>) in der Literatur diskutiert<sup>121,125,126,127,131</sup>. In Analogie zu Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> wurden zusätzlich Rechnungen zu einer  $\pi$ -gebundenen Struktur auf HF- und MP2-Niveau durchgeführt (Abbildung 24f). Die Geometrie dieses Clusters ähnelt sehr stark der Geometrie des  $\pi$ -gebundenen Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Clusters. Genau wie im Falle des Catechols erhält man für die zyklische und die  $\pi$ -gebundene Struktur des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ähnliche Energien. Die zyklische Struktur ist tatsächlich nur um 480 cm<sup>-1</sup> stabiler als die  $\pi$ -gebundene Struktur auf MP2/6-31G(d,p) Level mit Nullpunkts- und BSSE-Korrektur. Aufgrund der Größe der Cluster konnte nur ein doppel-zeta Basissatz für die MP2-Rechnungen verwendet werden. Allerdings muss gesagt werden, dass dieser Basissatz zu klein ist, um wirklich verlässliche Aussagen über die Stabilität eines  $\pi$ -gebundenen Systems erhalten zu können.

Das schlagkräftigste Argument für die zyklische Struktur des Phenol-Clusters stellt das Fehlen einer  $\pi$ -HO Schwingung im IR-R2PI-Spektrum von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, wie man es für eine  $\pi$ -gebundene Struktur erwarten würde, dar. Aus den Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>2-8</sub>-Spektren weiß man, dass eine solche Bande bei 3600-3650 cm<sup>-1</sup> erwartet werden muß<sup>122,123,124,135</sup>. Wie in der Literatur gezeigt wurde, können die skalierten OH-Streckfrequenzen aus HF(6-31G(d,p)-Rechnungen, zumindest qualitativ, die experimentell ermittelten Frequenzen von wasserstoffbrückegebundenen Zuständen beschreiben. Und obwohl HF-Rechnungen keine Korrelationsenergien berücksichtigen, zeigen die skalierten Frequenzen der  $\pi$ -gebundenen Struktur von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> den richtigen Trend (3627 bei einem Skalierungsfaktor von 0,879 (HF/6-31G(d,p))). Derselbe Skalierungsfaktor wurde für die symmetrischen, antisymmetrischen und freien

OH-Streckschwingungen der Wassereinheiten verwendet. Er ist identisch mit dem Skalierungsfaktor der Phenol-Wasser Cluster. Die  $\pi$ -HO Schwingung der  $\pi$ -gebundenen Strukturen können mit der symmetrischen OH-Streckschwingung der terminalen Wassereinheit in den zyklischen Clustern verglichen werden.



**Abbildung 24:** Stabilste Strukturen von (a) Catechol, (b) Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, (c) zyklische und (d)  $\pi$ -gebundene Struktur von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, wie sie durch MP2 (6-31G(d,p))-Rechnungen erhalten wurden. (e) und (f) sind die entsprechenden Strukturen von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> aus Rechnungen auf gleichem Niveau.

	S <sub>0</sub>		D <sub>0</sub>	
	HF [4]	MP2	ROHF	UMP2
Bindungslängen [Å]				
O(1)-O(2)	2.660	2.658	2.624	2.618
O(2)-O(3)	2.880	2.795	2.659	2.555
O(1)-C(1)	1.350	1.369	1.293	1.316
O(1)-H	0.945	0.969	0.951	0.977
O(2)-C(2)	1.355	1.374	1.293	1.310
O(2)-H	0.950	0.976	0.972	1.019
O(3)-H	0.944	0.963	0.946	0.966
Winkel [°]				
φ (O(3)-O(2)-H)	1.46	0.70	1.97	2.23
□	145.89	131.81	154.01	145.54

**Tabelle 9:** Strukturparameter von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand (6-31G(d,p)). Die Nummerierung der Atome ergibt sich aus Abbildung 24b. Der Winkel φ beschreibt die Abweichung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung von der Linearität. β beschreibt den Winkel zwischen der Ebene der Wassereinheit und der O(2)⋯O(3)-Achse (siehe hierzu Ref. 118).

	zyklisch			π-gebunden		
	HF	MP2	DFT	HF	MP2	DFT
Bindungslängen [Å]						
O(1)-O(5)	2.951	2.877	2.832	4.450	4.139	5.028
O(5)-O(4)	2.856	2.767	2.763	2.867	2.771	2.766
O(4)-O(3)	2.820	2.708	2.737	2.818	2.707	2.735
O(3)-O(2)	2.764	2.636	2.689	2.782	2.623	2.712
O(2)-O(1)	2.665	2.634	2.654	2.659	2.649	2.664
Dihedralwinkel [°]						
τ <sub>1</sub> [H-O(2)-C(2)-C(3)]	57.52	41.26	60.89	23.39	20.65	14.23
τ <sub>2</sub> [H-O(1)-C(1)-C(2)]	-10.45	-9.34	-9.29	-1.55	-1.67	-0.36

**Tabelle 10:** Strukturparameter der zyklischen und der π-gebundenen Struktur von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 24c und d zu entnehmen. Im Falle der DFT-Rechnungen wurde das B3LYP-Funktional verwendet. Alle Rechnungen wurden mit einem 6-31G(d,p) Basissatz durchgeführt.

## 5.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 5.4.1 Struktur und Schwingungen der Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>-Cluster im S<sub>0</sub>-Zustand

Die IR-R2PI-Spektren des Catechols sowie der Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>-Cluster werden in Abbildung 25 gezeigt. Im Falle des Catechols konnten zwei Schwingungen bei 3611 cm<sup>-1</sup> und bei 3673 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Durch den Vergleich mit *ab initio* Rechnungen (siehe Tabelle 11) konnten diese den OH-Streckschwingungen der Wasserstoffbrückenbindung (3611 cm<sup>-1</sup>) und der freien OH-Gruppe (3673 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet werden. Das IR-R2PI-Spektrum des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> zeigt drei Übergänge bei 3499, 3597 und 3747 cm<sup>-1</sup>. Durch Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse mit den berechneten Frequenzen kann die Annahme einer translinearen Anordnung des Catechols und der Wassereinheit bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den *ab initio* Rechnungen zeigt die intramolekulare O(1)-H-Streckschwingung der Catecholeinheit im Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster (3597 cm<sup>-1</sup>) nur eine kleine Verschiebung im Vergleich zum Catechol-Monomer (3611 cm<sup>-1</sup>). Die freie O(2)-H-Gruppe des Catechols bildet im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> eine Wasserstoffbrückenbindung zum Wasser aus. Diese große strukturelle Änderung führt zu einer Abnahme der O(2)-H-Streckschwingung um 174 cm<sup>-1</sup> (Catechol: 3673 cm<sup>-1</sup>, Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: 3499 cm<sup>-1</sup>). Die Bande bei 3747 cm<sup>-1</sup> kann als antisymmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit interpretiert werden. Sie ist in ihrer Lage nahezu identisch mit der entsprechenden Bande von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>120</sup> bei 3745 cm<sup>-1</sup>. Genau wie im Falle des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, kann auch im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> keine symmetrische Streckschwingung des Wassers im Spektrum beobachtet werden (siehe Tabelle 11), da in beiden Fällen die IR-Intensität dieser Schwingung zu gering ist.

Zur Aufnahme der IR-R2PI-Spektren von Catechol mit mehr als einer Wassereinheit musste auf Zweifarben-R2PI-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Aber auch diese Maßnahme konnte die sehr starke Fragmentation nicht unterdrücken. So war es unmöglich, ein IR-R2PI-Spektrum des

Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Clusters aufzunehmen. Das Zweifarben-R2PI-Spektrum des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> wird in Abbildung 25 dargestellt. Zwei niedrigenergetische Progressionen mit 27 cm<sup>-1</sup> und 28 cm<sup>-1</sup> können darin beobachtet werden. Laut der CIS-Rechnungen (6-31G(d,p)), die für den S<sub>1</sub>-Zustand durchgeführt wurden, können diese als Biegeschwingungen zwischen der Catecholeinheit und den drei Wassermolekülen interpretiert werden. Das Franck-Condon-Muster der Schwingungsprogressionen zeigt eine starke Geometrieänderung zwischen dem Grund- (S<sub>0</sub>) und dem elektronisch angeregten Zustand (S<sub>1</sub>) von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> an. Da der elektronische Ursprung nicht im Spektrum beobachtet wurde, konnte folglich keine adiabatische Anregungsenergie ermittelt werden.

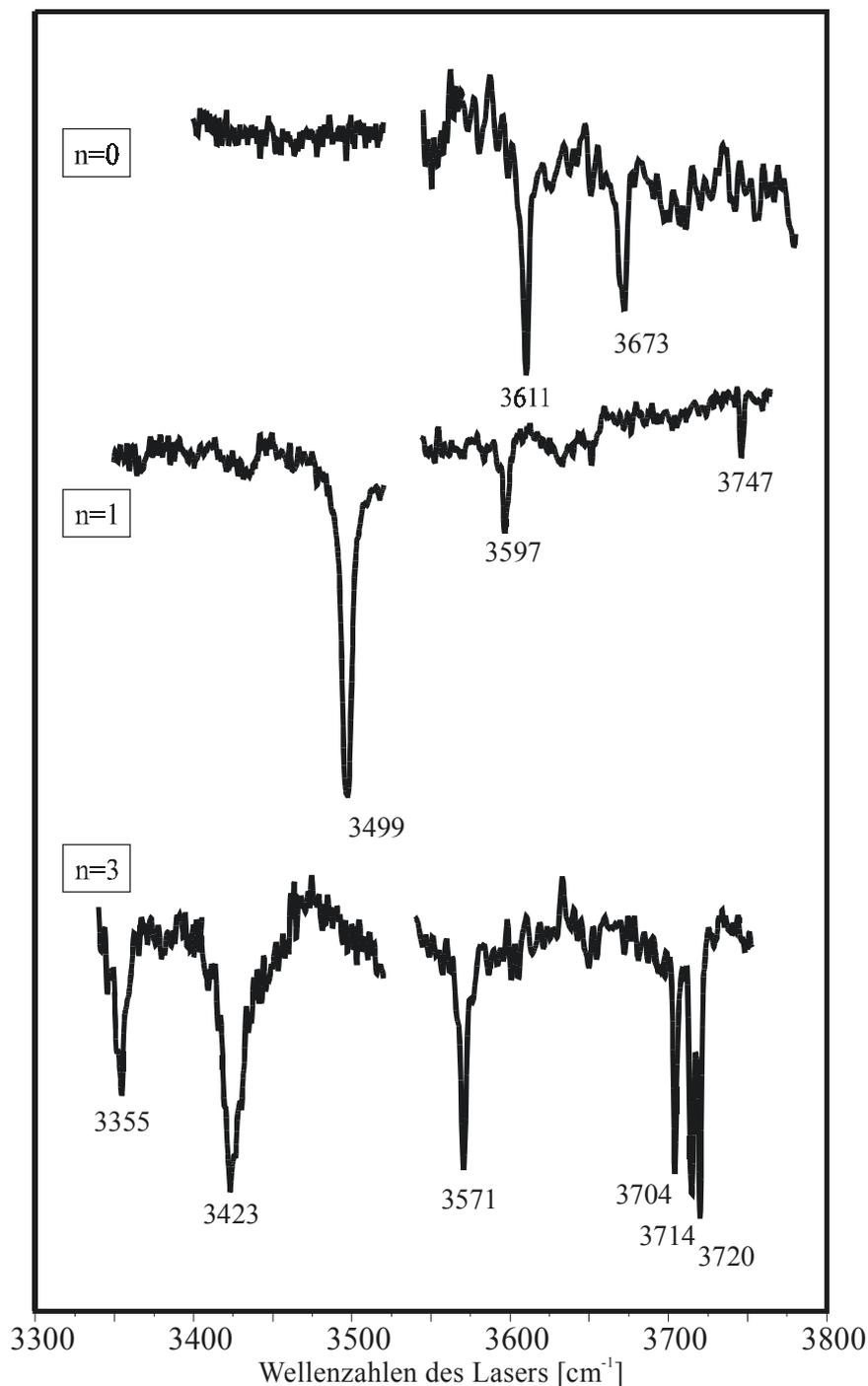
Zur Aufnahme des IR-R2PI-Spektrums von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> wurde die Bande bei 35447 cm<sup>-1</sup> im R2PI-Spektrum angeregt. Das Spektrum (Abbildung 25) wurde als Abnahme des Fragmentensignals auf der Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Massenspur aufgenommen. Ein großer Vorteil der IR-R2PI-Technik besteht darin, dass es nicht wichtig ist, ob der zu untersuchende Cluster während der Ionisation fragmentiert oder nicht. Auf diese Weise ist es möglich, ein ungestörtes Spektrum von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> im elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>) aufzunehmen.

Die drei starken Banden bei 3704, 3714 und 3720 cm<sup>-1</sup> im IR-R2PI-Spektrum von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> fallen in eine Region >3700 cm<sup>-1</sup>, in der entweder die antisymmetrische OH-Streckschwingung der terminalen Wassereinheit oder Streckschwingungen freier OH-Gruppen von einfach gebundenen Wassermolekülen erwartet werden. Durch Vergleich dieser experimentell ermittelten Werte mit den Berechnungen der zyklischen sowie der π-gebundenen Struktur kann keine eindeutige Zuordnung zu einer dieser beiden Strukturen erfolgen.

Um mehr über die Struktur von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> zu erfahren, muss das IR-R2PI-Spektrum dieses Clusters mit dem IR-R2PI-Spektrum von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> verglichen werden. Das Spektrum des Phenol-Clusters zeigt drei Banden bei 3340, 3400 und 3451 cm<sup>-1</sup>. Keine Übergänge sind zwischen 3451 und 3713 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Das Spektrum von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> sieht dem Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> sehr ähnlich. Lediglich die OH-Streckschwingung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, deren Lage sich wie erwartet kaum von der im Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> unterscheidet, taucht in einem Bereich von 3423 bis 3704 cm<sup>-1</sup> auf. Die Übergänge bei 3341, 3400 und 3451 cm<sup>-1</sup> im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektrum werden als wasserstoffbrückengebundene OH-Streckschwingungen der Wassereinheiten interpretiert. Im Spektrum von

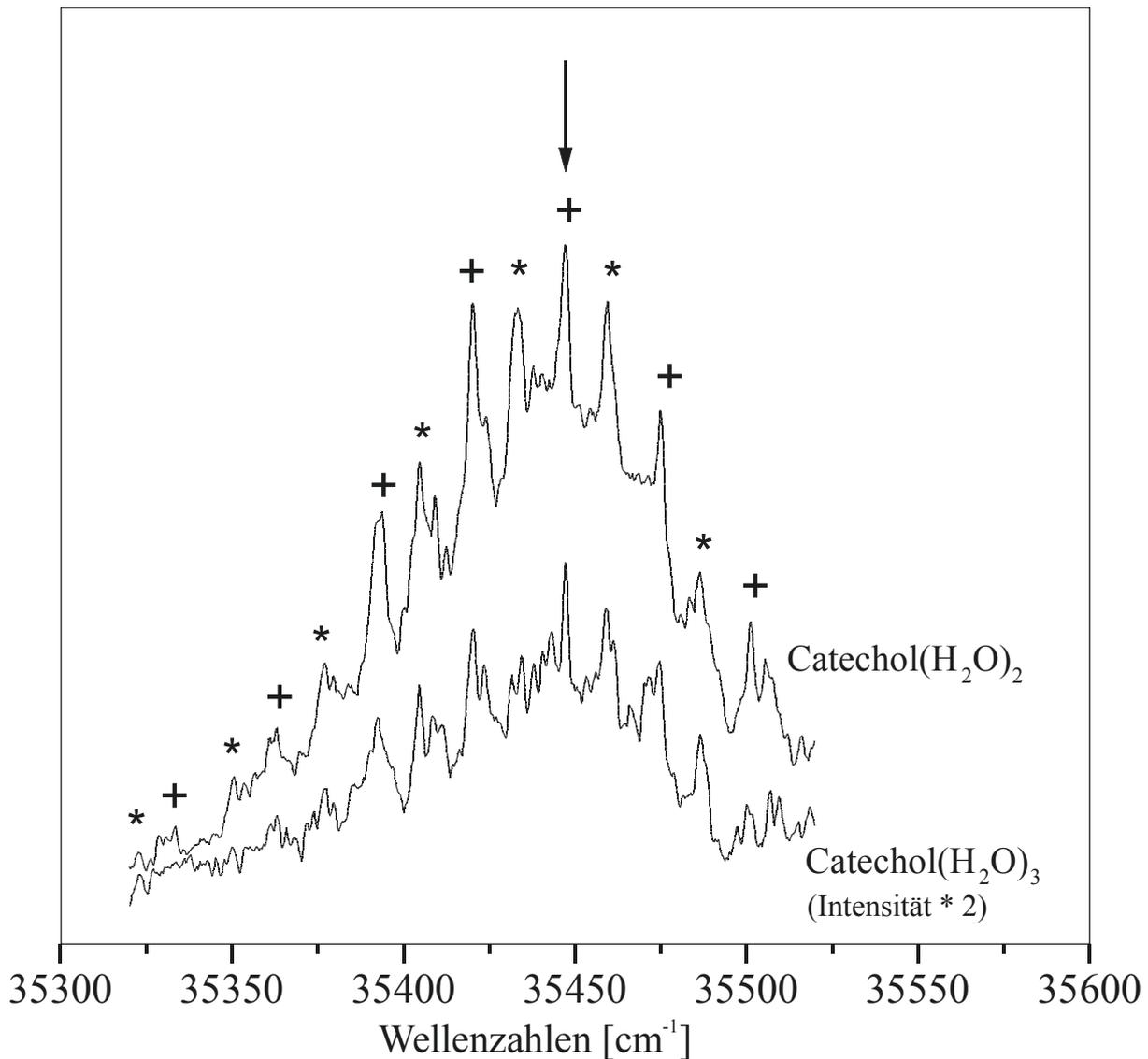
Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> werden in diesem Bereich nur zwei Peaks bei 3355 cm<sup>-1</sup> und 3423 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Im Gegensatz zum Übergang bei 3355 cm<sup>-1</sup>, zeigt der Übergang bei 3423 cm<sup>-1</sup> eine breite Verschulterung hin zu höheren Wellenzahlen, die so deutlich ist, dass eine weitere Bande bei ca. 3450 cm<sup>-1</sup> angenommen werden kann, die sich wiederum mit der Bande bei 3423 cm<sup>-1</sup> überlagert. Diese zusätzliche Schwingung kann als die dritte, noch fehlende wasserstoffbrückengebundene OH-Streckschwingung der Wassereinheiten interpretiert werden.

Um nun endgültig festzulegen, um welche Struktur es sich bei dem Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Cluster handelt, wurden die berechneten Frequenzen der wasserstoffbrückengebundenen OH-Streckschwingungen der Wassereinheiten *beider* möglichen Strukturen (zyklisch und  $\pi$ -gebunden) mit dem gleichen Faktor skaliert, welcher auch für das Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektrum verwendet wurde. Hierbei ergibt sich auf dem HF-Niveau eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten. Im Falle der  $\pi$ -gebundenen Struktur wurde die berechnete OH-Streckschwingung der an der  $\pi$ -Bindung beteiligten OH-Gruppe mit dem gleichen Faktor skaliert, wie eine freie symmetrische Streckschwingung (0,879). Hieraus erhält man eine berechnete Bandenlage bei ca. 3620 cm<sup>-1</sup> (HF-Niveau). Die MP2-Rechnungen zeigen den gleichen Trend, das heißt die Wellenzahl der  $\pi$ -gebundenen OH-Streckschwingung ist signifikant höher als die wasserstoffbrückengebundene O(5)-H-Streckschwingung in der zyklischen Anordnung. Der vorhergesagte Wert der Schwingung im  $\pi$ -gebundenen Cluster von 3620 cm<sup>-1</sup> ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten der  $\pi$ -gebundenen OH-Gruppe im Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>122,123</sup> und im Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>3-8</sub><sup>124</sup>. Da also offensichtlich keine  $\pi$ -gebundene OH-Streckschwingung im IR-R2PI-Spektrum von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> zu beobachten ist, muss die zyklische Struktur als die stabilste betrachtet werden.



**Abbildung 25:** IR-R2PI Spektrum von (a) Catechol, (b) Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und (c) Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> im Bereich von 3330 bis 3750 cm<sup>-1</sup>.

Im Falle des Catechols wurde das Ion durch einen Einfarben-R2PI-Prozess am Ursprung des Catechol-R2PI-Spektrums (35649 cm<sup>-1</sup>) erzeugt. Im Falle der Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>-Cluster wurde das Ion durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess erzeugt. Für das Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde der erste Laser fest auf den elektronischen Ursprung (35493 cm<sup>-1</sup>) eingestellt. Im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> war der erste Laser auf den Übergang bei 35447 cm<sup>-1</sup> eingestellt. Der zweite Laser ionisierte in beiden Fällen mit 700 nm.



**Abbildung 26:** Zweifarben-R2PI-Spektrum des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Das R2PI-Spektrum kann sowohl auf der Muttermasse als auch auf der Masse des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Fragmentes beobachtet werden. Der mit einem Pfeil gekennzeichnete Übergang bei 35447 cm<sup>-1</sup> wurde zur Aufnahme des IR-R2PI-Spektrums (Abbildung 25) angeregt. Die Schwingungen, welche mit + oder \* gekennzeichnet sind, gehören zu den beiden Progressionen von 27 bzw. 28 cm<sup>-1</sup>.

Mode	Catechol		Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>		Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>			Skalierungs- faktor
	exp.	berechnet	exp.	berechnet	exp.	berechnet, zyklisch	berechnet, $\pi$ -Struktur	
v (O <sub>1</sub> H)	3611	3611	3597	3606	3571	3562	3591	0.866
v (O <sub>2</sub> H)	3673	3641	3499	3517	n.o.	--- <sup>4)</sup>	--- <sup>4)</sup>	0.866
v (O <sub>3</sub> H) <sub>b</sub>	---	---	---	---	3355	3365	3369	0.849 <sup>5)</sup>
v (O <sub>4</sub> H) <sub>b</sub>	---	---	---	---	3423	3400	3406	0.849 <sup>5)</sup>
v (O <sub>5</sub> H) <sub>b,<math>\pi</math></sub> <sup>1)</sup>	---	---	---	---	$\approx$ 3450	3458	3624	0.849 <sup>5)</sup> 0.879 <sup>5)</sup>
v (O <sub>3</sub> H) <sub>f,a</sub> <sup>2)</sup>	---	---	3747	3745	3704	3713	3710	0.879 <sup>5)</sup>
v (O <sub>4</sub> H) <sub>f</sub>	---	---	---	---	3714	3713	3713	0.879 <sup>5)</sup>
v (O <sub>5</sub> H) <sub>f,a</sub> <sup>3)</sup>	---	---	---	---	3720	3715	3718	0.879 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>: Wasserstoffbrückegebundene OH-Streckschwingung des zyklischen Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>;  $\pi$ -OH Streckschwingung der  $\pi$ -gebundenen Struktur.

<sup>2)</sup>: Antisymmetrische OH-Streckschwingung des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>; freie OH-Streckschwingung von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

<sup>3)</sup>: Freie OH-Streckschwingung des zyklischen Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; antisymmetrische OH-Streckschwingung der  $\pi$ -gebundenen Struktur.

<sup>4)</sup>: nicht aufgeführt, da der Skalierungsfaktor sehr stark von der Clustergröße abhängt.

<sup>5)</sup>: Der Skalierungsfaktor ist identisch mit dem Skalierungsfaktor für Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Cluster.

**Tabelle 11:** Berechnete (HF/6-31G(d,p)) und experimentell ermittelte OH-Streckschwingungen von Catechol und Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub>; die Nummerierung der Atome ergibt sich aus Abbildung 24.

#### 5.4.2 Struktur und Schwingungen des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im D<sub>0</sub>-Zustand

Zum Abschätzen des Ionisationspotentials von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde ein Ionenstromspektrum aufgenommen. Ein langsamer Anstieg des Ionenstroms beginnt bei ca. 62300 cm<sup>-1</sup>. Das Fehlen einer klaren Stufe zeigt eine starke strukturelle Veränderung des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters zwischen dem S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand an. Den Rechnungen zufolge ist Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> sowohl im S<sub>0</sub>- als auch im D<sub>0</sub>-Zustand translinear. Die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung liegt dabei in der Ebene des aromatischen Ringes (C<sub>s</sub> Symmetrie). Anhand des R2PI-Spektrums kann angenommen werden, dass sich die O(2)-H-Gruppe im S<sub>1</sub>-Zustand aus der Ebene herausdreht. Dies bedeutet dann auch, dass die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung nicht mehr in einer Ebene mit dem Ring liegt (C<sub>1</sub> Symmetrie).

Sowohl der Verlust der Planarität der Catecholeinheit im S<sub>1</sub>-Zustand als auch die signifikante Verkürzung der O-H...O - Bindung im Ion (siehe 5.3) führen zu einer starken Verschiebung der Potentialkurven zwischen dem S<sub>1</sub>- und dem D<sub>0</sub>-Zustand. Der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster besitzt in allen elektronischen Zuständen (S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, D<sub>0</sub>) C<sub>s</sub> Symmetrie. Der Geometrieunterschied zwischen S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand ist daher klein genug, um eine scharfe Stufe beim adiabatischen Ionisationspotential sehen zu können. Aus den oben beschriebenen Gründen ist dies beim Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nicht mehr der Fall, was auch die Aufnahme eines MATI-Spektrums unmöglich macht. Um dennoch Informationen über die Struktur des Clusters zu erlangen, wurde die IR-Photodissoziationsspektroskopie angewendet. Die hierzu benötigten Ionen wurden mittels eines Zweifarben-Prozesses gewonnen, wobei der erste UV-Laser auf den elektronischen Ursprung eingestellt war (35493 cm<sup>-1</sup>). Um ein möglichst gutes Verhältnis zwischen dem Muttermassensignal (Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) und dem Fragment (Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) bei genügender Signalintensität zu erzeugen, wurde der Ionisationslaser bei 700 nm betrieben. Das Photodissoziationsspektrum in einem Bereich von 3350 bis 3800 cm<sup>-1</sup> ist in Abbildung 24 dargestellt.

