

Untersuchungen zum Einfluss von London-Dispersionswechselwirkungen auf die Molekülaggregation

DISSERTATION
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Jonas Altnöder
aus Rotenburg an der Fulda

Göttingen, 2015

Untersuchungen zum Einfluss von London-Dispersionswechselwirkungen auf die Molekülaggregation

DISSERTATION
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Jonas Altnöder
aus Rotenburg an der Fulda

Göttingen, 2015

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Martin A. Suhm,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr. Thomas Zeuch,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Martin A. Suhm,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: PD Dr. Thomas Zeuch,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. R. Mata,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. B. Geil,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. P. Vana,

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. U. Diederichsen,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie,

Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.2015

Die Neugier steht immer an erster
Stelle eines Problems, das gelöst
werden will.

GALILEO GALILEI

Danksagung

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Martin A. Suhm für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, seine uneingeschränkte Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Durch seine Begeisterungsfähigkeit hat er mir den Weg durch die ein oder andere schwierige Phase erleichtert.

Herrn PD Dr. Thomas Zeuch danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates. Experimentelles Arbeiten wäre ohne die Unterstützung und Expertise der Institutswerkstätten kaum denkbar. Daher danke ich stellvertretend Herrn Volker Meyer und Herrn Reinhard Hildebrandt (Mechanik) sowie Herrn Andreas Knorr (Elektronik) und Frau Annika von Roden (Glas). Außerdem danke ich Frau Petra Lawecki sowie den Herren Markus Hold, Clemens Heymann, Norbert Neisen und Werner „Milo“ Noack bei der Bewältigung von großen und kleinen Hürden des Universitätsalltags.

Der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH Göttingen (GWDG) danke ich für die Bereitstellung von beträchtlichen Hard- und aktuellen Software-Ressourcen für die quantenchemischen Rechnungen.

Ein besonderer Dank geht an Frau Dr. Anne Zehnacker, die mir einen dreiwöchigen Forschungsaufenthalt am Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) der Université Paris-Sud in ihrer Arbeitsgruppe ermöglicht hat.

Ich danke außerdem Frau Michaela Gerweler von der Fa. mg technical ceramics e.K. und den Vereinigten Füllkörper-Fabriken GmbH & Co. KG für die kostenlose Zusage einiger Kugeln unterschiedlichen Materials.

Dank gilt auch Herrn Torben Böhnisch und dem Arbeitskreis Meyer wegen der Möglichkeit zur Aufnahme eines FTIR-Spektrums von Molekularsieb in Form eines KBr-Presslings.

Ich danke Frau Katharina Otto und Herrn Sönke Oswald für das Korrekturlesen von Teilen der Arbeit.

Allen (ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe Suhm danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die legendären Kicker-Runden und für alle weiteren Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit. Meinen Freunden danke ich für die wertvollen Gespräche, angeregten Diskussionen und Unternehmungen aller Art.

Meiner lieben Julia danke ich für die gemeinsame Zeit und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie für die fortwährende Unterstützung in all den Jahren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	5
2.1	Grundlagen	5
2.2	<i>Popcorn</i> -Jet	7
2.3	Störsignale in <i>Popcorn</i> -Jetspektren	13
2.4	<i>Filet</i> -Jet	17
2.5	<i>Curry</i> -Jet	18
2.6	Chemikalien	20
3	Quantenchemische Rechnungen	21
3.1	Methoden	22
3.2	Basissätze	25
3.3	Details zu Einstellungen	26
3.4	Vergleichbarkeit mit Jetspektren	28
3.5	Dispersionswechselwirkungen	29
4	Glykolaldehyd	35
5	1-Indanol	47
5.1	Monomere	47
5.2	Aggregate	55
5.3	Zusammenfassung	70
6	Semiflexible Alkohole	71
6.1	Das Konzept	71
6.2	Monomere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol	72
6.3	Aggregate von Isobutanol und Cyclohexylmethanol	80
6.4	Benzylalkohol	88
6.5	Das gemischte Dimer von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol	93
6.6	Spektrale Vorhersagen	97
6.7	Zusammenfassung	99
7	<i>N,N</i>-disubstituierte Amide	101
7.1	Dimethylformamid	103

7.2	Methylformanilid	119
7.3	Vergleich zu weiteren Amiden	134
7.4	Zusammenfassung	137
8	Quantenchemische Rechnungen zu den Kap. 4 bis 7 im Vergleich	139
9	Vorarbeiten zum <i>Falafel</i>-Jet	147
9.1	Der Aufbau	148
9.2	Kugelmateriale	152
9.3	Größenverteilung der Kugeln: Siebttests	153
9.4	Der Kugelhalter	155
9.5	Eingrenzung der geeigneten Dampfdrücke	157
9.6	Abschätzung der Strahlungsenergie	159
9.7	Vorversuche zur Laserverdampfung	162
9.8	Vergleich zu typischen Laser-Desorptions-Experimenten	171
9.9	Vorgewärmtes Trägergas	171
9.10	Einfluss von Fragmentierungsreaktionen	174
9.11	Herausforderungen	177
10	Zusammenfassung und Ausblick	179
A	Anhang	183
A.1	Experimentelles	183
A.2	1-Indanol	192
A.3	Semiflexible Alkohole	197
A.4	<i>N,N</i> -disubstituierte Amide	201
A.5	Vorarbeiten zum <i>Falafel</i> -Jet	206
	Spektrenverzeichnis	226
	Abbildungsverzeichnis	229
	Tabellenverzeichnis	232
	Literaturverzeichnis	233
	Publikationen und Curriculum Vitae	253

1 Einleitung

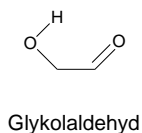
Die Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen^[1] stellt eines der Kerngebiete der physikalisch-chemischen Forschung mit Ausstrahlung in die Lebens- und Materialwissenschaften dar. Auf allen Skalen von Molekülgrößen, vom Dimer aus Edelgasatomen über Wasseraggregate, Peptidmodelle, Enzym-Substrat-Wechselwirkungen bis zu synthetischen Polymeren, werden unterschiedliche Fragestellungen bearbeitet, die zum Verständnis intermolekularer Wechselwirkungen beitragen.^[2]

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung von kleinen Aggregaten vom Dimer bis zum Tetramer. Da zu deren Analyse ein hinreichendes Verständnis der Monomere nötig ist, werden auch diese bei Bedarf genauer charakterisiert. Die Monomere und Aggregate werden isoliert in ihrem elektronischen Grundzustand schwingungsspektroskopisch untersucht. Experimentell ist hier die FTIR Jetspektroskopie^[3] die Methode der Wahl zur Erzeugung und Charakterisierung. Die FTIR Spektroskopie ist besonders zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken-gebundenen Systemen geeignet,^[4] aber auch in Abwesenheit von Wasserstoffbrücken können wesentliche Aggregationstendenzen abgeleitet werden. Komplementäre Information wird mittels Raman Jetspektroskopie erhalten, die insbesondere zur Charakterisierung von Monomeren und symmetrischen Aggregaten einen wichtigen Beitrag leisten wird. In Kooperation mit Frau Dr. Anne Zehnacker kann vereinzelt auf größen- und konformerenselektive IR/UV Doppelresonanzspektren zurückgegriffen werden.

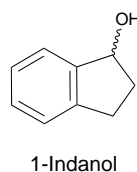
Zur Unterstützung der Interpretation erhaltener Spektren besteht diese Arbeit zu einem erheblichen Teil aus quantenchemischen Rechnungen. Im Rahmen der Quantenchemie kann die Wechselwirkung zwischen zwei beliebigen Molekülen im Prinzip mit für chemische Fragestellungen nötiger Genauigkeit beschrieben werden, allein ein hoher Rechenaufwand steht dem oft im Wege. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt dabei einen Mittelweg zwischen Rechenaufwand und Leistungsfähigkeit dar, hat jedoch schon vor einigen Jahren Schwächen in der Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen offenbart.^[5] Dies hat unterschiedliche Ansätze zur Verbesserung motiviert,^[6,7] für die die Grimme-Korrekturen^[8-11] ein prominentes und kostengünstiges Beispiel darstellen. Um solche Dispersionskorrekturen ergänzte Funktionale werden in dieser Arbeit kombiniert mit verschiedenen Basissätzen angewandt, ihre energetischen Vorhersagen mit denen korrelierter *ab initio* Methoden verglichen und ihre spektralen Vorhersagen zur Unterstützung der Interpretation der aufgenommenen Jetspektren genutzt.

Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Rolle von Dispersionswechselwirkungen

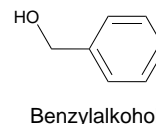
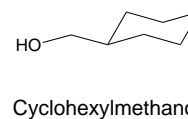
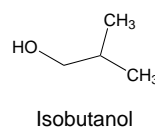
Kap. 4: Wasserstoffbrückendominanz



Kap. 5: Vielfalt durch Chiralität



Kap. 6: Dispersion vs. Wasserstoffbrücken



Kap. 7: Polarität und schwache Wasserstoffbrücken

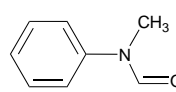
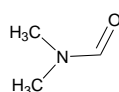


Abb. 1.1: Übersicht der untersuchten Substanzen.

gelegt. In welchem Maß ist die relative Orientierung zweier Monomere im Dimer durch intermolekulare Dispersionswechselwirkungen bestimmt? Steht die Optimierung von Dispersionswechselwirkungen im Einklang oder in Konkurrenz zu anderen Arten der Wechselwirkung? Diesen und ähnlichen Fragen wird an unterschiedlichen Stellen auch qualitativ nachgegangen werden.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt. Nach Vorstellung der experimentellen und quantenchemischen Grundlagen und Methoden (Kap. 2 und 3) werden Hydroxyverbindungen behandelt, die in ihren Aggregaten klassische, intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden (Abb. 1.1). Dabei wird mit Glykolaldehyd (Kap. 4) bei einem kleinen Molekül begonnen, in dessen Dimeren Wasserstoffbrücken die dominierende Wechselwirkung darstellen. 1-Indanol (Kap. 5) stellt dann den Alkohol mit größtem Molekulargewicht dar, der hinsichtlich der Dimerisierung schon wegen der permanenten Chiralität im Monomer vielseitiger ist und deshalb spektroskopisch besonders detailliert untersucht wird. Das deutlich größere Molekülgerüst erhöht die Bedeutung von Dispersionswechselwirkungen, aber die Geometrien der Dimere werden sich dennoch als dominiert durch die Wasserstoffbrücken herausstellen. In Kap. 6 wird ein Vergleich zwischen aliphatisch und aromatisch substituierten Methanolen durchgeführt. Die Monomere und Dimere von Isobutanol (2-Methyl-1-propanol) und Cyclohexylmethanol werden sich trotz der unterschiedlichen Molekülgröße sehr ähneln, doch auf eine unterschiedliche Relevanz von Dispersionswechselwirkungen in den Dimeren beider Substanzen lassen sich subtile Hinweise finden. Nach der Charakterisierung des Benzylalkohol-Dimers^[12] wird außerdem das gemischte Dimer von Cyclohexylmetha-

nol und Benzylalkohol untersucht. Welche der Substanzen wird als OH \cdots O-Donor dienen? Kann das aromatische π -System des Benzylalkohols als Akzeptor konkurrieren?

Im Rahmen zweier Masterarbeiten wurden weitere Systeme mit engem Bezug zur Rolle von Dispersionswechselwirkungen untersucht. In Analogie zur Alkanfaltung^[13] suchte Fabian Dietrich^[14] bei der homologen Reihe von Carbonsäuren mit fünf bis zehn Kohlenstoffatomen nach Hinweisen, inwiefern sich die aliphatischen Seitenketten in den über die Säuregruppen Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimeren zur Optimierung von Dispersionswechselwirkungen einander annähern. Anja Poblitzki^[15] ging der Frage nach, ob Methanol bei den aromatisch substituierten Ethern Anisol^[16] und Diphenylether das Sauerstoffatom oder das aromatische π -System als Akzeptor bevorzugt und welche Rolle dabei Dispersionswechselwirkungen spielen. Die Ergebnisse beider Projekte werden hier jedoch nicht diskutiert, weil seit der Masterarbeit keine weitere Bearbeitung der Carbonsäure-Dimere mehr erfolgte, diese jedoch geplant ist und das Projekt zu den Akzeptoreigenschaften der Ether aktuell fortgeführt wird.^[17] Nach diesen Kapiteln über Wasserstoffbrücken-gebundene Aggregate werden in Kap. 7 *N,N*-disubstituierte Amide untersucht. Sie können keine klassischen, intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, was die Bedeutung von kompakten Stapelaggregaten hebt, die sowohl durch die Polarität als auch die guten Dispersionswechselwirkungen der Amid-Gruppe stabilisiert werden. Schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit CH-Gruppen als Donoren werden zusätzlich relevant sein.

Die wesentlichen Erkenntnisse zu den quantenchemischen Rechnungen werden dann in Kap. 8 kurz zusammengetragen und tragen dazu bei, Standardprotokolle für die theoretische Unterstützung spektroskopischer Untersuchungen in der Arbeitsgruppe zu definieren.

In den Kapiteln 4 bis 7 werden an verschiedenen Stellen Grenzen der FTIR Jetapparatur, dem *Popcorn*-Jet,^[18] aufgezeigt. Daraus motivierte Vorarbeiten zu einem neuen experimentellen Zugang werden schließlich in Kap. 9 vorgestellt.

Kapitel 10 fasst die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf die geplante Fortführung von in dieser Arbeit begonnenen Projekten.

An dieser Stelle seien noch zwei Vorbemerkungen geäußert. Wenn ganze Zahlen angegeben werden, wird dies aus Gründen der besseren Lesbarkeit getan und nicht, um exakte Werte zu suggerieren. Dies betrifft experimentelle Größen wie Wellenzahlen von Banden $\tilde{\nu}$ und Temperaturen T sowie insbesondere quantenchemisch berechnete Größen wie harmonische Wellenzahlen ω , IR Bandenstärken I , differentielle Raman Streuquerschnitte σ' , Dissoziationsenergien $D_{0,e}$, relative Energien $E_{0,e}$ und Dispersionsenergien ΔE_{D_i} . Die Angabe einer Wellenzahl als 3549 cm^{-1} ist hinsichtlich ihrer Signifikanz also zu interpretieren als $3.549 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$. Bei dieser Angabe ist zu bemerken, dass in Anlehnung an den englischsprachigen Standard ein Punkt anstelle eines Kommas als Dezimaltrennzeichen verwendet wird.

2 Experimentelles

2.1 Grundlagen

Verschiedene Jet-Apparaturen mit unterschiedlichen experimentellen Ausrichtungen wurden eingesetzt, wobei der Schwerpunkt zur Untersuchung von Aggregaten beim FTIR *Popcorn*-Jet (s.u.) lag. Raman *Curry*-Jetspektren wurden häufig mit Fokus auf Monomeren komplementär aufgenommen. Beide spektroskopischen Methoden, FTIR Absorption und klassische Ramanstreuung, sind in erster Näherung lineare Methoden und *per se* ohne Größen- oder Konformerenselektivität. Dennoch liefert die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Intensität von beobachteten Banden Hinweise auf die Größe der zugrundeliegenden Spezies, weil verschiedene Aggregatisomere gleicher Größe häufig ähnlich mit der Substanzkonzentration skalieren und größere Aggregate eine stärkere Abhängigkeit von der Konzentration zeigen. Insbesondere bei durch klassische Wasserstoffbrücken gebundenen Systemen kann zusätzliche Information gewonnen werden, weil die durch Wasserstoffbrücken^[19–22] verursachten Verschiebungen der Donor-Streckschwingungswellenzahl^[23,24] in der Regel charakteristisch für Aggregatisomere sind. Hinzu kommt, dass Aggregate mit Wasserstoffbrücken als dominanter intermolekularer Wechselwirkung häufig Geometrien bevorzugen, in denen Wasserstoffbrücken kooperativ angeordnet sind, die (maximalen) Verschiebungen also mit der Größe der Aggregate zunehmen. Der Nachweis Wasserstoffbrücken-gebundener Aggregate mittels (FT)IR Spektroskopie wird durch eine Intensitätszunahme^[25] der Donor-Streckschwingung um etwa eine Größenordnung (im Fall klassischer, starker Wasserstoffbrücken) deutlich erleichtert. Nachteilig ist jedoch, dass Aggregate ohne eine intermolekulare Wasserstoffbrücke mangels Intensitätszunahme und ausreichender Verschiebung gegenüber dem Monomer deutlich schwerer nachzuweisen sind.^[3,4]

Die Erzeugung der Aggregate erfolgt in Überschallexpansionen. Zahlreiche Arbeiten haben sich mit der Charakterisierung von Überschallexpansionen befasst. Eine grobe Einteilung nach Schwerpunkten wie Clusterbildung,^[26–28] typischen Temperaturen in Verbindung mit Relaxationsprozessen sowie dem Einfluss des Trägergases^[29–32] und Arbeiten mit Übersichts-Charakter^[33–37] kann auch hinsichtlich der Themen nur eine unvollständige Auswahl darstellen. Zur Untersuchung von Überschallexpansionen mit FTIR Spektroskopie sind beispielhaft die Referenzen [3, 37, 38] zu nennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die zu untersuchende Substanz im gasförmigen Zu-

stand stark verdünnt mit einem Trägergas bei einer geeigneten Druckdifferenz durch einen Schlitz expandiert. Dabei werden die Schlitzdimensionen im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Moleküle groß gewählt, sodass im Bereich der Düsenöffnung zahlreiche Stöße stattfinden können.^[39] Bei der in der Anfangsphase in guter Näherung isentropen und adiabatischen Expansion wird innere Energie in gerichtete Bewegung, nämlich Translation in Expansionsrichtung, umgesetzt. Dabei vereinheitlichen sich die Geschwindigkeiten der Moleküle (in Betrag und Richtung), was einer Abkühlung entspricht. Mit wachsendem Abstand von der Düse fallen die lokale Temperatur und der Druck ab, sodass in der Ruhezone („zone of silence“) im Grenzfall nur noch wenige Stöße stattfinden. Dies ist der für diese Arbeit spektroskopisch relevante Bereich. Mit der reduzierten Temperatur ist eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit verbunden, sodass das Gasgemisch mit Überschallgeschwindigkeit expandiert.^[35] Aufgrund der geringen Schallgeschwindigkeit findet nur eingeschränkt Informationsaustausch zwischen dem expandierenden Gas und dem Restgas des Hintergrunddrucks statt, sodass das Gas überexpandiert und schließlich abrupt abgebremst wird, wobei sich seitlich und frontal Stoßwellen mit charakteristischer Form bilden. Experimentell wird mithilfe von „Skimmern“ zur Erzeugung von Molekularstrahlen häufig der zentrale Bereich der Ruhezone herausgeschält und die seitlichen Stoßwellen abgefangen, was hier jedoch keine Verwendung findet.

Es ist zu betonen, dass es sich nicht um eine Gleichgewichtsmethode handelt, die Angabe von Temperaturen also zweifelhaft, wenn auch allgemein üblich ist. Unter Gleichgewichtsbedingungen würde sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks eine deutlich niedrigere Moleküldichte einstellen, während das Gemisch in Überschallexpansionen stark übersättigt gasförmig vorliegt, wodurch die Bildung von Aggregaten ermöglicht wird.^[37] Außerdem können die verschiedenen Bewegungsfreiheitsgrade von Molekülen und Aggregaten keine Gleichgewichtsverteilung erreichen, weil sie unterschiedlich effizient relaxieren und weil nur eine begrenzte Anzahl von Stößen stattfindet. Es ist daher üblich, mehrere „Temperaturen“ für unterschiedliche Freiheitsgrade anzugeben. Die erreichbaren Temperaturen der Translation (T_{tr}), Rotation (T_{rot}) und Schwingung (T_{vib} , Kap. 4) folgen in der Regel der Beziehung $T_{\text{tr}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$. Die Translation kann auch noch in Bewegung parallel und senkrecht zur Expansionsrichtung untergliedert werden.^[32] Ganz analog kann man sich auch Temperaturen der Population von Monomeren (Kap. 6) und Dimeren vorstellen. Einen wichtigen Einfluss auf die Temperaturen hat die Wahl des Trägergases. Edelgase haben den Vorteil, dass sie selbst keine Rotations- und Schwingungsenergie mitbringen. Dabei steigt bei den hier untersuchten Substanzen tendenziell die Kühlungseffizienz mit der Masse der Trägergasatome an.^[29] An verschiedenen Stellen wird darauf zurückgegriffen, dass mit Argon wegen der stärkeren Stöße gegenüber Helium eine Isomerisierungsbarriere leichter überwunden und Relaxation beschleunigt werden kann.

Zusammenfassend ist aus spektroskopischer Sicht eine Stärke der Überschalllexpan-

sionstechnik, dass mit der geringen Temperatur eine Vereinfachung der Spektren und Verschmälerung der Banden verbunden ist, weil angeregte Schwingungs- und Rotationsniveaus depopuliert werden und (auf eine einzelne Linie bezogen) auch die Dopplerverbreiterung verringert wird. Die schmalere Bandenstruktur ermöglicht es, dicht beieinander liegende Banden unterscheiden zu können. Zumindest bei Verwendung von Helium als Trägergas können die Moleküle und Aggregate häufig in guter Näherung als isoliert angesehen werden. Die Besetzungsverhältnisse von unterschiedlichen Monomeren und Aggregaten basiert auf einer Balance aus kinetischen und thermodynamischen Triebkräften, wobei bei nicht allzu hohen Isomerisierungsbarrieren häufig globale Minimumstrukturen bevorzugt gebildet werden.^[40, 41]

Nach diesen Vorüberlegungen werden in den nächsten Abschnitten die eingesetzten Apparaturen vorgestellt.