Die zwei Übergänge bei 3629 und 3713 cm<sup>-1</sup> können der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit zugeordnet werden. Sie unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Werten für

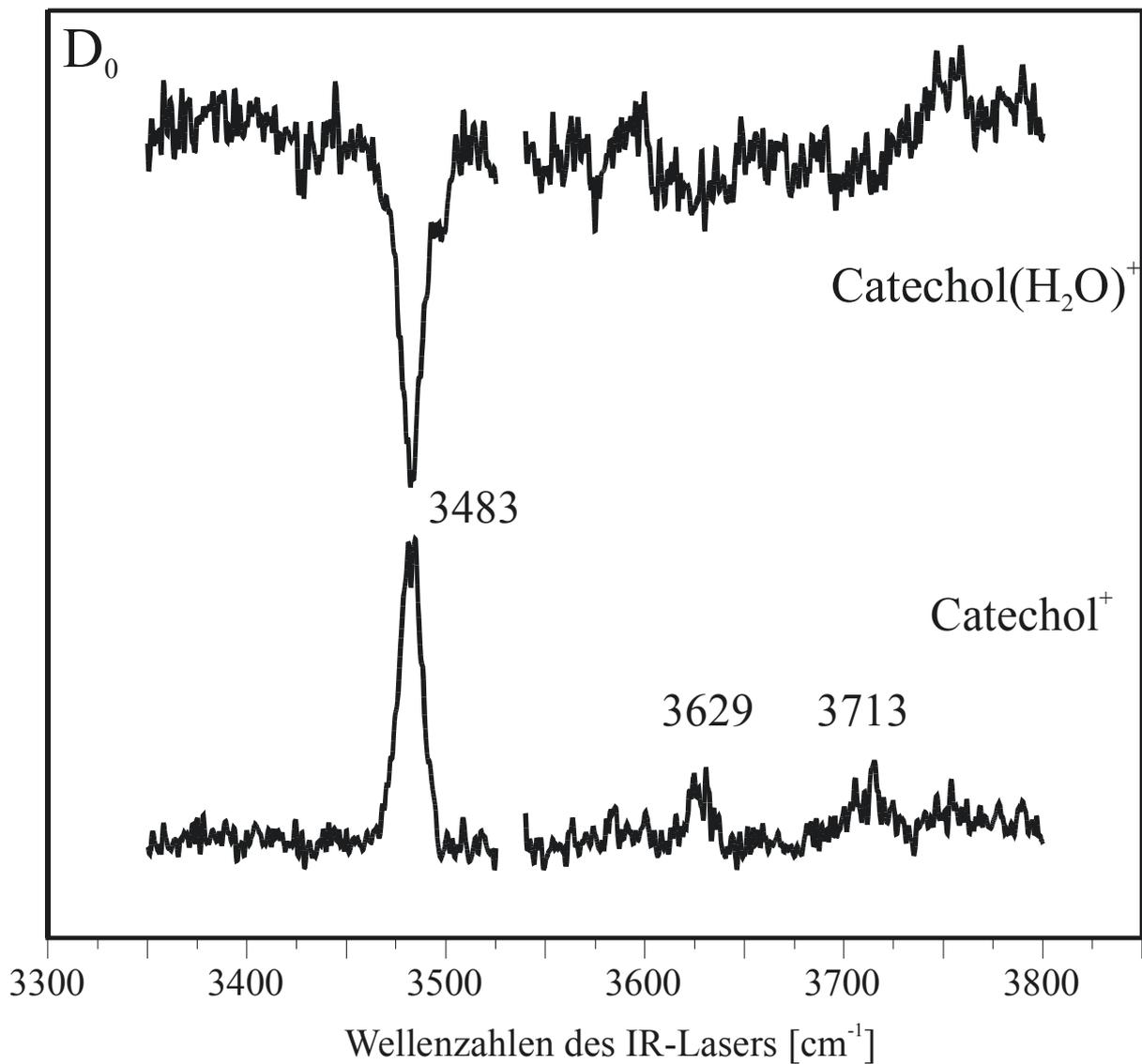
Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ( $\nu_{\text{sym}}=3636 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asym}}=3709 \text{ cm}^{-1}$  <sup>32,53,136</sup>) und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den durchgeführten *ab initio* Rechnungen (siehe Tabelle 12).

Der dritte Übergang bei  $3483 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Photodissoziationsspektrum des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> gehört zu der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Sie befindet sich ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen (vgl. Tabelle 12). Durch Vergleich mit dem IR-R2PI-Spektrum ergibt sich eine Verschiebung dieser Bande zwischen S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand von  $114 \text{ cm}^{-1}$  hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Genauso wird eine deutliche Rotverschiebung der OH-Streckschwingung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung vermutet (vgl. Tabelle 12). Diese Schwingung ist im IR-Photodissoziationsspektrum nicht sichtbar und wird bei Werten unterhalb von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  vermutet (siehe hierzu die Untersuchungen an Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>54</sup>). Der positiv geladene aromatische Ring im D<sub>0</sub>-Zustand des Catechol(H<sub>2</sub>O)-Clusters verringert die Elektronendichte am Sauerstoff der Catecholeinheit. Dies schwächt wiederum sowohl die intra- als auch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung, wodurch sich die Rotverschiebung der beiden resultierenden Banden erklärt. Aufgrund der starken Fragmentation war es nicht möglich, ein Photodissoziationsspektrum von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> aufzunehmen.

Mode	S <sub>0</sub> -Zustand				D <sub>0</sub> -Zustand			
	Exp.	HF	MP2	berech. Intensität	Exp.	ROHF	UMP2	berech. Intensität
$\nu(\text{O}(1)\text{H})$	3597	3606	3572	1.00	3483	3528	3520	1.00
$\nu(\text{O}(2)\text{H})$	3499	3517	3427	0.11	n.o.	3111	2796	> 1
$\nu(\text{O}(3)\text{H})_{\text{s}}$	n.o.	3643	3624	0.02	3629	3620	3601	0.09
$\nu(\text{O}(3)\text{H})_{\text{a}}$	3747	3745	3748	0.10	3713	3712	3713	0.23

**Tabelle 12:** Berechnete und experimentell ermittelte Werte der OH-Streckschwingungen von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

Die intramolekulare  $\nu(\text{O}(1)\text{H})$ - und  $\nu(\text{O}(2)\text{H})$ -Streckschwingungen sind mit einem Faktor von 0.866 (HF- und ROHF-Niveau) skaliert worden, die symmetrische  $\nu(\text{O}(3)\text{H})_{\text{s}}$  und die antisymmetrische  $\nu(\text{O}(3)\text{H})_{\text{a}}$  haben einen Skalierungsfaktor von 0.879 (siehe Tabelle 11). Alle Frequenzen, die auf MP2- (UMP2) Niveau ermittelt wurden, sind mit 0,934 skaliert. Die MP2-Frequenzen wurden jeweils mit dem intensivsten Peak normiert. Die  $\nu(\text{O}(2)\text{H})$  von Catechol(H<sub>2</sub>O) liegt unterhalb von  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 27:** IR-Photodissoziationspektrum von  $\text{Catechol}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  ( $\text{D}_0$ -Zustand) im Bereich von 3350 bis 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Das Ion wurde durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess gewonnen, wobei der erste Laser auf den elektronischen Ursprung eingestellt war (35493  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Ionisationslaser bei 700 nm betrieben wurde.

## 5.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturen von Catechol, Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> im S<sub>0</sub>-Zustand wurden mit Hilfe der IR-R2PI-Spektroskopie und *ab initio* Rechnungen untersucht. Hierbei wurde die wasserstoffbrückegebundene Struktur von Catechol und die translineare Anordnung des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters, wie sie bereits durch andere spektroskopische Methoden bekannt war, bestätigt. Durch *ab initio* Berechnungen auf HF- und MP2-Niveau zu Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> wurden zwei Strukturen erhalten (eine zyklische und eine  $\pi$ -gebundene), welche annähernd dieselbe Stabilisierungsenergie besitzen. Durch Vergleich des IR-R2PI-Spektrums von Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> mit den Spektren von Catechol, Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> sowie Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, konnte die zyklische Struktur als die *tatsächlich* vorliegende Struktur identifiziert werden.

Darüber hinaus wurde Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im D<sub>0</sub>-Zustand mit Hilfe der IR-Photodissoziationsspektroskopie untersucht. Genau wie im S<sub>0</sub>-Zustand wurde im D<sub>0</sub>-Zustand eine translinere C<sub>S</sub>-Struktur gefunden. Anhand von *ab initio* Rechnungen wurde eine deutliche Verkürzung der intra- und der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung im D<sub>0</sub>-Zustand ermittelt.



## 6 Das 4-Aminophenol<sup>+</sup>-Kation und der 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>-Cluster

Die ursprüngliche Idee, welche zur Untersuchung des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters führte, war die Frage, an welcher der polaren Gruppen (OH oder NH<sub>2</sub>) das Wassermolekül im Cluster gebunden ist. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden Messungen im Bereich der NH- und OH-Streckschwingungen von 4-Aminophenol und 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>) und im Ion (D<sub>0</sub>) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit Rechnungen auf CASSCF- und DFT-Niveau verglichen. Für den S<sub>0</sub>-Zustand von Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> konnte eine translineare Anordnung mit einer O-H...O Wasserstoffbrückenbindung festgestellt werden. Im Ion konnten hingegen zwei Strukturen, eine mit einer O-H...O und eine mit einer N-H...O Bindung, nachgewiesen werden. Es ist dies ein interessantes Beispiel einer Umlagerungsreaktion im Ion.

### 6.1 STAND DER FORSCHUNG

Phenol und Anilin stellen Prototypen des 4-Aminophenols dar, mit jeweils einer OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppe. Beide Gruppen sind in der Lage, eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül auszubilden. 4-Aminophenol ist ein aromatisches Molekül, welches beide Gruppen enthält, daher müssen zumindest zwei Strukturen des Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters diskutiert werden.

Die Strukturen des neutralen und ionischen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> sind bisher im S<sub>0</sub> und im D<sub>0</sub>-Zustand untersucht worden. Im Falle des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> bildet die OH-Gruppe im S<sub>0</sub>- und im D<sub>0</sub>-Zustand eine Donor-Wasserstoffbrückenbindung zum Wassermolekül<sup>32,121,137-143</sup>. Im neutralen Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> dient das Wasser als Protonendonator für die NH<sub>2</sub>-Gruppe<sup>144</sup>. Im Gegensatz dazu, geht das Wassermolekül im D<sub>0</sub>-Zustand des Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine Protonenakzeptor-Wasserstoffbrückenbindung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe ein<sup>145</sup>.

Im Falle des Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters sind bisher noch keine spektroskopischen Untersuchungen in der Gasphase durchgeführt worden. Die Strukturen und Schwingungen des 4-Aminophenol-Monomers sind im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand durch DF-<sup>146</sup>, LIF-<sup>146</sup> und R2PI-Spektroskopie<sup>147</sup> bestimmt worden.

## 6.2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Zur Aufnahme der Spektren wurde die in der Einleitung beschriebene Apparatur verwendet. Es wurden sowohl R2PI-Spektren des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> als auch IR-R2PI- und IR-Photodissoziationsspektren dieser Substanz aufgenommen. Zur Bestimmung des IPs von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde zusätzlich ein MATI-Spektrum aufgenommen. Da der Zeitunterschied, in dem die Laser feuerten, niemals 100 ns überschritt, können sie als räumlich überlappt betrachtet werden. Das IR-Lasersystem wurde bei den Messungen für 4-Aminophenol mit zwei alternativen LiNbO<sub>3</sub>-Kristallen betrieben, die unterschiedliche Kristalllücken (Eigenabsorption) aufwiesen (3450-3500 cm<sup>-1</sup>, 3500-3550cm<sup>-1</sup>).

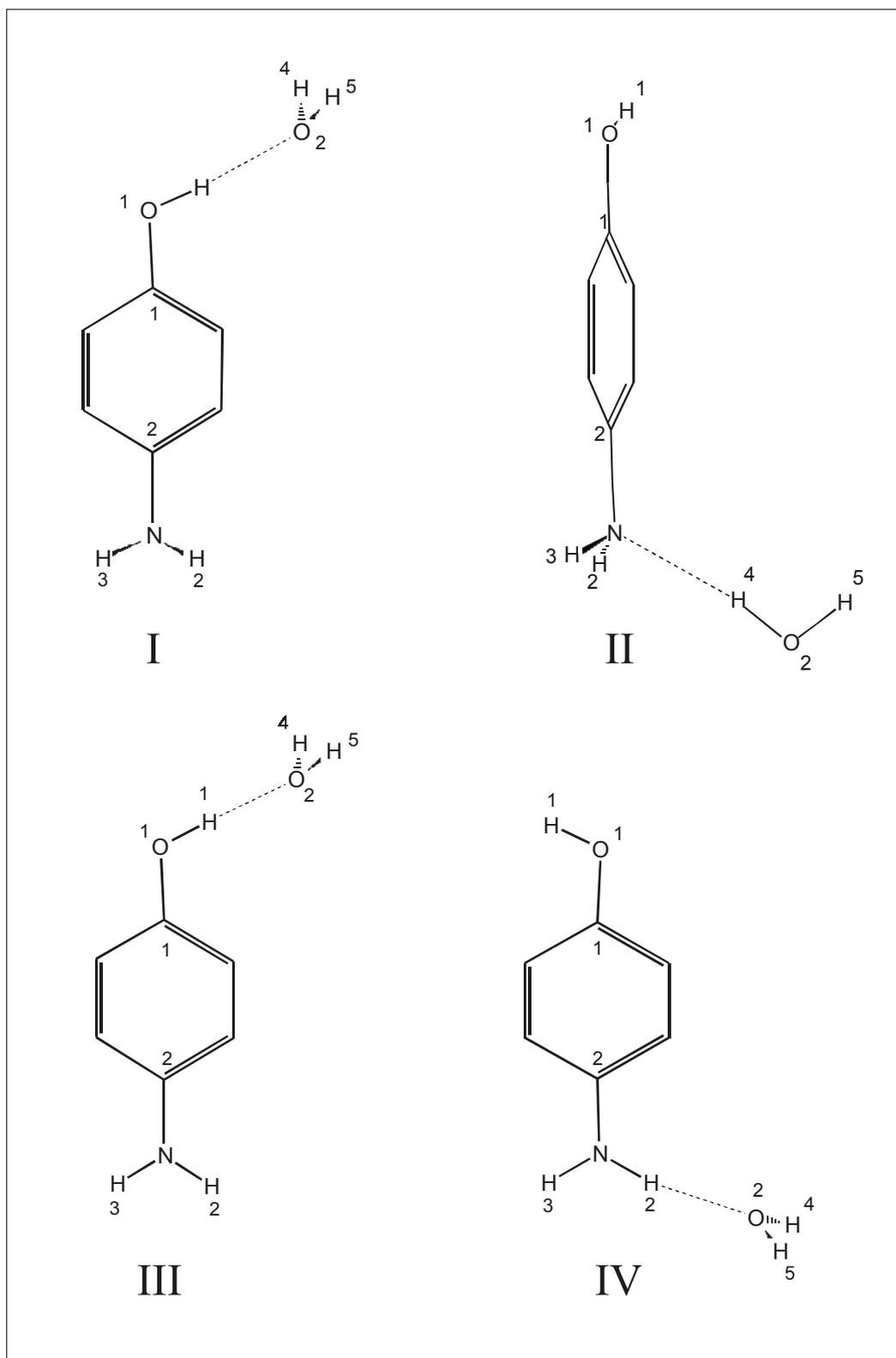
## 6.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Zur Unterstützung der Zuordnung, wie sie sich aus den experimentellen Ergebnissen ableiten, wurden Strukturen und Frequenzen von 4-Aminophenol und 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>) und im Ion (D<sub>0</sub>) auf HF- und DFT(B3LYP Funktional)-Niveau, jeweils unter Verwendung des 6-31G(d,p) Basissatzes durchgeführt. Die Strukturparameter von 4-Aminophenol werden in Tabelle 13 angegeben, die Strukturen von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> finden sich in Abbildung 28. Im Gegensatz zum S<sub>0</sub>-Zustand, ist der D<sub>0</sub>-Zustand von 4-Aminophenol planar, das heißt die NH<sub>2</sub>-Gruppe liegt in der Ebene des aromatischen Ringes. Es wurden für den S<sub>0</sub>- und den D<sub>0</sub>-Zustand stabile Strukturen gefunden, die sich aus den Strukturen von Phenol<sup>121,137-141</sup> und Anilin<sup>144</sup>, sowie deren korrespondierenden Kationen<sup>32,142,145</sup>, ergeben. Im Falle des S<sub>0</sub>-Zustands, sind dies zwei wasserstoffbrückengebundene Strukturen mit einer O-H...O und einer N...H-O Bindung (siehe Abbildung 28, I

und II). Die translineare Struktur I, bei der die Wassereinheit über die OH-Gruppe gebunden ist, stellt hierbei das absolute Minimum der Potentialhyperfläche dar. Die Bindungsenergien der Strukturen I und II betragen 1940 bzw. 1580 cm<sup>-1</sup>. Diese Werte wurden auf DFT-Niveau, unter Einbeziehung der Nullpunktsenergiekorrektur (ZPE ≈ 850 cm<sup>-1</sup>) und der BSSE-Korrektur, die ca. 20% der Bindungsenergie ausmacht, ermittelt.

Im D<sub>0</sub>-Zustand (siehe Abbildung 28, III und IV) erhält man ebenfalls zwei Isomere, die sich als besonders stabil erweisen. Zum einen ist dies eine Struktur mit einer O-H...O Wasserstoffbrückenbindung in translinearer Anordnung (Struktur III). Sie entspricht, abgesehen von der Planarität, weitestgehend der entsprechenden Struktur im S<sub>0</sub>-Zustand (Struktur I). Die kationische Struktur, bei der die Wassereinheit an die NH<sub>2</sub>-Gruppe gebunden ist, unterscheidet sich von der Struktur im S<sub>0</sub>-Zustand (Struktur II). Anders als bei dieser, bildet die Wassereinheit eine Protonenakzeptor-Wasserstoffbrückenbindung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe aus. Der NH<sub>2</sub>-gebundene 4-Aminophenolwasser-Cluster zeigt also das analoge Verhalten zum Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster (siehe S. 103). Genau wie im Grundzustand hat sich die OH-gebundene Struktur als die stabilste herausgestellt (Struktur III). Die Bindungsenergien der beiden kationischen Strukturen III und IV betragen 6570 bzw. 5360cm<sup>-1</sup> (DFT-Niveau, ZEP und BSSE korrigiert, wobei die BSSE-Korrektur ca. 3% der Bindungsenergie ausmacht). Es sei darauf hingewiesen, dass die relativen Stabilitäten aus Rechnungen mit einem „double zeta“ Basissatz allenfalls qualitativen Charakter haben. Obwohl aus diesen Rechnungen keine genauen Stabilisierungsenergien erhalten werden können, hat sich gezeigt, dass die, aus ihnen erhaltenen Frequenzen, unter Verwendung eines Skalierungsfaktors, wichtige Hilfsmittel zur Interpretation eines Spektrums sein können <sup>32,141,148</sup>.

Die Strukturparameter, welche die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung beschreiben, sind in Tabelle 13 angegeben. Beim Übergang vom S<sub>0</sub>- in den D<sub>0</sub>-Zustand verkürzt sich der O...O- bzw. der N...O-Abstand typischerweise um 0,2 Å. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in allen Fällen nahezu planar ( $\varphi < 10^\circ$ ).



**Abbildung 28:** Stabilste Strukturen des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im S<sub>0</sub>- (I, II) und im D<sub>0</sub>-Zustand (III, IV). Durch Weglassen der Wassereinheit erhält man die entsprechenden Strukturen des Monomers. Im D<sub>0</sub>-Zustand ist der Cluster im Gegensatz zum S<sub>0</sub>-Zustand planar.

(a) S <sub>0</sub>	Monomer		Isomer I		Isomer II
Bindungslängen	HF	DFT	HF	DFT	DFT
C(1)-O(1)	1.358	1.374	1.352	1.366	1.371
O(1)-H(1)	0.942	0.966	0.948	0.977	0.966
N-H(2), N-H(3)	0.997	1.012	0.997	1.013	1.014
O(1)-O(2)	---	---	2.920	2.820	---
N-O(2)	---	---	---	---	2.975
Bindungswinkel					
C(1)-O(1)-H(1)	110.7	108.7	111.3	109.5	109.0
C(2)-N-O(2)	---	---	---	---	125.2
φ *	---	---	3.3	4.5	7.3
β **	---	---	133.1	116.2	---
N-H(4)-O(2)-H(5)	---	---	---	---	177.1
Dihedralwinkel					
H(3)-N-H(2)-C(2)	129.0	129.4	127.9	127.8	126.1

(b) D <sub>0</sub>	Monomer		Isomer III		Isomer IV	
Bindungslängen	ROHF	DFT	ROHF	DFT	ROHF	DFT
C(1)-O(1)	1.303	1.325	1.292	1.313	1.307	1.330
O(1)-H(1)	0.948	0.972	0.964	1.006	0.947	0.971
N-H(2)	0.996	1.012	0.995	1.011	0.996	1.012
N-H(3)	0.996	1.012	0.995	1.011	1.006	1.033
O(1)-O(2)	---	---	2.720	2.621	---	---
N-O(2)	---	---	---	---	2.913	2.792
Bindungswinkel						
C(1)-O(1)-H(1)	114.6	112.7	114.9	113.5	114.3	112.3
C(2)-N-O(2)	---	---	---	---	113.3	112.6
φ *	---	---	1.7	1.2	7.7	8.2
β **	---	---	148.3	138.6	162.2	155.4
Dihedralwinkel						
H(3)-N-H(2)-C(2)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

\* Abweichung von der Linearität der Wasserstoffbrückenbindung.

\*\* Winkel zwischen der Ebene der Wassereinheit und der O...O- bzw. N...O-Bindung.

**Tabelle 13:** Strukturparameter des 4-Aminophenols und des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand (siehe Abbildung 28). Bei den Rechnungen wurde der 6-31G(d,p)-Basissatz und das B3LYP-Funktional verwendet.

## 6.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

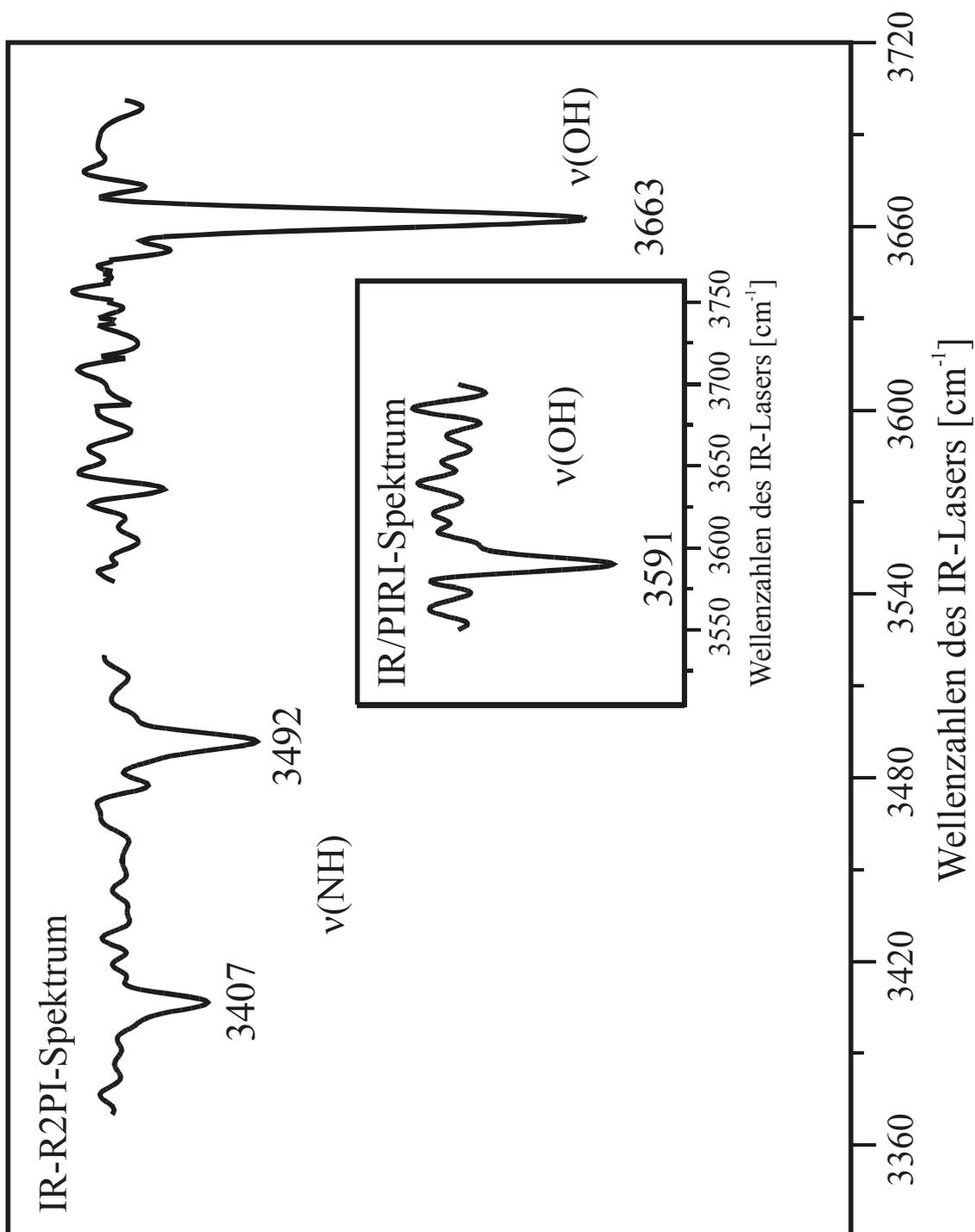
### 6.4.1 IR-R2PI- und IR/PIRI-Spektren von 4-Aminophenol

Zur Untersuchung der Struktur von 4-Aminophenol im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) wurde ein IR-R2PI-Spektrum über den elektronischen Ursprung ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) bei  $31395 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (siehe Abbildung 29). In diesem Spektrum werden drei Banden bei  $3407$ ,  $3492$  und  $3663 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Bande bei  $3663 \text{ cm}^{-1}$  kann als OH-Streckschwingung interpretiert werden, hingegen handelt es sich bei den Banden bei  $3407$  und  $3492 \text{ cm}^{-1}$  um die symmetrische und die antisymmetrische NH-Streckschwingung der Amino-Gruppe (siehe Tabelle 14). Diese Zuordnung befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus IR-R2PI-Spektren des Anilins und des Phenols. Im Falle des Phenols hat die OH-Streckschwingung einen Wert von  $3659 \text{ cm}^{-1}$  <sup>120,121</sup>. Im Falle des Anilins werden die symmetrische und die antisymmetrische NH-Streckschwingung bei  $3422$  bzw.  $3508 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>30</sup>.