2.2 Popcorn-Jet

Am *Popcorn-Jet*^[18, 42] können verhältnismäßig schwerflüchtige Substanzen im Überschallstrahl mittels FTIR Spektroskopie untersucht werden. Das Akronym steht für *poppet-controlled resistively heated nozzle* und bezieht sich einerseits auf die Positionierung der Probesubstanz zwischen zwei Überströmventilen (poppet-Ventilen) und andererseits auf die Heizbarkeit der Düse mittels elektrischen Widerstandsheizungen. Vorarbeiten zu einer Modifikation des *Popcorn-Jets* werden in Kapitel 9 vorgestellt.

Der Aufbau des *Popcorn-Jets* ist schematisch in Abb. 2.1 gezeigt. Beginnend im unteren Teil der Abbildung wird das verwendete Trägergas entweder durch einen Glassättiger geführt, um mit einer leichtflüchtigen Substanz angereichert zu werden, oder direkt ins Reservoir (69 L) geleitet. Der Druck im Reservoir liegt unter typischen Messbedingungen bei 1.5 bar und wird über Magnetventile geregelt. Über einen zweiten Zugang zum Reservoir kann ein anderes Trägergas beigemischt werden oder eine weitere Verdünnung mit dem gleichen Trägergas erfolgen, wobei mit der Magnetventilsteuerung durch Änderung der Öffnungsdauern das Mischungsverhältnis beeinflussbar ist. Vom Reservoir aus gelangt das (ggf. mit leichtflüchtiger Substanz angereicherte) Trägergas durch zwei Wellblechschläuche von je 1 m Länge und etwa 1 cm Innendurchmesser zu zwei weiteren Magnetventilen, die vom Pulsgenerator zur Erzeugung von Gaspulsen für eine definierte Zeit geöffnet werden können.

In der Düse¹ gelangt das Gas in die Probekammer (nicht eingezeichnet, s.u.) und wird dort mit der zu untersuchenden Substanz angereichert. Das Gemisch wird dann durch eine Düsenplatte mit zwei Schlitzen von 10 mm Länge und 0.5 mm Breite im Abstand von 10 mm expandiert. Die Schlitze sind senkrecht zum IR-Strahl aus einem

¹Mit „Düse“ ist hier stets das gesamte Bauteil aus Rohrkörper, Dichtungen, Magnetventil-Anschlüssen etc. gemeint. Eine technische Zeichnung der *Popcorn-Düse* ist in Abb. A.1 gezeigt.

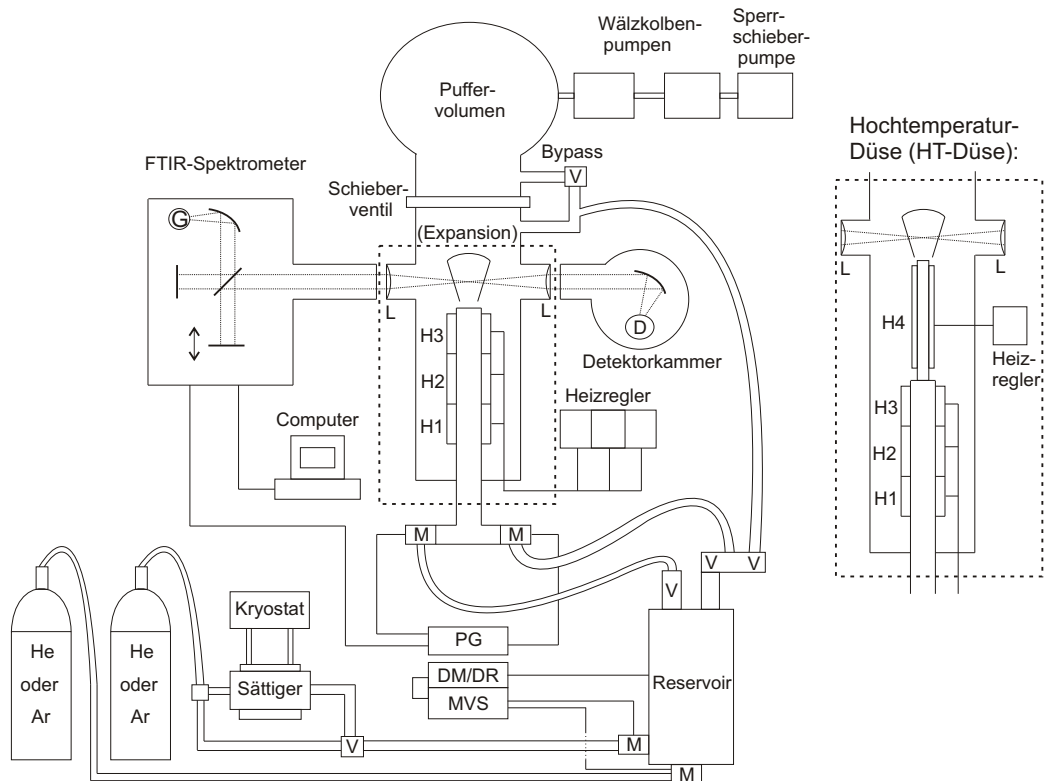


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des *Popcorn-Jets* mit Hochtemperaturdüse (HT-Düse); D: Detektor, DM/DR: Druckmessung und -regelung, G: Globar, H: Heizschalen, L: beheizbare Linse, M: Magnetventil, MVS: Magnetventilsteuereinheit, PG: Pulsgenerator, V: Ventil.

FTIR-Spektrometer (IFS 66 v/S der Fa. Bruker) ausgerichtet, der in der Jetkammer mit zwei Linsen (Brennweiten $f = 97.35 \text{ mm}$ auf der Spektrometerseite und $f = 110.41 \text{ mm}$ auf der Detektorseite) auf den Bereich der Expansion fokussiert ist. Dabei wird der Abstand zwischen IR-Strahl und Düsen Spitze möglichst klein gewählt, jedoch ohne den IR-Strahl zu blockieren.^[43] Von dieser Position aus kann die Düse etwa um den jeweils verwendeten Aperturblendendurchmesser (typischerweise 4.0 mm) in Richtung IR-Strahl bewegt werden, bevor dieser komplett blockiert wird, wie anhand von Abb. A.2 im Anhang deutlich wird. Die Linsen werden von außen auf etwa 70°C beheizt und mit getrockneter Luft gespült, um sie vor Wasser aus der Raumluft zu schützen und Kondensation von Substanz auf der Innenseite zu vermeiden. Abhängig vom untersuchten Spektralbereich wird der IR-Strahl mit einem InSb- oder einem MCT-Detektor detektiert, nachdem unerwünschte Spektralbereiche herausgefiltert worden sind.

Um den Hintergrunddruck während der Gaspulse niedrig zu halten ($< 0.5 \text{ mbar}$),

steht ein Puffervolumen von insgesamt etwa 3.6 m^3 zur Verfügung, das kontinuierlich von zwei Wälzkolbenpumpen (500 und $250\text{ m}^3/\text{h}$) und einer Sperrschieberpumpe ($250\text{ m}^3/\text{h}$) evakuiert wird. Die Wartezeit zwischen zwei Gaspulsen liegt bei $40\text{--}60\text{ s}$, während derer der Hintergrunddruck auf unter 0.1 mbar reduziert wird. Das Spektrometer und die Detektorkammer werden von einer weiteren Vakuumpumpe ($25\text{ m}^3/\text{h}$) evakuiert, um die Spektren möglichst frei von Luftbestandteilen zu halten.

Der Düsenkörper ist ummantelt von drei unabhängig regelbaren Heizschalen (H1 bis H3). Unter Standardmessbedingungen wird für H1 eine um 10 °C höhere und für H3 eine um 20 °C höhere Temperatur gewählt als für H2. Die Probekammer befindet sich im Bereich der mittleren Heizschale (H2), womit bei ausreichend langer Wartezeit die im Inneren befindliche Substanz eine Temperatur nahe der von H2 annimmt. Die Angabe einer „Substanztemperatur“ bei in den folgenden Kapiteln gezeigten *Popcorn*-Jetspektren bezieht sich auf die Temperatur dieser Heizschale. Die höhere Temperatur der beiden anderen Heizschalen soll verhindern, dass Substanz an den Wänden und der Düsenplatte kondensiert, und im Fall von H1 außerdem das einströmende Gas vorwärmen. Der Aufbau ist auf eine Maximaltemperatur von 200 °C ausgelegt, wobei bei höheren Temperaturen die Dichtringe beschädigt würden. Größenordnungsmäßig sollte der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz bei der jeweiligen Substanztemperatur etwa 1 mbar erreichen, damit ein Jetspektrum mit verhältnismäßig hohem Monomeranteil aufgenommen werden kann.^[43,44] Die Probekammer wird von zwei Überströmventilen begrenzt, von denen das in Gasfließrichtung erste bei einer geringeren Druckdifferenz (70 mbar) öffnet als das zweite (690 mbar). Dadurch hat das Trägergas in der Probekammer etwas mehr Zeit sich mit Substanz anzureichern. Eine Metallfritte verhindert zusätzlich, dass Feststoff-Partikel zur Düsen Spitze gelangen. In der Probekammer wird die zu untersuchende Substanz bereitgestellt. Dafür werden etwa 3 mL bzw. 3 g der Substanz auf etwa 9 g Molekularsieb ($1.6\text{--}2.5\text{ mm}$ Kugeldurchmesser, s. Tab. A.2) aufgetragen bzw. aufgeschmolzen. Das beschichtete Molekularsieb wird anschließend mit Glaswolle in einem Glasröhrchen (Länge 7 cm , Innendurchmesser 2 cm) fixiert. Für weitere Details zur Düse sei auch auf die technische Zeichnung in Abb. A.1 im Anhang verwiesen.

Die Aufnahme der Jetspektren erfolgt Software-gesteuert durch OPUS. Die Beschreibung hier ist relativ umfangreich, weil in Kapitel 9 darauf zurückgegriffen wird. In OPUS werden alle Einstellungen und Abläufe zum Ermöglichen eines exakt reproduzierbaren, automatisierten Messdurchgangs in drei Dateiformaten hinterlegt. In sogenannten Experimenten (*.xpm) sind die wesentlichen experimentellen Parameter wie beispielsweise die Apertur und der verwendete Detektor gespeichert, die beim Laden eines solchen Experiments entsprechend eingestellt werden. Details zu einem häufig benutzten Experiment sind in Tab. A.1 zu finden. Mit den Experimenten sind trs-Methoden (*.trs) verknüpft, die konkrete Befehle zur Steuerung des Spektrometers (Aufnahme von Interferogrammen etc.), also den Hardware-seitigen

Anteil eines Messdurchgangs enthalten. Software-seitige Aufgaben eines Messdurchgangs (Berechnungen ausführen, Dateien anlegen etc.) werden von Makros (*.mtx) übernommen, die die Ausführung von trs-Methoden veranlassen können. Als Makro dient JET_POPCORN.mtx, in dessen Rahmen JET_CALC.mtx für Berechnungen ausgeführt wird.

Ein Jetspektrum wird nach folgendem Muster erhalten. Es werden 25 Scans durchgeführt, die in verschiedenen Blöcken zusammengefasst in einer Datei (Kennbuchstabe i) gespeichert werden. Aus dieser Datei wird der Block der ersten 20 Scans als Hintergrund (Kennbuchstabe l) verwendet. Der 21. und 22. Scan stellen den Block der Vorscans (v) dar, der 23. Scan ist der Probescan (p) und der 24. und 25. sind der erste und zweite Nachscan (n1 und n2). Das Makro JET_POPCORN.mtx liest die Vorscans nicht aus der i-Datei aus, weshalb im Rahmen von Frau Anja Poblitzkis Masterarbeit^[15] zwei modifizierte Makros (JET_POPCORN-mitVorscans.mtx, JET_CALC-mitVorscans.mtx) geschrieben wurden, die dies zusätzlich leisten. Um nachträglich aus mit JET_POPCORN.mtx aufgenommenen (i-)Dateien die Vorscans zu extrahieren, steht ein Makro JET_V-Extract.mtx zur Verfügung.

Mit dem 21. Scan wird ein TTL-Signal gesendet, das den Pulsgenerator zum Öffnen der Magnetventile und damit zum Erzeugen der Gaspulse veranlasst. Am Pulsgenerator ist dafür eine geeignete Verzögerung (s.u.) eingestellt, sodass die Magnetventile während des 23. Scans für 316 ms geöffnet sind. Während der Nachscans sind die Magnetventile wieder geschlossen. Dabei strömt noch Restgas durch die Düsenslitze, sodass hier eine wärmere Expansion mit geringerem Aggregatanteil vorliegt. Nach einer Wartezeit beginnt der Ablauf von Neuem. Nach typischerweise 10 bis 50 Pulsen übernimmt das Makro die Mittelung und Fouriertransformation und berechnet (dekadische) Absorbanzspektren bezogen auf den Hintergrund (pm, n1m und n2m). Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich bei *Popcorn*-Jetspektren um Probespektren (pm). Die modifizierten Makros berechnen zusätzlich ein Absorbanzspektrum aus Probe- und Vorscans (pvm). Die Vorscans können im Fall von wenig stabilen Bedingungen wie schwankendem Wasseranteil verwendet werden, weil sie zeitlich näher an den Probescans aufgenommen werden. Nachteilig ist jedoch ein geringeres S/N-Verhältnis aufgrund der geringeren Scanzahl der Vorscans im Vergleich zu den Hintergrundscans. Im Rahmen dieser Arbeit sind nur bei den Jetspektren von Methylformanilid bei höchster Substanzkonzentration die Vorscans verwendet worden (Abb. 7.7 und 7.8) und bei den Jetspektren von 1-Dodecanol (Abb. A.11).

Für Kap. 9 ist außerdem die Dauer der Aufnahme eines Scans von Bedeutung. Eine detaillierte Diskussion liefert auch Ref. 45 und weitere Literatur darin. Dr. Merwe Albrecht^[18] nennt (unter Verwendung der typischen Parameter von Tab. A.1) eine Scandauer von 316 ms, in der die Zeit der Datenaufnahme 178 ms betrage. Experimentell wurde die Verzögerungszeit zum Öffnen der Magnetventile, während derer die zwei Vorscans aufgenommen werden, zu 660 ms optimiert. Die Verzögerung wäre damit um 28 ms *länger* als die Zeit zur Aufnahme von zwei Scans (632 ms). Mit dem

Argument, dass das strömende Gas eine endliche Zeit benötigt, bis es die Düsen Spitze erreicht, ließen sich Verzögerungen *kleiner* als 632 ms erklären. OPUS dokumentiert in Spektren-Dateien die Zeitpunkte des Beginns und des Endes einer *Datenaufnahme* sowie deren Dauer, bei einem Block aus mehreren aufeinanderfolgenden Scans für den gesamten Block. Eine Analyse zeigt, dass die Zeit der Datenaufnahme 177.8 ms beträgt, auf die eine Leerlaufphase von 152.5 ms folgt. Damit benötigt eine Scanperiode 330.3 ms. Bei der Aufnahme von 10 direkt aufeinander folgenden Scans werden vom Beginn des ersten Scans bis zum Ende der Datenaufnahme des letzten Scans 10 Scanperioden abzüglich 152.5 ms der letzten Leerlaufphase durchlaufen. Dafür liefert OPUS eine Dauer von 3.15 s, sehr nahe am Zehnfachen von 316 ms, womit eine mögliche Ursache für die Abweichung gefunden wäre. Die für einen einzelnen Probescan gewählte Pulsdauer von 316 ms könnte damit einer erneuten Prüfung unterzogen werden, jedoch ist sie experimentell insofern geeignet, als in den Nachscans ein guter Mittelweg zwischen Jetkühlung und beginnender Erwärmung gescannt wird (Kap. 7).

Eine Modifikation des typischen Aufbaus stellt die Hochtemperaturdüse (HT-Düse) dar. Mit gestrichelten Rahmen in Abb. 2.1 ist markiert, inwiefern sich der Aufbau mit HT-Düse vom Betrieb ohne selbige unterscheidet. Eine technische Zeichnung der HT-Düse ist in Ref. 42 zu finden. Die HT-Düse ist ein zusätzlicher Aufsatz, der anstelle der üblichen Düsenplatte verwendet wird. Das Expansionsgemisch wird durch zwei etwa 200 mm lange Kanäle expandiert, deren weitere geometrische Abmessungen wie die der Düsen Schlitze gewählt sind (je $10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ im Abstand von 10 mm), sodass die Expansionsbedingungen in dieser Hinsicht gegenüber dem Betrieb ohne HT-Düse identisch sind. Mit einer zusätzlichen Heizumwicklung (H4) kann die HT-Düse auf bis zu $500\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt werden. Der Hauptzweck der Hochtemperaturdüse besteht darin, zwei Effekte besser unabhängig voneinander beeinflussen zu können. Im Messbetrieb ohne HT-Düse ist mit einer wachsenden Substanztemperatur nicht nur eine erhöhte Konzentration und damit Aggregation der Substanz verbunden, sondern gleichzeitig eine Aggregationsunterdrückung durch die höhere Temperatur an der Düsen Spitze. Die HT-Düse kann dann dazu eingesetzt werden, mit steigender Temperatur von H4 schrittweise die Bildung von Clustern zu unterdrücken (Kap. 5) und damit die beiden gegenläufigen Effekte zu entkoppeln. Dies ist ohne HT-Düse wegen der Temperaturobergrenze von $200\text{ }^\circ\text{C}$ und des Wärmeübergangs zwischen H2 und H3 nur begrenzt möglich. Außerdem ermöglicht es die HT-Düse, eine insgesamt wärmere Expansion zu erzeugen, sodass meta-stabile Konformere identifiziert werden können (Kap. 6).

Die Expansionsbedingungen werden von der HT-Düse jedoch nicht nur über ihre Temperatur beeinflusst. Die HT-Düse verändert auch den Strömungswiderstand, den das Trägergas auf seinem Weg vom Reservoir durch die Schlitze in das Puffervolumen erfährt. Die Querschnittsfläche liegt dabei stets in der Größenordnung von ein paar cm^2 (meist kreisförmig). Ausnahmen sind die Metallfritte, die mit Molekularsieb im Glasröhrchen befüllte Probekammer und die Schlitze mit nur 0.1 cm^2 , womit die

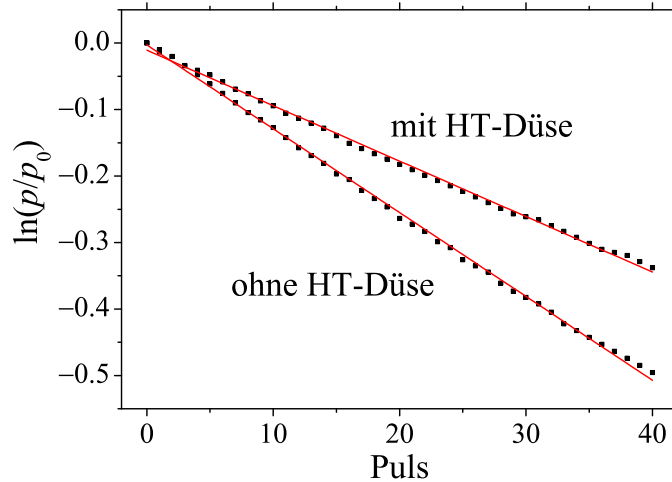


Abb. 2.2: Zur Bestimmung der Gasmenge pro Puls am *Popcorn-Jet*: Ausgehend von einem Helium-Druck von $p_0 = 1.5$ bar im Reservoir wurde wie unter normalen Messbedingungen (mit Molekularsieb in der Probekammer) das Makro JET_POPCORN.mtx angewandt, jedoch ohne Nachfüllen des Reservoirs mit Helium. Der Restdruck p im Reservoir wurde nach jedem Puls notiert. Unregelmäßige „Sprünge“ der Messwerte sind auf die geringe Anzahl an signifikanten Stellen der Druckanzeige zurückzuführen. Enthalten sind außerdem Ausgleichsgeraden, deren Steigung zur Abschätzung des bei 1.5 bar pro Puls transportierten Gasvolumens verwendet werden.

Schlitze ganz im Sinne der Erzeugung einer Jetexpansion den wesentlichsten Beitrag zum Strömungswiderstand darstellen sollten. Das Trägergas überwindet diese Schlitze ohne HT-Düse auf einer Strecke von weniger als 1 mm, in der HT-Düse jedoch auf 200 mm Länge. Um dem Einfluss dieses Unterschieds nachzugehen, wurde das übliche Makro JET_POPCORN.mtx zur Aufnahme von Jetspektren mit 40 Pulsen unter sonst typischen Bedingungen angewandt, jedoch ohne dabei das Nachfüllen von Helium in das Reservoir zuzulassen. Der Abfall des Helium-Drucks im Reservoir ist bei Verwendung der HT-Düse deutlich langsamer, wie Abb. 2.2 zeigt. Es ist daher auch plausibel, dass in Kap. 5 und 6 Hinweise gefunden werden, dass mit Verwendung der HT-Düse bei ansonsten gleichen Pulsparametern in der Regel ein Verlust an Bandenintensität in den Jetspektren verbunden ist. Ob die Gaspulse aufgrund des höheren Strömungswiderstandes auch zeitlich gedehnt werden, ließe sich durch eine Analyse der Nachscans einschätzen, was jedoch hier nicht verfolgt wird.

Es sei bemerkt, dass die Daten aus Abb. 2.2 eine gute Möglichkeit bieten, das pro Gaspuls transportierte Gasvolumen abzuschätzen. Anhand der Messdaten in halblogarithmischer Auftragung wird deutlich, dass im untersuchten Druckbereich der Druck im Reservoir p in guter Näherung exponentiell mit der Pulszahl x abfällt:

$$p = p_0 \exp(mx) \quad (2.1)$$

Darin entspricht die Konstante m der Steigung der Ausgleichsgeraden in Abb. 2.2. Die erste Ableitung dp/dx ist dann formal:

$$\frac{dp}{dx} = mp_0 \exp(mx) \quad (2.2)$$

Mit der Steigung m und mit Gl. 2.2 ist die Änderung des Drucks pro Puls $\Delta p/\Delta x$ bestimmbar, womit über das ideale Gasgesetz der Verlust an Stoffmenge Δn im Reservoir bestimmt werden kann. Man erhält bei 1.5 bar und 20 °C mit einer Pulsdauer von 316 ms vom Betrag etwa 54 mmol Helium ohne HT-Düse gegenüber 37 mmol mit HT-Düse. Das entspricht Volumina von grob 0.9 bzw. 0.6 L, also mit HT-Düse rund 1/3 weniger als ohne HT-Düse. Eine alternative Abschätzung in Ref. 42 liefert mit HT-Düse einen Gasdurchfluss von 3 bar·L·s⁻¹ mit den dort angegebenen Werten der verwendeten Größen, was etwa 0.12 mol/s entspricht und damit in sehr guter Übereinstimmung ist.

2.3 Störsignale in *Popcorn*-Jetspektren

Störsignale, im Folgenden aufgrund ihrer Form Spikes genannt, sind scharfe Ausschläge, die in ihrer Position statistisch verteilt in Probeinterferogrammen auftreten. Typischerweise erstrecken sie sich über 20–30 Interferogrammpunkte, die größten unter ihnen weisen eine relative Intensität von etwa 0.5 % gegenüber dem Interferogramm beim Ursprung (δ_0) auf. Hinsichtlich der Häufigkeit sind bisher zwei Datensätze im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Sönke Oswald^[44] und der Masterarbeit von Herrn Fabian Dietrich^[14] analysiert worden. Dabei wurden Störsignale als Spike interpretiert, wenn sie eine höhere relative Intensität als $3 \cdot 10^{-4}$ gegenüber dem Interferogramm beim Ursprung aufweisen und nicht zu nah am Ursprung liegen (größenordnungsmäßig $\delta_0 \pm 100$ Datenpunkte). Beide Datensätze zeigen eine sinnvolle Übereinstimmung der Häufigkeit von Spikes mit und ohne Hochtemperaturdüse. Zusammen wurden ohne HT-Düse in 563 von 4725 Probeinterferogrammen (12 %) und mit HT-Düse in 25 von 1280 Probeinterferogrammen (2 %) Spikes beobachtet.

Bisher wurde bei Anzeichen auf Spikes häufig der gesamte Messblock verworfen.^[42] Dadurch dass Spikes praktisch nur in Probeinterferogrammen auftreten, liefert ein Vergleich des S/N-Verhältnisses des gemittelten Probespektrums mit den gemittelten Nachscan-Spektren sofort eine zuverlässige Einschätzung. Nur in Einzelfällen wurden bisher die Interferogramme analysiert und spikefreie Interferogramme weiter verwendet. Je nach Prozedere ist entweder der Verlust an Messdaten oder der Aufwand an Nachbearbeitung unnötig hoch. Aus diesem Grund wurde ein OPUS-Makro (Anhang A.1) erstellt, das zu jedem einzelnen Gaspuls nacheinander eine Differenz aus

Probe- und Hintergrundinterferogramm bildet, anhand der der Nutzer je nach visuellem Eindruck entscheiden kann, ob der Scan aus der Gesamtmittelung herausgenommen werden soll oder nicht. Die weiteren Schritte übernimmt das Makro dann automatisiert. Das Makro ist flexibel, welche zwei Scanblöcke miteinander verglichen werden sollen, kann also beispielsweise auch den ersten Nachscan mit den Vorscans vergleichen und ein entsprechendes Absorbanzspektrum liefern (n1vm, s.o.). Auch wenn viele der Spikes auf den ersten Blick im Interferogramm erkennbar sind, gelingt das nicht bei Spikes in der Nähe des Zentrums des Interferogramms, wo das Verhältnis der Amplituden von Spikes zu „echter“ Interferogramminformation klein ist, sodass sich der Spike nicht genug abhebt. Die Differenzbildung vergrößert den Interferogrammbereich, in dem Spikes erkennbar sind (s.u.). Dies ist insbesondere von Vorteil, weil Spikes mit relativ kleinem Abstand zum Zentrum des Interferogramms nach Fouriertransformation auffälligere Artefakte zur Folge haben (s.u.). Das Makro wurde bisher erfolgreich in den Arbeiten von Fabian Dietrich,^[14] Sönke Oswald^[44] und Anja Poblitzki^[15] bei Anzeichen auf Spikes verwendet und seither nicht mehr modifiziert.

Zur Ursache von Spikes sind verschiedene Möglichkeiten diskutiert worden.^[14,44] Dass elektrische Schaltprozesse verantwortlich sind, ist insofern unwahrscheinlich, als die Verwendung der HT-Düse die Häufigkeit von Spikes reduziert. Wegen der zusätzlichen Heizungsregelung könnte die Häufigkeit allenfalls ansteigen oder unverändert bleiben. Außerdem lässt sich mit diesem Ansatz kaum erklären, warum Spikes nur in Probeinterferogrammen auftreten. Eine weitere Erklärung könnten Reflektionen an der Düsenplatte darstellen, die durch Vibrationen der Düsen Spitze während der Gaspulse den Detektor erreichen. In diesem Fall ist eine Veränderung durch Verwendung der HT-Düse plausibel, zumal sie andere Reflektionseigenschaften als die Düsenplatte hat. Dennoch würde man erwarten, dass solche Schwingungen, wenn auch mit reduzierter Häufigkeit, auch in Nachscans noch Spikes verursachen. Hinzu kommt, dass die HT-Düse auf größerer Länge frei von Wandkontakt gehalten wird, sodass Vibrationen eher größere Amplituden an der Düsen Spitze hervorrufen, womit die Häufigkeit vermutlich größer mit als ohne HT-Düse wäre. Am plausibelsten scheint die Theorie, dass die Spikes durch Streuung an kleinen Tröpfchen oder Partikeln in der Expansion verursacht werden.^[45] Damit ist im Einklang, dass nur Probescans betroffen sind und dass die HT-Düse die Häufigkeit reduziert, weil in der HT-Düse eine zusätzliche Erwärmung erfolgen kann und mehr Zeit zum Verdampfen bleibt.

Bevor ausgewählte Beispiele zum Einfluss von Spikes auf Probespektren diskutiert werden, sei eine Vorbemerkung geäußert. Die Fouriertransformation ist eine lineare Operation.^[46] Die Linearkombination des Interferogramms mit einem Spike wird also eine Linearkombination des Spektrums mit der Fouriertransformierten der Spikefunktion zur Folge haben, wobei sich die Amplitude des Spikes direkt auf dessen Fouriertransformierte niederschlägt. Es muss dabei noch bedacht werden, dass über die

Apodisierungsfunktion die Amplituden modifiziert werden, sodass letztere mit wachsendem Abstand zum Interferogramm-Ursprung (δ_0) kleiner werden.

Der Einfluss von Spikes auf das resultierende Probespektrum sowie die Verbesserung durch Entfernen des entsprechenden Interferogramms aus der Mittelung werden anhand von Abb. 2.3 deutlich. Im oberen Teil sind beispielhaft Interferogramme gezeigt, die Spikes enthalten, wobei auch die Position im Interferogramm angegeben ist. In d ist außerdem die Differenz aus dem gezeigten Interferogramm und dem zugehörigen Hintergrund-Interferogramm enthalten, sodass der Spike erkennbar wird. Im unteren Teil sind gemittelte Probespektren vor (P+) und nach (P-) Entfernen des Interferogramms aus der Mittelung sowie deren Differenz ΔP gezeigt. Es sei auf die unterschiedliche Skalierung der Wellenzahl-Skala in den Beispielen a bis d hingewiesen.

Schon durch Vergleich der Spektren P+ und P- sind Kosinus-artige Verläufe in den Spektren P+ erkennbar, doch erst die jeweilige Differenz hebt dies deutlich hervor. Ein Kosinus-artiger Verlauf ist plausibel, weil die Fouriertransformation einer Kosinusfunktion einen diskreten Wert (wie einen unendlich schmalen Spike) liefert. Bei ΔP im Beispiel a sind am ehesten langperiodische Schwankungen der Amplituden erkennbar, die vermutlich dominant von dem zweiten, kleineren Spike verursacht werden. Dabei führt die kleinere Verschiebung vom Ursprung zu einer größeren Periode σ . Dies ist anders im Beispiel b, in dem der kleine Spike links eine Überlagerung mit einer Kosinusfunktion kurzer Periode zur Folge hat, die die Maxima und Minima in ΔP mit mehreren kleinen Spitzen ausstattet. Grundsätzlich sind die Amplituden in ΔP im Beispiel a verhältnismäßig klein gegenüber b und c, obwohl der Spike selbst ähnlich groß ist. Dies ist eine Folge der Apodisierungsfunktion.

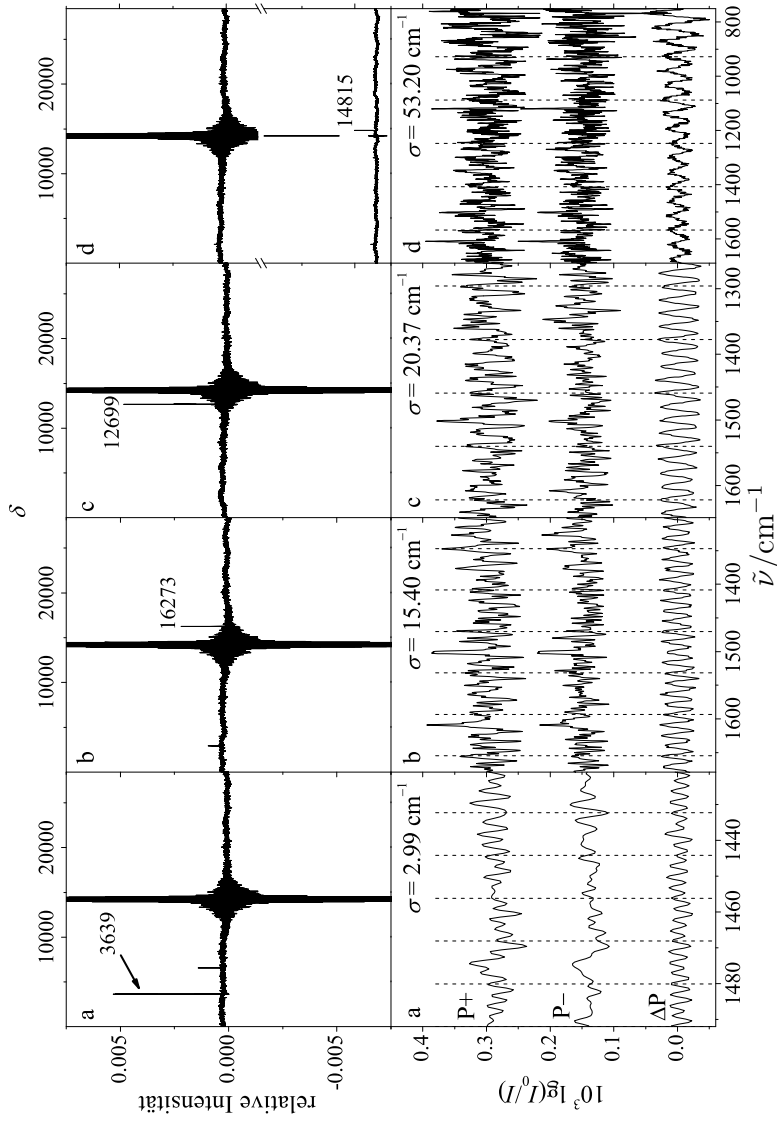


Abb. 2.3: Zum Einfluss von Spikes. Obere Hälfte: Probe-Interferogramme mit Spikes von a zu d in sinkendem Abstand zum Interferogramm-Zentrum; in d ist außerdem die Differenz zwischen Probe- und Hintergrundscan gezeigt, die einen Spike erkennen lässt. Untere Hälfte: gemittelte Probespektren vor (P+) und nach (P-) Entfernen des jeweils oberen Interferogramms aus der Mittelung sowie deren Differenz ΔP . Die Probespektren P+ stellen eine Mittelung von 20 (a-c) bzw. 17 Scans (d) dar. σ sind Perioden der erkennbaren Kosinus-artigen Verläufe in den Differenzspektren mit Markierung mancher Maxima durch vertikale, gestrichelte Linien. Reste von Methylformanilid (Abschnitt 7.2) sind für angedeutete Banden verantwortlich.

Es sei bemerkt, dass die in Abb. 2.3 angegebenen Perioden σ , die Lage des Spikes im Interferogramm δ , die Position des Ursprungs des Interferogramms δ_0 (hier 14220 bzw. 14221) und die Wellenzahl des Helium-Neon-Lasers $\tilde{\nu}_{\text{HeNe}}$ (15799.83 cm^{-1}), der zur Bestimmung der Spiegelposition im FTIR-Spektrometer verwendet wird, folgender Gleichung 2.3 genügen:

$$\sigma = \frac{2\tilde{\nu}_{\text{HeNe}}}{|\delta - \delta_0|} \quad (2.3)$$

Eine Plausibilisierung der Gleichung ist möglich, wenn man bedenkt, dass $2\tilde{\nu}_{\text{HeNe}} = (\lambda_{\text{HeNe}}/2)^{-1}$ ist, wobei λ_{HeNe} die Wellenlänge des HeNe-Lasers ist. Demnach kann σ als Maß für den Kehrwert der Spiegelauslenkung interpretiert werden, bei der der Spike liegt: Der Gangunterschied der Strahlen des HeNe-Lasers reflektiert vom beweglichen und vom festen Spiegel ist doppelt so groß wie die Auslenkung des beweglichen Spiegels. Wird also bei Gangunterschieden in Schritten der Laserwellenlänge λ_{HeNe} ein Interferogramm-Datenpunkt aufgenommen, entspricht dies Spiegelauslenkungen in Schritten von $\lambda_{\text{HeNe}}/2$. Damit ergibt sich die Spiegelauslenkung (mit der Dimension einer Länge) zu $|\delta - \delta_0| \cdot \lambda_{\text{HeNe}}/2$, dem Kehrwert von σ , welches als Dimension eine inverse Länge hat.²

Anhand von Gl. 2.3 wird auch deutlich, dass Spikes sehr nahe am Interferogramm-Ursprung ($\delta_0 \pm 100$) eine so große Periode zur Folge haben, dass sie im Spektrum u.U. gar nicht als Spike-Artefakte identifiziert, sondern als eine Krümmung der Basislinie interpretiert werden.

2.4 Filet-Jet

Der *Filet-Jet*^[3,49] kombiniert wie der *Popcorn-Jet* die FTIR Spektroskopie mit der Überschallexpansionstechnik. Der grundsätzliche Aufbau ist dementsprechend ähnlich. Das Akronym *Filet* steht dabei für „fine but lengthy“ und bezieht sich auf die lange Einfach-Schlitzdüse ($600 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$), vor der der IR-Strahl parallel in einem Abstand von etwa 10 mm kreuzt. Der lange Absorptionsweg erhöht das S/N-Verhältnis gegenüber dem *Popcorn-Jet*. Die größere Querschnittsfläche der Schlitzöffnung und damit einhergehend der größere Durchsatz erfordern, dass gleichzeitig über sechs Magnetventile das mit zu untersuchender Substanz angereicherte Trägergas in eine Präexpansionskammer zugeführt wird, um einen ausreichenden Nachschub während der Pulse zu gewährleisten. Dementsprechend sind auch ein größeres Puffervolumen (23 m^3) und eine höhere Pumpleistung ($2500 \text{ m}^3/\text{h}$) nötig. Zur Probenpräparation stehen zwei unabhängig temperierbare Glassättiger zur Verfügung. Das jeweilige Trägergas durchströmt den Sättiger, nimmt dabei die zu untersuchende Substanz auf und

²Beim „Oversampling“ wird bei Gangunterschieden in Schritten der *halben* Laserwellenlänge $\lambda_{\text{HeNe}}/2$ ein Interferogramm-Datenpunkt aufgenommen,^[47,48] wobei die Interpretationen qualitativ ihre Gültigkeit behalten und entsprechende Faktoren 2 bzw. 1/2 einzufügen sind.

gelangt dann Magnetventil-gesteuert in ein Gasreservoir (67 L), wobei die Gaszufuhr über beide Sättiger in das Reservoir unabhängig regelbar ist. Mit diesem Aufbau können also zwei Substanzen mit unterschiedlichem Dampfdruck in mehr oder weniger beliebigem Verhältnis untersucht werden. Die wesentliche Einschränkung gegenüber dem *Popcorn*-Jet ist jedoch, dass die meisten Teile der Apparatur nicht beheizbar sind. Die Temperaturobergrenze für die Sättiger liegt bei der Umgebungstemperatur, weil andernfalls Substanz in den unbeheizten Teilen der Apparatur kondensieren würde. Damit ist der *Filet*-Jet auf Substanzen ausreichender Flüchtigkeit beschränkt, größenordnungsmäßig mit einem Dampfdruck von 0.1 mbar bei Umgebungstemperatur. Typische Abstände zwischen IR Strahl und Düse sind mit 10 bis 20 mm etwas größer als am *Popcorn*-Jet.

Die zwei gezeigten *Filet*-FTIR Jetspektren von *N,N*-Dimethylformamid in Abb. 7.1 wurden freundlicherweise von Herrn Franz Kollipost aufgenommen. Dabei wurde der Detektor „MCT Sandwich alt“ mit dem Sockel des Detektors „MCT 2mm neu“ mit einem Vorwiderstand von $R = 1.2 \text{ k}\Omega$ verwendet. Im FTIR-Spektrometer (IFS 66v/S von Bruker) diente ein Globar als Strahlungsquelle, das Fenster-, Linsen- und Strahlteilermaterial war Kaliumbromid. Die Spektren wurden durch OPUS gesteuert mit dem Experiment fKMCT 5mm.XPM bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 kHz, einer Auflösung von 2 cm^{-1} und einer Apertur von 5 mm aufgenommen. Der Ablauf des Makros mit Hintergrund, Vor-, Probe- und Nachscans ist dem des am *Popcorn*-Jet verwendeten analog. Der Reservoir-Druck betrug 1.6 bar, als Trägergas diente Helium.

2.5 Curry-Jet

Der *Curry*-Jet verbindet klassische Raman-Streuung mit der Überschallexpansionstechnik, worauf das Akronym abgeleitet aus „classical *unrestricted* Raman spectroscopy“ direkt Bezug nimmt. Der Aufbau wurde schon mehrfach detailliert beschrieben (Ref. [50, 51] und weitere Literatur darin), weshalb hier nur ein Überblick gegeben wird. Größere Umbaumaßnahmen beschrieben in Ref. 52 erfolgten erst nach der Aufnahme aller hier gezeigten Spektren.

Bei hinreichender Flüchtigkeit der zu untersuchenden Substanz dient ein temperierbarer Glassättiger zur Anreicherung des Trägergases (in dieser Arbeit Helium) mit der Substanz. Dieser Glassättiger wurde bei der Aufnahme der Raman Jetspektren zu Kap. 6 verwendet. Das Gemisch wird mit einer Druckregelung bei 0.7 bar in einem Reservoir (4.7 L) vorgelegt und in der Vakuumkammer ($40 \times 60 \times 60 \text{ cm}^3$) kontinuierlich durch eine Schlitzdüse ($0.15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) expandiert. Während der Expansion wird ein Hintergrundsdruck von 1–2 mbar erreicht, wobei die Vakuumkammer ebenfalls kontinuierlich mit einem Pumpsystem aus zwei Wälzkolbenpumpen (500 und $250 \text{ m}^3/\text{h}$)

und einer Drehschieberpumpe evakuiert wird. Bei geringer Flüchtigkeit der Probesubstanz wird im Reservoir reines Trägergas vorgelegt, das dann durch einen beheizbaren Metallsättiger geführt wird, bevor es zur Schlitzdüse gelangt. Damit verbunden ist die Notwendigkeit des Beheizens der Düse und der Durchführung in die Vakuumkammer ab dem Metallsättiger, um Kondensation zu vermeiden. Bevor das Trägergas in den Metallsättiger gelangt, wird es in einem Heizschlauch vorgewärmt, damit die Temperatur im Metallsättiger möglichst stabil ist. Die Temperaturen der verschiedenen beheizten Teile können unabhängig voneinander geregelt werden. Verwendet wurde diese beheizbare Variante, aufgebaut von Herrn Dr. Nils Lüttschwager,^[50] zur Aufnahme der Raman Jetspektren zu den Kapiteln 4 und 5. Zur Aufnahme der Spektren von der gemischten Expansion von Indanol und Wasser (Abb. A.5 im Anhang) wurden beide Sättiger verwendet und zusätzlich reines Helium über einen weiteren Zugang in das Reservoir beigemischt, um die Wasserkonzentration im Wasser/Helium-Gemisch aus dem Glassättiger zu reduzieren.