Mode	4-Aminophenol		4-Aminophenol <sup>+</sup>	
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet
NHsym.	3407	3394	n.o.	3410
NHasy.	3492	3485	n.o.	3524
OH	3663	3659	3591	3600

**Tabelle 14:** Experimentelle und berechnete NH- und OH-Streckschwingungen des 4-Aminophenols und des 4-Aminophenolkations.

Die NH-Streckschwingungen (aus HF-Rechnungen/6-31G(d,p)) sind mit einem Skalierungsfaktor von 0,895 versehen, hingegen wurde bei der OH-Streckschwingung ein Skalierungsfaktor von 0,871 angewendet. Es sind dies dieselben Skalierungsfaktoren, wie sie für Anilin bzw. Phenol Verwendung finden. Die gleichen Skalierungsfaktoren wurden auch auf den 4-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Cluster und sein Kation angewendet (siehe Tabelle 15 und Tabelle 16). Die symmetrische und antisymmetrische NH-Streckschwingung wurden im Ion nicht beobachtet.



**Abbildung 29:** IR-R2PI-Spektrum von 4-Aminophenol im Bereich von 3360 bis 3700 cm<sup>-1</sup>.

Die Lücke zwischen 3500 und 3550 cm<sup>-1</sup> kommt durch die Eigenabsorption des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls zustande. Die Ionen wurden mittels eines Einfarben-R2PI-Prozesses über den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 31395 cm<sup>-1</sup> gewonnen. Der Einschub zeigt das IR/PIRI-Spektrum von 4-Aminophenol im Bereich der OH-Streckschwingung. Es wurde durch Anregung von Rydbergzuständen unterhalb des IPs bei 58816 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

#### 6.4.2 R2PI- und IR/R2PI-Spektren von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Das Zweifarben-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im Bereich von 0 bis 200 cm<sup>-1</sup>, relativ zum elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 31222 cm<sup>-1</sup>, ist in Abbildung 30 dargestellt. Der elektronische Ursprung des Clusters ist im Vergleich zum Monomer um 173 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese Rotverschiebung ist typisch für einen Cluster, welcher über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe des Aromaten und der Wassereinheit gebunden ist (vgl. die Untersuchungen an Phenol(H<sub>2</sub>O)<sup>137</sup>). Die Banden bei 108, 116 und 151 cm<sup>-1</sup> können als intermolekulare Schwingungen des Clusters interpretiert werden. Aus dem Vergleich dieses Spektrums mit dem Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> resultiert eine mögliche Zuordnung der Banden zur intermolekularen Torsions- ( $\tau$ ), zur intermolekularen Biegeschwingung in der Ebene des Aromaten ( $\beta_2$ ) und zur intermolekularen Streckschwingung ( $\sigma$ ) (vgl. hierzu Ref. [137]). Diese Zuordnungen stehen allerdings nicht mit letzter Sicherheit fest, da kein Lochbrennspektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> aufgenommen wurde. Sie sind aber für die weitere Interpretation nicht von Relevanz. Der im Spektrum sichtbare, starke elektronische Ursprung lässt den Schluss zu, dass es keine gravierende Geometrieänderung zwischen dem S<sub>0</sub>- und dem S<sub>1</sub>-Zustand gibt.

Zur Untersuchung der Struktur im S<sub>0</sub>-Zustand wurde ein IR-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters über den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 31222 cm<sup>-1</sup> aufgenommen (siehe Abbildung 31). Es können vier Banden bei 3402, 3482, 3542 und 3748 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Durch den Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters ist es möglich, die Struktur des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im Grundzustand zu ermitteln. Das IR-R2PI-Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters<sup>120,141</sup> zeigt zwei Banden bei 3523 und 3746 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei 3748 cm<sup>-1</sup>(4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) und 3746 cm<sup>-1</sup> (Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) können aufgrund ihrer Lage als die antisymmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit interpretiert werden. Die symmetrische OH-Streckschwingung wird, laut den Rechnungen, bei 3640 cm<sup>-1</sup> erwartet (siehe Tabelle 15), sie ist jedoch aufgrund ihrer geringen IR-Aktivität im Spektrum nicht sichtbar. Die sehr starken Banden bei 3542 cm<sup>-1</sup> (4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) und 3523 cm<sup>-1</sup> (Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) resultieren aus der

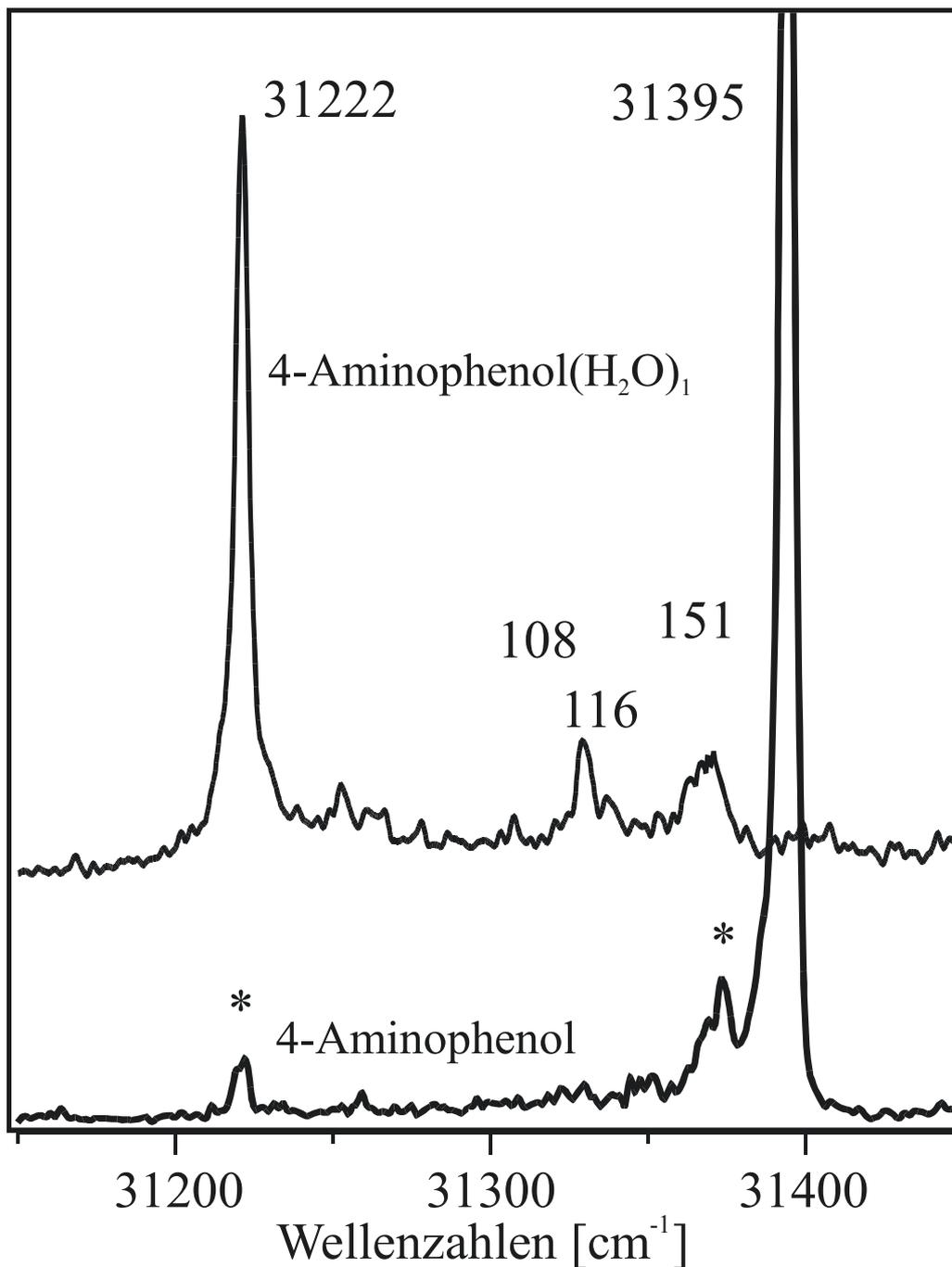
Streckschwingung der wasserstoffbrückegebundenen O(1)-H-Gruppe. Die leichte Blauverschiebung dieser Bande im Spektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wird durch die Rechnungen gut wiedergegeben. Die Beobachtung dieser sehr starken Bande an dieser Stelle ist das schwerwiegendste Argument für das Vorliegen einer O-H...O-gebundenen Struktur, das heißt das Wasser ist über die OH-Gruppe des Aromaten gebunden. Wäre das Wassermolekül an die Aminogruppe gebunden, so müsste, wie im Spektrum des Monomers, die freie OH-Streckschwingung bei ca. 3660 cm<sup>-1</sup> zu sehen sein. In diesem Bereich des Spektrums ist jedoch keine Bande vorhanden.

Die Banden bei 3402 und 3482 cm<sup>-1</sup> im IR-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenols können der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen NH-Streckschwingung der Aminogruppe zugeordnet werden. Ihre Bandenlagen unterscheiden sich kaum von denen des 4-Aminophenolmonomers. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine OH-gebundene Struktur. Die stabilste Struktur des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im S<sub>0</sub>-Zustand entspricht also der in Abbildung 28 abgebildeten Struktur II, bei der das Wasser an die OH-Gruppe in einer translinearen Anordnung gebunden ist.

Mode	4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>		Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet
NHsym.	3402	3389	---	---
NHAsym.	3482	3480	----	---
OHgebunden	3542	3561	3523	3549
OHsym.	n.o. <sup>a)</sup>	3643	n.o. <sup>a)</sup>	3642
OHAsym.	3748	3743	3746	3743

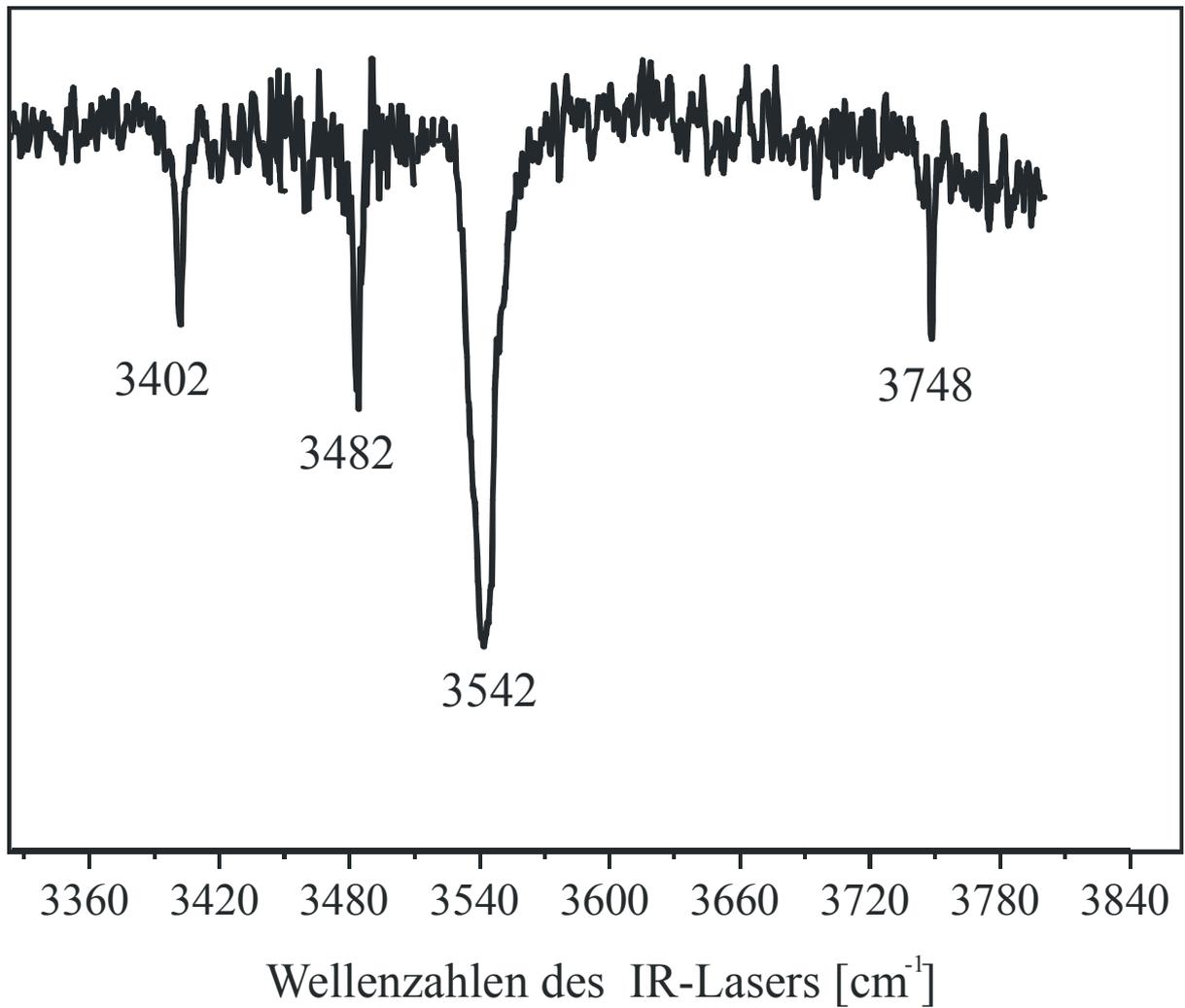
(a) Diese Übergänge konnten aufgrund ihrer geringen IR-Aktivität nicht experimentell beobachtet werden.

**Tabelle 15:** Experimentelle und berechnete (HF/6-31G(d,p)-Niveau) NH- und OH-Streckschwingungen des neutralen 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters. Die NH-Streckschwingungen der phenolischen OH-Gruppe wurden mit dem gleichen Faktor skaliert wie im 4-Aminophenolmonomer (0,895 und 0,871). Die Frequenzen der Wassereinheit wurden mit 0,879 skaliert. Dies ist der gleiche Skalierungsfaktor der auch bei Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> benutzt wird<sup>32</sup>.



**Abbildung 30:** R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im Bereich von 0 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  relativ zum elektronischen Ursprung bei 31222  $\text{cm}^{-1}$ .

Zusätzlich ist das Spektrum auf der Massenspur des Monomers abgebildet. Sein elektronischer Ursprung ist um 173  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Energien im Vergleich zum Cluster verschoben. Die Banden bei 108, 116 und 151  $\text{cm}^{-1}$  werden wahrscheinlich von intermolekularen Schwingungen verursacht. Signale auf der Monomerspur, welche durch Fragmentation des Clusters zustande kommen, sind mit einem Stern gekennzeichnet.



**Abbildung 31:** IR-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters im Bereich von 0 bis 200 cm<sup>-1</sup>. Die für dieses Spektrum notwendigen Ionen wurden durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess über den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 31222 cm<sup>-1</sup> erzeugt (zweite Farbe = 355 nm).

### 6.4.3 IR-Photodissoziations-Spektrum von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

Zur Untersuchung des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters wurden IR-Photodissoziationspektren mit unterschiedlichen Überschussenergien aufgenommen. Bei den in Abbildung 31 gezeigten Spektren handelt es sich um ein IR-Photodissoziationspektrum, bei dem die Ionen über einen Zweifarben-R2PI-Prozess mit a) 355 nm und b) 413 nm als zweiter Farbe erzeugt wurden. In beiden Fällen erfolgte die Anregung über den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 31222 cm<sup>-1</sup>. Zur Bestimmung des IPs wurde ein MATI-Spektrum aufgenommen. Aus diesem Spektrum erhält man einen Wert von 55176 cm<sup>-1</sup> für das IP. Hieraus ergibt sich eine Überschussenergie von 4215 cm<sup>-1</sup> im Spektrum a) und 270 cm<sup>-1</sup> im Spektrum b).

Anhand der IR-R2PI-Spektren konnte eine O-H...O-gebundene Struktur von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O) für den S<sub>0</sub>-Zustand abgeleitet werden. Der sehr starke 0-0 Übergang des R2PI-Spektrums dieses Clusters lässt auf den weitgehenden Erhalt der Geometrie zwischen S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand schließen. Die Ähnlichkeit dieses Spektrums mit dem R2PI-Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ist ein weiteres Indiz für eine O-H...O-gebundene Struktur im S<sub>1</sub>-Zustand. Ändert sich diese Struktur im D<sub>0</sub>-Zustand nicht, so sollte das IR-Photodissoziationspektrum im wesentlichen den Photodissoziationspektren des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> <sup>32,149</sup> (im Bereich der symmetrischen und der antisymmetrischen OH-Streckschwingungen der Wassereinheit und der gebundenen OH-Streckschwingung) und des Anilin(Ar) (im Bereich der symmetrischen und der antisymmetrischen NH-Streckschwingungen) entsprechen. Es sind also vier Banden im Bereich von 3400 bis 3750 cm<sup>-1</sup> zu erwarten. Die gebundene OH-Streckschwingung sollte unterhalb von 3100 cm<sup>-1</sup> auftreten.

Das IR-P2PI-Spektrum, welches mit einer Überschussenergie von 270 cm<sup>-1</sup> aufgenommen wurde, erfüllt diese Bedingungen sehr gut. Es treten zwei Banden bei 3636 und 3722 cm<sup>-1</sup> auf, die sehr gut mit der symmetrischen und der antisymmetrischen OH-Streckschwingung der Wassereinheit im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Spektrum (3626 und 3709 cm<sup>-1</sup>) übereinstimmen<sup>32,149</sup>. Die NH-Streckschwingungen des Anilin(Ar)<sup>+</sup> werden bei 3395 und 3488 cm<sup>-1</sup> beobachtet<sup>145</sup>. In diesem Bereich zeigt das IR-Photodissoziationspektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters (270 cm<sup>-1</sup> Überschussenergie im Ion) ebenfalls

zwei Banden bei 3421 und 3520 cm<sup>-1</sup>, die als symmetrische und antisymmetrische NH-Streckschwingungen interpretiert werden können. Die sehr breite Bande bei 3050 cm<sup>-1</sup> in diesem Spektrum stellt die wasserstoffbrückengebundene OH-Streckschwingung des Monomers dar. Im Spektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters wurde diese Bande nicht beobachtet, da sie außerhalb des spektroskopisch zugänglichen Bereichs liegt (< 2800 cm<sup>-1</sup>). Eine weitere, kleine Bande im IR-Photodissoziationsspektrum des 4-Aminophenols bei 3256 cm<sup>-1</sup> kann dem Oberton einer OH-Biegeschwingung der Wassereinheit zugeordnet werden. Diese Zuordnung steht jedoch nicht mit letzter Sicherheit fest.

Das IR-Photodissoziationsspektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters, welches mit einer Überschussenergie von 4215 cm<sup>-1</sup> im Ion aufgenommen wurde (siehe Abbildung 32a), zeigt deutliche Abweichungen von demjenigen Spektrum mit niedrigerer Überschussenergie. Es treten zusätzliche Banden auf, die nicht mit einer OH...O gebundenen Struktur in Übereinstimmung zu bringen sind. Wie sich zeigt, sind diese Banden durch das gleichzeitige Vorliegen einer NH...O-gebundenen Struktur zu erklären. Die Bande bei 3410 cm<sup>-1</sup> kann als freie NH-Streckschwingung einer NH...O-gebundenen Struktur interpretiert werden. Die entsprechende Schwingung erscheint im IR-Photodissoziationsspektrum des Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> bei 3440 cm<sup>-1</sup>. Die Verschulterungen der Banden bei 3636 und 3722 cm<sup>-1</sup> kommen durch leichte Verschiebungen der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingungen der Wassereinheit zustande. Den deutlichsten Beweis für das gleichzeitige Vorliegen zweier Strukturen liefert die Bande bei 3598 cm<sup>-1</sup>. Sie erscheint fast an derselben Stelle, wie die Bande der OH-Streckschwingung im IR/PIRI-Spektrum des 4-Aminophenolkations (3591 cm<sup>-1</sup>). Eine OH...O-gebundene Struktur sollte an dieser Stelle keine Bande zeigen. Letztendlich kann die zusätzliche Bande bei 3155 cm<sup>-1</sup> der gebundenen NH-Streckschwingung von Isomer IV zugeordnet werden.

Der Vergleich mit den Rechnungen auf ROHF-Niveau (6-31G(d,p) Basissatz) ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Werten der meisten Banden (siehe Tabelle 16). Lediglich die vorhergesagten Bandenlagen der gebundenen OH- und NH-Streckschwingungen weichen deutlich von den gemessenen Werten ab. Dieses Phänomen wurde innerhalb der Arbeitsgruppe gesondert untersucht<sup>150</sup>. Wie sich herausstellte, weisen diese Schwingungen, deren Auslenkungsvektoren in

Richtung der Photonentransferkoordinate liegen, starke Anharmonizitäten auf. Entsprechende Rechnungen auf CASSCF-Niveau, die dies berücksichtigen, weisen eine erheblich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Aus diesen Rechnungen konnte auch eine deutliche Blauverschiebung der gebundenen OH-Streckschwingung zwischen dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster und dem 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster (Isomer III) ermittelt werden. Dies erklärt, warum diese Bande im IR-Photodissoziationsspektrum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nicht zu beobachten ist, da sie außerhalb des für den IR-Laser zugänglichen Bereichs liegt.

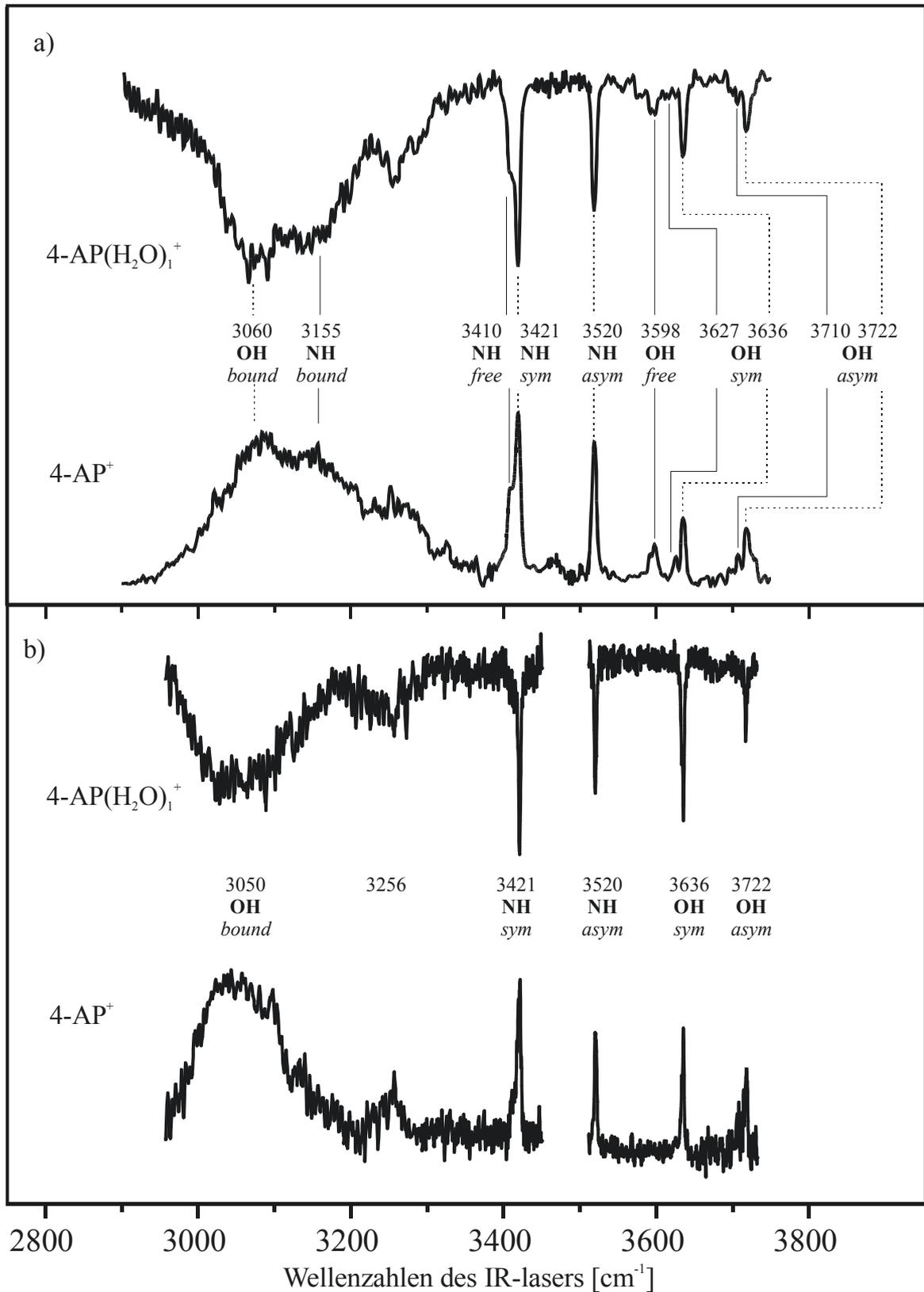
Das Auftauchen von zwei Strukturen bei hoher Überschussenergie zeigt eine Umlagerung von einer OH- in eine NH-gebundene Struktur. (Erklärung siehe Abschnitt 7.5)

Isomer III			Isomer IV		
Zuordnung	experimentell	berechnet	Zuordnung	experimentell	berechnet
v(OH, H-gebunden)	3050 / 3060	3260*	v(freie OH)	3598	3608
v(H <sub>2</sub> O)- Biegeschw. Oberton	3256		v(H <sub>2</sub> O)- Biegeschw. Oberton	3256	
v(NH, symmetrisch)	3421	3418	v(NH, H-gebunden)	3155	3247
v(NH, antisymmetrisch)	3520	3531	v(NH, frei)	3410	3449
v(OH, symmetrisch)	3636	3624	v(OH, symmetrisch)	3627	3628
v(OH, antisymmetrisch)	3722	3716	v(OH, antisymmetrisch)	3710	3721

\*: skaliertes Wert aus harmonischen Rechnungen. Anharmonische Rechnungen ergeben einen deutlich rotverschobenen Wert<sup>54</sup>.

**Tabelle 16:** Berechnete (ROHF/6-31G(d,p)) und experimentell ermittelte Schwingungen von 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

Es werden zwei Isomere diskutiert (siehe Abbildung 28). Bei Isomer III ist das Wasser über eine OH...O-Wasserstoffbrückenbindung an das Monomer gebunden, bei Isomer IV liegt eine NH...O-Wasserstoffbrückenbindung vor.



**Abbildung 32:** IR-Photodissoziationsspektren des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters.

Über den Ursprung der S<sub>0</sub>←S<sub>1</sub>-Anregung wird die Ionisation durch eine zweite Farbe von a) 355 nm (4215 cm<sup>-1</sup> Überschussenergie) und b) 413 nm (270 cm<sup>-1</sup> Überschussenergie) durchgeführt. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf Isomer IV, die gestrichelten auf Isomer III.



## **7 Das 3-Aminophenol<sup>+</sup>-Kation und der 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster**

Es ist eine interessante Fragestellung, ob die bei 4-Aminophenol beobachtete Umlagerung im Ion auch bei anderen Aminophenolen auftreten kann. 3-Aminophenol bietet sich hierbei als Untersuchungsobjekt an, da es im Gegensatz zum 2-Aminophenol keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung besitzt und somit eher mit dem 4-Aminophenol verglichen werden kann.

### **7.1 STAND DER FORSCHUNG**

Anders als beim 4-Aminophenol müssen beim 3-Aminophenol 2 Isomere diskutiert werden. Bei Isomer A ist die OH-Gruppe der NH<sub>2</sub>-Gruppe abgewandt, bei Isomer B zeigt die OH-Gruppe in Richtung der NH<sub>2</sub>-Gruppe (siehe Strukturen in Abbildung 33). In hochaufgelösten UV-Fluoreszenzspektren gelang es Pratt und Mitarbeitern, beide Isomere zu identifizieren. Ihre Ursprünge liegen bei 34108 cm<sup>-1</sup> (Isomer A) und 34467 cm<sup>-1</sup> (Isomer B)<sup>151</sup>. Weitergehende Untersuchungen an 3-Aminophenol sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

### **7.2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN**

Zur Aufnahme der Spektren wurde die in der Einleitung beschriebene Apparatur verwendet. Es wurden R2PI-, IR-R2PI-, IR-Photodissoziations- und MATI-Spektren des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> aufgenommen. Da der Zeitunterschied, in dem die Laser einstrahlen, niemals 100 ns überschritt, können sie als räumlich überlappt betrachtet werden. Das IR-Lasersystem

wurde bei den Messungen für 3-Aminophenol mit zwei alternativen LiNbO<sub>3</sub>-Kristallen betrieben, die unterschiedliche Kristalllücken (Eigenabsorption) aufwiesen (3450-3500 cm<sup>-1</sup>, 3500-3550 cm<sup>-1</sup>).

### 7.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Genau wie beim 4-Aminophenol, müssen auch für das 3-Aminophenol unterschiedliche Strukturen des Wasserclusters diskutiert werden. Für den S<sub>0</sub>-Zustand erhält man für jedes Isomer auf CASSCF-Niveau eine Minimumstruktur, bei denen das Wasser als Protonenakzeptor an die OH-Gruppe des Monomers gebunden ist. Daneben wird auch eine Struktur gefunden, bei der das Wasser als Protonendonator an die NH<sub>2</sub>-Gruppe gebunden ist. Diese Struktur ist jedoch im Falle beider Isomere instabiler als die OH-gebundene Struktur (Isomer A: 615 cm<sup>-1</sup>, Isomer B: 725 cm<sup>-1</sup> inklusive Nullpunktkorrektur und BSSE-Korrektur).

Im D<sub>0</sub>-Zustand erhält man ebenfalls jeweils zwei Strukturen für die Wassercluster von Isomer A und B. Während die Geometrie der OH-gebundenen Struktur weitgehend erhalten bleibt, bildet die Wassereinheit in der NH-gebundenen Struktur nun eine Donor-Wasserstoffbrückenbindung aus. Auch im D<sub>0</sub>-Zustand ist die OH-gebundene Struktur stabiler als die NH-gebundene (abhängig von der verwendeten Methode 260-709 cm<sup>-1</sup>).

Laut den theoretischen Untersuchungen zeigt der 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster folglich ein ähnliches Verhalten wie der 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster.

### 7.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

#### 7.4.1 R2PI und IR-R2PI-Spektren des 3-Aminophenols

Das R2PI-Spektrum des 3-Aminophenol und des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters wird in Abbildung 33 im Bereich der Ursprünge der beiden

Monomerisomere (34108 cm<sup>-1</sup> und 34467 cm<sup>-1</sup>) sowie eines Wasserclusters (34435 cm<sup>-1</sup>) dargestellt.

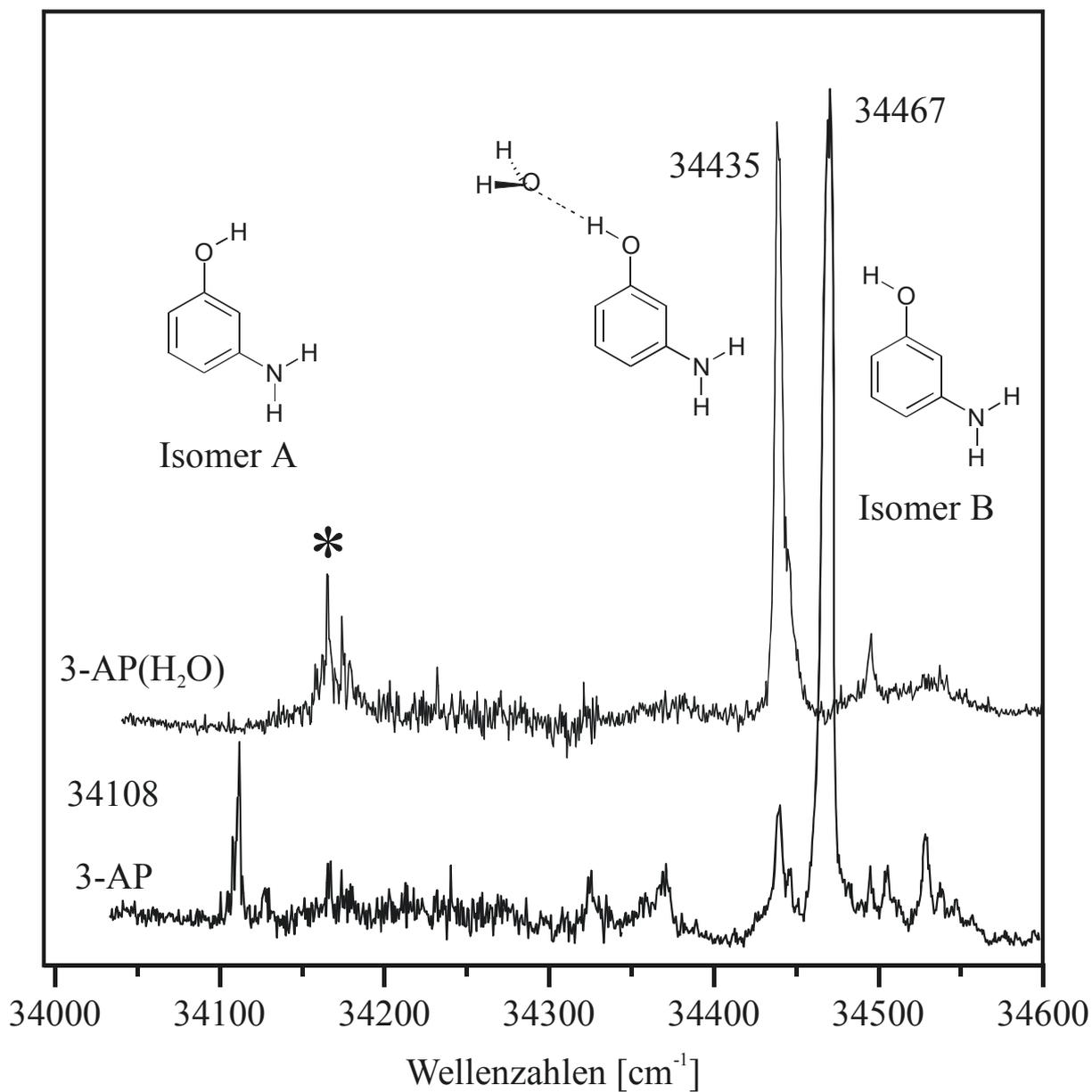
Das IR-R2PI-Spektrum beider Monomere zeigt die typischen Banden der NH-Streckschwingungen sowie der OH-Streckschwingung. Die Bandenlagen in beiden Spektren weichen hierbei kaum voneinander ab. (Isomer A:  $\nu(\text{NH}_{\text{sym}})$ : 3424 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{NH}_{\text{asym}})$ : 3512 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{OH})$ : 3657 cm<sup>-1</sup>; Isomer B:  $\nu(\text{NH}_{\text{sym}})$ : 3427 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{NH}_{\text{asym}})$ : 3519 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{OH})$ : 3660 cm<sup>-1</sup>). Die Spektren beider Isomere entsprechen damit erwartungsgemäß weitgehend dem IR-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenols.

#### 7.4.2 IR-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

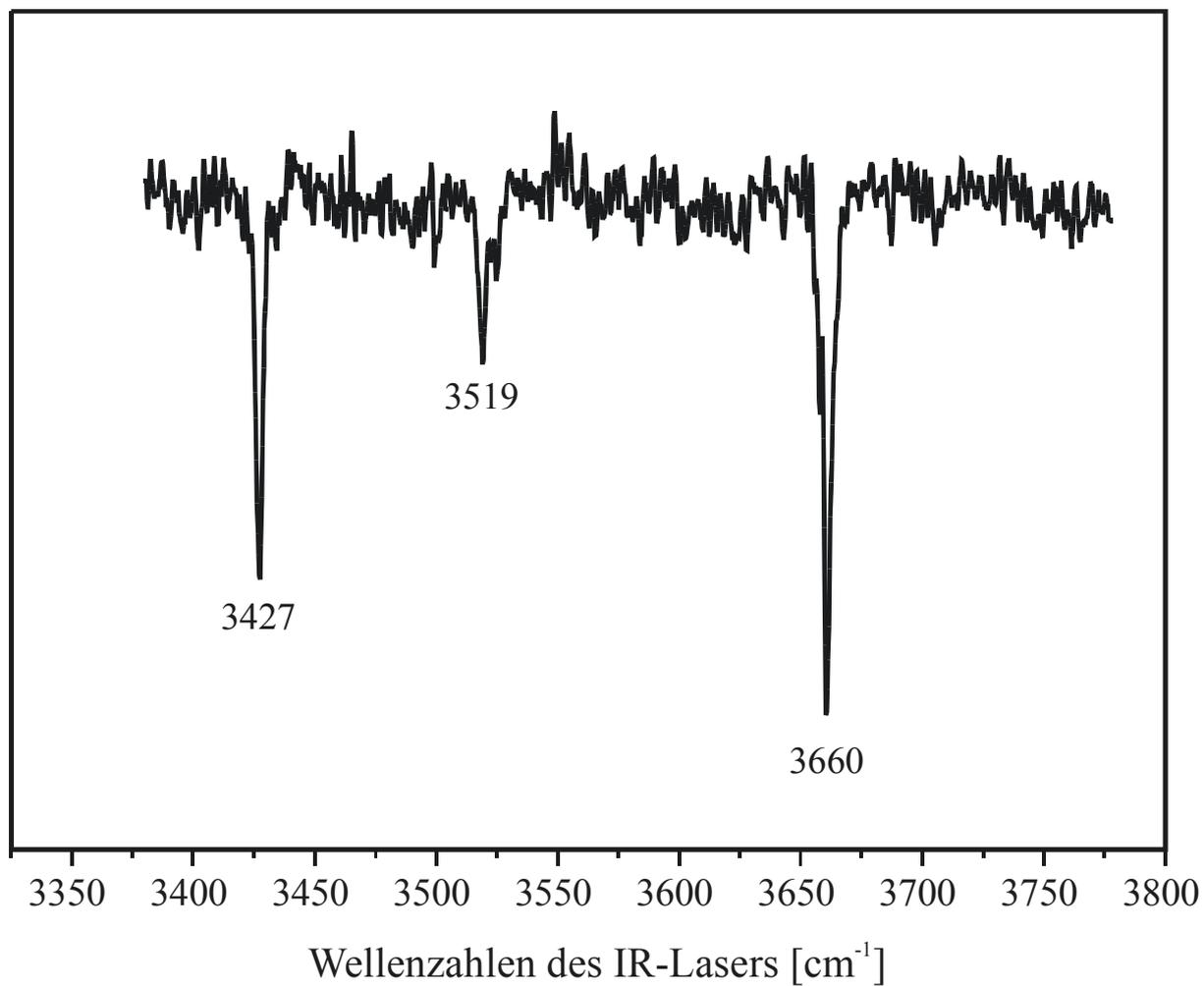
Da bisher nur ein Wassercluster im R2PI-Spektrum beobachtet wurde, konnte auch nur dieser mit IR-spektroskopischen Methoden weiter untersucht werden. Im IR-R2PI-Spektrum dieses Clusters sind fünf Banden zu beobachten. Die beiden Banden bei 3656 und 3751 cm<sup>-1</sup> sind als symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit zu interpretieren. Hierbei ist auffällig, dass die symmetrische OH-Streckschwingung der Wassereinheit in diesem Spektrum deutlich zu sehen ist, während sie im Spektrum des 4-Aminophenols(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> fehlt. Diese Bande ist jedoch nicht aus Symmetriegründen verboten. Im 4-Aminophenol, aber auch im Phenol selbst, ist allerdings ihre IR-Intensität durch die Substitution des Aromaten sehr gering. Auch den Rechnungen zu Folge ist dies im 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nicht der Fall. Die breite, sehr intensive Bande bei 3529 cm<sup>-1</sup> ist ihrer Lage nach eine wasserstoffbrücken-gebundene OH-Streckschwingung. Die Wassereinheit im 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster ist also genau wie im Cluster des 4-Aminophenols über die OH-Gruppe des Aromaten gebunden. Zu dieser Interpretation passt auch das Auftreten der beiden Banden bei 3423 und 3508 cm<sup>-1</sup>, die den symmetrischen und antisymmetrischen NH-Streckschwingungen entsprechen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die IR-R2PI-Spektren des 3- und des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> deutliche Ähnlichkeiten aufweisen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich in beiden Fällen um OH-gebundene Strukturen handelt.

Die Ursprünge eines OH-gebundenen Clusters im R2PI-Spektrum zeigen eine Rotverschiebung bezogen auf den Ursprung des betreffenden Monomers.

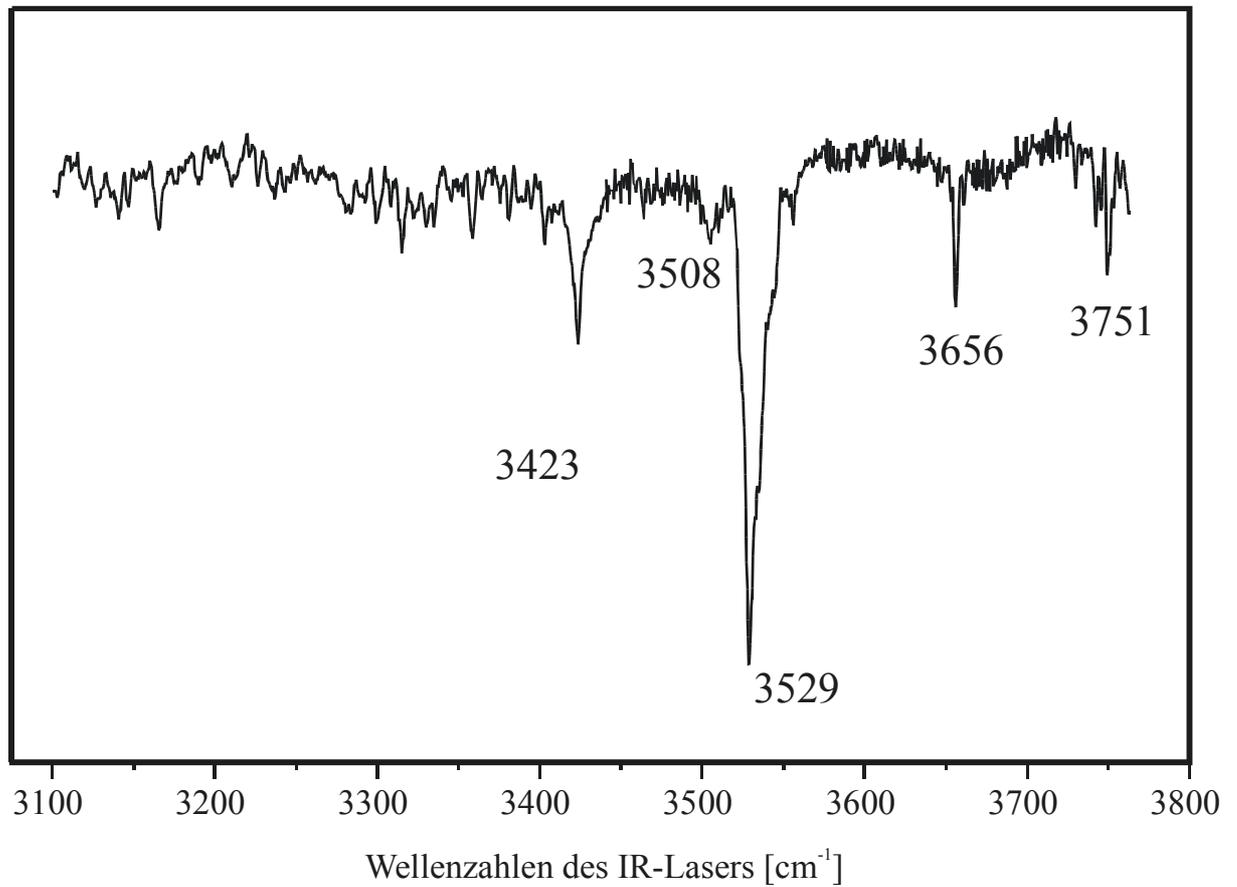
Daher sollte der im R2PI-Spektrum beobachtete Wassercluster dem Isomer B zugeordnet werden.



**Abbildung 33:** Zweifarb-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenols und des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters im Bereich von 34035 bis 34600 cm<sup>-1</sup>. Die mit \* gekennzeichnete Bandengruppe sind Fragmente höherer Cluster.



**Abbildung 34:** IR-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenols (Isomer B) aufgenommen über den elektronischen Ursprung ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) bei 34467  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 35:** IR-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters (Isomer B) aufgenommen über den elektronischen Ursprung (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) bei 34435 cm<sup>-1</sup>.

### 7.4.3 IR-Photodissoziationsspektrum des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

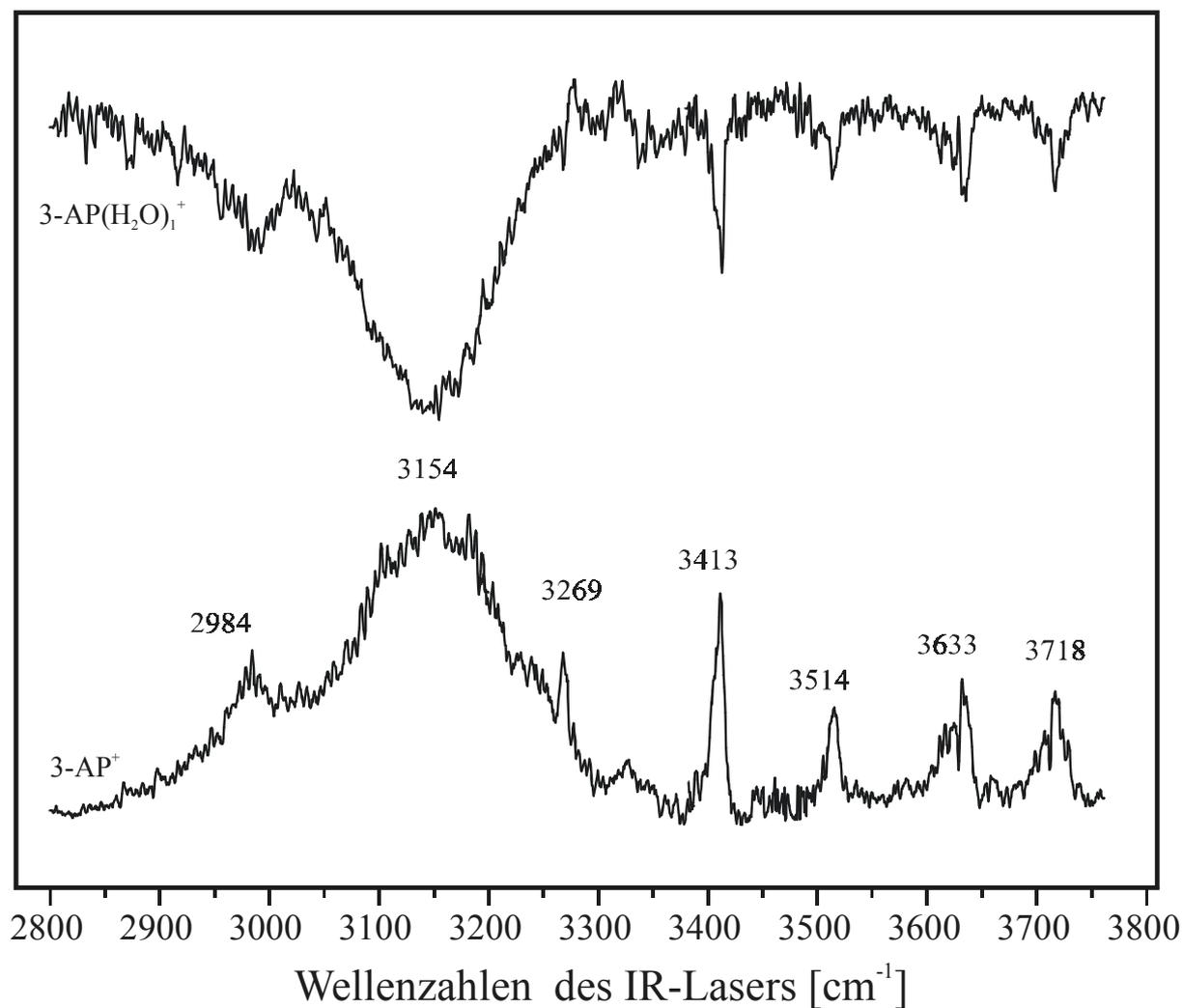
Zur Bestimmung des IPs wurde ein MATI-Spektrum aufgenommen. Aus diesem Spektrum, welches über den elektronischen Ursprung ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) bei 34435 cm<sup>-1</sup> aufgenommen wurde, erhält man einen Wert von 58618 cm<sup>-1</sup> für das IP. Darüber hinaus ist eine intermolekulare Streckschwingung von 195 cm<sup>-1</sup> im MATI-Spektrum zu beobachten.

In Abbildung 36 ist ein IR-Photodissoziationsspektrum des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> dargestellt. Die Ionen für dieses Spektrum wurden durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess erzeugt, wobei der erste Laser auf den elektronischen Ursprung des Clusters bei 34535 cm<sup>-1</sup> eingestellt war. Der zweite Laser wurde mit 355 nm betrieben. Hieraus ergibt sich eine Überschussenergie im Ion von 3989 cm<sup>-1</sup>.

In diesem Spektrum sind deutliche Unterschiede zum IR-Photodissoziationsspektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> festzustellen. Im Bereich von 3400-3800 cm<sup>-1</sup> werden im Spektrum des 3-Aimonphenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> nur vier Banden beobachtet. Diese können der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingung, sowie der symmetrischen und antisymmetrischen NH-Streckschwingung einer OH-gebundenen Struktur zugeordnet werden. Besonders das Fehlen der freien OH-Streckschwingung schließt das Vorliegen einer NH-gebundenen Struktur aus.

Es existiert nur eine intensive Bande bei 3154 cm<sup>-1</sup>, die mit der gebundenen OH-Streckschwingung einer OH-gebundenen Struktur korreliert werden kann. Bei der kleinen Bande bei 3269 cm<sup>-1</sup> handelt es sich wahrscheinlich um einen Oberton der Biegeschwingung der Wassereinheit analog zur Bande bei 3256 cm<sup>-1</sup> im IR-Photodissoziationsspektrum des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>. Die Bande bei 2984 cm<sup>-1</sup> lässt sich als Obertöne sehr IR-aktiver Schwingungen zuordnen, die starke Komponenten der NH-Biegeschwingung enthalten. Im Spektrum des 4-Aminophenols(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ist diese Bande nicht zu sehen, da sie mit anderen, intensiven Banden überlappt.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Gegensatz zum 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster auch bei einer Überschussenergie von 3986 cm<sup>-1</sup> keine Umlagerung im Ion zeigt.

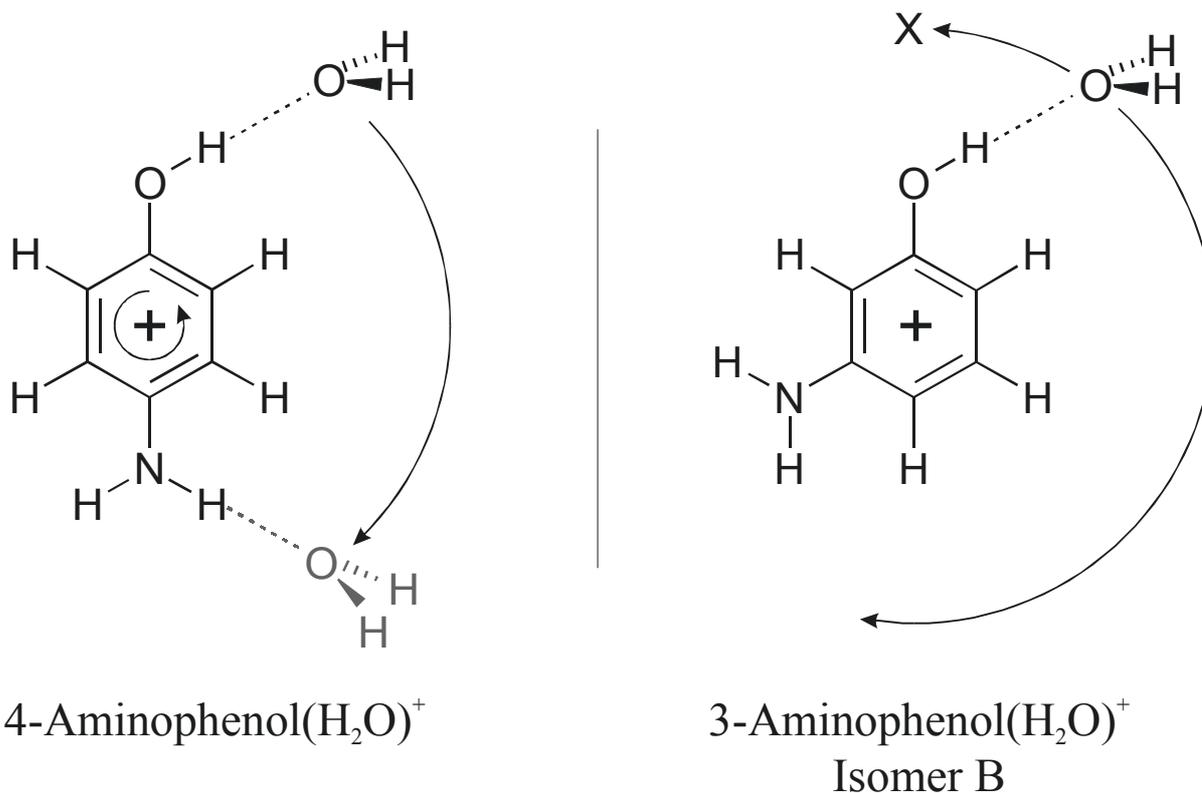


**Abbildung 36:** IR-Photodissoziationspektrum des 3 Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im Bereich von 2800-3770 cm<sup>-1</sup>. Die Ionen werden durch einen R2PI-Prozess über den Ursprung der S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> Anregung bei 34435 cm<sup>-1</sup> erzeugt. Als zweite Farbe wird 355 nm verwendet.