Als Strahlungsquelle wird ein Dauerstrich-Laser der Fa. Coherent (VerdiTM V18) mit 18 W Maximalleistung eingesetzt. Es handelt sich um einen intern frequenzverdoppelten, diodengepumpten Nd:YVO₄-Laser, der bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm Strahlung emittiert. Über zwei Umlenkspiegel gelangt der Laserstrahl durch ein Quarzfenster in die Vakuumkammer. In der Vakuumkammer wird der Laserstrahl mit einer Linse senkrecht zur Expansionsrichtung und parallel zum Schlitz auf den Bereich zentral vor dem Schlitz fokussiert, wobei der Strahldurchmesser fokussiert etwa 30 μ m beträgt. Das gestreute Licht wird mit einem Objektiv (Nikon GmbH, Nikkor 50 mm, $f/1.2$) senkrecht zur Expansion und zum Laserstrahl gesammelt und kollimiert. Nach Austritt aus der Vakuumkammer durch ein Quarzfenster wird es auf den Eintrittsspalt (hier 75 μ m) eines Monochromators fokussiert. Photonen mit der Anregungswellenlänge des Lasers (Rayleigh-Linie) und Streulicht werden mit einem Kantenfilter (hier zur Messung des Stokes-Bereichs der Fa. L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG) herausgefiltert. Als Monochromator dient ein McPherson Inc. Model 2051 (1000 mm Brennweite, $f/8.6$) mit einem Gitter mit 1200 gr/mm. Als Detektor dient eine CCD-Kamera (PI Acton Spec-10: 400 B/LN) mit 1340 \times 400 Pixeln. Im üblichen Messbetrieb werden die Zählereignisse einer Spalte aus 400 Pixeln für die Dauer von 100 s aufaddiert, sodass ein Roh-Spektrum aus einer Photonenzahl zu jeder der 1340 Pixelspalten besteht. Zur Umrechnung in eine Wellenzahl-Skala wird ein Kalibrierpektrum von einer Ne I Lampe (L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG, Typ LSP032) aufgenommen, die beobachteten Banden mithilfe der NIST-Datenbank^[53] entsprechenden Wellenlängen zugeordnet und dann ein Polynom zweiten Grades als Fitfunktion genutzt, wofür ein Matlab^[54]-Skript verwendet wird.^[55]

Das Matlab-Skript dient außerdem zur weiteren Bearbeitung der Roh-Spektren. Einzelne Photonen vor allem kosmischen Ursprungs erreichen statistisch verteilt die CCD-Kamera und erzeugen Störsignale auf einzelnen Pixeln. Um solche Spikes identifizieren zu können, werden Messcyclen aus mindestens sechs Roh-Spektren durchgeführt. Das

Matlab-Skript vergleicht für jede Pixelnummer (also alle 1340 Spalten von je 400 aufaddierten Pixeln) die Intensität, d.h. die Anzahl an Zählereignissen, in einem Roh-Spektrum mit dem Mittelwert im Messcyclus. Bei Überschreitung eines einstellbaren Grenzwertes für die Abweichung vom Mittelwert im Messcyclus wird der Datenpunkt als von einem Spike betroffen interpretiert. Dann wird die Intensität in dem betroffenen Roh-Spektrum durch den Mittelwert der Intensitäten der vorher und nachher aufgenommenen, spikefreien Roh-Spektren ersetzt, womit der Spike entfernt wurde. Wiederholtes Durchlaufen dieses Schemas mit sinkendem Grenzwert entfernt in den allermeisten Fällen zuverlässig alle Spikes.

In dieser Arbeit spielt an einigen Stellen die Entwicklung verschiedener Banden bei verändertem Düsenabstand eine Rolle. Weil der Laserstrahl mit $30\ \mu\text{m}$ im Fokus im Vergleich zu den einigen Millimetern in FTIR Jetexperimenten sehr schmal ist, können Düsenabstände auf einer Zehntelmillimeter-Skala aufgelöst werden. Damit verbunden sind jedoch höhere Anforderungen an die Justierung. Die wesentlichen zur Feinjustierung beweglichen Teile sind die Düse und das Objektiv. Beide werden elektrisch motorisiert gesteuert. Der Abstand zwischen der Schlitzdüse und dem Laserstrahl kann auf einer Mikrometer-Skala eingestellt werden.^[51] Die Nullposition wird definiert, indem eine Neonlampe außerhalb der Vakuumkammer gegenüber von der Detektionsoptik positioniert wird. Dann wird der Düsenabstand verringert, bis die Düse den Strahlengang derart blockiert, dass nur noch die Hälfte der Lichtintensität detektiert wird. Durch den Verzicht auf Laserstrahlung zur Bestimmung des Düsenabstandes wird verhindert, dass der Laserstrahl die Düsen spitze trifft und dabei Schäden verursachen kann. Typische Düsenabstände liegen zwischen 1 und 3 mm.

2.6 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tab. A.2 im Anhang aufgelistet. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. Nur Molekularsieb wurde vor der Verwendung einmalig bei $120\ ^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck für einige Stunden ausgeheizt.

3 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen sind ein zentraler Teil dieser Arbeit. Sie werden mit den Programmen Gaussian 09^[56,57] und Turbomole^[58,59] durchgeführt. Dabei werden vor allem DFT-Methoden und auch einige Wellenfunktions-basierte *ab initio* Methoden genutzt, während Kraftfeld-Methoden nicht zum Einsatz kommen.

Es werden geschlossenschalige Moleküle in ihrem elektronischen Grundzustand behandelt. Die Generierung von Startstrukturen zur Minimumsuche erfolgt möglichst systematisch „per Hand“, wobei wiederholtes Auffinden gleicher Minimumstrukturen als Hinweis gedeutet wird, dass die Potentialhyperfläche einigermaßen vollständig abgesucht ist. Die Suche nach Minimumstrukturen wird stets auf B97-D-Niveau (s.u.) durchgeführt, welches als einfaches GGA mit Dispersionskorrektur bei verhältnismäßig geringem Rechenaufwand einen Mittelweg zwischen Kosten und Vorhersagequalität darstellt. Anzeichen dafür, dass sich Minimumstrukturen auf B97-D-Niveau wesentlich von denen auf anderen Niveaus unterscheiden, sind keine beobachtet worden, was indirekt als Hinweis dienen mag, dass andere Niveaus auch keine (wichtigen) Minima vorhersagen würden, die auf B97-D-Niveau keine solchen sind. Die Geometrien wurden dann auf verschiedenen anderen, in der Regel teureren Niveaus nachoptimiert, die hinsichtlich der Aussagekraft relativer Energien und harmonischer Wellenzahlen als überlegen eingeschätzt werden.

Bei DFT-Methoden wird in der Regel eine Frequenzrechnung in doppelt-harmonischer Näherung angeschlossen, um sicherzustellen, dass ein Minimum gefunden ist, und um bei hinreichend niedriger relativer Energie der Struktur die berechneten Wellenzahlen und IR Bandenstärken zum Vergleich mit experimentellen Spektren zu nutzen. Sofern die Aufnahme von Raman Jestspektren lohnenswert erscheint bzw. bereits erfolgt ist, werden auch differentielle Raman-Streuquerschnitte bei einer Wellenlänge von 532 nm im 90°-Streuwinkel unter Annahme einer Schwingungstemperatur von 100 K berechnet.^[50,51] Letztere Annahme hat im Wellenzahl-Bereich der OH-Streckschwingungen allerdings keinen signifikanten Einfluss, da die Population angeregter Schwingungszustände vernachlässigbar ist.^[60]

Ein wichtiger Aspekt insbesondere bei der quantenchemischen Behandlung von Aggregaten stellt der Basissatzfehler dar.^[61] Hier sei eine methodische Aufteilung in zwei Beiträge genutzt.^[62,63] Beide Beiträge sind letzten Endes auf die Verwendung eines Basissatzes endlicher Größe zurückzuführen. Der BSIE (Basis set incompleteness error)

tritt unabhängig davon auf, ob ein durchgängig kovalentes Molekül oder ein Aggregat behandelt wird. Je nach quantenchemischer Methode gibt es verschiedene Extrapolationsmöglichkeiten, die Größe dieses Fehlers abzuschätzen bzw. zu minimieren.^[61,64] Etwas spezieller ist der BSSE (Basis set superposition error). Dieser tritt auf, wenn sich zwei Fragmente A und B hinreichend nahe kommen, sodass das Fragment A vom Basissatz des Fragmentes B und umgekehrt profitiert. In anderen Worten ist der Basissatz zur Beschreibung von Fragment A im System AB größer als in dem einzelnen, von B unabhängigen System A (und analog für B). Handelt es sich bei A und B um zwei Moleküle, die nicht-kovalent miteinander wechselwirken, bewirkt der (intermolekulare) BSSE eine künstliche Absenkung der Energie im Dimer (allgemein im Supermolekül), sodass die Dissoziationsenergie überschätzt wird. Handelt es sich um verschiedene Teile eines einzigen Moleküls, spricht man vom intramolekularen BSSE.^[61] Eine Möglichkeit zur Abschätzung des intermolekularen BSSE ist die Counterpoise-Korrektur (CP),^[65] die hier an verschiedenen Stellen verwendet wird. Dabei werden auf B3LYP-D3-Niveau meistens Geometrieoptimierungen mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt, Einzelpunktrechnungen an Geometrien ohne CP-Korrektur nur selten. Primäres Ziel dabei ist, die Größenordnung des BSSE abzuschätzen und sicherzustellen, dass sein Einfluss auf die Interpretationen gering ist. Typischerweise ist der BSSE bei korrelierten *ab initio* Methoden größer als bei DFT-Methoden.^[61]

Für die in diesem Kapitel diskutierten Kombinationen aus Methode und Basissatz werden in Tab. 3.1 Standardbezeichnungen eingeführt, die in der gesamten Arbeit verwendet werden. Sofern nicht anders erwähnt, wurde die jeweilige Kombination aus Methode und Basissatz für eine Geometrieoptimierung und in der Regel anschließende Frequenzrechnung verwendet. Einzelpunktrechnungen werden entsprechend gekennzeichnet.

Grundsätzlich werden elektronische Energien E_e und (in der Regel harmonisch) Schwingungsnulldpunkts-korrigierte Energien E_0 verwendet und ausgewertet. Dabei werden auch bei Aggregaten bevorzugt relative Energien unterschiedlicher Konformere angegeben, weil sie zügiger als analoge Dissoziationsenergien D_e und D_0 vergleichbar sind. Relative Energien werden nicht mit einem Δ versehen, sondern direkt als E_e und E_0 angegeben. Dissoziationsenergien sind immer auf zwei stabilste, nicht wechselwirkende Monomere bezogen, wenn nicht explizit anders hervorgehoben.

3.1 Methoden

Zunächst werden die verschiedenen quantenchemischen Methoden kurz vorgestellt. Bei den DFT-Methoden wird sich an der „Jakobsleiter“ der DFT orientiert.^[66] Obwohl die Basissätze erst im Anschluss diskutiert werden, finden schon einige Aspekte zur

Abkürzung	Bedeutung bzw. Befehl in Gaussian
<i>Turbomole:</i>	
B3LYP-D3	B3LYP/def2-TZVP mit D3 Dispersionskorrektur mit Zero-Damping
B3LYP-D3+CP	Geometrieoptimierung mit Counterpoise-Korrektur auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit D3 Dispersionskorrektur mit Zero-Damping
B3LYP-D3BJ	B3LYP/def2-TZVP mit D3 Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung
MP2	RI-MP2/aug-cc-pVTZ (Modul RICC2)
MP2 + Δ CCSD(T)	RI-CCSD(T)/6-311+G*-Punktrechnung an einer RI-MP2/aug-cc-pVTZ optimierten Geometrie, Δ CCSD(T) = CCSD(T)/6-311+G* - MP2/6-311+G* wird addiert zur RI-MP2/aug-cc-pVTZ-Energie (Gl. 3.1 und 3.2)
CCSD(T)	RI-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Punktrechnung an einer RI-MP2/aug-cc-pVTZ optimierten Geometrie
<i>Gaussian:</i>	
ω B97X-D	ω B97X-D/TZVP/TZVPFit denfit
M062X	M062X/QZVP
B97-D	B97D/TZVP/TZVPFit denfit
B2PLYP-D	B2PLYPD/TZVP
B2PLYP-D3BJ	B2PLYPD3/TZVP (verwendet Becke-Johnson Dämpfung)

Tab. 3.1: Abkürzungen für quantenchemische Methoden, die in dieser Arbeit verwendet werden. Sofern nicht anders erwähnt, handelt es sich um auf dem jeweiligen Niveau optimierte Geometrien.

Wahl der Basissätze Erwähnung. Dies gilt analog für Aussagen zur Erfassung von Dispersionswechselwirkungen. Folgende Methoden werden in dieser Arbeit verwendet:

- B97-D:^[9] Das B97-D-Funktional basiert auf Beckes Funktional B97,^[67] enthält aber nur den GGA („generalized gradient approximation“) Teil mit Grimmes D2 Korrektur.^[9] Weil es keinen Hartree-Fock-Austausch (HF) enthält, ist es das günstigste hier verwendete Funktional und wurde dementsprechend zum Scannen der Potentialhyperflächen nach Minima verwendet. Wegen dieses exploratorischen Charakters kann es mit einem kleineren (def-)TZVP-Basissatz kombiniert werden. Ergebnisse dieser Methode werden bei großen Systemen gezeigt, wenn teurere Vergleichsmethoden den Rahmen sprengen würden. Mit der D3 Korrektur scheint es (zumindest in der Gaussian-Implementierung) übermäßig viele imaginäre Wellenzahlen zu liefern,^[15] was auch in dieser Arbeit beobachtet wird. Daher werden keine Ergebnisse auf B97-D3(BJ)-Niveau gezeigt.

- ω B97X-D:^[68, 69] In diesem „long-range-corrected“ (LC-)Hybrid-Funktional wird die Austauschwechselwirkung bei großen Inter-Elektronenabständen vollständig mittels HF-Austausch berechnet, während bei kleineren die Gewichtung des modifizierten B97 Austauschfunctionals wächst. Außerdem ist die alte Grimme D2-Korrektur mit modifizierter Dämpfungsfunktion enthalten. Wegen des HF-Austausches ist diese Methode ähnlich teuer wie andere Hybrid-Funktionale. Sie wird kombiniert mit dem (def-)TZVP-Basissatz als Vergleichsmethode eingesetzt.
- B3LYP-D3(BJ):^[70] Die **B**ecke-**3**-Parameter-**L**ee-**Y**ang-**P**arr-Methode ist vermutlich das am weitesten verbreitete Hybrid-Funktional. Es ist die in dieser Arbeit am häufigsten eingesetzte Methode. Für semi-quantitative Aussagen wird dazu der neuere def2-TZVP-Basissatz verwendet. Für eine geeignete Erfassung von Dispersionswechselwirkungen wird es mit Grimme's D3 Korrektur kombiniert, in einigen Fällen mit Becke-Johnson Dämpfung.
- M062X:^[71] Diese Methode ist ein Hybrid-Meta-GGA. Es ist derart parametrisiert, dass es zur Beschreibung von Systemen, in denen nicht-kovalente Wechselwirkungen und Dispersionswechselwirkungen eine Rolle spielen, geeignet sei, enthält aber keine explizite Dispersionskorrektur. Nur eine kleine Auswahl an Ergebnissen wird hier gezeigt, für die auf einen großen Basissatz QZVP zurückgegriffen wird, um einen unwahrscheinlichen, aber nicht gänzlich auszuschließenden Basissatzeffekt bei vereinzelt Ergebnissen mit Ausreißercharakter auszuschließen.
- B2PLYP-D(3BJ):^[72, 73] Hierbei handelt es sich um ein Doppelhybrid-Funktional.^[74] Doppelhybrid-Funktionale sind Hybrid-Funktionale, die zusätzlich MP2-artige Störungstheorie verwenden. Sie sind dementsprechend teurer, gehören aber zu den leistungsfähigsten DFT-Methoden.^[74-76] Die Verwendung von MP2-Störungstheorie lässt die nötige Basissatz-Größe etwas steigen,^[76] wie auch in Abschnitt 9.10 deutlich werden wird. Um dennoch die Anwendbarkeit auch bei größeren Systemen zu prüfen, wird es mit dem (def-)TZVP-Basissatz und nur in Ausnahmefällen mit größeren Basissätzen kombiniert. In der älteren Gaussian 09-Version (Rev. A.02)^[56] wird die D2-Korrektur von Grimme verwendet (B2PLYP-D), erst mit der neueren Rev. D.01^[57] die D3-Korrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung (B2PLYP-D3BJ).
- MP2:^[77] Die Methode MP2 (Møller-Plesset-Störungstheorie) wird in dieser Arbeit in Kombination mit CCSD(T)-Punktrechnungen zur Erfassung höherer Elektronenkorrelation^[78] als eine Art *ab initio* Referenz-Methode genutzt. Weil bei korrelierten *ab initio* Methoden die Basissatz-Konvergenz langsamer ist,^[61] wird sie mit dem relativ großen Basissatz aug-cc-pVTZ (in Einzelfällen auch

aug-cc-pVQZ) kombiniert. Die MP2-Methode erfasst grundsätzlich Dispersion, wobei für eine genauere Diskussion auf den Abschnitt 3.5 verwiesen sei.

- CCSD(T):^[79–81] Diese Coupled-Cluster-Methode mit Einzel-Elektronenanregungen (Singles), Zweifachanregungen (Doubles) und störungstheoretisch behandelten Dreifachanregungen (Triples) gilt als der Goldstandard der Quantenchemie.^[82] Sie ist gut geeignet für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten, geschlossenschaligen Moleküle mit wohl definiertem elektronischen Grundzustand. Weil sie relativ teuer ist, wird an einigen Stellen auf folgende Näherung zurückgegriffen:^[78]

$$\text{CCSD(T)}_{\text{CBS}} \approx \text{MP2}_{\text{CBS}} + \Delta\text{CCSD(T)}_{\text{kleine Basis}} \quad (3.1)$$

Der letzte Summand wird dabei berechnet als:

$$\Delta\text{CCSD(T)}_{\text{kleine Basis}} = \text{CCSD(T)}_{\text{kleine Basis}} - \text{MP2}_{\text{kleine Basis}} \quad (3.2)$$

Demnach kann eine CCSD(T)-Energie am Basissatzlimit (CBS) angenähert werden durch eine MP2-Energie am Basissatzlimit addiert zu einem Korrekturterm $\Delta\text{CCSD(T)}$ für höhere Elektronenkorrelation, zu dessen Berechnung die Verwendung einer kleineren Basis genügt. Die Gültigkeit der Näherung beruht auf einer glücklichen Kompensation der Basissatzabhängigkeiten der CCSD(T)-Methode.^[78] Es sei mit den Gleichungen nicht suggeriert, dass die Basis aug-cc-pVTZ nah am Basissatzlimit sei, sondern dass sie eine verhältnismäßig große Basis darstellt, mit der nicht alle Systeme dieser Arbeit auf CCSD(T)-Niveau behandelt werden können, sodass $\Delta\text{CCSD(T)}$ dann mit der kleineren Basis 6-311+G* berechnet wird. Eine Überprüfung der Gültigkeit dieser Näherung wird an verschiedenen Stellen erfolgen.

3.2 Basissätze

In dieser Arbeit werden Basissätze verwendet, die häufig mit den Namen ihrer (wichtigsten) Entwickler, J.A. Pople, R. Ahlrichs und T.H. Dunning Jr., identifiziert werden. Von den Pople-Basissätzen findet in dieser Arbeit 6-311+G*, ein Triple Zeta Basissatz mit Polarisationsfunktionen (*) und diffusen Funktionen (+) an Nicht-Wasserstoffatomen, Verwendung.^[83,84] In dieser Nomenklatur liefern die Ziffern konkrete Informationen über das Kontraktionsschema. Dieser Basissatz wird nur für $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beiträge verwendet (Gl. 3.1 und 3.2).

Bei den DFT-Methoden finden die segmentiert kontrahierten Basissätze von Ahlrichs Anwendung.^[85–87] Zur Suche nach Konformeren mit der B97-D-Methode wird ein Triple Zeta Basissatz mit Polarisationsfunktionen (def-)TZVP verwendet.^[85] Die optimierten def2-Varianten stehen in Gaussian 09 Rev. A.02 noch nicht standardmäßig zur Verfügung und Rechnungen auf B97-D-Niveau haben ohnehin eher explorativen Charakter. Insbesondere in Kap. 6 wird diese Basis auch bei B2PLYPD-Rechnungen

genutzt, wobei sich jedoch andeutet, dass dieses Doppelhybrid-Funktional von einem größeren Basissatz profitiert hätte (Abschnitt 9.10). Für Rechnungen mit Turbomole auf B3LYP-D3-Niveau wird der etwas größere Basissatz def2-TZVP^[87] genutzt. Einige Rechnungen werden auch mit der Methode M062X durchgeführt, die mit einem Quadrupel Zeta Basissatz mit Polarisationsfunktionen QZVP^[86,87] kombiniert wird. Bei den Ahlrichs-Basissätzen werden diffuse Funktionen mit einem zusätzlichen D am Ende gekennzeichnet.

Für *ab initio* Methoden wird bevorzugt auf die korrelationskonsistenten (cc) Basissätze von Dunning zurückgegriffen.^[88,89] Für MP2-Geometrieoptimierungen wird der um diffuse Funktionen vergrößerte (aug) Triple Zeta Basissatz mit Polarisationsfunktionen aug-cc-pVTZ verwendet. Sofern es die Systemgröße zulässt, ist dies auch der für CCSD(T)-Punktrechnungen bevorzugte Basissatz. In Einzelfällen wird die größere Quadrupel Zeta Basis aug-cc-pVQZ für Benchmark-Zwecke genutzt (Abschnitt 9.10). Die RI-Näherung („Resolution of the Identity“) oder auch „density fitting“ ist eine Näherung zur Lösung verschiedener Integrale, die die Skalierung des Rechenaufwandes mit der Systemgröße formal reduziert und daher ab einer gewissen Systemgröße Rechenzeit spart.^[90] Falls von der RI-Näherung Gebrauch gemacht wird, werden hierfür die jeweils analog benannten Hilfsbasissätze verwendet. Einzige Ausnahme bildet hier der Basissatz 6-311+G*, der mangels dafür optimiertem Hilfsbasissatz in Turbomole 6.5 stattdessen mit einem größeren und formal ähnlichen def2-TZVPD Hilfsbasissatz kombiniert wird.

Obwohl es sich damit bei den meisten in dieser Arbeit verwendeten Basissätzen um Triple Zeta Basissätze mit Polarisationsfunktionen und eventuell zusätzlichen diffusen Funktionen handelt, unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Größe. Zur Verdeutlichung sind in Tab. 3.2 die Anzahl der scf-Basisfunktionen sowie die Anzahl an primitiven Gaussfunktionen verschiedener Basissätze am Beispiel des *N,N*-Dimethylformamids (C_3H_7NO) gezeigt. Die Angaben sind entnommen aus den jeweiligen Outputs von Turbomole und Gaussian. Der Pople-Basissatz ist dementsprechend der kleinste, gefolgt von den Ahlrichs-Basissätzen mit einer nicht unerheblichen Vergrößerung in der def2-Variante und einer weiteren beim Hinzufügen diffuser Funktionen (D). Der größte Basissatz, aug-cc-pVTZ von Dunning, enthält schließlich eine zwei- bis dreifache Anzahl an Funktionen gegenüber dem Pople-Basissatz.

3.3 Details zu Einstellungen

Weil von Gaussian und Turbomole im Verlauf der Arbeit Updates veröffentlicht wurden, sind unterschiedliche Versionen zum Einsatz gekommen. Neuere Versionen wurden nicht zuletzt verwendet, um von verbessertem oder erweitertem Programmcode oder neueren Methoden zu profitieren. Es werden jedoch ausschließlich mit derselben

Tab. 3.2: Anzahl an scf-Basisfunktionen (n_{scf}) und primitiven Gaussfunktionen (n_{Gauss}) zur Beschreibung des *N,N*-Dimethylformamids ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) bei ausgewählten Basissätzen.

Basissatz	n_{scf}	n_{Gauss}
6-311+G*	131	210
(def-)TZVP	137	231
def2-TZVP	197	286
def2-TZVPD	251	340
aug-cc-pVTZ	391	505

Version desselben Programms berechnete Größen miteinander verrechnet. Konkret sind folgende Versionen von Gaussian und Turbomole zum Einsatz gekommen:

- Turbomole 6.3.1^[58] mit einer gepatchten (inoffiziellen) Version von AOFORCE. Dabei handelt es sich um eine beta-Version zu Turbomole 6.4, die wegen einer verbesserten Implementierung der Dispersionskorrektur D3 (insbesondere des Gradienten) und smp-Parallelisierbarkeit bevorzugt wurde; verwendet wurde diese Kombination für praktisch alle Rechnungen auf B3LYP-D3(/def2-TZVP)-Niveau.
- Turbomole 6.5.^[59] Diese Version wurde für die Methoden B3LYP-D3BJ/def2-TZVP, MP2/AVTZ und CCSD(T) verwendet. Vereinzelt wurde auch das Modul NUMFORCE für numerische Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau genutzt.
- Gaussian 09 Rev. A.02^[56] kam für alle Rechnungen auf B97-D-, B2PLYP-D-, ω B97X-D-, M062X-Niveau zum Einsatz. Vereinzelt wurden auch Rechnungen auf MP2- und CCSD(T)-Niveau mit verschiedenen Basissätzen durchgeführt (bevor Turbomole 6.5 zur Verfügung stand); zusätzlich einige anharmonische Frequenzrechnungen^[91] (zu Kap. 4).
- Gaussian 09 Rev. D.01^[57] wurde für die Methode B2PLYP-D3BJ und für anharmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)-Niveau verwendet (Kap. 4).

Da insbesondere Turbomole dem Nutzer die Wahl einiger Parameter überlässt, seien hier die wichtigsten Einstellungen bei quantenchemischen Rechnungen kurz erwähnt. Bei *ab initio* Methoden (MP2 und CCSD(T)) wird die frozen-core Näherung mit Standardeinstellungen genutzt. In Gaussian werden volle Geomerieoptimierungen durchgeführt (fopt), insbesondere bei Aggregaten ohne Wasserstoffbrücken mit engeren scf-Konvergenzkriterien (scf=VeryTight). Von weiteren Parametern werden Standardwerte verwendet, weshalb analytische Frequenzrechnungen durchgeführt werden, sofern sie zur Verfügung standen. „Density fitting“ wurde in B97-D- und ω B97X-D-Rechnungen angewandt, wie in Tab. 3.1 angedeutet. In Turbomole wird in der

control-Datei eine scf-Konvergenz (`$scfconv`) von 9 oder 10 gefordert, bei MP2- oder CCSD(T)-Rechnungen zusätzliche eine Dichtekonvergenz (`$denconv`) von 1d-8.^[92] Für Geometrieoptimierungen haben sich Konvergenzkriterien der Energie (`energy`) und des kartesischen Gradienten (`gcart`) von 8 und 5 (selten 9 und 6) als geeignet erwiesen, um das Auftreten von imaginären Wellenzahlen zu minimieren. Dabei wird stets eine strengere scf-Konvergenz als Energie-Konvergenz gefordert, um die Signifikanz entsprechend kleiner Energieänderungen zwischen zwei Optimierungsschritten sicherzustellen. Diese ganzen Zahlen bestimmen als negative Zehnerpotenzen die Konvergenzkriterien wie bei der Dichtekonvergenz angedeutet, sodass größere Zahlen eine strenge Konvergenz bedingen. In DFT-Rechnungen wird das m4 Gitter verwendet.^[92] Von der RI-Näherung wird in Turbomole bei DFT-Methoden hauptsächlich wegen AOFORCE kein Gebrauch gemacht. So warnt AOFORCE im Output bei Turbomole 6.5 erstens, dass RI (noch) nicht voll genutzt werden kann,^[92] und zweitens, dass die Implementierung bei Verwendung eines Hybrid-Funktional (wie B3LYP) ineffizient und eine Abschaltung der RI-Näherung zu empfehlen ist. Zwar legen einige Tests mit Geometrieoptimierungen unter Verwendung der RI-Näherung mit anschließender Frequenzrechnung ebenfalls mit eingeschaltetem RI nahe, dass dieser Ansatz unproblematisch wäre,^[93] dennoch wurde aus Konsistenzgründen bei DFT-Methoden dann komplett auf die RI-Näherung verzichtet. Da für Rechnungen mit den Methoden MP2 und CCSD(T) das Modul RICC2 verwendet wird, findet hier die RI-Näherung Anwendung.

3.4 Vergleichbarkeit mit Jetspektren

Wie bereits erwähnt, werden grundsätzlich elektronische Energien mit und ohne Schwingungsnulppunktskorrektur angegeben. Unabhängig von Methode und Basissatz spricht gegen die ausschließliche Betrachtung der elektronischen Energie, dass sie bei Molekülen mindestens aufgrund der Schwingungsnulppunktsenergie physikalisch nicht erreichbar ist. Allerdings bringen berechnete Schwingungswellenzahlen eine zusätzliche Fehlerquelle mit sich, zumal sie im einfachsten (und häufigsten) Fall in harmonischer Näherung erhalten werden. Die Angabe beider Größen erscheint also vernünftig.

Da berechnete Energien in dieser Arbeit meistens dem Vergleich mit Experimentaldaten dienen, sollten die experimentellen Bedingungen mit in Betracht gezogen werden um Vergleichbarkeit sicherzustellen. Die Jetspektroskopie (Abschnitt 2.1) ist grundsätzlich in der Lage, die Freiheitsgrade von Molekülen relativ stark abzukühlen, die thermische Energie der Moleküle also zu minimieren. Zwar liefern quantenchemische Rechnungen Möglichkeiten, im Rahmen von Näherungen mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand thermodynamische Größen bei beliebigen Temperaturen (und Drücken) zu berechnen, jedoch würde unter anderem die unterschiedliche Kühleffizienz der molekularen Freiheitsgrade weitere Komplikationen mit sich bringen. Auf

die Analyse quantenchemisch berechneter, thermischer Beiträge zur Unterstützung der Auswertung von Jetspektren wird daher verzichtet, was sich in vielen Arbeiten der Arbeitsgruppe Suhm als ausreichend gerechtfertigt herausgestellt hat. Dabei spielt sicherlich eine Rolle, dass strukturähnliche Isomere (z.B. solche, die sich wie im Fall der Monomere von Isobutanol oder Cyclohexylmethanol (Kap. 6) im Wesentlichen in der OH-Torsion unterscheiden) in der Regel ähnlich effizient gekühlt werden sollten und ähnliche Rotationskonstanten und Schwingungsniveaus aufweisen, womit sich die thermischen (Rest-)Energien im Jet ähneln und die Isomerenverteilung etwa die 0 K Energieunterschiede widerspiegelt - nicht allzu große Isomerisierungsbarrieren vorausgesetzt. Im Fall von Dimeren gilt dies in deutlich abgeschwächter Form (Kap. 4). Nachdem Aspekte die Moleküle selbst betreffend behandelt worden sind, ist ein Blick auf die Umgebung der Moleküle der nächste Schritt. Mit den hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen werden isolierte Moleküle bzw. isolierte Molekülaggregate behandelt. Jetexpansionen mit Helium als Trägergas kommen diesem Idealzustand relativ nahe (Abschnitt 2.1), unter anderem weil Heliumatome mit ihrer geringen Polarisierbarkeit nur schwach mit den zu untersuchenden Molekülen wechselwirken. Unter Beimischung von Argon sind Hinweise auf Wechselwirkungen (Anlagerung von Ar-Atomen) in Form von Verschiebungen und Verbreiterungen von Banden allerdings keine Seltenheit (z.B. Ref. 94).

Für einen Vergleich berechneter, harmonischer Wellenzahlen mit experimentellen Spektren wird häufig einer von zwei unterschiedlichen Ansätzen verfolgt, um der Anharmonizität und Mängeln der quantenchemischen Methode und des Basissatzes Rechnung zu tragen. Die Verwendung eines Skalierungsfaktors in einem Wellenzahlbereich liefert das beste Ergebnis im Fall proportionaler Abhängigkeit zwischen der anharmonischen Korrektur zur harmonischen Wellenzahl und der Wellenzahl selbst. Eine Verschiebung, also die Subtraktion eines konstanten Wertes, liefert das beste Ergebnis, wenn die anharmonische Korrektur zu harmonischen Wellenzahlen konstant ist. Da in dieser Arbeit am häufigsten harmonische Wellenzahlen auf B3LYP-D3(BJ)-Niveau ausgewertet werden und dieses die Verschiebung von O-H(\cdots O)-Streckschwingungswellenzahlen in harmonischer Näherung überschätzt,^[95] wird im OH-Streckschwingungsbereich auf die Verschiebung zurückgegriffen (Kap. 4, 5 und 6). Im Wellenzahlbereich zwischen 800 und 1800 cm⁻¹ hat sich die Skalierung als geeignet erwiesen (Kap. 7). Grundsätzlich werden harmonische Wellenzahlen mit ω gekennzeichnet, experimentelle Banden und skalierte oder verschobene harmonische Wellenzahlen mit $\tilde{\nu}$.

3.5 Dispersionswechselwirkungen

Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen werden typischerweise in Beiträge aus Elektrostatik, Induktion und Dispersion untergliedert.^[1] Die Bezeichnung

„Dispersion“ wurde in den wegweisenden Arbeiten von F. London^[96–98] eingeführt. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Edelgasatomen bedurften einer Erklärung, nachdem sich abzeichnete, dass Edelgasatome eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung aufweisen.^[97]

Bei Dispersionswechselwirkungen handelt es sich um einen quantenmechanischen Effekt, der auf die Elektronenkorrelation zurückzuführen ist und damit bei allen Systemen mit mehr als einem Elektron eine Rolle spielt. Ein typisches Modell bemüht die Vorstellung, dass durch Nullpunktbewegung und damit Fluktuationen der Elektronendichte kurzzeitig Dipole entstehen, die an anderer Stelle Fluktuationen der Art induzieren werden, dass sie eine Verminderung der Gesamtenergie ermöglichen. Dieses Bild ist insofern geeignet, als es plausibilisiert, dass die Stärke der Dispersionswechselwirkungen in erster Näherung proportional zu den Polarisierbarkeiten der miteinander wechselwirkenden Spezies ist und wie die Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol mit r^{-6} bei nicht allzu großen Abständen^[99] r abfällt.^[1,7] Wie auch die Induktion ist die Dispersion nicht streng paarweise additiv, Drei- oder allgemein Mehrkörperwechselwirkungen spielen also eine Rolle.^[100,101]

Die verwendeten quantenchemischen Methoden sind in unterschiedlichem Maß geeignet, Dispersionswechselwirkungen zu erfassen. Als ein Maß für die hohe Relevanz dieses Themas in der Quantenchemie mag die Menge an Arbeiten dienen, die sich unter anderem mit dem Prototypen der intermolekularen, aromatischen π/π -Dispersion befassen, dem Dimer des Benzols (allein aus den letzten 10 Jahren z.B. Ref. [102–107]). Viele dieser Arbeiten und auch weitere mit engem Bezug zu Dispersions-Fragestellungen (z.B. Ref. [108–112]) nutzen als Referenz die CCSD(T)-Methode, den „Goldstandard“ in der Quantenchemie.^[82]

Unter den *ab initio* Methoden ist die MP2-Theorie das niedrigste Niveau, auf dem Dispersion in ihrer physikalischen Charakteristik als Elektronenkorrelations-Phänomen grundsätzlich korrekt erfasst wird.^[109] Allerdings wird die Stärke von Dispersionswechselwirkungen zwischen Aromaten überschätzt (z.B. Ref. [111,113] und weitere Literatur darin), während die Beschreibung von σ/σ -Wechselwirkungen zwischen aliphatischen Systemen besser zu sein scheint (Ref. [109,111] und Literatur darin). Eine Verbesserung zur Behandlung von aromatischen Systemen ist erreichbar mit der SCS-MP2-Methode (spin-component scaled), bei der eine physikalisch motivierte Skalierung der Beiträge zur Korrelationsenergie vorgenommen wird.^[114,115] Allerdings scheint diese Methode die Wechselwirkung zwischen aliphatischen Systemen zu unterschätzen (Ref. [109,111] und Literatur darin). Insbesondere im Hinblick auf Kap. 6, in dem es um Dispersionswechselwirkungen zwischen Phenyl- und Cyclohexylsubstituenten geht, scheint keine der genannten MP2-Methoden gleichermaßen für alle Systeme geeignet zu sein. Um über Anwendung der Gleichungen 3.1 und 3.2 die Schwächen etwas zu korrigieren, wird auf die MP2-Methode zurückgegriffen, deren Einschränkun-

gen gut dokumentiert sind und deren Vorhersagen im Fall von Aromaten-Beteiligung mit besonderer Vorsicht interpretiert werden. Die CCSD(T)-Methode selbst scheint gleichermaßen geeignet zu sein, Dispersionswechselwirkungen unterschiedlicher Art geeignet zu erfassen, was ihre Verwendung als Referenzmethode erklärt.

Im Bereich der DFT wurden schon früh Schwächen bei der Erfassung von Dispersionswechselwirkungen erkannt.^[5,116] Zur Verbesserung existieren verschiedene Ansätze,^[6,7] von denen in dieser Arbeit nur die Grimme-Korrekturen verwendet werden. In den älteren Varianten D1^[8] und D2^[9] werden elementspezifische, atomare Dispersionskoeffizienten (C_6) verwendet, wobei die D2-Korrektur vor allem hinsichtlich der „Mischungsregel“ bei zwei Atomen i und j unterschiedlicher Elemente gegenüber der D1-Korrektur verbessert wurde (zu $C_{6,ij} = \sqrt{C_{6,i}C_{6,j}}$). Die D2-Dispersionskorrektur E_{D2} wird als Summe über alle Atompaare erhalten und kann je nach verwendetem Funktional skaliert werden (s_6):

$$E_{D2} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(r_{ij}). \quad (3.3)$$

Hierin sind r_{ij} der Abstand zwischen zwei Atomen i und j , N_{at} die Anzahl der Atome und $f_{\text{dmp}}(r_{ij})$ eine abstandsabhängige Dämpfungsfunktion (s.u.). Für den Skalierungsfaktor s_6 wird beispielsweise im B2PLYP-D-Funktional mit 0.55 ein Wert deutlich kleiner als 1 gewählt,^[72] weil bereits der störungstheoretische Beitrag einen Anteil der Dispersionswechselwirkungen erfasst. Für GGAs und Hybrid-Funktionale liegt er in der Regel bei 1.0 ± 0.3 .^[9] Eine systematische Schwäche der D2-Korrektur ist, dass die Dispersionskoeffizienten unabhängig von der chemischen Umgebung sind, also beispielsweise für sp^2 - und sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome der gleiche Koeffizient verwendet wird.

Die D3-Korrektur^[10] stellt eine beträchtliche Erweiterung der D1- und D2-Korrekturen dar. Für die Paarwechselwirkungen wird folgender Ansatz gewählt:

$$E_{D3} = - \sum_{ij} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_{n,ij}}{r_{ij}^n} f_{\text{dmp},n}(r_{ij}), \quad (3.4)$$

wobei das erste Summenzeichen eine vereinfachte Darstellung der Summe über alle Atompaare darstellt. Zwar wurden C_n -Koeffizienten bis $n = 10$ getestet, jedoch sind in der D3-Korrektur nur Terme für $n = 6$ und 8 enthalten. Die C_6 -Koeffizienten werden mittels TD-DFT berechnet und damit findet in dieser Hinsicht weniger Empirie als in den D1- und D2-Varianten Verwendung. Die C_8 -Koeffizienten werden über Rekursionsformeln aus C_6 -Koeffizienten erhalten. Desweiteren wird die chemische Umgebung in Form von nicht-ganzzahligen Koordinationszahlen („fractional coordination numbers“) beachtet, in die die Abstände des jeweiligen Atoms zu allen anderen im betrachteten System eingehen. Damit wird sogar eine feinere Unterscheidung als nur

auf Basis des Hybridisierungszustands ermöglicht. Geeignete Koeffizienten zur Berechnung von Dreikörperwechselwirkungen scheinen zwar implementiert zu sein, werden in der D3-Korrektur aber nicht verwendet.^[10]

Bei allen Grimme-Korrekturen muss für kleine Abstände die Dispersionskorrektur gedämpft werden, weil die Wechselwirkung bei kleinen Abständen von Austausch-Korrelationsfunktionalen begrenzt erfasst wird und damit doppelte Erfassung vermieden werden muss.^[11] Grundsätzlich kommt hinzu, dass mit den Ansätzen aus Gl. 3.3 und 3.4, jedoch ohne Dämpfungsfunktion im Grenzfall $r_{ij} \rightarrow 0$ die Dispersionskorrektur $E_{D2/3} \rightarrow -\infty$ liefern würde. In den D1-, D2- und D3-Korrekturen wird die Dispersionskorrektur bei $r_{ij} \rightarrow 0$ auf 0 gedämpft („zero-damping“), bei Becke-Johnson-(BJ)-Dämpfung^[11] ist der Grenzwert < 0 , was physikalisch auf Basis von Ref. 117 begründet wird. Damit geht einher, dass die Dispersionskorrektur E_{D3BJ} vom Betrag größer ist als E_{D3} , was bei typischen intermolekularen Fragestellungen wie in dieser Arbeit jedoch kaum einen Einfluss zu haben scheint (s.u.).^[11]

Es gibt verschiedene Ansätze, die Größe der repulsiven und attraktiven Beiträge zur gesamten intermolekularen Wechselwirkung zwischen zwei Spezies zu berechnen.^[118] Hier wird ein heuristischer Ansatz zur Einschätzung der Bedeutung von Dispersionswechselwirkungen in Aggregaten gewählt, indem absolute Werte der jeweils verwendeten Dispersionskorrektur $E_{D2/3(BJ)}$ ausgewertet werden. Analog zu Dissoziationsenergien wird der Dispersions(energie)gewinn eines Aggregates $\Delta E_{D2/3(BJ)}$ definiert als die Differenz aus der Dispersionskorrektur im Aggregat und derjenigen der beteiligten Monomere, wobei standardmäßig jeweils stabilste, relaxierte Monomere verwendet werden und nicht die im Dimer vorliegende Geometrie. Während die absolute Größe der Dispersionskorrektur und des Dispersionsgewinns basierend auf der obigen Diskussion zur Erfassung von Dispersionswechselwirkungen wenig physikalische Aussagekraft haben, die z.B. über Symmetrie-adaptierte Störungstheorie^[118] (SAPT) zu erhalten wäre, lässt die relative Größe beispielsweise bei zwei Dimeren doch eine qualitative Einschätzung zu. Weil in dieser Arbeit die Balance zwischen Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen eine Rolle spielt, sei bemerkt, dass Wasserstoffbrücken selbst ein Konzept einer besonderen Wechselwirkung darstellen, in der alle repulsiven und attraktiven Beiträge inkl. der Dispersion enthalten sind.^[119] Der Dispersionsgewinn der direkt an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome ist bei den Systemen dieser Arbeit jedoch klein im Vergleich zum gesamten Dispersionsgewinn, was auch im folgenden Beispiel deutlich wird.