## 7.5 DISKUSSION DER UMLAGERUNGSREAKTION IN AMINOPHENOLEN

4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> zeigt im Gegensatz zum 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine Umlagerung. Dieser Unterschied soll im Folgenden erklärt werden. Es gibt zwei mögliche Mechanismen der im 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster beobachteten Umlagerungsreaktion: Zum einen ist es möglich, dass sich die Wassereinheit von der OH-Gruppe löst, um über den Ring zu wandern. Hier kann sich ein Zwischenzustand ausbilden, bei dem das Wasser über eine  $\pi$ -Bindung an den aromatischen Ring gebunden ist. Im letzten Schritt wird diese Bindung wieder gelöst und das Wasser geht eine Protonenakzeptor-Wassertoffbrückenbindung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe des Monomers ein. Bei Annahme dieses Mechanismus sollte man im Falle des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters (Isomer B) eine ähnliche Umlagerungsreaktion wie beim 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> erwarten, da der Weg, den die Wassereinheit in diesem Cluster zurücklegen muss, sogar noch kleiner ist. Die Messungen zu 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ergaben jedoch, dass auch bei einer Überschussenergie im Ion von 3989 cm<sup>-1</sup> keine NH-gebundene Struktur im IR-Photodissoziationsspektrum auftritt (siehe S.7.4.3f).

Ein anderer möglicher Mechanismus besteht darin, dass sich die Bindung der Wassereinheit zur OH-Gruppe löst, während sich der Ring um die z-Achse dreht. Nach einer Drehung um 120° kann das Wasser eine Bindung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe eingehen. Im Falle des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Clusters (Isomer B) ist der Weg, den das Wasser bei diesem Mechanismus zurücklegen muss, erheblich länger, wenn man davon ausgeht, dass es nicht möglich ist, dass sich die Wassereinheit an der OH-Gruppe vorbei bewegen kann. Bei Annahme dieses Mechanismus ist es also verständlich, dass das 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> keine Umlagerung zeigt. Zur weiteren Absicherung dieser Annahme wurden innerhalb der Arbeitsgruppe aufwendige *ab initio* Rechnungen durchgeführt, welche den zweiten Mechanismus als den einzig möglichen identifizieren<sup>152</sup>. Hierbei tritt eine C-H...O gebundene lokale Minimumsenergiestruktur auf. Aus den Rechnungen ergibt sich eine Barriere für die Umlagerungsreaktion von weniger als 3500 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 37:** Mechanismus der Umlagerung im 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

Die Wassereinheit bewegt sich am Ring vorbei auf die NH<sub>2</sub>-Gruppe zu. Diese Bewegung kann auch als Drehung des Ringes, bei feststehender Wassereinheit angesehen werden. Im 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster wird keine Umlagerung beobachtet, da der Weg, den die Wassereinheit zurücklegen müsste zu lang ist. Der kürzere Weg, an der OH-Gruppe vorbei, ist aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen der beiden O-Atome nicht möglich.



## 8 Ac-Phe-OMe: ein $\beta$ -Faltblatt-Modellsystem

### 8.1 GRUNDLAGEN UND MOTIVATION

Die Untersuchung biologischer Systeme in der Gasphase stößt auf einige Hindernisse. Das Hauptproblem ist die Frage, in wie weit die Bedingungen in einem Molekularstrahl Vergleiche mit biologischen Systemen, welche sich in wässrigen Lösungen befinden, überhaupt zulassen. Ein biologisches Molekül, das sinnvollerweise in der Gasphase untersucht wird, sollte also auch in seiner natürlichen Umgebung möglichst wenig Wechselwirkungen mit einem Lösemittel zeigen. Besonders gut wird diese Bedingung von Proteinen erfüllt. Ihre polymere Struktur wird sehr stark durch schwache Wechselwirkungen der Aminosäuren untereinander bestimmt. Besonders deutlich wird diese Eigenschaft bei Proteinen mit einem hohen  $\beta$ -Faltblattanteil, wie z. B. den Seidenproteinen. Sie zeigen sogar hydrophobe Eigenschaften, da nur wenige polare Gruppen nach außen stehen. Eine Untersuchung dieser Struktur in der Gasphase erscheint deshalb lohnend. Insbesondere die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Aminosäuren sowie der Vergleich mit den Ergebnissen der flüssigen Phase sind hierbei von Interesse.

Die komplexe Struktur eines Proteins wird durch die Konformationen der in ihm enthaltenen Aminosäuren bestimmt. Zur genauen Definition dieser Konformation ist eine Nomenklatur notwendig, die 1974 von der IUPAC-IUB-Kommission eingeführt wurde<sup>153</sup>. Sie ist in Abbildung 38 dargestellt. Es zeigt sich, dass die komplexe Struktur eines Proteins durch die Einstellung der Dihedralwinkel  $\varphi_i$ ,  $\psi_i$  und  $\omega_i$  definiert wird. Die Winkel  $\varphi_i$  und  $\psi_i$  sind hierbei die Dihedralwinkel der beiden C-C-Bindungen, an denen das C $^\alpha$ -Atom beteiligt ist.

Der Winkel  $\omega$  beschreibt die Torsion der Amid-Bindung. Da diese Bindung nicht frei drehbar ist, kann dieser Winkel nur Werte von ca. 0° (*cis*) oder von 180° (*trans*) annehmen. Aminosäuren in natürlichen Proteinen haben meist eine *trans* Konfiguration, bezogen auf  $\omega$ .

Die zweidimensionale Auftragung dieser Winkel innerhalb eines Peptids (wie sie z.B. aus Röntgenstrukturanalysen bekannt ist) wird als Ramachandran-Plot bezeichnet<sup>154</sup>. Bestimmte Bereiche innerhalb dieser zweidimensionalen Darstellung können einzelnen Sekundärstrukturen zugeordnet werden. So findet man beispielsweise im Falle einer antiparallelen  $\beta$ -Faltblattstruktur typischerweise Werte von  $-139^\circ$  für  $\phi$  und  $+135^\circ$  für  $\psi$ <sup>155</sup>. Für das parallele  $\beta$ -Faltblatt werden Werte von  $-119^\circ$  und  $+61^\circ$  festgestellt<sup>156</sup>. Eine rechtshändige  $\alpha$ -Helix weist Werte von  $-57^\circ$  und  $-47^\circ$  für  $\phi$  und  $\psi$  auf<sup>157</sup>. Die Poly(L-Proline)-Struktur, die Werte von  $-83^\circ$  und  $+158^\circ$  für  $\phi$  und  $\psi$  besitzt, ist die einzige, die einen Wert von  $0^\circ$  für den Winkel  $\omega$  aufweist<sup>158,159</sup>. Alle anderen Sekundärstrukturen weisen für diesen Winkel einen Wert von etwa  $180^\circ$  auf.

Der Wunsch, *ab initio* Rechnungen zu diesem Thema durchzuführen, führte zur Einführung einfacher Peptidmodelle, da komplexe Peptidstrukturen aufgrund ihrer Größe mit *ab initio* Methoden nicht zu bewältigen sind. Das einfachste dieser Modelle ergibt sich aus der sogenannten „Diamid-Näherung“ (diamid approximation), sie wurde bereits 1962 von Sasisekharan eingeführt<sup>160</sup>. Bei Anwendung dieser Näherung wird davon ausgegangen, dass die Einstellung der Winkel  $\phi$  und  $\psi$  hauptsächlich durch die von ihnen beschriebene Aminosäure bestimmt wird, und nicht durch die unmittelbar benachbarten Aminosäuren eines Peptidstranges. Das zugrunde liegende Molekül in seiner gestreckten Form wird in Abbildung 39 dargestellt. Zur Mimik der Verhältnisse in einem Peptidstrang wurde die Säuregruppe einer freien Aminosäure in ein Amid überführt und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe formyliert. Man bezeichnet ein solches Molekül nach den entsprechenden Aminosäuren sowie den verwendeten Schutzgruppen. Ein wie oben beschriebenes verändertes Glyzinmolekül wird also als *N*-Formylglycinamid (For-Gly-NH<sub>2</sub>) bezeichnet.

Anhand einer qualitativen, multidimensionalen Konformationsanalyse konnten Perczel et al. 1991 zeigen, dass das Torsionspotential der Winkel  $\phi$  und  $\psi$  jeweils drei Minima aufweist. Dies führt zu einer Einteilung des Ramachandran-Plots in neun Regionen, in denen höchstens ein stabiles Konformer zu erwarten ist<sup>161</sup> (siehe Abbildung 40). Sie werden als Rückradkonformation bezeichnet. Zu ihrer Unterscheidung werden sie, in Anlehnung an die betreffenden Sekundärstrukturen eines Peptidstranges, mit griechischen Buchstaben benannt.

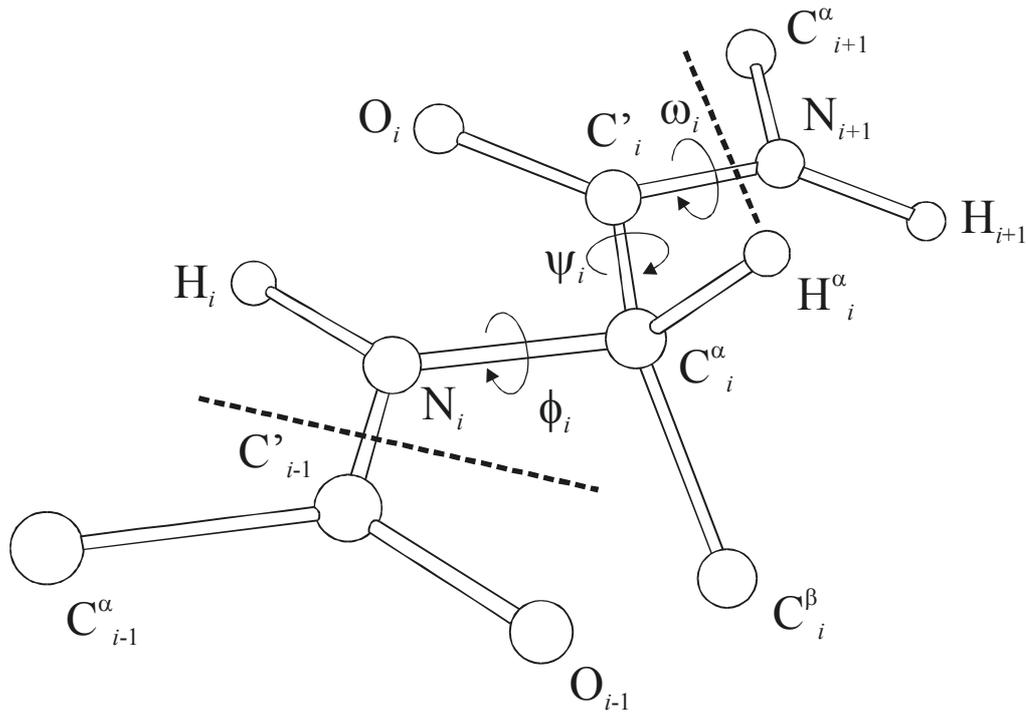
Betrachtet man Aminosäuren mit einer größeren Seitenkette als im Alanin, so ergeben sich durch die Konformation der Seitenkette weitere Isomere.

Im Falle des Phenylalanins wird die Seitenkette durch die Dihedralwinkel  $\chi_1$  und  $\chi_2$  definiert. Der Winkel  $\chi_1$  beschreibt die Torsion der Bindung, welche die Seitenkette mit dem  $C^\alpha$ -Atom verbindet. Entlang dieser Torsion existieren drei Minima. Bezogen auf die Stellung des N-Atoms zum aromatischen Ring der Seitenkette, werden diese als „anti“ (180°), „gauche +“ (60°) und „gauche -“ (-60°) bezeichnet. Da der Winkel  $\chi_2$ , der die Torsion der Bindung zwischen aromatischen Ring und dem  $C^\beta$ -Atom beschreibt, in einem stabilen Konformer immer einen Wert von ca. 90° aufweist, ergeben sich insgesamt 27 mögliche Isomere des For-Phe-NH<sub>2</sub>. Die Konformation der Seitenkette wird hierbei in Klammern hinter der Backbonekonformation angegeben. Ein  $\alpha_L(g+)$  Isomer des For-Phe-NH<sub>2</sub> besitzt also eine Backbonekonformation, die derjenigen einer rechtsdrehenden  $\alpha$ -Helix entspricht, wobei der Winkel  $\chi_1$  der Seitenkette einen Wert von ca. 60° aufweist. Einen ausführlichen Überblick zum Thema Peptidmodelle und *ab initio* Rechnungen bieten die beiden Übersichtsartikel von Cs r z r et al. und Chasse et al.<sup>162,163</sup>.

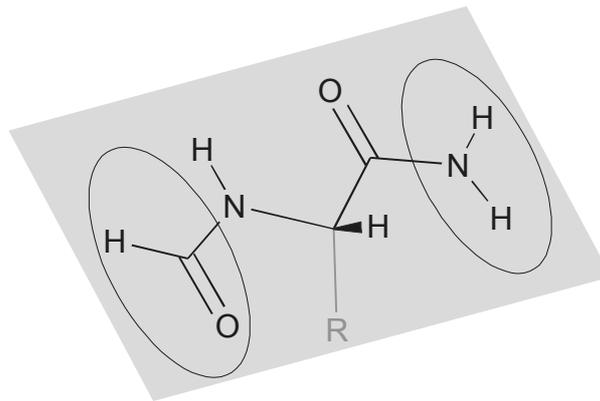
Phenylalanin ist die einfachste der aromatischen Aminosäuren. Das entsprechende Diamidmodell, welches diese Aminosäure enthält, wurde erstmals von Perczel et al. 1997 mit *ab initio* Methoden untersucht<sup>164,165</sup>. Auf HF/3-21G-Niveau wurden volle Geometrieoptimierungen aller möglichen Strukturen durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass nur 19 der maximal 27 Strukturen tatsächliche Minima auf der Potentialhyperfläche sind. Das globale Minimum stellt die  $\gamma_L(g+)$ -Struktur dar. Daher ist dieses Peptidmodell für die Untersuchung einer  $\beta$ -Faltblattstruktur ungeeignet. Wie aus Abbildung 41 ersichtlich, gewinnt das  $\gamma_L(g+)$  durch die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung an Stabilität. In einem natürlichen  $\beta$ -Faltblatt treten Wasserstoffbrückenbindungen zu weiter entfernten Aminosäureeinheiten in Konkurrenz zu der bei einer  $\gamma$ -Struktur vorliegenden Bindung. Hierin zeigen sich die Grenzen der Diamid-Näherung. Um dennoch ein für die Gasphase geeignetes Peptidmodell zur Mimik von  $\beta$ -Faltblattstrukturen zu finden, müssen die Schutzgruppen so modifiziert werden, dass die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung unmöglich ist. Ein hierfür geeignetes Modell ist das *N*-Acetylphenylalaninmethylester (Ac-Phe-OMe). Bei diesem Molekül wurde die NH<sub>2</sub>-Gruppe des freien Phenylalanins acetyliert und die Säuregruppe mit Methanol verestert. Durch das Fehlen der terminalen NH<sub>2</sub>-

Gruppe, kann sich keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbilden.

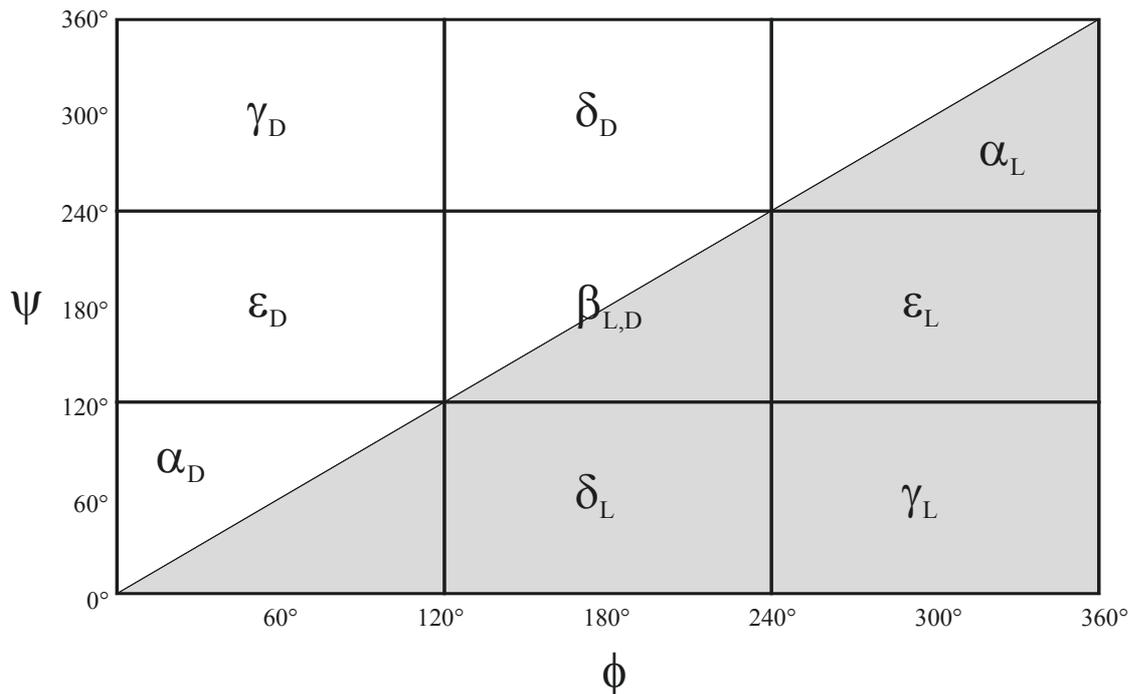
Anhand von *ab initio* Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die drei  $\beta$ -Strukturen tatsächlich das globale Minimum von Ac-Phe-OMe darstellen. Schon das Monomer zeigt in seiner Geometrie deutliche Ähnlichkeiten mit der Einstellung der Winkel  $\phi$  und  $\psi$ , wie sie aus Röntgenstrukturanalysen natürlicher  $\beta$ -Faltblattstrukturen bekannt sind. Ac-Phe-OMe ist also als Modellsystem für die Untersuchung von  $\beta$ -Faltblattstrukturen geeignet.



**Abbildung 38:** Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts einer Peptidkette. Die Kette ist in gestreckter Form abgebildet ( $\phi = \psi = \omega = 180^\circ$ ).

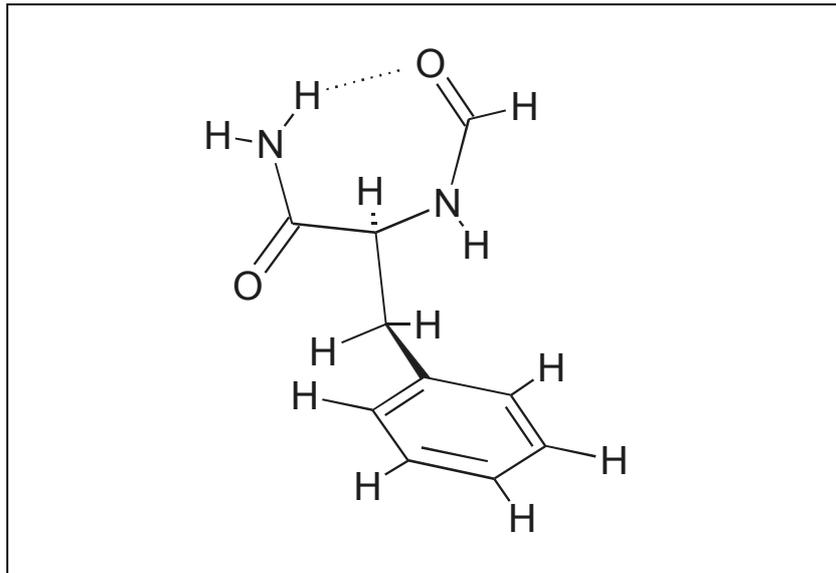


**Abbildung 39:** Einfaches Peptidmodell. Die  $NH_2$ -Gruppe einer Aminosäure wird hierzu formyliert und die Säuregruppe in ein Amid überführt.

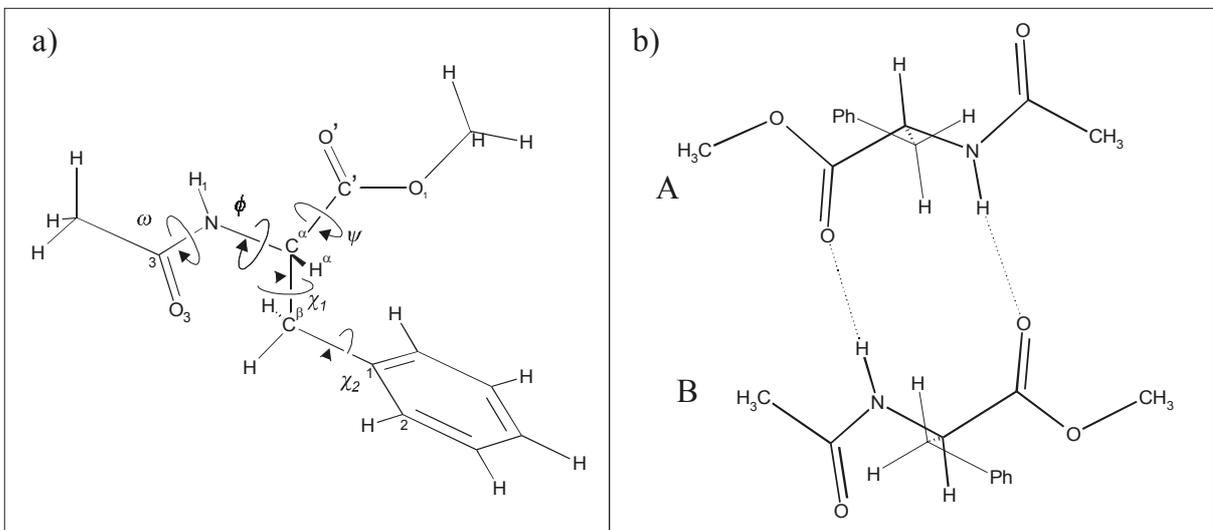


**Abbildung 40:** Schematische Darstellung der Potentialfläche (Ramachandran-Plot) eines Diamid-Peptidmodells mit der, von Perczel et al. eingeführten Nomenklatur<sup>161</sup>.

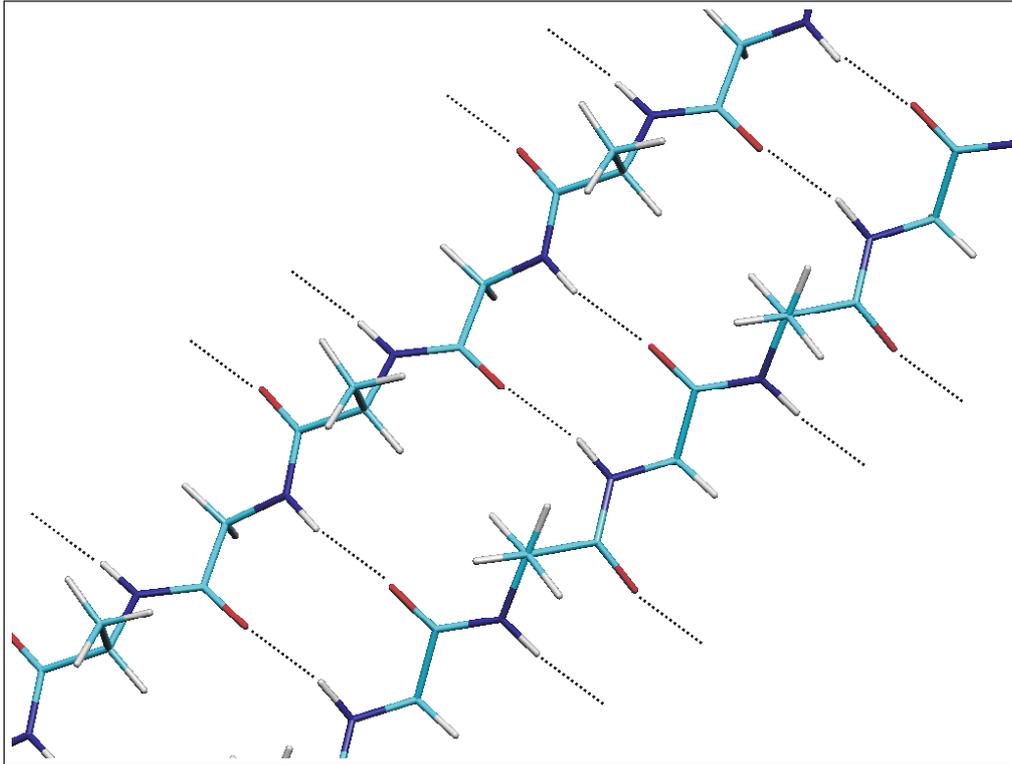
Die Torsionspotentiale der beiden Winkel  $\phi$  und  $\psi$  haben jeweils drei Minima. Hieraus ergeben sich höchstens 9 lokale Minima. Zur Unterscheidung der einzelnen Konformere werden diese mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Die Wahl dieser Buchstaben erfolgt in Anlehnung an die entsprechenden sekundären Peptidstrukturen. Aufgrund seiner Symmetrie verhalten sich die, mit D und L-indizierten Isomere, im Falle des For-Gly-NH<sub>2</sub> wie Bild und Spiegelbild. Bei allen anderen derivatisierten Proteinamino-säuren sind in diesen Bereichen unterschiedliche Isomere zu finden. Das globale Minimum des For-LAla-NH<sub>2</sub> liegt im Bereich der, mit L-indizierten Isomere, das globale Minimum des For-DAla-NH<sub>2</sub> im Bereich der, mit D-indizierten Isomere. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die, der  $\alpha_L$  Struktur entsprechende Peptidstruktur die rechtsdrehende  $\alpha$ -Helix ist. Die linksdrehende  $\alpha$ -Helix entspricht dem  $\alpha_D$ -Konformer. Die  $\gamma_L$ -Konfiguration entspricht dem inversen  $\gamma$ -Turn, der normale  $\gamma$ -Turn entspricht der  $\gamma_D$ -Konfiguration.