Um einen Eindruck von der Größe der unterschiedlichen Dispersionskorrekturen zu bekommen, werden das Methanol-Dimer^[120] und ein besonders stabiles Dimer von Cyclohexylmethanol, Het-Gg'Gg (Kap. 6), als Beispiele herangezogen (Abb. 3.1). Grundsätzlich wird erwartet, dass Dispersionswechselwirkungen im Methanol-Dimer eine geringere Rolle als im Cyclohexylmethanol-Dimer spielen. Die Dimere und (stabilsten)

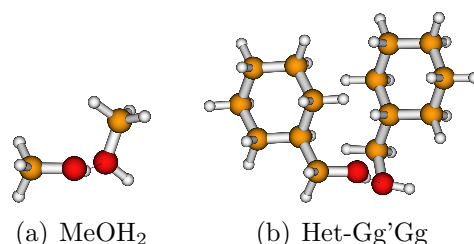


Abb. 3.1: Dimer des Methanols (a) und ein besonders stabiles Dimer von Cyclohexylmethanol (b) optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

Monomere wurden jeweils auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit den Dispersionskorrekturen D2, D3 und D3(BJ) optimiert.

In der folgenden Analyse von Tab. 3.3 ist bei Vergleichen der Größen stets „*vom Betrag* größer bzw. kleiner“ gemeint. Auf die Dissoziationsenergien hat die Art der Korrektur im Methanol-Dimer kaum einen Einfluss. Im Cyclohexylmethanol-Dimer ist die Dissoziationsenergie mit D2-Korrektur allerdings größer als mit D3- und D3BJ-Korrektur. Die Dispersionsgewinne liefern ein ähnliches Bild. Der Unterschied zwischen der D2- und D3(BJ)-Korrektur bei den Dispersionsgewinnen wirkt sich in abgeschwächter Form auf die Dissoziationsenergien aus, vermutlich weil der größere Dispersionsgewinn zu einem Teil von größerer Repulsion bedingt durch eine insgesamt kompaktere Struktur kompensiert wird. Weiterhin bestätigt sich, dass die Wahl der Dämpfungsfunktion zwischen den D3- und D3BJ-Varianten bei *intermolekularen* Fragestellungen einen geringen Einfluss hat, während die absoluten Werte der Dispersionskorrekturen mit BJ-Dämpfung erheblich größer sind.

Im oberen Teil der Tabelle sind die Dispersionsenergien ins Verhältnis zur Gesamtenergie E_e , also der elektronischen B3LYP-D3/def2-TZVP-Energie, gesetzt. Im Vergleich hat die Dispersionskorrektur erwartungsgemäß nur einen sehr kleinen Anteil von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} . Dies verdeutlicht, dass die Dispersionskorrekturen nur einen kleinen zusätzlichen Beitrag zur Gesamtenergie liefern und einen noch kleineren zu den gesamten attraktiven Beiträgen, da E_e auch alle repulsiven Beiträge enthält. Die deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit von DFT-Methoden durch Dispersionskorrekturen, die auch in einigen der in diesem Abschnitt zitierten Arbeiten bereits belegt wurde,^[6, 76, 121] wird auch in den folgenden Kapiteln an verschiedenen Stellen herausgearbeitet.

Tab. 3.3: Beispielhafte Analyse der Dispersionskorrekturen D2, D3 und D3BJ; elektronische Dissoziationsenergien D_e , Dispersionsenergien E_{D_i} und Dispersionsgewinne ΔE_{D_i} nach Geometrieoptimierung auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit D2-, D3- und D3BJ-Korrektur (fettgedruckt) am Beispiel des Dimers von Methanol und von Cyclohexylmethanol. Alle Energien in kJ/mol. E_e ist die gesamte elektronische Energien auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau.

	Methanol		Cyclohexylmethanol	
	Mon	Dim	Mon (Gt)	Dim
B3LYP-D3:				
$10^5 E_{D3}/E_e$	1.0	2.1	5.3	7.0
D_e		29		44
E_{D3}	-2.9	-12.5	-49.1	-128.5
ΔE_{D3}		-6.6		-30.4
B3LYP-D3BJ:				
D_e		29		42
E_{D3BJ}	-8.1	-22.3	-89.2	-206.6
ΔE_{D3BJ}		-6.0		-28.1
B3LYP-D2:				
D_e		30		51
E_{D2}	-4.6	-17.4	-76.1	-200.1
ΔE_{D2}		-8.2		-47.8

4 Glykolaldehyd

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse sind bereits publiziert,^[122] weshalb eine kompakte Darstellung gewählt wird. Auch einige Abbildungen sind nach Übersetzung ins Deutsche aus der Publikation übernommen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den anderen Kapiteln dieser Arbeit sind für die wichtigsten Strukturen MP2/AVTZ-Geometrieoptimierungen und CCSD(T)/AVTZ-Punktrechnungen an diesen optimierten Geometrien mit Turbomole 6.5 nachträglich durchgeführt worden. Außerdem dienen zusätzliche anharmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3BJ-Niveau der weiteren Unterstützung der Interpretationen. Gegenüber dem Stand meiner Diplomarbeit^[43] sind am *Curry-Jet* (in Kooperation mit Frau Katharina E. Otto) aufgenommene Raman Jetspektren und B3LYP-D3-Geometrieoptimierungen zu den Rohdaten hinzugekommen.

Glykolaldehyd (Hydroxyacetaldehyd) als einfachste α -Hydroxycarbonylverbindung wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit^[43] bereits untersucht. Er wurde im interstellaren Raum nachgewiesen.^[123,124] Eine besondere Eigenschaft des Glykolaldehyds ist, dass er im Festkörper als kovalent gebundenes Dimer mit cyclischer Bis-Halbacetal-Struktur vorliegt,^[125,126] auf das es im Jet im Rahmen dieser Arbeit keine Hinweise gibt.^[127] Das kovalent gebundene Dimer wird in Kap. 9.10 noch einmal aufgegriffen. In der Gasphase (und im Jet) bevorzugt Glykolaldehyd eine Konformation mit intramolekularer OH \cdots O=C Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 4.1 a),^[128-131] während andere Konformere bei niedrigeren Temperaturen vernachlässigt werden können,^[130,131] sofern sie nicht gezielt populiert werden.^[129] Dass der Dampfdruck von flüssigem Glykolaldehyd etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als der von Hydroxyaceton,^[132] könnte trotz gegenteiliger Behauptung^[132] zu einem großen Teil darauf zurückzuführen sein, dass das Monomer zwar durch Erwärmen und Schmelzen aus dem cyclischen Dimer freizusetzen ist, allerdings bei Abkühlung innerhalb weniger Stunden wieder chemisch dimerisiert.^[43]

Die Wechselwirkungspräferenzen zweier Monomere stehen hier im Fokus, größere Aggregate werden nicht diskutiert.^[133] Es wird dabei verstärkt auf die Rolle der Dispersionswechselwirkungen und deren Einfluss auf die Stabilität verschiedener Dimere eingegangen. Dennoch wird erwartet, dass die Wechselwirkung von zwei Monomeren durch Wasserstoffbrücken bestimmt wird, da die Hydroxygruppen als Donoren mit den Sauerstoffatomen als gute Akzeptoren Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können und Glykolaldehyd insgesamt ein eher kleines Molekül ist, sodass weitere Wechselwir-

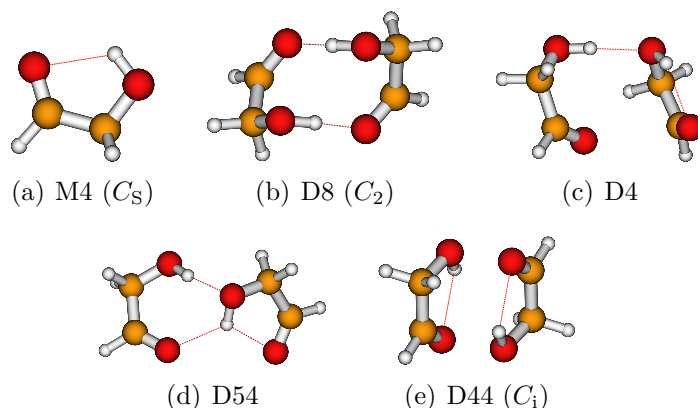


Abb. 4.1: Monomer M4 und nach steigender Energie geordnete Dimere von Glykolaldehyd optimiert auf MP2-Niveau.

kungen wenig geometriestimmend sein sollten. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zur Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zunächst Energie zum Öffnen der intramolekularen aufgewendet werden muss.

In Abb. 4.1 sind die wichtigsten Dimerstrukturen und das Monomer M4 in der energetisch bevorzugten Konformation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke gezeigt. Die Nomenklatur nennt nach den Buchstaben M bzw. D für Monomer bzw. Dimer die Anzahl an Nicht-Wasserstoffatomen in durch Wasserstoffbrücken geschlossenen Ringen. Das Dimer D8 bildet zwei isolierte $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Dafür werden beide OH-Gruppen aus der Schweratom-Ebene ausgelenkt und dabei die intramolekularen Wasserstoffbrücken aufgegeben. In D8 erfolgt diese Auslenkung mit gleichem Vorzeichen des Diederwinkels HOCC in den Monomeren und ermöglicht damit C_2 -Symmetrie, während das analoge C_i -symmetrische Dimer mit entgegengesetztem Vorzeichen der Diederwinkel gemäß Tab. 7.1 in Ref. 43 mehr als 10 kJ/mol (auf MP2-Niveau mit und ohne $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beitrag) oberhalb liegt und daher nicht weiter diskutiert wird. In den Dimeren D4 und D54 dient das Sauerstoffatom der OH-Gruppe als Akzeptor einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Letztere ist kooperativ mit der zweiten Wasserstoffbrücke angeordnet, die bei D4 intramolekular bleibt, bei D54 scheint jedoch kompetitiv mit beiden Carbonylgruppen eine Wechselwirkung zu bestehen. Im Komplex aus Wasser und Glykolaldehyd wird ein ähnliches, kooperatives Motiv zweier Wasserstoffbrücken wie in D54 realisiert, indem das Wassermolekül in die intramolekulare Wasserstoffbrücke insertiert.^[134] Das Dimer D44 enthält zwei sandwichartig gestapelte Monomere unter Erhalt der intramolekularen Wasserstoffbrücken.

Das gemäß allen verwendeten quantenchemischen Methoden (Tab. 4.1) stabilste Di-

mer ist D8, gefolgt von D4 mit einer relativen elektronischen Energie etwa 6 kJ/mol auf dem höchsten Rechenniveau CCSD(T) (CCSD(T)/AVTZ Punktrechnung an auf MP2/AVTZ-Niveau optimierter Geometrie).¹ Unter Beachtung der relativen Energien E_e und E_0 auf B3LYP-D3-Niveau ist der energetische Abstand auch mit Schwingungsnulldpunktsenergie sehr ähnlich. Das hinsichtlich der Wasserstoffbrückentopologie dem Dimer D4 sehr ähnliche Dimer D54 liegt um weitere 4–5 kJ/mol oberhalb, wie auch das Stapel-Dimer D44. Es sei bemerkt, dass hier alle Rechnungen mit Turbomole 6.5 durchgeführt wurden, kleine Abweichungen auf B3LYP-D3-Niveau zu Tab. 3 in Ref. 122 also entweder der optimierten D3-Korrektur-Implementierung (Kap. 3) oder leicht unterschiedlichen Geometrien (trotz strenger Konvergenzkriterien) zuzuschreiben sind. Relative Energien auf den Niveaus MP2 und MP2 + Δ CCSD(T) mit RI-Näherung (berechnet mit Turbomole 6.5) stimmen mit denen aus Tab. 3 in Ref. 122 ohne RI-Näherung (Gaussian 03) überein.

Schon anhand der Strukturen in Abb. 4.1 sind einige Interpretationen hinsichtlich der Beiträge verschiedener Arten intermolekularer Wechselwirkungen (Abschnitt 3.5) zur Dissoziationsenergie in den Dimeren möglich, die nun unterstützt durch berechnete Dispersionsenergiegewinne ΔE_{D3} und harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} (Tab. 4.1) kurz diskutiert werden. Die intermolekulare Wechselwirkung in D8 ist dominiert durch die beiden Wasserstoffbrücken. Hinsichtlich berechneter OH-Streckschwingungswellenzahlen ist zu beachten, dass die beiden entarteten OH-Oszillatoren zu einer antisymmetrischen, stark IR aktiven, und einer symmetrischen Streckschwingung koppeln, wobei diese Kopplung z.B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der OH-Gruppen und über die Bindungen vermittelt werden kann. Die (harmonisch) berechnete, entkoppelte Verschiebung vom Monomer M4 beträgt $3696 - 3620 \text{ cm}^{-1} = 76 \text{ cm}^{-1}$, was im Vergleich zu typischen OH \cdots O–R Bindungen wie z.B. dem Ethanol-Dimer (147 cm^{-1})^[135] eher wenig ist. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass der Bezugswert M4 bereits eine Verschiebung durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung enthält. Diesem Faktor wird im weiteren Verlauf des Kapitels noch nachgegangen. Zusätzlich ermöglicht die C_2 - im Gegensatz zur C_i -Symmetrie, dass sich die Kohlenstoff-Gerüste der Moleküle annähern können, womit eine kompakte Anordnung ermöglicht wird, was sich im (vom Betrag) zweithöchsten Dispersionsgewinn unter den gezeigten Dimeren äußert. Deutlich größere Verschiebungen der Wellenzahlen werden für die Streckschwingungen der intermolekular gebundenen O–H(\cdots OH) Gruppen in D4 (137 cm^{-1}) und D54 (167 cm^{-1}) vorhergesagt, was unter anderem mit der kooperativen Anordnung erklärt werden kann. Die Kooperativität verschiebt außerdem die Wellenzahlen der intramolekular gebundenen Hydroxygruppen. Im Vergleich wirkt D4 visuell kompakter und profitiert auch stärker von Dispersionswechselwirkungen als D54. Allerdings sei an dieser Stelle angemerkt,

¹Die Bedeutungen der Abkürzungen für quantenchemische Methoden sind in Tab. 3.1 auf S. 23 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Quantenchemische Rechnungen zu Glykolaldehyd-Dimeren und dem stabilsten Monomer. E_i und D_i sind relative Energien und Dissoziationsenergien; die Indizes kennzeichnen elektronische (e), schwingungsnulldpunktkorrigierte (0), und elektronische (Dissoziations-)Energien mit Counterpoise-Korrektur (e+CP); ΔE_{D3} sind Dispersionsenergiegewinne, E_{CP} sind absolute Counterpoise-Korrekturen bei mit Counterpoise-Korrektur optimierten Geometrien. Im unteren Teil sind harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} , IR Bandenstärken I_{OH} und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} angegeben.

		M4	D8	D4	D54	D44
B3LYP-D3	$(D_e) E_e$		(44) 0.0	8.8	12.9	16.6
	$(D_0) E_0$		(37) 0.0	8.8	11.1	15.7
	ΔE_{D3}		-18	-15	-12	-21
B3LYP-D3+CP	E_{CP}		5.0	3.9	3.4	3.8
	$(D_{e+CP}) E_{e+CP}$		(39) 0.0	7.8	11.7	15.4
MP2	$(D_e) E_e$		(37) 0.0	4.9	10.3	9.3
MP2 + Δ CCSD(T)	$(D_e) E_e$		(38) 0.0	6.1	12.1	10.0
CCSD(T)	$(D_e) E_e$		(37) 0.0	5.7	11.1	10.4
B3LYP-D3	$\omega_{OH}/\text{cm}^{-1}$	3696	3632	3658	3636	3693
	$I_{OH}/(\text{km/mol})$	57	835	61	215	100
	$\sigma'_{OH}/(10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr})$	48	13	33	53	0
	$\omega_{OH}/\text{cm}^{-1}$		3608	3559	3529	3693
	$I_{OH}/(\text{km/mol})$		41	591	526	0
	$\sigma'_{OH}/(10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr})$		252	152	191	93

dass auch solche elektrostatischen und induktiven Wechselwirkungen, die nicht direkt an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, eine entscheidende Rolle spielen können, weil z.B. die lokalen Dipole der Carbonylgruppen in D4 bei relativ kleinem Abstand stabilisierend ausgerichtet sind. Inwiefern in D4 die Wasserstoffbrücke sogar verzerrt und damit geschwächt wird, lässt sich an dieser Stelle schwierig beurteilen.

Das Stapel-Dimer D44 ist nach visuellem Eindruck die kompakteste Struktur und hat auch den (vom Betrag) größten Dispersionsgewinn. Weil es wesentlich von Dispersionswechselwirkungen stabilisiert wird, könnte die Verwendung von MP2(/AVTZ)-Geometrien problematisch sein (Abschnitt 3.5). Die relativen Energien von D44 steigen bei Beachtung höherer Elektronenkorrelation durch die CCSD(T)-Methoden gegenüber dem MP2-Niveau an, reduzieren dessen Dissoziationsenergie also im Vergleich zu D8, was auf eine Überschätzung der Stabilität auf MP2-Niveau hindeutet. Zur weiteren Analyse wurden zu M4, D8 und D44 zusätzlich Einzelpunktrechnungen auf

CCSD(T)/AVTZ-Niveau an B3LYP-D3-optimierten Geometrien durchgeführt. Die daraus berechneten elektronischen Dissoziationsenergien von D8 und D44 sowie die relative Energie von D44 stimmen auf 0.1 kJ/mol mit den in Tab. 4.1 gezeigten Werten (MP2, CCSD(T)) überein (nicht gezeigt). Die Entwicklung der relativen Energie von D44 auf den Wellenfunktions-basierten Niveaus scheint also kein reines Artefakt der MP2-Geometrie zu sein. Auffällig ist dann die relative Energie auf B3LYP-D3-Niveau, die mehr als 5 kJ/mol von der auf CCSD(T)-Niveau abweicht und damit mit Abstand die größte Abweichung zwischen beiden Methoden liefert. Daraus folgt, dass sich die energetische Abfolge zwischen dem dominant Dispersions-stabilisierten D44 und dem dominant Wasserstoffbrücken-gebundenen, wenig kompakten D54 je nach Methode umkehrt. Beide liegen energetisch jedoch relativ zu D8 so hoch, dass nicht erwartet wird, dass sie in Jetspektren in signifikantem Anteil beobachtet werden können. Auch unabhängig von der relativen Energie wäre ein Nachweis von D44 mittels FTIR Jetspektroskopie im OH-Streckbereich wegen des fehlenden Gewinns an IR Bandenstärke und der kleinen Verschiebung gegenüber dem Monomer M4 schwierig.

Tendenziell geht mit der Kompaktheit ein wachsender intermolekularer Basissatz-überlagerungsfehler einher. Die absolute Counterpoise-Korrektur auf B3LYP-D3-Niveau ist für D8 mit 5 kJ/mol am größten und für die anderen Dimere (nicht zuletzt D44) etwas kleiner, womit der energetische Abstand zwischen D8 und den anderen Dimeren um 1–1.5 kJ/mol verringert wird, wovon sämtliche qualitativen Interpretationen allerdings nicht betroffen sind.

Nach dieser quantenchemischen Analyse werden nun FTIR Jetspektren von Glykolaldehyd analysiert (Abb. 4.2). Bei niedriger Konzentration (Spektrum a) in Helium ist nur die OH-Streckschwingungsbande des Monomers M4 bei 3549 cm^{-1} sichtbar,^[125,133] während die Banden $D8_{\text{IR}}$ (3512 cm^{-1}) und $D4_{\text{IR}}$ (3457 cm^{-1}) erst bei höherer Konzentration (Spektren b und c) erkennbar sind. $D8_{\text{IR}}$ und $D4_{\text{IR}}$ skalieren ähnlich mit der Konzentration und werden auch wegen der charakteristischen Verschiebung gegenüber der Monomerbande Dimerstrukturen zugeordnet (Abschnitt 2.1). Dass $D4_{\text{IR}}$ beim Wechsel zu Argon als Trägergas (Spektrum d) nicht mehr erkennbar ist, spricht dafür, dass die zugrundeliegende Dimerstruktur meta-stabil ist und zu $D8_{\text{IR}}$ ein stabileres Dimer gehört. Dies wird dadurch unterstützt, dass $D8_{\text{IR}}$ im Spektrum c gegenüber b etwas stärker an Intensität gewinnen kann als $D4_{\text{IR}}$ und demnach mehr von intermolekularen Stößen profitiert. Die Wellenzahl der Monomer-OH-Streckschwingungsbande ist um 128 cm^{-1} kleiner als die von Ethanol (in der *trans*-Form bei 3677 cm^{-1})^[135–137] und ebenfalls kleiner als in den anderen in dieser Arbeit untersuchten Alkoholen (Kap. 5 und 6), was auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke hindeutet.