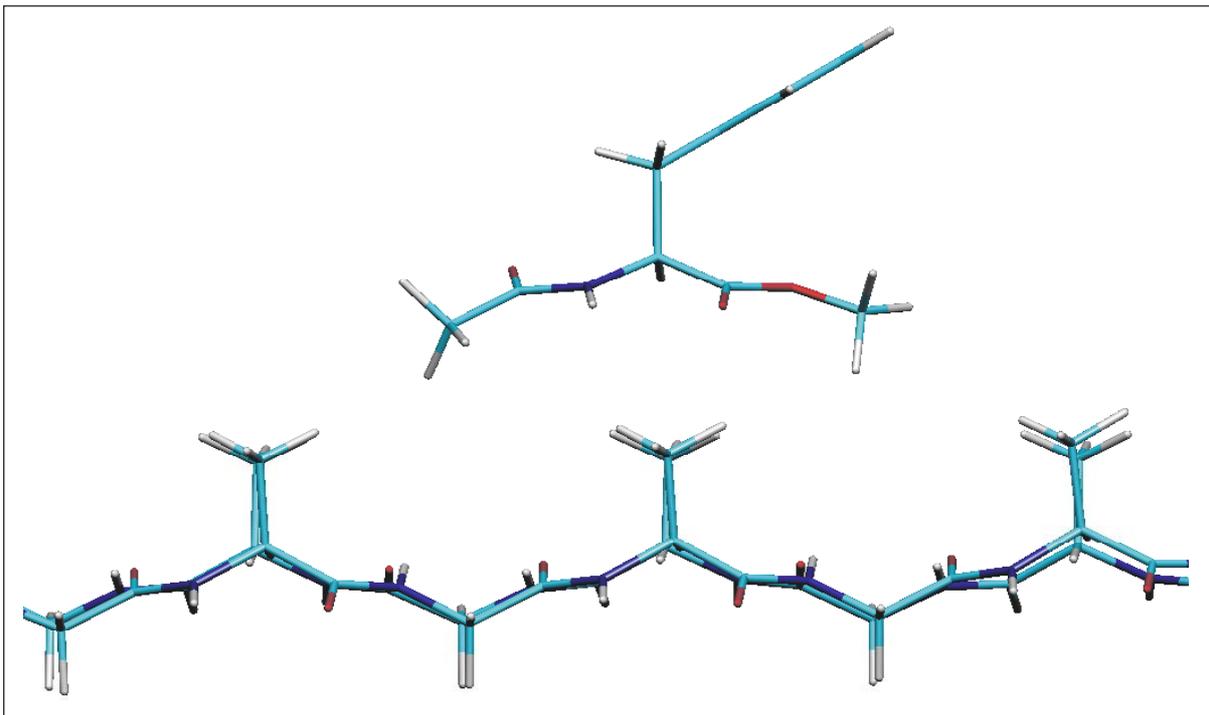
**Abbildung 41:** Das  $\gamma_L(g^+)$ -Isomer von For-Phe-NH<sub>2</sub>, wie es aus *ab initio* Rechnungen (HF/3-21G) von Perczel et al. als globales Minimum erhalten wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Struktur durch attraktive Wechselwirkungen der beiden Schutzgruppen an Stabilität gewinnt.



**Abbildung 42:** Das  $\beta_L(a)$ -Isomer von Ac-Phe-OMe sowie dessen korrespondierende Dimer. Durch die Einführung einer Estergruppe an Stelle der terminalen NH<sub>2</sub>-Gruppe wird die Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung unmöglich: die  $\beta$ -Isomere werden zum globalen Minimum.



**Abbildung 43 :** Ausschnitt aus einer natürlichen, antiparallelen  $\beta$ -Faltblattstruktur, wie sie im Seidenprotein vorkommt.



**Abbildung 44:** Vergleich des  $\beta_L(a)$ -Konformers von Ac-Phe-OMe (oben) mit der Struktur eines natürlichen  $\beta$ -Faltblatts (Seidenprotein, unten).

## 8.2 STAND DER FORSCHUNG

Die freie Aminosäure Phenylalanin wurde erstmals von Levy und Mitarbeitern in einem Molekularstrahlexperiment untersucht<sup>166</sup>. Es gelang ihnen, ein LIF-Spektrum dieser Substanz im Bereich von 37520 bis 37625  $\text{cm}^{-1}$  mit fünf intensiven Peaks aufzunehmen. Diese wurden als die elektronischen Ursprünge von fünf unterschiedlichen Isomeren des Phenylalanins interpretiert. Im Jahre 2000 wurden weitergehende Untersuchungen an Phenylalanin durch Simons und Mitarbeiter durchgeführt. Mittels R2PI- und Lochbrennspektroskopie konnten sie neben den fünf von Levy und Mitarbeitern gefundenen Isomeren ein sechstes Konformer des Phenylalanins nachweisen. Die Ursprünge aller gefundenen Isomere liegen in einem Bereich von 37520 bis 37660  $\text{cm}^{-1}$ . Durch den Vergleich von *ab initio* Rechnungen mit IR-R2PI-Spektren gelang es, die Struktur aller Isomere zu bestimmen<sup>167</sup>.

Bisher wurden keine Molekularstrahlexperimente an derivatisierten Aminosäuren durchgeführt, die sich durch die Einführung einer Amidgruppe als Peptidmodelle eignen. Allerdings wurden UV/IR-spektroskopische Methoden auf andere Amide, wie das zyklische 2-Pyridon<sup>168,169</sup> und die nicht zyklischen Moleküle N-Phenylformamid<sup>170</sup>, N-Benzylformamid<sup>171</sup>, Phenylacetamid<sup>172</sup> und Formanilide<sup>172</sup>, angewendet. Bezogen auf die Amidbindung können die nicht zyklischen Moleküle in einer *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegen, wobei die *trans*-Konfiguration üblicherweise die stabilere ist.

Über die Anwendung von *ab initio* Verfahren auf einfache Peptidmodelle wurde bereits im vorherigen Abschnitt 8.1 ausführlich berichtet. Bisher sind noch keine theoretischen Untersuchungen an Ac-Phe-OMe durchgeführt worden. Dieses Molekül soll als Modell einer  $\beta$ -Faltblatt Struktur dienen. Hierzu wurden die R2PI- und die IR-R2PI-Spektroskopie sowohl auf das Monomer als auch auf das Dimer von Ac-Phe-OMe angewendet. Soweit bekannt, stellt dies die erste Untersuchung eines Clusters einer geschützten Aminosäure in einem Molekularstrahlexperiment dar.

### 8.3 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

Zur Aufnahme der Spektren wurde die in der Einleitung beschriebene Apparatur verwendet. Es gelang dabei, sowohl R2PI- als auch IR-R2PI-Spektren des Ac-Phe-OMe aufzunehmen. Darüber hinaus konnten R2PI- und IR-R2PI-Spektren eines Ac-Phe-OMe-Dimers erhalten werden. Da der Zeitunterschied, in dem die Laser einstrahlen niemals 100 ns überschritt, können sie als räumlich überlappt betrachtet werden. Das IR-Lasersystem wurde bei den Messungen für Ac-Phe-OMe und (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> mit zwei alternativen LiNbO<sub>3</sub>-Kristallen betrieben, die unterschiedliche Kristalllücken (Eigenabsorption) aufwiesen (3450-3500 cm<sup>-1</sup>, 3500-3550cm<sup>-1</sup>).

### 8.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

#### 8.4.1 Ac-Phe-OMe

Das R2PI-Spektrum des Ac-Phe-Ome, im Bereich von 0 bis 845 cm<sup>-1</sup> relativ zum elektronischen Ursprung bei 37579 cm<sup>-1</sup>, wird in Abbildung 45a dargestellt. Um festzustellen, wie viele Isomere im R2PI-Spektrum zu sehen sind, wurden unterschiedliche IR-R2PI-Spektren über die Bande bei 37579 cm<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 45b) sowie den Übergängen bei 187, 381, 417, 446 und 538 cm<sup>-1</sup> relativ zu der Bande bei 37579 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Wie sich herausstellte, zeigten alle diese Spektren identische Bandenlagen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich um dasselbe Isomer handelt, wobei die Bande bei 37579 cm<sup>-1</sup> den elektronischen Ursprung dieser Spezies darstellt.

Lediglich eine Bande im R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OMe muss einem anderen Isomer zugeordnet werden. Ein IR-R2PI-Spektrum, aufgenommen über die kleine Bande bei 37423 cm<sup>-1</sup>, zeigt andere Bandenlagen im NH-Streck- und CH-Streckbereich als das IR-R2PI-Spektrum des Hauptisomers. Da die entsprechende Bande im R2PI-Spektrum aber nur eine sehr geringe Intensität hat, kann festgestellt werden, dass das R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OMe von nur einem einzigen Isomer dominiert wird. Als zusätzlichen Beleg hierfür kann die Tatsache gewertet werden, dass in einem Bereich von 37520 bis 37660 cm<sup>-1</sup>

im R2PI-Spektrum nur eine einzige intensive Bande auftritt. Durch diese Tatsache unterscheidet sich das Spektrum des Ac-Phe-OMe deutlich von dem des freien Phenylalanins dessen R2PI-Spektrum die Ursprünge von sechs, ungefähr gleich intensiven Isomeren in diesem Bereich zeigt<sup>167</sup>.

Das unterschiedliche Verhalten der geschützten und der ungeschützten Aminosäure kann wie folgt erklärt werden: die beiden protonendonierenden Gruppen  $\text{NH}_2$  und  $\text{COOH}$  des freien Phenylalanins ermöglichen die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, und damit eine Vielzahl sehr stabiler Isomere. Das geschützte Phenylalanin besitzt nur noch eine protonendonierende Gruppe ( $\text{NH}$ ), der es aus sterischen Gründen nicht möglich ist, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Das Molekül hat also die Möglichkeit, eine gestreckte, möglichst wenig gespannte Konfiguration einzunehmen.

Um die tatsächlichen Minimumstrukturen von Ac-Phe-OMe auf der Potentialhyperfläche zu isolieren, wurden *ab initio* Rechnungen auf HF-Niveau und DFT-Rechnungen durchgeführt. Als Startgeometrien wurden hierbei unterschiedliche Positionen innerhalb der 9 Bereiche des Ramachandranplots gewählt, innerhalb derer jeweils ein stabiles Isomer erwartet werden kann. Diese Berechnungen wurden mit allen drei möglichen Seitenkettenkonfigurationen (a, g+, g-) durchgeführt. Zusätzlich wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen die von Perczel et al. bestimmten Minimumgeometrien von For-Phe- $\text{NH}_2$ <sup>164</sup> als Startgeometrien verwendet wurden. Alle Rechnungen sind komplett geometrieoptimiert. Die Schwingungen aller Isomere wurden mittels einer Normalkoordinatenanalyse ermittelt, alle Stabilisierungsenergien wurden mit der Nullpunktsenergie korrigiert.

Die Geometrieparameter  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  und  $\omega$ , wie sie sich aus Rechnungen auf DFT-Niveau (B3LYP, 6-31+G(d,p)) ergeben, sowie die relativen Energien aller stabilen Isomere sind in Tabelle 17 angegeben. Die beiden Konformere  $\beta_L(\text{a})$  und  $\beta_L(\text{g}^+)$  waren bei allen durchgeführten Rechnungen auf HF- und DFT-Niveau jeweils diejenigen mit der größten Stabilisierungsenergie. Lediglich die folgenden drei Strukturen haben ähnliche Energien: das dritte  $\beta$ -Konformer  $\beta_L(\text{g}^-)$ , sowie das  $\delta_D(\text{g}^+)$ - und das  $\gamma_L(\text{g}^+)$ -Isomer. Alle anderen berechneten Strukturen sind deutlich instabiler. Zusätzlich zu den *trans*-Isomeren wurden auch die *cis*-Isomere berechnet. Hierbei stellte sich heraus, dass die *cis*-Isomere jeweils um etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  instabiler sind als die entsprechenden *trans*-Isomere.

Zur Überprüfung der auf DFT(B3LYP/6-31+G(d,p))-Niveau erhaltenen Geometrien und Energien des  $\beta_L(a)$ -,  $\beta_L(g^+)$ -,  $\beta_L(g^-)$ -,  $\delta_D(g^+)$ - und  $\gamma_L(g^+)$ -Isomers wurden für diese Strukturen zusätzliche Rechnungen auf DFT(B3LYP)-Niveau unter Verwendung des sehr großen 6-311++G(d,p) triple-zeta Basissatzes durchgeführt. Auch diese Rechnungen sind komplett geometrieoptimiert. Der Energieunterschied zwischen dem  $\beta_L(g^+)$ - und dem  $\beta_L(a)$ -Isomer entspricht mit  $120\text{ cm}^{-1}$  nahezu dem Wert aus den DFT(B3LYP/6-31+G(d,p))-Rechnungen. Der Energieunterschied zu den anderen Isomeren beträgt zwischen  $400$  und  $500\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die relative Reihenfolge der Isomere bezogen auf ihre Stabilisierungsenergien nicht ändert. Dies stimmt ebenfalls gut mit den Werten in Tabelle 17 überein. Die Ergebnisse aus den DFT(B3LYP/6-31G(d,p))-Rechnungen können also als zuverlässig angesehen werden, die beiden Isomere  $\beta_L(g^+)$  und  $\beta_L(a)$  sind die beiden stabilsten Konformere des Ac-Phe-OMe. In beiden Fällen handelt es sich um  $\beta_L$ -Strukturen, die sich nur durch die Konfiguration der Seitenketten voneinander unterscheiden. Die bei diesen beiden Strukturen gefundenen Werte der Winkel  $\phi$  und  $\psi$  stimmen gut mit den Werten überein, wie sie in natürlichen  $\beta$ -Faltblattstrukturen gefunden werden. Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel beider Strukturen auf DFT(B3LYP/6-311+G(d,p))-Niveau werden in Tabelle 19 aufgelistet.

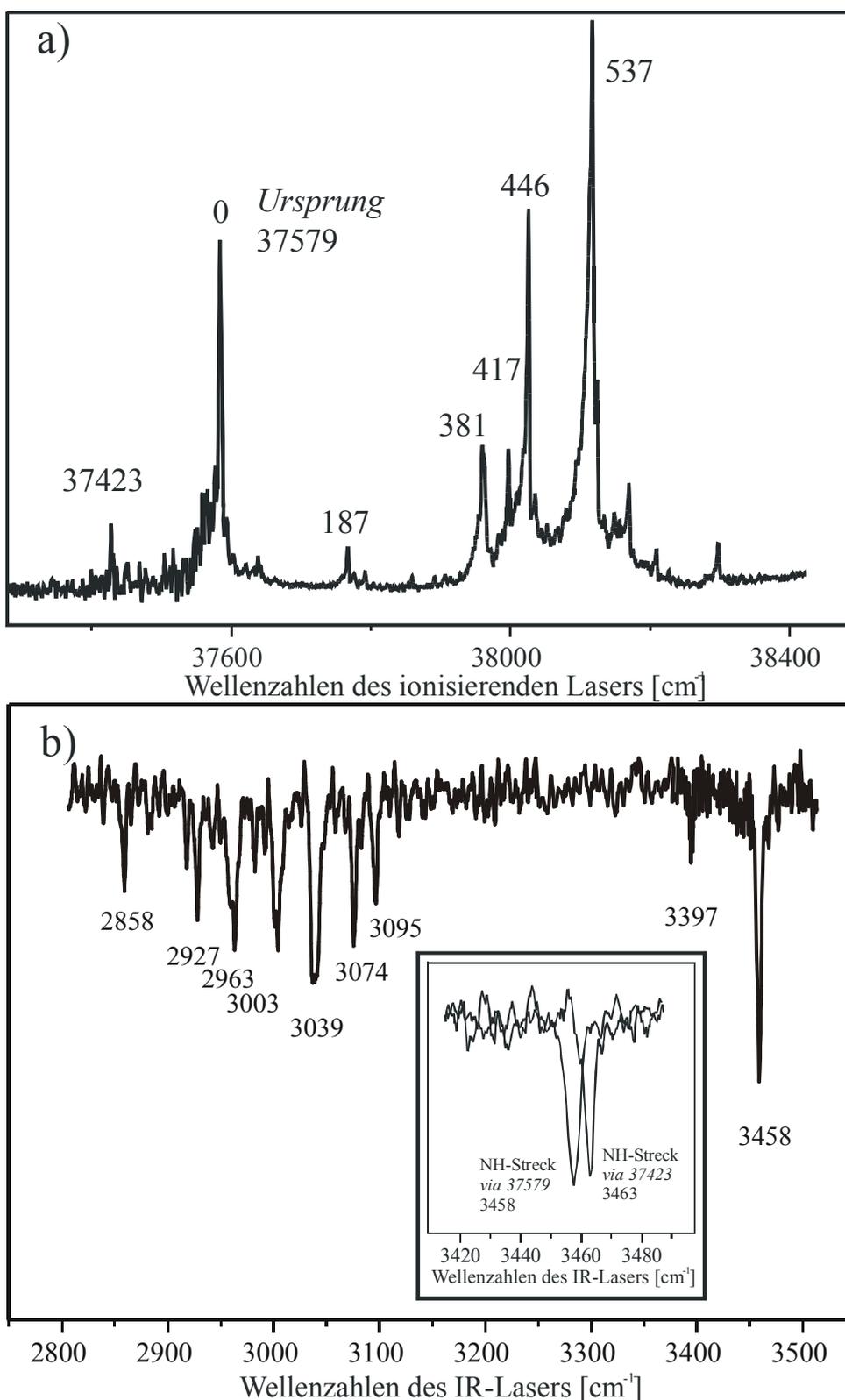
Um die Zuordnung des Hauptisomers im R2PI-Spektrum zu einer  $\beta$ -Struktur weiter abzusichern, werden die berechneten Schwingungsfrequenzen der einzelnen Isomere mit denen aus den IR-R2PI-Spektren verglichen. In einem Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  liegen sowohl die NH-Streckbande als auch Obertöne der sehr intensiven C=O-Streckschwingungen. Im Bereich von  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  hingegen, werden die CH-Streckschwingungen und Obertöne der NH-Biegeschwingungen erwartet. Das IR-R2PI-Spektrum von Ac-Phe-OMe zeigt zwei Banden bei  $2297$  und  $3458\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 45b). Der sehr intensive Peak bei  $3458\text{ cm}^{-1}$  kann hierbei der NH-Streckschwingung zugeordnet werden. Diese Schwingung wurde zur Skalierung der berechneten Frequenzen des Monomers verwendet. Der sich daraus ergebende Skalierungsfaktor wurde ebenfalls auf die berechneten Schwingungsfrequenzen des Dimers angewendet. Die zweite Bande im Bereich von  $3300$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  des Monomer-Spektrums bei  $3397\text{ cm}^{-1}$  ist weit weniger intensiv als die Bande der NH-Streckschwingung. Sie kann als Oberton der  $C_3=O_3$ -Streckschwingung interpretiert werden (zur Nummerierung der Atome siehe Abbildung 42). Der experimentell gefundene Wert stimmt sehr gut mit den berechneten Frequenzen

des  $\beta_L(a)$ - und des  $\beta_L(g+)$ -Isomers überein. Die Rechnungen zu den Isomeren  $\beta_L(g-)$ ,  $\delta_D(g+)$  und  $\gamma_L(g+)$  zeigen eine weniger gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Im Bereich von 2800 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen sechs Banden. Diese können sowohl mit aliphatischen und aromatischen CH-Streckschwingungen als auch mit Obertönen von NH-Biegeschwingungen korreliert werden. Im Bereich von 1500  $\text{cm}^{-1}$  existieren mindestens neun Schwingungen, die NH-Biegeanteile aufweisen und daher eine hohe Intensität besitzen. Auf Basis des IR-R2PI-Spektrums ist es nicht möglich, eine genaue Zuordnung der Banden im Bereich von 2800 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  zu treffen. Aus dem Vergleich der Spektren des Monomers und des Dimers heraus ist es jedoch möglich, vier der sechs Banden im Monomerspektrum mit Sicherheit den CH-Streckmoden zuzuordnen (siehe folgender Abschnitt 8.4.2).

Notation	$\phi$	$\psi$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\omega$	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$
$\alpha_D(g+)$	40,0	47,6	49,9	84,6	178,1	2479,7
$\alpha_D(a)$	53,1	43,3	-145,1	91,1	175,1	1761,1
$\alpha_D(g-)$	54,3	36,1	-62,5	99,4	179,3	1109,3
$\beta_L(g+)$	-153,1	172,8	63,4	94,7	-174,1	0,0
$\beta_L(a)$	-155,1	147,2	-174,1	75,0	178,9	112,0
$\beta_L(g-)$	-123,0	159,6	-61,5	100,4	167,5	370,3
$\delta_D(g+)$	-146,1	-6,9	62,9	90,9	-178,7	475,3
$\delta_D(a)$	-146,5	-49,0	-176,7	74,6	175,0	904,6
$\varepsilon_D(g+)$	43,3	-137,3	49,1	92,3	170,2	3101,5
$\varepsilon_D(a)$	57,9	-141,1	-154,8	67,6	165,8	1939,8
$\varepsilon_D(g-)$	58,3	-150,2	-60,2	98,8	172,6	1278,8
$\gamma_L(g+)$	-100,5	4,9	58,4	-93,3	-173,8	531,9
$\alpha_L(g-)$	-81,3	-14,9	-61,5	112,1	-173,4	854,2

**Tabelle 17:** Geometrieparameter und relative Energien der stabilen Ac-Phe-OMe Konformere ermittelt auf DFT(B3LYP/6-31+G(d,p))-Niveau. Alle Energien sind mit der Nullpunktsenergie korrigiert. Zur Definition der Winkel  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ , und  $\omega$  siehe Abschnitt 8.1 und Abbildung 42.



**Abbildung 45:** (a) R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OME im Bereich von 0 bis 845  $\text{cm}^{-1}$  bezogen auf den elektronischen Ursprung bei 37584  $\text{cm}^{-1}$ . (b) IR-R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OME im Bereich von 2800 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  (aufgenommen über die Bande bei 37579  $\text{cm}^{-1}$  im R2PI-Spektrum).

Bei der Bande bei 37423  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich entweder um eine heiße Bande oder den Ursprung eines anderen Isomers. Der Einschub zeigt den Vergleich der IR-R2PI-Spektren, aufgenommen über die Bande bei 37579 und 37423  $\text{cm}^{-1}$  im R2PI-Spektrum.

#### 8.4.2 (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub>

Das R2PI-Spektrum des (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> im Bereich von 0 bis 900 cm<sup>-1</sup>, relativ zum elektronischen Ursprung bei 37537 cm<sup>-1</sup>, ist in Abbildung 46a dargestellt. Anhand von IR-R2PI-Spektren, aufgenommen über den elektronischen Ursprung und den Übergang bei 538 cm<sup>-1</sup>, relativ zum elektronischen Ursprung, ist ersichtlich, dass beide Banden demselben Isomer angehören. Im IR-R2PI-Spektrum erscheinen zwei Banden bei 3363 und 3389 cm<sup>-1</sup>, kein Peak ist jedoch in der Region über 3400 cm<sup>-1</sup> zu finden, in dem man freie NH-Streckschwingungen erwarten würde. Die NH-Gruppen beider Monomere sind also im Dimer wasserstoffbrückengebunden. Da das Monomerspektrum deutlich von einer einzigen Spezies dominiert wird, kann davon ausgegangen werden, dass das Dimer aus zwei Einheiten dieses Isomers aufgebaut ist. Die beiden stabilsten Monomere  $\beta_L(a)$  und  $\beta_L(g+)$  können sehr leicht Dimere mit sich selbst bilden, die durch zwei intermolekulare C=O...H-N Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Im Gegensatz zu den anderen Backbonekonformeren ( $\gamma_L$ ,  $\gamma_D$ ,  $\alpha_L$ ,  $\alpha_D$ ,  $\varepsilon_D$ ,  $\varepsilon_L$ ,  $\delta_L$ ,  $\delta_D$ ) sind die N-H und C=O-Gruppe in einer  $\beta_L$ -Anordnung weitgehend parallel zueinander ausgerichtet. Daher können diese Isomere nahezu spannungsfreie Dimere mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen bilden.

Aufgrund der Größe des (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub>-Clusters muss man sich bei den Rechnungen auf ein niedrigeres Niveau beschränken als bei den Rechnungen zum Monomer. Daher wurden die Rechnungen zum Dimer nur auf HF-Niveau unter Verwendung des kleineren double-zeta Basissatzes 3-21G(d) durchgeführt. Auf diesem Niveau sind sowohl volle Geometrieoptimierungen als auch Normalkoordinatenanalysen durchgeführt worden. Zum Vergleich der Ergebnisse mit dem Monomer wurden zusätzliche Rechnungen zu den Monomerkonformeren  $\beta_L(a)$  und  $\beta_L(g+)$  auf gleichem Niveau durchgeführt. Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Bindungslängen, Winkel und Dihedralwinkel für die Monomere (auf DFT/B3LYP 6-31+G(d,p)- und HF/3-21G(d)-Niveau) und die Dimere (auf HF/3-21G(d)-Niveau) werden in Tabelle 19 miteinander verglichen. Aufgrund unterschiedlicher Methoden und Basissätze zeigen die Ergebnisse der HF- und der DFT-Rechnungen der Monomere voneinander abweichende Ergebnisse. Bei dem Vergleich der Geometrien des

Ac-Phe-OMe und seines Dimers auf gleichem theoretischen Niveau kann eine Elongation der N-H- und C=O'-Bindung des Dimers um 0,004 bis 0,007 Å beobachtet werden. Diese beiden funktionellen Gruppen sind an den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Alle anderen Bindungslängen des Dimers sind nahezu identisch mit den Bindungslängen des Monomers. Die Geometrie der beiden Dimere entspricht weitgehend einem antiparallelen  $\beta$ -Faltblatt<sup>157</sup>.