In den Raman Jetspektren in Abb. 4.4 sind neben der starken Monomerbande bei 3549 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ebenfalls zwei dominante Banden, $D8_{\text{Ra}}$ (3494 cm^{-1}) und $D4_{\text{Ra}}$ (3455 cm^{-1}), zu erkennen. Im Rahmen der Kalibrie-

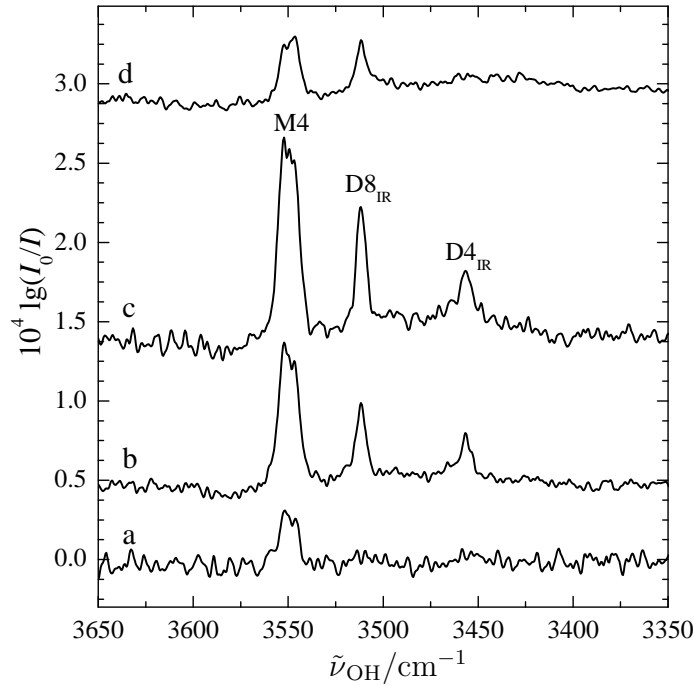


Abb. 4.2: FTIR Jetspektren von Glykolaldehyd, a–c sind mit Helium (1.5 bar) als Trägergas bei Substanztemperaturen von 70, 80 und 90 °C aufgenommen, d mit Argon (1.0–1.5 bar) bei 65–70 °C.

ringengenauigkeit und von thermischen Effekten gehört $D4_{Ra}$ vermutlich zur gleichen Schwingung der gleichen Spezies wie $D4_{IR}$, wohingegen die zu $D8_{IR}$ analoge Bande $D8_{Ra}$ um 18 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Letzteres legt eine symmetrieäquivalente Anordnung zweier OH-Oszillatoren nahe, deren antisymmetrische Streckschwingung mit höherer Wellenzahl dominant IR aktiv ist, während die symmetrische Streckschwingung dominant Raman aktiv ist. Die relativ zur Monomerbande ansteigende Intensität mit wachsendem Abstand von der Düse unterstützt die Zuordnung zu einer Dimer- bzw. ganz allgemein einer Aggregatbande.

Eine Bande bei 3504 cm^{-1} mit weniger als 1% der Intensität von M4 zeigt keine Abhängigkeit vom Düsenabstand und ist daher vermutlich eine Monomerbande. Da die Carbonyl-Streckschwingungsbande in der Gasphase^[133] und im Jet^[43] bei 1754 cm^{-1} beobachtet wird, könnte ihr erster Oberton diese Bande verursachen. Zum Vergleich werden im Aceton Grund- und Oberton der Carbonyl-Streckschwingung bei 1731 cm^{-1} und 3455 cm^{-1} gefunden,^[138] allerdings ist der Obertonbereich aufgrund einer Fermi-Resonanz komplex.^[93] Weitere Möglichkeiten sind andere Oberton- oder Kombinationsbanden, möglicherweise beeinflusst durch Fermi-Resonanz. Dass diese Bande von Molekülen mit ^{13}C -Isotopen verursacht wird, ist unwahrscheinlich, da für

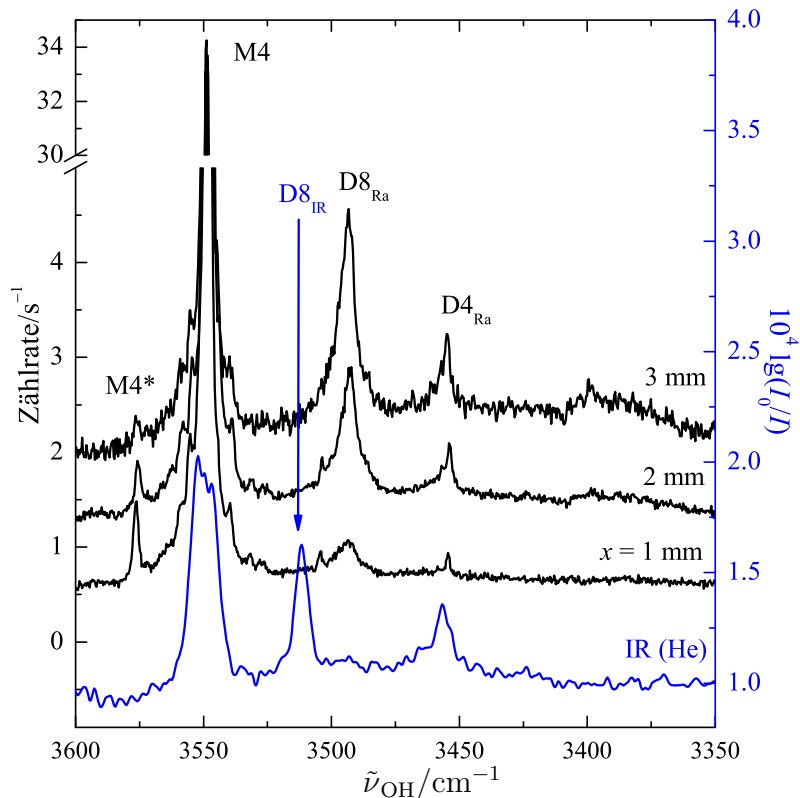


Abb. 4.3: Raman Jetspektren von Glykolaldehyd in Abhängigkeit des Düsenabstandes x skaliert auf einheitliche Intensität der Monomerbande M4 bei einer Substanztemperatur von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zum Vergleich ist im unteren Bereich ein mit der Messzeit gewichtet gemitteltes FTIR Jetspektrum der Spektren b und c aus Abb. 4.2 gezeigt.

harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen in Testrechnungen auf B97-D- und B3LYP/6-311+G*-Niveau nur Verschiebungen von weniger als 0.1 cm^{-1} vorhergesagt werden.

Die Bande M4* bei 3576 cm^{-1} verliert mit wachsendem Düsenabstand an Intensität, was vermutlich auf die mit dem Düsenabstand wachsende Kühlung der Freiheitsgrade zurückzuführen ist. Es könnte also ein meta-stabiles Konformer bei kleinem Düsenabstand kinetisch kontrolliert gebildet werden, das mit wachsendem Düsenabstand (und damit stärkerer Kühlung) wieder depopuliert wird. Dabei könnte es sich um weitere Monomer-Konformere handeln, die aber laut Rechnungen und Experimenten^[129,139] wie auch das chemisch-gebundene Dimer^[43] bei deutlich größeren Wellenzahlen erwartet würde. Auch meta-stabile Dimere kommen grundsätzlich in Frage, wobei eine Blauverschiebung jedoch in Rechnungen selten und nur um einige wenige cm^{-1} gefun-

Tab. 4.2: Berechnete anharmonische Wellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ und nicht-diagonale Anharmonizitätskonstanten $x_{\text{OH},i}$ in cm^{-1} der drei Schwingungen mit niedrigsten Wellenzahlen im Monomer M4. Zum Vergleich sind außerdem experimentelle Daten aus Mikrowellen-Arbeiten (MW) gezeigt.

	$\tilde{\nu}_{18}$ (A'')	$x_{\text{OH},18}$	$\tilde{\nu}_{12}$ (A')	$x_{\text{OH},12}$	$\tilde{\nu}_{17}$ (A'')	$x_{\text{OH},17}$
B3LYP/6-311+G*	187	10	266	4	304	21
B3LYP/6-311++G**	198	11	266	2	319	29
B3LYP/6-311++G** ^[140]	187	11	268	2	298	35
B3LYP/TZVP	183	12	267	2	294	29
B3LYP-D3/def2-TZVP ^a	205	11	274	0	324	32
B3LYP-D3BJ/def2-TZVP ^a	211	10	271	2	344	35
MP2/6-311++G(d,p) ^[141]	(290)		280		307	
MP2/cc-pVTZ	210	8	280	2	359	34
MP2/cc-pVTZ ^{b,[130]}	199				369	
MP2/aug-cc-pVTZ ^[142]	210		276		356	
MW Schätzung ^[143]	≈ 195		≈ 260		≈ 313	
MW Schätzung ^[144]	195 ± 30		260 ± 40			
Diese Arbeit ($\tilde{\nu}_{\text{M4}^*} - \tilde{\nu}_{\text{M4}}$)						27

^a Einstellungen: scf=VeryTight fopt=tight Int=Ultrafine;^[137] ^b 2D Fourier fit

den werden konnte.

Basierend auf einem Kühlungseffekt der Schwingungsfreiheitsgrade könnte es sich auch um eine heiße Monomerbande handeln. Qualitativ kann eine Blauverschiebung gegenüber der Fundamentalen der OH-Streckschwingung verursacht werden, indem die zweite beteiligte Schwingung die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung schwächt, was z.B. für Schwingungen mit Librations-Charakter der Fall ist. Außerdem darf letztere Schwingung selbst keine zu große Wellenzahl aufweisen, damit das erste angeregte Schwingungsniveau hinreichend thermisch besetzt ist. Daher wurden die drei Schwingungen mit den niedrigsten (harmonischen) Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{12}$, $\tilde{\nu}_{17}$ und $\tilde{\nu}_{18}$) und deren nicht-diagonale Anharmonizitätskonstanten $x_{\text{OH},i}$ zur OH-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$) mittels anharmonischer Schwingungsrechnungen^[91] genauer analysiert (Tab. 4.2). Die Nomenklatur der Schwingungsmoden orientiert sich am Standard von Gaussian 09. Es wird in Symmetrieblocks nach absteigender Wellenzahl nummeriert, wobei die ersten 12 Schwingungsmoden wie A' und die restlichen 6 wie A'' transformieren (C_s -Symmetrie). Die OH-Streckschwingung ist $\tilde{\nu}_1$.

Die C–C–O-Knickschwingung $\tilde{\nu}_{12}$ hat gemäß den Rechnungen einen geringen Einfluss auf die OH-Streckschwingung ($x_{\text{OH},12}$), die C–C-Torsionsschwingung $\tilde{\nu}_{18}$ einen etwas größeren, aber $\tilde{\nu}_{17}$ hat den größten und entspricht am ehesten einer Librationsschwingung (OH-Torsion). Die vorhergesagte Anharmonizitätskonstante $x_{\text{OH},17}$

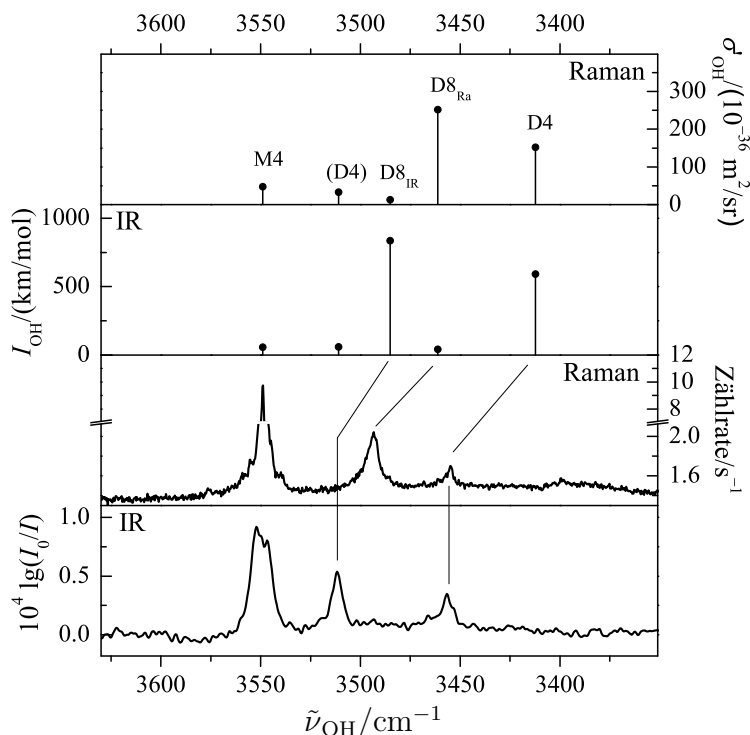


Abb. 4.4: Harmonisch berechnete Strichspektren der wichtigsten Glykolaldehyd-Dimere (obere Hälfte) im Vergleich zu Raman und FTIR Jetspektren (untere Hälfte) im OH-Streckschwingungsbereich. Die auf B3LYP-D3-Niveau berechneten harmonischen Wellenzahlen wurden um -147 cm^{-1} auf die Monomerbande M4 verschoben.

schwankt je nach Methode um den experimentellen Wert, was eine Zuordnung der Bande M4* als eine heiße Bande aus dem ersten schwingungsangeregten Zustand der Librationsmode $\tilde{\nu}_{17}$ des Monomers M4 nahelegt. Basierend auf dieser Zuordnung lässt die Auswertung der relativen Bandenintegrale in den Raman Jetspektren in Abb. 4.3 eine Abschätzung der Schwingungstemperatur zu. Unter der Annahme eines unveränderten Raman Streuquerschnitts gegenüber der OH-Streck-Fundamentalen und einer anharmonischen Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{17} \approx 300\text{ cm}^{-1}$ werden vernünftige 120, 106 und 93 K für die bei 1, 2 und 3 mm Düsenabstand aufgenommenen Jetspektren erhalten.

In Abb. 4.4 sind auf B3LYP-D3-Niveau berechnete Spektren je einem Raman und einem FTIR Jetspektrum gegenübergestellt. Die berechneten (harmonischen) Wellenzahlen sind auf die Monomerbande M4 des Glykolaldehyds verschoben. Die Spektren können mit einer Zuordnung der Dimere D8 und D4 zu den Banden D8_{IR/Ra} und D4_{IR/Ra} vernünftig beschrieben werden. Die Verschiebungen werden dabei (vom Betrag) überschätzt, wie auch in geringem Maße die Größe der Kopplung zwischen beiden

OH-Oszillatoren in D8. Hinsichtlich der relativen Intensitäten wird die näherungsweise IR/Raman-Komplementarität der Banden $D8_{\text{IR}}$ und $D8_{\text{Ra}}$ mit D8 gut erfasst. Dass die Banden $D8_{\text{IR/Ra}}$ experimentell zum stabileren Dimer zugeordnet wurden, ist auch im Einklang mit dieser Zuordnung. Eine endgültige Bestätigung der Zuordnung würde der Nachweis der jeweils schwächer aktiven Bande mittels Raman und IR Jetspektroskopie liefern.

Eine alternative Zuordnung des Dimers D54 zu den Banden $D4_{\text{IR/Ra}}$ wäre grundsätzlich auch nicht unplausibel. Dagegen spricht, dass die vorhergesagte Verschiebung der stark IR-aktiven Donor OH-Streckschwingung (vom Betrag) noch größer wäre (Tab. 4.1) und damit weniger gut zu den Spektren passen würde. Hinzu kommt, dass dann Hinweise auf das zweitstabilste Dimer D4 fehlen würden, obwohl die Isomerisierungsbarriere zwischen den beiden Dimeren nicht allzu hoch eingeschätzt wird,^[43,122] weil die in Abb. 4.1 jeweils rechten Glykolaldehyd-Monomere in D4 und D54 sich nur leicht unter Erhalt der intermolekularen Wasserstoffbrücke drehen müssten. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass D54 immerhin etwa 10 kJ/mol oberhalb von D8 und auch etwa 4 kJ/mol oberhalb von D4 vorhergesagt wird, was unter *Popcorn*- und *Curry*-Jetbedingungen bei nicht allzu großen Isomerisierungsbarrieren typischerweise ein ausreichend großer energetischer Abstand ist, um die Bildung eines solchen Dimers zu unterdrücken.

Um den Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrücke im Glykolaldehyd Monomer M4 auf die Berechnung der Verschiebung zu umgehen, könnte stattdessen die OH-Streckschwingungsbande des *trans*-Ethanol (3677 cm^{-1} ^[135-137]) zur Berechnung der Verschiebung verwendet werden. Auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau beträgt die harmonische Wellenzahl 3807 cm^{-1} , womit sich die Verschiebung zu -130 cm^{-1} ergeben würde. Mit dieser um (vom Betrag) 17 cm^{-1} kleineren Verschiebung werden die Verschiebungen der Dimerbanden auf B3LYP-D3-Niveau nach wie vor überschätzt, die Verschiebung der Monomerbande M4 von der Ethanolbande wäre dann jedoch um eben diese 17 cm^{-1} unterschätzt. Eine solche Unterschätzung wird in den folgenden Kapiteln für O–H($\cdots\pi$)-Streckschwingungsbanden beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass ein C_2 -symmetrisches Dimer mit zwei isolierten OH \cdots O=C-Wechselwirkungen das stabilste nicht-kovalent gebundene Dimer des Glykolaldehyds darstellt. Die Bildung eines weiteren Dimers mit einer OH \cdots O(H)-Wasserstoffbrücke kann unter geeigneten Bedingungen ermöglicht oder auch nahezu vollständig unterdrückt werden. Quantenchemische Rechnungen legen nahe, dass es sich dabei um ein Dimer etwa 6 kJ/mol oberhalb des stabilsten Dimers handelt.

Die zusätzliche Methylgruppe im Hydroxyaceton hat bereits eine größere Vielfalt an konkurrenzfähigen Dimeren zur Folge, wobei die Dimere D_{C_2} und D_{A_1} mit analogen Motiven zu den beiden stabilsten im Glykolaldehyd auch eine wichtige Rolle spielen.^[145] Weitere α -Hydroxycarbonylverbindungen und -ester sind experimentell mittels Jetspektroskopie bereits untersucht.^[146] Eine quantenchemische Analyse mit

dispersionskorrigierten DFT-Methoden scheint eine vielversprechende Option zu sein, deren Verständnis zu verbessern.

Hinsichtlich der Rolle von Dispersionswechselwirkungen kann festgehalten werden, dass das am stärksten Dispersions-stabilisierte Stapel-Dimer D44 nicht konkurrenzfähig ist. Glykolaldehyd scheint daher ein noch zu kleines Molekül zu sein, als dass die Dimerpräferenzen wesentlich von Dispersion beeinflusst würden. Die beiden stabilsten Dimere D8 und D4 profitieren jedoch durchaus von dispersions-gestützter Kompaktheit, während reine Optimierung von Wasserstoffbrücken wie in D54 nicht konkurrenzfähig ist. Eine substantielle Vergrößerung des Molekülgerüsts erfolgt im nächsten Kapitel, wobei wegen der Nachweisbarkeit zunächst wieder ein System mit klassischen Wasserstoffbrücken gewählt wird.

Auf B3LYP-D3-Niveau gelingt die Vorhersage der energetischen Abfolge in vernünftiger Übereinstimmung. Einzig die relative Energie des Stapel-Dimers scheint überschätzt zu werden. Der Eignung des B3LYP-D3-Niveaus zur Beschreibung stapelartiger Dimere wird in den folgenden Kapiteln weiter nachgegangen.

Aus experimenteller Sicht ist zu bemerken, dass insbesondere bei den höheren Substanztemperaturen nach Ablauf einer Messreihe am *Popcorn-Jet* das Molekularsieb mit einem viskosen, farblosen Feststoff verklebt war. Dies ist ein Hinweis auf Zersetzungs- oder Polymerisationsreaktionen, was sich auch in einem süßlichen Geruch äußerte. Dafür spricht, dass mit 3 g Glykolaldehyd verhältnismäßig wenige Pulse ausreichender Konzentration durchgeführt werden konnten. Dass keine Anzeichen auf Verunreinigungen in den Jetspektren erkennbar sind, spricht für die Bildung von schwerer flüchtigen Verbindungen.^[43] Es zeigt sich also, dass eine mögliche Schwachstelle des *Popcorn-Jets* die lange Lagerung der Substanz bei hoher Temperatur ist, weshalb Vorarbeiten zu einem alternativen Messbetrieb durchgeführt worden, worauf in Kap. 9 eingegangen wird.

5 1-Indanol

Mit 1-Indanol ist für dieses Kapitel ein Molekül gewählt worden, das deutlich größer als das des vorherigen Kapitels, Glykolaldehyd, ist. Es ist sogar das größte unter den Substanzen mit OH-Gruppen als Wasserstoffbrückendonoren in dieser Arbeit. Weil 1-Indanol (im Unterschied zu 2-Indanol^[147,148]) chiral ist, mit dem aromatischen π -System und der OH-Gruppe zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenakzeptoren aufweist und zusätzlich relativ flexibel ist, wäre im Dimer eine hohe Vielseitigkeit zu erwarten. Tatsächlich wird ein dreifacher experimenteller Ansatz jedoch überraschend einheitliche Erkenntnisse liefern und sehr konkrete Aussagen zu bevorzugten Wasserstoffbrücken-Motiven je nach relativer Chiralität zulassen.