Zur Überprüfung der Struktur der Dimere, wie sie sich aus den Rechnungen ergibt, werden die berechneten Frequenzen mit den experimentellen Werten verglichen. Obwohl das Niveau der HF/3-21G(d)-Rechnungen zu gering ist, um verlässliche Aussagen über die Energien der einzelnen Spezies zu treffen, sollte sie dennoch aufgrund von Fehlerkompensation eine Vorhersage der Schwingungsfrequenzen gestatten, wenn gleiche Skalierungsfaktoren für alle Schwingungsarten angewendet werden. Die berechneten und experimentellen Werte der beiden Monomerstrukturen  $\beta_L(g^+)$  und  $\beta_L(a)$  sowie deren korrespondierenden Dimere werden in Tabelle 18 angegeben. Alle Frequenzen sind mit einem Faktor von 0,9067 skaliert, der sich aus dem Vergleich der experimentellen und berechneten NH-Streckschwingungen des Monomers ergibt.

Übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen wird eine intensive antisymmetrische NH-Streckschwingung bei 3380  $\text{cm}^{-1}$  im IR-R2PI-Spektrum des Dimers anhand der Rechnungen vorhergesagt. Die zweite intensive Bande in diesem Spektrum bei 3363  $\text{cm}^{-1}$  kann durch eine Fermi-Resonanz des Obertons einer CO-Streckschwingung mit der antisymmetrischen NH-Streckschwingung erklärt werden, da diese beiden Schwingungen im Dimer nahezu identische Frequenzen haben.

Den HF-Rechnungen zufolge sind die Bandenlagen der CH-Streckschwingungen des Ac-Phe-OMe im Monomer und im Dimer nahezu identisch. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei denjenigen Banden, die in beiden IR-R2PI-Spektren an ungefähr gleicher Stelle erscheinen, tatsächlich um CH-Streckschwingungen handelt. Es sind dies die Banden bei 2961 (2963)  $\text{cm}^{-1}$ , 3000 (3003)  $\text{cm}^{-1}$ , 3038 (3039)  $\text{cm}^{-1}$  und 3076 (3074)  $\text{cm}^{-1}$  im Dimer-(Monomer-)spektrum. Die Banden bei 2858  $\text{cm}^{-1}$ , 2927  $\text{cm}^{-1}$  und 3095  $\text{cm}^{-1}$  im Monomer- und die Bande bei 2899  $\text{cm}^{-1}$  im Dimerspektrum tauchen jeweils ausschließlich in einer der beiden Spektren auf. Sie können also nicht mit Sicherheit als CH-Streckschwingungen angesehen werden. Möglicherweise

handelt es sich um Obertöne der NH-Biegeschwingung sowie Biegeschwingungen der Methyleinheiten und des Aromaten.

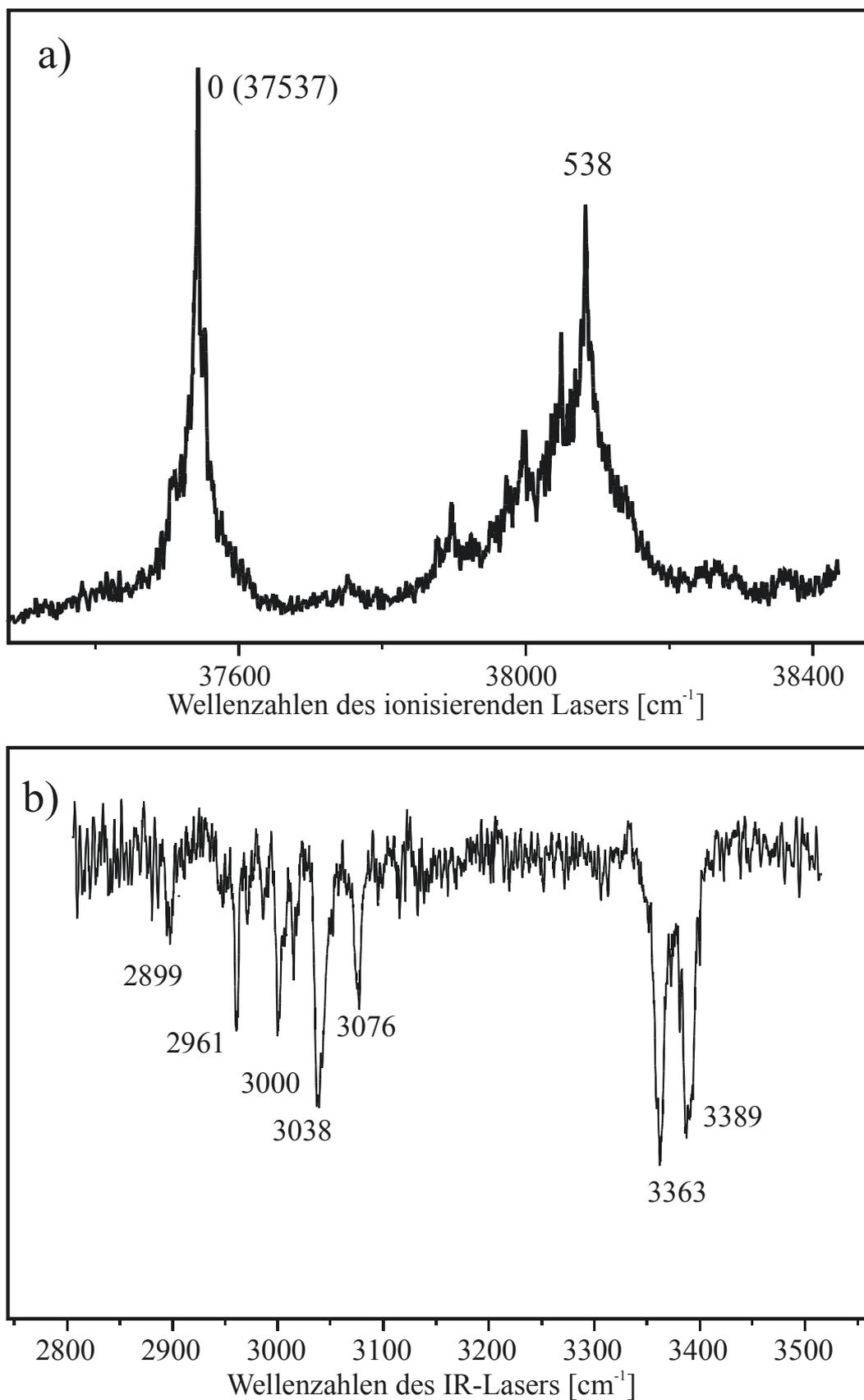
Abschließend soll erwähnt werden, dass die Frequenzen aus HF-Rechnungen zu Dimeren, die sich aus unterschiedlichen  $\beta$ -Konformeren zusammensetzen, erheblich schlechter mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Für eine solche Spezies werden zwei sehr intensive NH-Streckschwingungen *und* zwei Obertöne der C=O-Streckschwingungen vorhergesagt. Auch die Möglichkeit eines  $\pi$ -gebundenen Dimers scheidet aus, da den entsprechenden HF-Rechnungen zufolge in einem solchen Falle eine NH-Streckschwingung im Bereich der Monomerbande erwartet wird.

	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Schwingung	$\beta_L(\text{g}^+)$		$\beta_L(\text{a})$		
N-H	3458	87	3458	98	3458
C'-O' *	3503	137	3478	188	n.o.
C <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> *	3403	238	3393	266	3397
	$[\beta_1(\text{g}^+)-\beta_1(\text{g}^+)]$		$[\beta_1(\text{a})-\beta_1(\text{a})]$		
NH asym	3386	850	3369	906	3363
NH sym	3385	69	3369	33	n.o.
C'-O' asym*	3470	288	3445	138	n.o.
C'-O' sym*	3467	85	3428	5	n.o.
C <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> asym*	3393	699	3378	1026	3389
C <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> sym*	3404	41	3369	29	n.o.

\*) Bei diesen Schwingungen handelt es sich um Obertöne.

**Tabelle 18:** NH-Streckschwingungen und Obertöne der C=O-Streckschwingungen der stabilsten Isomere von Ac-Phe-OMe  $\beta_L(\text{a})$  und  $\beta_L(\text{g}^+)$  sowie deren korrespondierenden Dimere  $[\beta_L(\text{a})-\beta_L(\text{a})]$  und  $[\beta_L(\text{g}^+)-\beta_L(\text{g}^+)]$ .

Um einen Vergleich zwischen Monomer und Dimer zu ermöglichen, wurden die Werte HF/3-21G(d)-Rechnungen entnommen. Sowohl die Werte des Monomers als auch die des Dimers sind mit einem Faktor von 0,9067 skaliert, der sich aus dem Vergleich der berechneten und experimentellen Lagen der NH-Streckschwingung des Monomers ergibt.



**Abbildung 46:** (a) R2PI-Spektrum des (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> im Bereich von 0 bis 900 cm<sup>-1</sup>, bezogen auf den elektronischen Ursprung bei 37537 cm<sup>-1</sup>. (b) IR-R2PI-Spektrum des (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> im Bereich von 2800 bis 3500 cm<sup>-1</sup> aufgenommen über den elektronischen Ursprung.

		$\beta_L(g^+)$		$[\beta_L(g^+)-\beta_I(g^+)]$	$\beta_L(a)$		$[\beta_L(a)-\beta_I(a)]$
		DFT	HF	HF	DFT	HF	HF
Bindungslängen [Å]	N-H <sub>1</sub>	1,010	0,998	1,003	1,001	0,998	1,004
	C'-O'	1,208	1,205	1,209	1,211	1,208	1,215
	C <sup>α</sup> -N	1,450	1,449	1,445	1,454	1,452	1,453
	C <sup>α</sup> -C'	1,524	1,509	1,507	1,522	1,507	1,505
	C <sup>α</sup> -C <sup>β</sup>	1,558	1,550	1,548	1,560	1,561	1,552
	C <sup>β</sup> -C <sub>1</sub>	1,511	1,512	1,513	1,511	1,515	1,514
	N-C <sub>3</sub>	1,364	1,350	1,351	1,365	1,352	1,355
	C <sub>3</sub> -O <sub>3</sub>	1,224	1,222	1,224	1,223	1,223	1,222
	H-bond	--	--	1,913	--	--	1,939
Winkel [°]	N-C <sup>α</sup> -C'	107,8	106,2	108,4	107,6	106,3	108,3
	C <sup>α</sup> -N-H <sub>1</sub>	116,6	115,9	119,2	116,9	116,7	119,2
	C <sup>α</sup> -C'-O'	124,7	125,6	126,5	123,8	125,4	124,7
	C <sup>α</sup> -C <sup>β</sup> -C <sub>1</sub>	115,0	112,4	112,9	114,9	111,8	112,6
	N-C <sup>α</sup> -C <sup>β</sup>	113,6	114,1	113,3	111,0	112,9	110,6
	C'-C <sup>α</sup> -C <sup>β</sup>	112,6	111,0	112,2	111,0	110,3	108,6
Dihedralwinkel [°]	□	-152,6	-174,8	-157,3	-154,9	-167,5	-152,5
	□	173,2	-178,6	173,1	147,9	179,9	134,0
	$\chi_1$	63,4	54,6	57,2	-173,9	-142,6	176,8
	$\chi_2$	94,8	86,7	88,1	74,5	73,6	79,1
	□	179,1	176,0	174,8	-173,8	-177,1	172,4

**Tabelle 19:** Geometrieparameter der stabilsten Konformere des Ac-Phe-OMe sowie deren korrespondierenden Dimere.

(Zur Benennung der Atome siehe Abbildung 42). Im Falle der Rechnungen auf DFT-Niveau sind die Ergebnisse mit dem B3LYP-Funktional unter Verwendung des 6-311++G(d,p) Basissatzes angegeben. Zum Vergleich von Monomer und Dimer werden die Werte aus HF/3-21G(d)-Rechnungen angegeben.

## 8.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturen der geschützten Aminosäure Ac-Phe-OMe und ihres Dimers wurden sowohl mit R2PI- und IR-R2PI-Spektroskopie als auch mit DFT- und HF-Rechnungen untersucht. Im Gegensatz zur freien Aminosäure ist Ac-Phe-OMe nicht in der Lage, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Das R2PI-Spektrum dieser Substanz wird daher von nur einem einzigen Isomer dominiert. Aus DFT-Rechnungen unter Verwendung eines triple-zeta Basissatzes kann geschlossen werden, dass es sich bei der globalen Minimumgeometrie des Ac-Phe-OMe um ein  $\beta$ -Konformer handelt. Bei der  $\beta_L(a)$ - und der  $\beta_L(g+)$ -Struktur handelt es sich um die beiden stabilsten Isomere.

Da das IR-R2PI-Spektrum des Dimers weder Banden im Bereich der freien NH-Streckschwingungen, noch Banden, die man einer  $\pi$ -gebundenen Struktur zuordnen kann, zeigt, muss das Dimer über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sein. Ein solches Dimer kann leicht aus zwei  $\beta_L(a)$ - bzw.  $\beta_L(g+)$ -Einheiten gebildet werden. Die berechneten Frequenzen der entsprechenden Dimere [ $\beta_L(a)$ - $\beta_L(a)$ ] und [ $\beta_L(g+)$ - $\beta_L(g+)$ ] stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Ihre Struktur entspricht der Anordnung in einem antiparallelen  $\beta$ -Faltblatt.

Die Untersuchungen am Ac-Phe-OMe und seines Dimers stellen dabei das erste Beispiel für ein  $\beta$ -Faltblattmodellsystem in der Gasphase dar.

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute IR-Lasersystem ist mit seiner hohen Leistung (bis 20 mJ/Puls) bei gleichzeitiger, guter spektraler Auflösung einzigartig. Die durchgeführten Experimente zeigen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Systems.

Die Untersuchungen an Resorcin, Indol, Catechol sowie 4- und 3-Aminophenol zeigen die Leistungsfähigkeit IR-spektroskopischer Methoden in Zusammenhang mit einer Molekularstrahlapparatur. Durch den Vergleich mit *ab initio* Rechnungen konnten die experimentellen Spektren umfassend interpretiert werden. Im Falle des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> gelang es sogar, mit Hilfe der IR-R2PI-Spektroskopie Informationen über einen extrem instabilen Cluster zu erhalten, der im R2PI-Spektrum fast vollständig fragmentiert. Erst durch das IR-R2PI-Spektrum konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Signal auf der Massenspur des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> tatsächlich um ein Fragment des Catechol(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> handelt.

Die IR-Spektroskopie von Kationen war einer der Schwerpunkte dieser Arbeit. Zu diesem Thema wurde innerhalb der Arbeitsgruppe eine neue Spektroskopieart, die IR-PIRI-Spektroskopie, entwickelt. Wie am Beispiel Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> gezeigt werden konnte, eignet sich diese Spektroskopieart nicht nur zur experimentellen Ermittlung von OH-, NH- und CH-Streckschwingungen, sondern auch zur Untersuchung von Schwingungskopplungen intra- und intermolekularer Schwingungen eines Clusters.

Erstmals gelang es mit den Messungen an Ac-Phe-OMe und seines Dimers, ein Modellsystem für eine  $\beta$ -Faltblattstruktur in der Gasphase zu untersuchen. Die Untersuchungsmöglichkeiten von Peptidmodellen in der Gasphase, sind mit den beschriebenen Experimenten noch lange nicht ausgeschöpft. Möglich wäre z. B. der Vergleich der Ac-Phe-OMe-Spektren mit entsprechenden Spektren des Phenylalanindiamids (For-Phe-NH<sub>2</sub>). Wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, kann dieses Molekül eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbilden (siehe hierzu Abbildung 41). Dieses lässt

sich sehr gut mit dem Hilfsmittel IR-R2PI-Spektroskopie untersuchen. In diesem Zusammenhang ist die Fragestellung interessant, ob eine mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im For-Phe-NH<sub>2</sub>-Dimer zugunsten einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung gebrochen wird. Ist dies der Fall, so sollte die Struktur des (For-Phe-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ungefähr derjenigen des (Ac-Pho-OMe)<sub>2</sub> entsprechen.

N- und C-geschützte Dipeptide spielen auf theoretischem Niveau eine wichtige Rolle als Modellsysteme für die Geometrie des  $\beta$ -Turns<sup>173,174,175,176</sup>. Die Untersuchung eines solchen Moleküls in der Gasphase sollte ohne weiteres möglich sein. Auch in diesem Fall sollte die Anwendung der IR-R2PI-Spektroskopie direkt Aufschluss über Art und Anzahl der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geben.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von  $\beta$ -Faltblattstrukturen ergibt sich aus der Verwendung von einfachen Templatmolekülen. Auf diese Weise kann ein geschütztes Dipeptid unter Ausbildung dreier Wasserstoffbrückenbindungen in eine  $\beta$ -Faltblattgeometrie gezwungen werden. Ein für diesen Zweck geeignetes Templatmolekül ist das 3-Aminopyrazol<sup>177</sup>. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von T. Schrader sollen in Zukunft Cluster dieses und weiterer Templatmoleküle untersucht werden.

Zusammenfassend können die Ergebnisse der Ac-Phe-OMe-Messungen als ermutigender Beleg dafür gewertet werden, dass es durchaus möglich ist, Moleküle von biologischer Relevanz in der Gasphase zu untersuchen. Bei sorgfältiger Auswahl des Modellsystems kann ein ähnliches Verhalten in der Gasphase beobachtet werden wie in natürlicher Umgebung. Die erhaltenen Spektren eignen sich gut für den Vergleich mit *ab initio* Rechnungen.

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Apparatur .....	11
Abbildung 2: IR-Lasersystem .....	14
Abbildung 3: Doppelresonanzmethoden mit massenaufgelöstem Nachweisverfahren. ....	21
Abbildung 4: IR-spektroskopische Methoden. ....	27
Abbildung 5: IR/PIRI- und ADIR-Spektroskopie. ....	30
Abbildung 6: Die drei Isomere des Resorcins.....	34
Abbildung 7: R2PI-Spektrum ( $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung) des Resorcins mit den beiden Ursprüngen der Isomere A und B. ....	34
Abbildung 8: IR/PIRI-Spektren von Resorcin (Isomer A): Das obere Spektrum wurde durch Anregung von Rydbergzuständen unterhalb des IPs aufgenommen. Das mittlere Spektrum zeigt ein IR/PIRI-Spektrum über die 1-Mode im Ion. Bei dem unteren Spektrum handelt es sich um ein IR-R2PI-Spektrum des Grundzustandes.....	39
Abbildung 9: Oberes Spektrum: IR/PIRI Spektrum des Resorcins (Isomer B) aufgenommen über das IP; mittleres Spektrum: IR-R2PI-Spektrum des $S_0$ - Zustandes; unteres Spektrum: alle Laser strahlen zur gleichen Zeit ein, daher ist sowohl das IR/PIRI- als auch das $S_0$ -Signal sichtbar. Zusätzlich ist eine Bande des $S_1$ -Zustandes erkennbar. ....	40
Abbildung 10: IR-R2PI- und IR-PIRI-Spektrum des Resorcins (Isomer A) im Bereich der CH-Streckschwingungen.....	43
Abbildung 11: CH-Streckschwingungen des Resorcin-Kations, erhalten aus DFT- Rechnungen (BPW91-Funktional). Die Mode 7a besitzt nur eine geringe IR- Intensität. ....	44
Abbildung 12: Stabilste Struktur des Phenol( $H_2O$ ) <sub>1</sub> . ....	49

Abbildung 13: IR-Photodissoziationsspektrum des Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> .....	54
Abbildung 14: MATI- und IR/PIRI-Spektrum des Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> .....	54
Abbildung 15: Potential der phenolischen OH-Streckschwingung im S <sub>0</sub> -, S <sub>1</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand. Die Potentialkurven wurden durch Einzelpunktrechnungen CAS(14,13) (S <sub>0</sub> und S <sub>1</sub> ) und CAS(13,13) (D <sub>0</sub> ) beginnend bei den Minimumstrukturen der jeweiligen Zustände gewonnen. ....	56
Abbildung 16: Die offene und die zyklische Struktur des Phenol(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , wie sie sich aus MP2/6-31G(d,p)-Rechnungen ergeben.....	61
Abbildung 17: Das IR-R2PI-Spektrum des Phenol(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> im Bereich von 3105 bis 3450 cm <sup>-1</sup> . ....	61
Abbildung 18: Struktur von Indol <sup>+</sup> , Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> und Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> , wie sie sich aus CASSCF-Rechnungen ergeben. ....	67
Abbildung 19: IR/PIRI Spektrum von Indol <sup>+</sup> im Bereich der NH-Streckschwingungen. ....	69
Abbildung 20: MATI-Spektrum von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> im Bereich von 0 bis 440 cm <sup>-1</sup> relativ zum Ionisationspotential bei 59433 cm <sup>-1</sup> . Das Spektrum wurde über den elektronischen Ursprung bei 35099 cm <sup>-1</sup> aufgenommen. Das Ionisationspotential und die Übergänge bei 190 cm <sup>-1</sup> und 374 cm <sup>-1</sup> wurden für die IR/PIRI-Spektroskopie ausgewählt.....	72
Abbildung 21: IR/PIRI Spektrum von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> im Bereich von 3600 bis 3750 cm <sup>-1</sup> . Dieses Spektrum wurde über das Ionisationspotential von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> aufgenommen (59433 cm <sup>-1</sup> ).....	73
Abbildung 22: Das IR-Photodissoziationsspektrum von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> im Bereich von 2950 bis 3800 cm <sup>-1</sup> .....	79
Abbildung 23: IR/R2PI Spektrum von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> im Bereich von 3000 bis 3475 cm <sup>-1</sup> . Das Spektrum zeigt die NH-Streck- und die CH-Streckschwingungen des neutralen Clusters. ....	80
Abbildung 24: Stabilste Strukturen von (a) Catechol, (b) Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> , (c) zyklische und (d) π-gebundene Struktur von Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , wie sie durch MP2 (6-31G(d,p))-Rechnungen erhalten wurden. (e) und (f) sind die entsprechenden Strukturen von Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> aus Rechnungen auf gleichem Niveau. ....	90

Abbildung 25: IR-R2PI Spektrum von (a) Catechol, (b) Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> und (c) Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> im Bereich von 3330 bis 3750 cm <sup>-1</sup> . .....	95
Abbildung 26: Zweifarben-R2PI-Spektrum des Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . .....	96
Abbildung 27: IR-Photodissoziationsspektrum von Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> (D <sub>0</sub> -Zustand) im Bereich von 3350 bis 3800 cm <sup>-1</sup> . Das Ion wurde durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess gewonnen, wobei der erste Laser auf den elektronischen Ursprung eingestellt war (35493 cm <sup>-1</sup> ) und der Ionisationslaser bei 700 nm betrieben wurde. ....	100
Abbildung 28: Stabilste Strukturen des 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters im S <sub>0</sub> - (I, II) und im D <sub>0</sub> -Zustand (III, IV). Durch Weglassen der Wassereinheit erhält man die entsprechenden Strukturen des Monomers. Im D <sub>0</sub> -Zustand ist der Cluster im Gegensatz zum S <sub>0</sub> -Zustand planar. ....	106
Abbildung 29: IR-R2PI-Spektrum von 4-Aminophenol im Bereich von 3360 bis 3700 cm <sup>-1</sup> . ....	109
Abbildung 30: R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters im Bereich von 0 bis 200 cm <sup>-1</sup> relativ zum elektronischen Ursprung bei 31222 cm <sup>-1</sup> . ....	112
Abbildung 31: IR-R2PI-Spektrum des 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters im Bereich von 0 bis 200 cm <sup>-1</sup> . Die für dieses Spektrum notwendigen Ionen wurden durch einen Zweifarben-R2PI-Prozess über den elektronischen Ursprung (S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> ) bei 31222 cm <sup>-1</sup> erzeugt (zweite Farbe = 355 nm). ....	113
Abbildung 32: IR-Photodissoziationsspektren des 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> -Clusters. ....	117
Abbildung 33: Zweifarben-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenols und des 3-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> -Clusters im Bereich von 34035 bis 34600 cm <sup>-1</sup> . Die mit * gekennzeichnete Bandengruppe sind Fragmente höherer Cluster. ....	123
Abbildung 34: IR-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenols (Isomer B) aufgenommen über den elektronischen Ursprung (S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> ) bei 34467 cm <sup>-1</sup> . ....	124
Abbildung 35: IR-R2PI-Spektrum des 3-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters (Isomer B) aufgenommen über den elektronischen Ursprung (S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> ) bei 34435 cm <sup>-1</sup> . ....	125
Abbildung 36: IR-Photodissoziationsspektrum des 3 Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> im Bereich von 2800-3770 cm <sup>-1</sup> . Die Ionen werden durch einen R2PI-Prozess über den Ursprung der S <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> Anregung bei 34435 cm <sup>-1</sup> erzeugt. Als zweite Farbe wird 355 nm verwendet. ....	127

Abbildung 37: Mechanismus der Umlagerung im 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> .....	129
Abbildung 38: Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts einer Peptidkette. Die Kette ist in gestreckter Form abgebildet ( $\varphi=\psi=\omega=180^\circ$ ).....	135
Abbildung 39: Einfaches Peptidmodell. Die NH <sub>2</sub> -Gruppe einer Aminosäure wird hierzu formyliert und die Säuregruppe in ein Amid überführt. ....	135
Abbildung 40: Schematische Darstellung der Potentialfläche (Ramachandran-Plot) eines Diamid-Peptidmodells mit der, von Perczel et al. eingeführten Nomenklatur <sup>161</sup> . ....	136
Abbildung 41: Das $\gamma_L(g^+)$ -Isomer von For-Phe-NH <sub>2</sub> , wie es aus <i>ab initio</i> Rechnungen (HF/3-21G) von Perczel et al. als globales Minimum erhalten wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Struktur durch attraktive Wechselwirkungen der beiden Schutzgruppen an Stabilität gewinnt. ....	137
Abbildung 42: Das $\beta_L(a)$ -Isomer von Ac-Phe-OMe sowie dessen korrespondierende Dimer. Durch die Einführung einer Estergruppe an Stelle der terminalen NH <sub>2</sub> -Gruppe wird die Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung unmöglich: die $\beta$ -Isomere werden zum globalen Minimum.....	137
Abbildung 43 : Ausschnitt aus einer natürlichen, antiparallelen $\beta$ -Faltblattstruktur, wie sie im Seidenprotein vorkommt. ....	138
Abbildung 44: Vergleich des $\beta_L(a)$ -Konformers von Ac-Phe-OMe (oben) mit der Struktur eines natürlichen $\beta$ -Faltblatts (Seidenprotein, unten). ....	138
Abbildung 45: (a) R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OMe im Bereich von 0 bis 845 cm <sup>-1</sup> bezogen auf den elektronischen Ursprung bei 37584 cm <sup>-1</sup> . (b) IR-R2PI-Spektrum des Ac-Phe-OMe im Bereich von 2800 bis 3500 cm <sup>-1</sup> (aufgenommen über die Bande bei 37579 cm <sup>-1</sup> im R2PI-Spektrum). ....	144
Abbildung 46: (a) R2PI-Spektrum des (Ac-Phe-OMe) <sub>2</sub> im Bereich von 0 bis 900 cm <sup>-1</sup> , bezogen auf den elektronischen Ursprung bei 37537 cm <sup>-1</sup> . (b) IR-R2PI-Spektrum des (Ac-Phe-OMe) <sub>2</sub> im Bereich von 2800 bis 3500 cm <sup>-1</sup> aufgenommen über den elektronischen Ursprung. ....	148

# TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle Werte der OH-Streckschwingung des Resorcins (Isomer A und B). .....	41
Tabelle 2: Berechnete (DFT, BPW91-Funktional, 6-31(d,p) Basissatz) und experimentell ermittelte CH-Streckschwingungen des S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustandes von Resorcin (Isomer A). Alle Werte in cm <sup>-1</sup> .....	44
Tabelle 3: Strukturparameter des Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters, wie sie sich aus CASSCF-Rechnungen ergeben. ....	50
Tabelle 4: Experimentelle und berechnete NH-Streckschwingungen der offenen und der zyklischen Struktur des Phenol(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . Die berechneten Frequenzen wurden aus MP2-Rechnungen unter Verwendung des 6-31G(d,p)-Basissatzes erhalten. Sie wurden mit einem Faktor von 0,93 skaliert. ....	60
Tabelle 5: Experimentell beobachtete und berechnete harmonische intermolekulare Schwingungen von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> aus CASSCF-(7,7) und CASSCF-(9,9) Rechnungen (6-31G(d,p)-Basissatz). ....	73
Tabelle 6: Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> im Bereich von 2950 bis 3800 cm <sup>-1</sup> .....	74
Tabelle 7: Berechnete Strukturparameter von Indol im S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand (6-31G(d,p)).	81
Tabelle 8: Strukturparameter des Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> und Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> (6-31G(d,p)). ....	82
Tabelle 9: Strukturparameter von Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> im S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand (6-31G(d,p)). ....	91
Tabelle 10: Strukturparameter der zyklischen und der π-gebundenen Struktur von Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . ....	91
Tabelle 11: Berechnete (HF/6-31G(d,p)) und experimentell ermittelte OH-Streckschwingungen von Catechol und Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1,3</sub> ; die Nummerierung der Atome ergibt sich aus Abbildung 24. ....	97

Tabelle 12: Berechnete und experimentell ermittelte Werte der OH-Streckschwingungen von Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> und Catechol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> . .....	99
Tabelle 13: Strukturparameter des 4-Aminophenols und des 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> im S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand (siehe Abbildung 28). Bei den Rechnungen wurde der 6-31G(d,p)-Basissatz und das B3LYP-Funktional verwendet. ....	107
Tabelle 14: Experimentelle und berechnete NH- und OH-Streckschwingungen des 4-Aminophenols und des 4-Aminophenolkations.....	108
Tabelle 15: Experimentelle und berechnete (HF/6-31G(d,p)-Niveau) NH- und OH-Streckschwingungen des neutralen 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> und Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> -Clusters.....	111
Tabelle 16: Berechnete (ROHF/6-31G(d,p)) und experimentell ermittelte Schwingungen von 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> . ....	116
Tabelle 17: Geometrieparameter und relative Energien der stabilen Ac-Phe-OMe Konformere ermittelt auf DFT(B3LYP/6-31+G(d,p))-Niveau. Alle Energien sind mit der Nullpunktsenergie korrigiert. Zur Definition der Winkel $\phi$ , $\psi$ , $\chi_1$ , $\chi_2$ , und $\omega$ siehe Abschnitt 8.1 und Abbildung 42. ....	143
Tabelle 18: NH-Streckschwingungen und Obertöne der C=O-Streckschwingungen der stabilsten Isomere von Ac-Phe-OMe $\beta_L(a)$ und $\beta_L(g^+)$ sowie deren korrespondierenden Dimere [ $\beta_L(a)$ - $\beta_L(a)$ ] und [ $\beta_L(g^+)$ - $\beta_L(g^+)$ ]. ....	147
Tabelle 19: Geometrieparameter der stabilsten Konformere des Ac-Phe-OMe sowie deren korrespondierenden Dimere. ....	149

## PUBLIKATIONEN

*Structures of the protected amino acid Ac-Phe-OMe and its dimer: A  $\beta$ -sheet model system in the gas phase.* Gerhards, M.; Unterberg, C.; abgeschickt an Phys. Chem. Chem. Phys.

*OH stretching vibrations of the phenol( $H_2O$ ) $_1^+$  cation.* Gerhards, M.; Jansen, A.; Unterberg, C.; Kleinermanns, K., Chem. Phys. Lett. (2001), 344(1,2), 113-119

*IR double-resonance spectroscopy applied to the 4-aminophenol( $H_2O$ ) $_1$  cluster.* Gerhards, M.; Unterberg, C., Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. (2001), 72(3), 273-279.

*Structures of catechol( $H_2O$ ) $_{1,3}$  clusters in the  $S_0$  and  $D_0$  states.* Gerhards, M.; Unterberg, C.; Kleinermanns, K., Phys. Chem. Chem. Phys. (2000), 2(24), 5538-5544.

*Ultraviolet/infrared-double resonance spectroscopy and ab initio calculations on the indole $^+$  and indole( $H_2O$ ) $_1^+$  cations.* Unterberg, C.; Jansen, A.; Gerhards, M., J. Chem. Phys. (2000), 113(18), 7945-7954.

*Structures and vibrations of phenol( $NH_3$ ) $_{2-4}$  clusters.* Schmitt, M.; Jacoby, Ch.; Gerhards, M.; Unterberg, C.; Roth, W.; Kleinermanns, K., J. Chem. Phys. (2000), 113(8), 2995-3001.

*Structure and vibrations of dihydroxybenzene cations and ionization potentials of dihydroxybenzenes studied by mass analyzed threshold ionization and infrared photoinduced Rydberg ionization spectroscopy as well as ab initio theory.*

Gerhards, M.; Unterberg, C.; Schumm, S., J. Chem. Phys. (1999), 111(17), 7966-7975.

*OH stretching vibrations in aromatic cations: IR/PIRI spectroscopy.* Gerhards, M.; Schiwiek, M.; Unterberg, C.; Kleinermanns, K., Chem. Phys. Lett. (1998), 297(5,6), 515-522.

*Structure and vibrations of catechol in the S1 state and ionic ground state.* Gerhards, M.; Schumm, S.; Unterberg, C.; Kleinermanns, K, Chem. Phys. Lett. (1998), 294(1,2,3), 65-70.

# LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> (a) R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levey, L. Wharton, J. Chem. Phys. **61**, 4363 (1974); (b) R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, J. Chem. Phys. **63**, 4977 (1975)
- <sup>2</sup> (a) D. H. Levy, Annu. Rev. Phys. Chem. **31**, 197 (1980); (b) D. H. Levy, Adv. Chem. Phys. **46**, 323 (1981)
- <sup>3</sup> Markus Gerhards, Dissertation (Düsseldorf 1995)
- <sup>4</sup> W. C. Wiley, I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1950)
- <sup>5</sup> U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Z. Naturforsch. A **33**, 1546 (1978)
- <sup>6</sup> V. S. Letokhov, Laser Photoionization Spectroscopy, Academic Press, New York 1987
- <sup>7</sup> L. Zhu, P.M. Johnson, J. Chem. Phys. **94**, 5769 (1991)
- <sup>8</sup> (a) G. Reiser, W. Habenicht, K.-Müller-Dethlefs, E.W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **152**, 119 (1988), (b) K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, Ann. Rev. Phys. Chem. **42**, 109 (1991)
- <sup>9</sup> K. Müller-Dethlefs in High Resolution Laser Photoionization and Photoelectrons Studies, Hrsgb. I. Powis, T. Baer, C. Y. Ng, J. Wiley&Sons Ltd, New York, 1995
- <sup>10</sup> K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, Angew. Chem., Int. Ed. **37**, 1346 (1998) und darin enthaltene Referenzen
- <sup>11</sup> H. J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, J. Chem. Phys. **101**, 5800 (1993)
- <sup>12</sup> C. E. H. Dessent, S. R. Haines, K. Müller-Dethlefs, Chem. Phys. Lett. **315**, 103 (1999)
- <sup>13</sup> L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **2**, 46 (1932); L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics: Nonrelativistic THEORY; 3RD ED: (Pergamon, New York 1977), 342-351
- <sup>14</sup> C. Zener, Proc. R. Soc.. London Ser. **A137**, 696 (1932)

- 15 J. R. Rubbmark, M. M. Kash, M. G. Littmann, D. Kleppner, *Phys. Rev* **a 23**, 3107 (1981)
- 16 W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **98**, 4500 (1993), *ibid.* **99**, 580 (1994)
- 17 H. J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **101**, 3599 (1994)
- 18 F. Merkt, A. Osterwalder, R. Seiler, R. Signorell, H. Palm, H. Schmutz, R. Gunzinger, *J. Phys.* **B31**, 1705 (1998)
- 19 D. P. Taylor, J. G. Goode, J. E. LeClaire, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **103**, 6293 (1995)
- 20 J. G. Goode, J. E. LeClaire; P. M. Johnson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **159**, 49 (1996)
- 21 P. M. Johnson, R. Anad, J. D. Hofstein, . E. LeClaire, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **108**, 177 (2000)
- 22 R. Anand, J. D. Hofstein, J. E. LeClaire, P. M. Johnson, C. Cossart-Magos, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8927 (1999)
- 23 J. E. LeClaire, R. Anand, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **106**, 6785 (1997)
- 24 R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem Phys.* **88**, 4621 (1988)
- 25 C. Riehn, C. Lahmann, B. Wassermann, B. Brutschy, *Chem Phys. Lett.* **197**, 3197
- 26 T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe, N. Mikami, *J. Phys. Che.* **100**, 546 (1996)
- 27 A. Fujii, T. Sawamura, S. Tanabe, T. Ebata, N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 289 (1999)
- 28 A. Fujii, A. Iwasaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5963(1997)
- 29 T. Nakanaga, K. Kawamata, F. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 309 (1997)
- 30 T. Nakanaga, F. Ito, J. Miyawaka, K. Sugawara, H. Takeo, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 414 (1996)
- 31 H. Priest, G. von Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **110**, 2010 (1999)
- 32 K. Kleinermanns, Ch. Janzen, D. Spangenberg, M. Gerhards, *J. Phys. Chem A* **103**, 5232 (1999)
- 33 M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 515 (1998)
- 34 C. Unterberg, A. Jansen, M. Gerhards, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7945, 2000

- <sup>35</sup> C. Unterberg, M. Gerhards, zur Veröffentlichung vorgesehen
- <sup>36</sup> Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- <sup>37</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zarkrzewski, J. A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A. D. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterrson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosloski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998
- <sup>38</sup> S. Melandri, G. Maccaferri, W. Caminati, P. Favero, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 513 (1996)
- <sup>39</sup> T. M. Dunn, R. Tembreull, D. M. Lubman, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 453 (1985)
- <sup>40</sup> M. Gerhards, W. Perl, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 506 (1995)
- <sup>41</sup> Diplomarbeit Claus Unterberg, Institut für Physikalische und Elektrochemie, Heinrich Heine Universität Düsseldorf (1997)
- <sup>42</sup> M. Gerhards, C. Unterberg, S. Schumm, *J. Chem. Phys.* **111**, 7966 (1999)
- <sup>43</sup> O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **101**, 974 (1994)
- <sup>44</sup> T. Sawamura, A. Fujii, S. Sato, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 8131 (1996)
- <sup>45</sup> S. Re, Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3798 (1998)

- <sup>46</sup> P. Hobza, R. Brucl, V. Špirko, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, J. Chem. Phys **101**, 990 (1994)
- <sup>47</sup> M. Sodupe, A. Oliva, J. Bertrán, J. Phys. Chem. A **101**, 9142 (1997)
- <sup>48</sup> M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, W. Stahl, J. Chem. Phys. **104**, 967 (1996)
- <sup>49</sup> G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. **104**, 972 (1996)
- <sup>50</sup> S. Sato, N. Mikami, J. Phys. Chem. **100**, 4765 (1996)
- <sup>51</sup> S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **215**, 347 (1993)
- <sup>52</sup> T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe, N. Mikami, J. Chem. Phys. **103**, 546 (1996)
- <sup>53</sup> M. Gerhards, A. Jansen, C. Unterberg, K. Kleinermanns, Chem. Phys. Lett. **344**, 113 (2001)
- <sup>54</sup> A. Jansen, M. Gerhards, J. Chem. Phys. **115**, 5445 (2001)
- <sup>55</sup> MOLCAS Version 4. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (1997)
- <sup>56</sup> S. Schumm, M. Gerhards, W. Roth, H. Gier, K. Kleinermanns, Chem. Phys. Lett. **263**, 126 (1996)
- <sup>57</sup> W.-H. Fang, J. Chem. Phys. **112**, 1204 (2000)
- <sup>58</sup> M. J. Watkins, K. Müller-Dethlefs, M. C. R. Cocket, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 5528 (2000)
- <sup>59</sup> M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, J. Chem. Phys. **98**, 3763 (1993)
- <sup>60</sup> A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, V. Brenner, P. Millié, J. Phys. Chem. A, **102**, 4890 (1998)
- <sup>61</sup> N. Mikami, A. Okabe, I. Suzuki, J. Phys. Chem. **92**, 1858 (1988)
- <sup>62</sup> D. Solgadi, C. Jouvét, A. Tramer, J. Phys. Chem. **92**, 3313 (1988)
- <sup>63</sup> C. Jouvét, C. Lardeux-Dedonder, M. Richard-Viard, D. Solgadi, A. Tramer, J. Phys. Chem. **94**, 5041 (1990)
- <sup>64</sup> A. Crepin, A. Tramer, Chem. Phys. **156**, 281 (1991)
- <sup>65</sup> J. A. Syage, J. Steadmann, J. Phys. Chem. **96**, 9606 (1992)

- 66 A. Schiefke, C. Deusen, C. Jakoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, P. Hering, *J. Chem Phys.* **102**, 9197 (1995)
- 67 A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watenabe, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 16053 (1996)
- 68 M. Yi, S. Schreiner, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 567 (1996)
- 69 W. Siebrand, M. Z. Zgierski, Z. K. Smedarchina, M. Vener, J. Kaneti, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 47 (1997)
- 70 B. Brutschy, *Chem. Rev.* **92**, 1567 (1992)
- 71 M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **113**, 2995 (2000)
- 72 S. F. Boys, D. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970)
- 73 Y. Matsumoto, T. Ebata, N. Mikami, *J. Mol. Struct.* **552**, 257 (2000)
- 74 M. Gerhards, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **103**, 7392 (1995)
- 75 C. Jacoby, W. Roth, M. schmitt, C. Janzen, D. Spengenberg, K. kleinermanns, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4471 (1998)
- 76 T. Montoro, C. Jouvét, A. Lopez-Campillo, B. Soep, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3582 (1983)
- 77 J. Hager, M. Ivenco, M. A. Smith, S. C. Wallace, *Chem. Phys.* **105**, 397 (1986)
- 78 M. J. Tubergen, D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **95**, 2175 (1991)
- 79 S. Arnold, M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **96**, 4768 (1992)
- 80 P. L. Muiño, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 156 (1994)
- 81 Y. Huang, M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **100**, 16479 (1996)
- 82 S. E. Walden, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **100**, 1530 (1996)
- 83 S. E. Walden, R. A. Wheeler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2663 (1996)
- 84 R. M. Helm, M. Clara, T. L. Grebner, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3268 (1998)
- 85 J. R. Carney, F. C. Hagemeister, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108**, 3379 (1998)
- 86 K. W. Short, P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **108**, 10189 (1998) and references therein
- 87 T. M. Korter, D. W. Pratt, J. Küpper, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7211 (1998)
- 88 J. E. Braun, Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3273 (1998)
- 89 J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9943 (1999)

- <sup>90</sup> M. Mons, I. Dimicoli, D. Tardivel, F. PiuZZi, V. Brenner, P. Millié, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9958 (1999)
- <sup>91</sup> S. Carles, C. Desfrancois, J. P. Schermann, D. M. A. Smith, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **112**, 3726 (2000)
- <sup>92</sup> J. Hager, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **87**, 2121 (1983)
- <sup>93</sup> Y. Nibu, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **87**, 3898 (1983)
- <sup>94</sup> R. Bersohn, U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **80**, 1050 (1984)
- <sup>95</sup> L. A. Philips, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **85**, 1327 (1986)
- <sup>96</sup> J. W. Hager, D. R. Demmer, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **91**, 1375 (1987)
- <sup>97</sup> R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 472 (1988)
- <sup>98</sup> W. Caminati, S. di Bernado, *J. Mol. Struct.* **240**, 253 (1990)
- <sup>99</sup> G. Berden, W. L. Meerts, E. Jalviste, *J. Chem. Phys.* **103**, 9596 (1995)
- <sup>100</sup> T. L. O. Barstis, L. I. Grace, T. M. Dunn, D. M. Lubman, *J. Phys. Chem.* **97**, 5820 (1993)
- <sup>101</sup> P. R. Callis, J. T. Vivian, L. S. Slater, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 53 (1995)
- <sup>102</sup> L. S. Slater, P. R. Callis, *J. Phys. Chem.* **99**, 8572 (1995)
- <sup>103</sup> L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 185 (1996)
- <sup>104</sup> S. E. Walden, R. A. Wheeler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2653 (1996)
- <sup>105</sup> A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 293 (1999)
- <sup>106</sup> W.-H. Fang, *J. Chem. Phys.* **111**, 5361 (1999)
- <sup>107</sup> W. B. Collier, I. Magdó, T. D. Klots, *J. Chem. Phys.* **110**, 5710 (1999)
- <sup>108</sup> A. A. El-Azhary, *Spectrochim. Acta A* **55**, 2437 (1999)
- <sup>109</sup> B. J. Smith, R. Liu, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **491**, 211 (1999)
- <sup>110</sup> B. J. Fender, K. W. Short, D. K. Hahn, P. R. Callis, *Int. J. Quantum Chem.* **72**, 347 (1999)
- <sup>111</sup> T. Vondrák, S. Sato, K. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **101**, 2384 (1997)
- <sup>112</sup> L. Zhu, P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **94**, 5769 (1991)
- <sup>113</sup> M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **98**, 3763 (1993)
- <sup>114</sup> J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. P. Maillard, *Mol. Phys.* **32**, 499 (1976)
- <sup>115</sup> M. Ondr, K. Hasunuma, T. Hashimoto und I. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.*, **159**, 243.
- <sup>116</sup> W. Caminati, S. di Bernado, L. Schäfer, S. Q. Kulup-Newton und K. Siam, *J. Mol. Struct.*, **240**, 263

- <sup>117</sup> T. Bürgi und S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 8418
- <sup>118</sup> M. Gerhards, W. Perl, S. Schumm, U. Heinrichs, C. Jacoby und K. Kleinermanns, *J. Chem Phys.*, 1999, **104**, 9362.
- <sup>119</sup> M. Gerhards, S. Schumm, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 65.
- <sup>120</sup> S. Tanabe, T. Ebata, M. Fuji und N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**, 347.
- <sup>121</sup> T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **105**, 408 (1996)
- <sup>122</sup> (a) R. N. Pribble und T. S. Zwier, *Science*; 1994, **265**, 75; (b) R. N. Pribble und T. S. Zwier, *Faraday Discuss.*, 1994, **94**, 229.
- <sup>123</sup> S. Y. Fredericks, K. D. Jordan und T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7810.
- <sup>124</sup> C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier
- <sup>125</sup> T. Bürgi, M. Schütz und S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6350
- <sup>126</sup> C. Jakoby, W. Roth, M. Schmitt, C. Janzen, D. Spangenberg und K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 4471.
- <sup>127</sup> R. J. Stanley und A. W. Castelman, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 7744.
- <sup>128</sup> P. M. Maxton, M. W. Schaeffer und P. M. Felker, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **241**, 603.
- <sup>129</sup> K. Fuke und K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **94**, 97.
- <sup>130</sup> A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami und M. Ito, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 5083.
- <sup>131</sup> M. Schmitt, H. Müller und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **218**, 246.
- <sup>132</sup> M. Gerhards, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5538-5544 (2000)
- <sup>133</sup> M. Gerhards, W. Perl, S. Schumm, U. Heinrichs, C. Jacoby und K. Kleinermanns, *J. Chem Phys.*, **104**, 9362 (1999).
- <sup>134</sup> M. Gerhards, S. Schumm, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.*, , **294**, 65 (1998)
- <sup>135</sup> P. Tarkeshwar, K. S. Kim und B. Brutschy, *J. Chem. Phys.*, 2000, **218**, 246.
- <sup>136</sup> W.-H. Fang, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1204
- <sup>137</sup> M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **98**, 3763 (1993)

- 138 M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, W. Stahl, J. Chem. Phys. **104**, 967 (1996)
- 139 G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. **104**, 972 (1996)
- 140 D. Feller, M. W. Feyereisen, J. Comp. Chem. **14**, 1027 (1993)
- 141 T. Watanabe, S. Iwata, J. Chem. Phys. **105**, 420 (1996)
- 142 (a) O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, J. Chem. Phys. **101**, 974 (1994);  
(b) O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, J. Chem. Phys. **101**, 8509 (1994)
- 143 M. Gerhards, A. Jansen, C. Unterberg, K. Kleinermanns, submitted to Chem. Phys. Lett.
- 144 U. Spoerel, W. Stahl, J. Mol. Spect. **190**, 278 (1998)
- 145 T. Nakanaga, K. Kawamata, F. Ito, Chem. Phys. Lett. **279**, 309 (1997)
- 146 (a) S. Wategaonkar, S. Doraiswamy, J. Chem. Phys. **105**, 1786 (1996);  
(b) S. Wategaonkar, S. Doraiswamy, J. Chem. Phys. **106**, 4894 (1997);  
(c) G. Patwari, S. Doraiswamy, S. Wategaonkar, Chem. Phys. Lett. **305**, 381 (1999)
- 147 R. Tembreull, T. M. Dunn, D. M. Lubman, Spectroch. Acta **42A**, 899 (1986)
- 148 D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. A **103**, 5918 (1999)
- 149 T. Sawamura, A. Fujii, S. Sato, T. Ebata, N. Mikami, J. Phys. Chem. **100**, 8131 (1996)
- 150 A. Jansen, M. Gerhards, J. Chem. Phys. **115**, 5445 (2001)
- 151 D. W. Pratt, private Mitteilung
- 152 A. Jansen, private Mitteilung
- 153 IUPAC-IUB Commission, Pure Appl. Chem. **40**, 293, (1974)
- 154 G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, C. Ramakrishnan, Biochim. Biophys. Acta. **112**, 168 (1966)
- 155 S. Arnott, S. D. Dover, A. Elliott, J. Mol. Biol. **30**, 201 (1967)
- 156 J. A. Schellman, C. Schellman, Proteins, **2**, 1 (1964)
- 157 S. Arnott, S. Dover, J. Mol. Biol. **30**, 209 (1967)
- 158 G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, Advanc. Protein Chem. **23**, 283 (1968)

- <sup>159</sup> W. Traub, U. Schmuele, Aspects of Protein Structure, Seite 81, Ed. G. N. Ramachandran, Academic Press: London (1963)
- <sup>160</sup> V. Sasisekharan, Stereochemical criteria for polypeptide and proteine strukturen, Seite 39, Ed. G. N. Ramachandran, Wiley: Indiana (1962)
- <sup>161</sup> A. Perczel, J. A. Ángyán, M. Kajtár, W. Viviani, J. L. Rivail, J. F. Marcoccia, I. G. Csizmadia
- <sup>162</sup> A. G. Császár, A. Perczel, Progress in Biophys. & Molbio. **71**, 243 (1999)
- <sup>163</sup> G. A. Chasse, A. M. Rodrigues, M. L. Mak, E. Deretey, A. Perczel, C. P. Sosa, R. D. Enriz, I. G. Csizmadia, Theochem **537**, 319 (2001)
- <sup>164</sup> A. Perczel, Ö. Farkas, A. G. Császár, I. G. Csizmadia, Can. J. Chem. **75**, 1120 (1997)
- <sup>165</sup> I. Jákli, A. Perczel, Ö. Farkas, M. Hollósi, I. G. Csizmadia, J. mol. Struc. (Theochem), **455** (1998), 303-314
- <sup>166</sup> S. J. Martinez III, J. C. Alfano, D. H. Levy, J. Mol. Spec. **156**, 421 (1992)
- <sup>167</sup> L. C. Snoek, E. G. Robertson, R. T. Kroemer, J. P. Simons, Chem. Phys. Lett. **321**, 49 (2000)
- <sup>168</sup> Y. Maturda, T. Ebata, N. Mikami, J. Chem. Phys. **110**, 8397 (1999)
- <sup>169</sup> G. M. Florio, C. J. Gruenloh, T. S. Zwieter, Abstr. Pap. Am. Chem. 1999, S218-U282
- <sup>170</sup> E. G. Robertson, Chem Phys. Lett. **325**, 299 (2000)
- <sup>171</sup> E. G. Robertson, M. R. Hockridge, P. D. Jelfs, J. P. Simons, J. Phys. Chem. A **104**, 11714 (2000)
- <sup>172</sup> E. G. Robertson, M. R. Hockridge, P. D. Jelfs, J. P. Simons, Phys. Chem. Phys. **3**, 786 (2001)
- <sup>173</sup> M. A. McAllister, P. Csaszar, I. G. Csizmadia, Theochem **288**, 181 (1993)
- <sup>174</sup> A. Perczel, M. A. McAllister, P. Csaszar, I. G. Csizmadia, J. Am. Chem. Soc. **115**, 4849 (1993)
- <sup>175</sup> A. Perczel, M. A. McAllister, P. Csaszar, I. G. Csizmadia, Can. J. Chem. **72**, 2050 (1994)
- <sup>176</sup> M. Ramek, C. H. You, L. Schafer, Can. J. Chem. **76**, 566 (1998)
- <sup>177</sup> C. N. Kirsten, T. H. Schrader, J. Am. Chem. Soc. **119**, 12061 (1997)