Zwei Publikationen sind im Rahmen dieser Arbeit zum 1-Indanol angefertigt worden. In Ref. 149 sind Ergebnisse zu den Dimeren veröffentlicht worden, während sich Ref. 150 auf Indanol-Wasser-Aggregate konzentriert. Mein Beitrag zu den Rohdaten dieser Publikationen besteht in der Aufnahme sämtlicher Raman Jestspektren (in Kooperation mit Frau Katharina E. Otto) sowie der Erweiterung und Systematisierung der quantenchemischen Rechnungen zu Monomeren, Dimeren und Hydraten. Hinzu kommen Rechnungen zu Tri- und Tetrameren des Indanols. Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) der Université Paris-Sud in der Arbeitsgruppe von Dr. Anne Zehnacker wurden REM-PI(1cR2PI) und IR/UV Spektren^[151,152] vom Monomer mit den drei Trägergasen Helium, Neon und Argon aufgenommen (die hier nur erwähnt werden), erste Doppelresonanz-Experimente am Indanol-Wasser-System durchgeführt und die Suche nach Dimeren des 1-Indanols begonnen.

Die Nomenklatur in dieser Arbeit orientiert sich an den genannten Publikationen. Um einen Vergleich zu erleichtern, sind in Tab. A.3 im Anhang die entsprechenden Isomerbezeichnungen aus Herrn Dr. Juhyon Lees Dissertation^[42] und den Publikationen denen dieser Arbeit gegenübergestellt.

Im Folgenden wird „1-“ hin und wieder nicht explizit genannt, sei aber in der Kurzform „Indanol“ impliziert.

5.1 Monomere

Die Monomerkonformere von 1-Indanol lassen sich mit zwei Diederwinkeln, $OC_1C_2C_3$ und HOC_1C_2 , charakterisieren (Abb. 5.1 (a)). Wenn ersterer etwa eine *trans*-Stellung

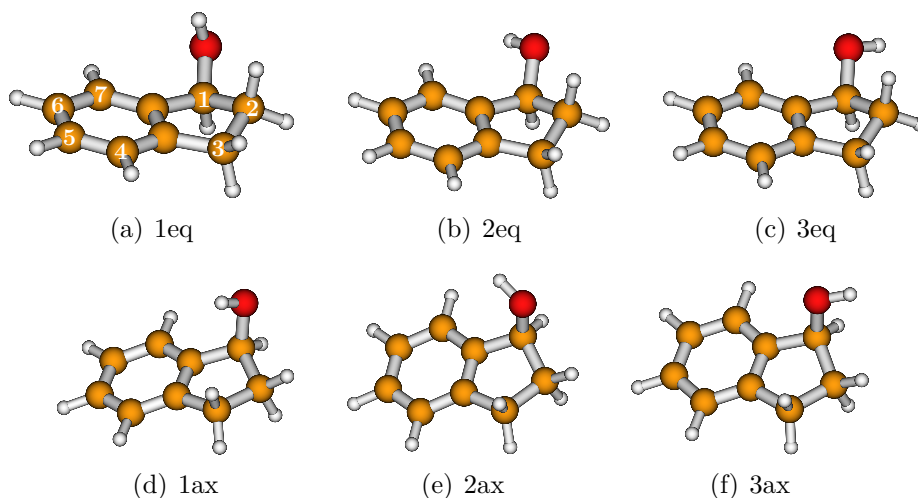


Abb. 5.1: Monomere des *S*-1-Indanols optimiert auf B97-D-Niveau.

annimmt, wird die OH-Gruppe in eine pseudo-äquatoriale Position (eq) gebracht, während ein *gauche* $\text{OC}_1\text{C}_2\text{C}_3$ Winkel zu einer pseudo-axialen (ax) Position führt. Hinzu kommen je drei lokale Minima entlang der Torsion um die O–C-Bindung (HOC_1C_2 , *gauche*+/- und *trans*), was insgesamt zu sechs Konformeren führt, die alle am Beispiel des *S*-Enantiomers in Abb. 5.1 gezeigt sind.

Quantenchemische Rechnungen (Tab. 5.1) sagen auch im Einklang mit den meisten Rechnungen in der Literatur^[150,153,154] sehr einheitlich 1eq als stabilstes Konformer voraus.¹ Als Kandidaten für das zweitstabilste Konformer kommen auf B3LYP-D3BJ- (wie auch $\omega\text{B97X-D/ aug-cc-pVDZ}^{[150]}$ -) Niveau 1ax und 2ax in Frage, wobei 2ax auf höherem Recheniveau immerhin um knapp 1 kJ/mol stabiler als 1ax vorhergesagt wird. An vierter Stelle folgt 3eq, die energetisch noch höher liegenden 2eq und 3ax sollen nicht weiter diskutiert werden, weil es bisher keine experimentellen Hinweise auf noch mehr Konformere gibt (s.u.). Es sei auf die geringen Abweichungen der Vorhersagen auf MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$ - von denen auf CCSD(T)-Niveau hingewiesen (Kap. 3). Die berechneten harmonischen OH-Streckschwingungswellenzahlen liefern niedrigste Werte für 1eq, das vermutlich zweitstabilste Konformer 2ax hat eine etwa 25 cm^{-1} höhere Wellenzahl und 1ax liegt zwischen den beiden. Für 3eq wird die höchste Wellenzahl unter den vier stabilsten Konformeren vorhergesagt. Die in Ref. 42 berechneten Wellenzahlen stimmen qualitativ damit überein.²

An experimentellen Arbeiten sind zunächst Untersuchungen in CCl_4 -Lösung zu nen-

¹Die Bedeutungen der Abkürzungen für quantenchemische Methoden sind in Tab. 3.1 auf S. 23 zusammengefasst.

²In Ref. 42 sind beim Indanol-Monomer 3ax bzw. *SG+g+* in Tab. 6.19 die Wellenzahlen und Bandenstärken auf MP2- und B97-D-Niveau vertauscht worden.

Tab. 5.1: Quantenchemische Rechnungen zu den Konformeren von Indanol; Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnulldpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer 1eq in kJ/mol; harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$.

		1eq	2eq	3eq	1ax	2ax	3ax
B3LYP-D3BJ	E_e	0.0	5.6	4.7	2.4	2.5	6.6
	E_0	0.0	4.7	4.0	1.9	1.9	6.0
MP2	E_e	0.0	4.8	3.5	1.6	0.2	4.4
MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$	E_e	0.0	4.8	3.8	2.2	1.2	5.1
CCSD(T)	E_e	0.0	4.9	3.9	2.2	1.3	5.2
+ZPC(B3LYP-D3BJ)	E_0	0.0	4.0	3.2	1.7	0.8	4.6
B3LYP-D3BJ	ω_{OH}	3771	3806	3803	3783	3796	3787
	I_{OH}	16	24	25	17	18	15
	σ'_{OH}	66	85	194	47	69	223
B97-D	ω_{OH}	3707	3742	3745	3717	3732	3723
	I_{OH}	9	14	15	11	11	7

nen. Mori et al.^[155] ordnen ihrer stärksten Bande bei 3601 cm^{-1} ein pseudo-äquatoriales Konformer zu und einer zweiten bei 3616 cm^{-1} ein pseudo-axiales. Eine weitere, breite Bande finden sie bei 3627 cm^{-1} . Hanaya et al.^[156] finden in Übereinstimmung damit Banden bei 3604 , 3618 und 3628 cm^{-1} und ordnen ihrer stärksten Bande bei 3604 cm^{-1} ebenfalls ein pseudo-äquatoriales Konformer zu. Jackson und McMullen^[157] beobachten eine dominante Bande bei 3594 cm^{-1} und eine Schulter bei 3610 cm^{-1} , was eine Kalibrierungsverschiebung von etwa -10 cm^{-1} nahelegt. In Überschallstrahl-experimenten mit Argon als Trägergas^[158] konnte ein einzelnes Konformer nachgewiesen werden, wobei die Existenz weiterer Konformere als möglich erachtet wurde. Auch wenn nur die Konformere 3eq und 3ax quantenchemisch in Betracht gezogen wurden, erfolgt doch die Zuordnung des dominanten Konformers zu einer pseudo-äquatorialen Struktur. Eine rotationsspektroskopische Arbeit^[153] findet ebenfalls ein einziges Konformer (ebenfalls mit Argon als Trägergas) und ordnet es durch Vergleich mit berechneten Rotationskonstanten für alle sechs Konformere einer äquatorialen Struktur („endo“) zu. Es gelingt sogar die Zuordnung zum hier 1eq genannten, stabilsten Konformer. Mit Helium als Trägergas^[154] konnte die OH-Streckschwingungswellenzahl des stabilsten, äquatorialen Konformers zu 3610 cm^{-1} bestimmt und ein zweites, axiales Konformer mit einer OH-Streckschwingungswellenzahl von 3638 cm^{-1} gefunden werden. Vermutlich sind die in Tab. 1 in Ref. 154 genannten, experimentellen Wellenzahlen der OH-Streckschwingungsbanden zwischen Conf. 1_{eq} und Conf. 2_{ax} vertauscht, wie die Erläuterungen im Fließtext nahelegen. Ein relativ schwach populiertes, drittes

Konformer wurde außerdem gefunden, jedoch konnte dessen OH-Streckschwingungswellenzahl nicht bestimmt werden.

Eine Übersicht über alle im Folgenden diskutierten Banden liefert Tab. 5.2. In den von Dr. Juyhon L. Lee aufgenommenen FTIR-Jetspektren^[42] (Abb. 5.2) sind im Monomerbereich ein bis zwei Banden (eq bei 3627 cm^{-1} und ax bei 3650 cm^{-1}) erkennbar. Dass diese beiden Banden als einzige die hohe Temperatur der HT-Düse (Spektrum a) überstehen und anders als alle zu kleineren Wellenzahlen verschobenen Banden des OH-Bereichs ein relativ konstantes Bandenintegral in allen Jetspektren der racemischen Mischung aufweisen, unterstützt die Zuordnung zu Monomerspezies (Abschnitt 2.1). Die Bande ax ist im Spektrum d am wenigsten sichtbar, obwohl das Rausch-Niveau und die Gesamtkonzentration des Indanols (abgeschätzt anhand der Banden im CH-Streckschwingungsbereich unterhalb von 3100 cm^{-1}) sich nicht wesentlich von den anderen gezeigten Spektren unterscheiden. Ersteres kann als ein Hinweis auf Metastabilität der ax zugrundeliegenden Monomerspezies gedeutet werden, weil Spektrum d im Vergleich zu den Spektren a und b ohne Hochtemperaturdüse und im Vergleich zu Spektrum c mit geringerer Substanztemperatur und damit Düsentemperatur aufgenommen wurde, die Kühlungseffizienz in d also (knapp) am größten war. Hierbei werden jedoch mögliche, schwierig abzuschätzende Effekte vernachlässigt, die durch den Wechsel von der racemischen zur enantiomerenreinen Probe verursacht werden können.

Tab. 5.2: Übersicht zu Bandenpositionen und -zuordnungen in Indanol Jetspektren. Buchstaben in Klammern liefern die Zuordnung zu IR/UV Spektren aus Abb. 5.5. M, D und T kennzeichnen Monomer-, Dimer- und Trimer-/Tetramerbanden. Ind-H₂O kennzeichnet eine mögliche Bande des Indanol-Wasser-Komplexes. Für Details zur Bandennomenklatur siehe Text.

FTIR	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		FTIR		IR/UV		Raman		Sym.	Name
	IR/UV	Raman	Größe	Typ	Größe	Typ	Größe	Typ		
3650	3652* (3636)	3665	M		M		M		C ₁	ax'
3627	3627*	3628	M				M		C ₁	ax
3614				(het)					C ₁	eq'
3584	3578 (c)	3585	D	Ind-H ₂ O	D (c)	hom	D	hom	C ₁	homOII
3573	3573 (a)	3574	D		D (a)	het	D	het	C ₁	hetOII
		3560					D/T			
3549	3545 (b)	3550	D		D (b)	hom	D	hom	C ₂	homIII _a
3531	3529 (b)	3531	D		D (b)	hom	D	hom	C ₂	homIII _s
3527	3522 (d)	3528	D/T		T (d)	hom	T	hom	C ₁	homOOII
3501	3503 (a)	3501	D		D (a)	het	D	het	C ₁	hetOII
3466	3466 (c)	3467	D		D (c)	hom	D	hom	C ₁	homOII
3410–3380			T	hom+het	T	hom+het	T	hom		
3399	3400 (d)	3400	T		T (d)	hom	T	hom	C ₁	homOOII
		3370					T	hom		
		3340					T	hom		
3325–3160			T	hom+het						
3298	3303 (d)	3302	T		T (d)	hom	T	hom	C ₁	homOOII

* aktualisierte Wellenzahl gegenüber Ref. 154

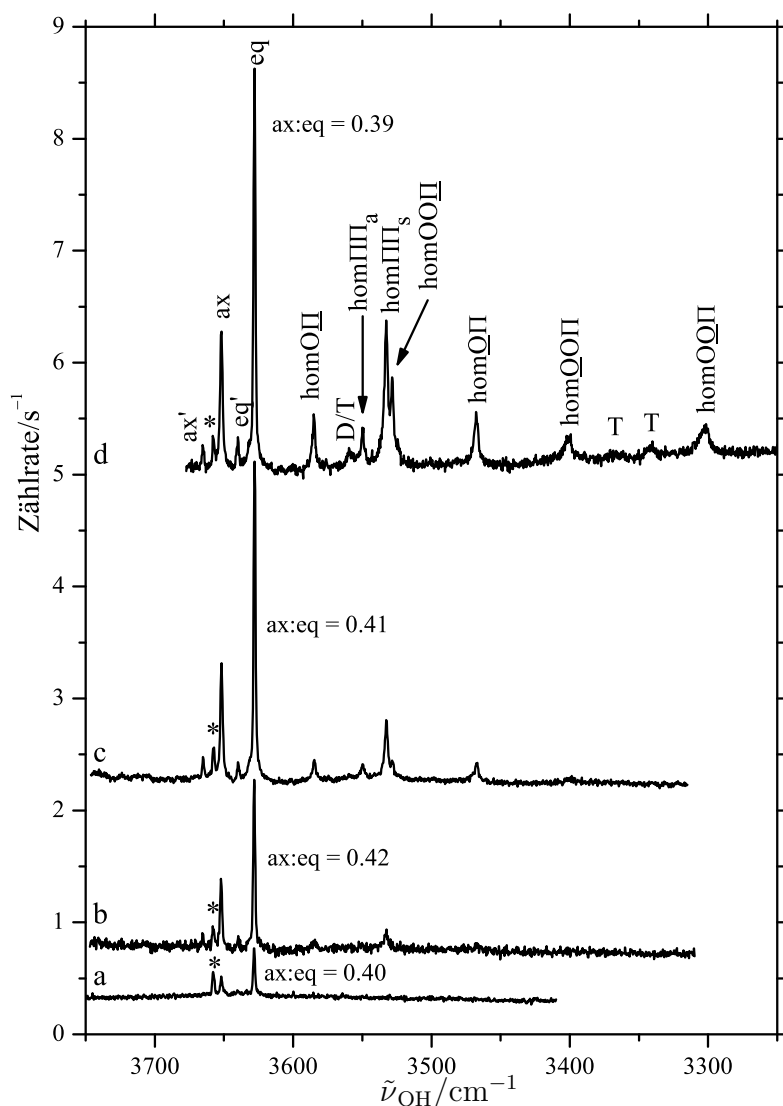


Abb. 5.3: Raman Jetspektren enantiomerenreinen Indanols, a–c (*R*)-Indanol, d (*S*)-Indanol, Substanz-/Düsen-Temperaturen sind 50/70 (a), 60/100 (b), 75/100 (c) und 95/100 °C (d). Das Verhältnis der integrierten Bandenintensitäten der Monomerbanden ax und eq ist nicht wesentlich abhängig von den Expansionsbedingungen; der Asterisk markiert eine Wasser-Verunreinigung.

tren,^[149] die Banden eq zum stabilsten und ax zum zweitstabilsten Monomer zugeordnet werden. eq' konnte sowohl in Raman als auch in IR/UV Spektren (Abb. A.3 und A.4) als Monomerbande gefunden werden, wobei aufgrund unüblicher experimenteller Parameter im IR/UV-Experiment eine Zuordnung als heiße Bande ebenso wie

Tab. 5.3: Monomerbanden von 1-Indanol und 1-Propanol im Vergleich.

1-Indanol			1-Propanol ^[160]	
Bande	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	Konf.	Konf.	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$
eq	3627	1eq	Tg	3660
ax	3650	2ax	Gt	3682
eq'	3636	1ax	G _{ghet}	3669
ax'	3665	3eq	(Tg)	

als ein weiteres Konformer infrage kommt. Letzteres gilt analog für die Bande ax', die bisher nur mittels Raman Jetspektroskopie gefunden wurde. Eine Untersuchung der Düsenabstandsabhängigkeit dieser Banden mittels Raman-Jetspektroskopie könnte diesbezüglich neue Erkenntnisse liefern (vgl. z.B. Abb. 6.4).

Eine Zuordnung aller vier Banden (eq, ax, eq', ax') zu den vier stabilsten Konformeren (1eq, 2ax, 1ax, 3eq) wäre im Einklang mit vorhergesagten harmonischen Wellenzahlen auf DFT-D(3)-Niveau und die relativen Bandenintensitäten in den Raman Jetspektren sind qualitativ im Einklang mit der quantenchemisch vorhergesagten Energieabfolge auf CCSD(T)-Niveau. Die relativ hohe Energie und damit eher geringe Population von 3eq kann partiell durch den relativ großen Raman Streuquerschnitt kompensiert werden (Tab. 5.1), womit die beiden Banden eq' und ax' ähnliche Intensitäten aufweisen. Gegen diese Zuordnung spricht der Beleg aus LIF-Spektren,^[154] wonach die bei 71–72 cm⁻¹ im REMPI-Spektrum beobachtete Monomerbande zu einem zusätzlichen Konformer gehöre, dessen OH-Streckschwingungswellenzahl im Rahmen meines Forschungsaufenthaltes auch zu 3650–3652 cm⁻¹ bestimmt wurde (Abb. A.4), womit zwei Konformere zur Bande ax beitragen.

Hinsichtlich der relativ großen differentiellen Streuquerschnitte σ'_{OH} von 3eq und 3ax (Tab. 5.1) ist zu bemerken, dass dieser auch in den Monomeren Gt und Tt von Cyclohexylmethanol und Isobutanol (Tab. 6.1 und Abb. 6.2, S. 73 ff.) relativ groß ist. Zum Vergleich betragen die σ'_{OH} auf B3LYP-D3(/def2-TZVP)-Niveau in *trans*- und *gauche*-Ethanol 112 und $73 \cdot 10^{-36} \text{ m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$. Es liegt also nahe, dass die *trans*-Stellung eines CC–OH-Diederwinkels eine Ursache für große σ'_{OH} ist. Dass dies nicht der einzige Einfluss sein kann, wird deutlich, weil die Indanol Monomere 2eq und 2ax auch eine *trans*-Stellung eines CC–OH-Diederwinkels realisieren und deutlich kleinere σ'_{OH} als 3eq und 3ax aufweisen, wenn auch in beiden Fällen dennoch größere als die Monomere 1ax und 1eq ohne ein entsprechendes Motiv. Eine detailliertere Analyse auch mit anderen Basissätzen^[159] wäre notwendig, soll hier aber nicht durchgeführt werden.

Schon in Ref. 149 wurde 1-Indanol mit Alkoholen, deren Molekülgerüst Fragmente des 1-Indanols darstellen, verglichen. Mit der diskutierten Zuordnung einzelner Kon-

formere zu beobachteten Banden kann der Vergleich nun jedoch detaillierter als in der Publikation erfolgen. Hervorgehoben sei an dieser Stelle das Fragment 1-Propanol, zu dem man formal durch Entfernen des Benzolrings von 1-Indanol gelangt. Der ähnliche Abstand von $22\text{--}23\text{ cm}^{-1}$ zwischen den Banden eq und ax und zwischen den analogen Banden Tg und Gt (Tab. 5.3) wurde bereits in der Publikation diskutiert. Tatsächlich stimmt auch der OH-Torsionswinkel in 2ax und Gt recht gut überein, womit die Zuordnung von 2ax zur Bande ax unterstützt wird. Außerdem wurde in dieser Arbeit eine Zuordnung des axialen Konformers 1ax zur Bande eq' vorgeschlagen. Das analoge Konformer im 1-Propanol ist Gg_{het}, was wiederum zu guter Übereinstimmung hinsichtlich der Wellenzahlen der Banden führt. Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass auch 3eq dem Tg-Konformer ähnlich ist, nur mit anderem Vorzeichen des *gauche*-Winkels. Insgesamt liegen die drei Monomerbanden im 1-Propanol bei um $32\text{--}33\text{ cm}^{-1}$ größeren Wellenzahlen als im 1-Indanol. Eine mögliche intramolekulare OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung in den drei Monomeren 1eq, 2ax und 1ax wäre vermutlich unterschiedlich stark, womit eine derart einheitliche Verschiebung zwischen 1-Propanol und 1-Indanol nicht erwartet würde. Daher liegt der entscheidende Einfluss auf die OH-Streckschwingungswellenzahl wohl in stereoelektronischen Effekten des Fünfrings oder im Wechsel von primärem und sekundärem Alkohol begründet und eine intramolekulare OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung im Indanol ist eher klein.^[149]

5.2 Aggregate

Nachdem im vorherigen Abschnitt 1eq als sichere Zuordnung zur Bande eq erarbeitet und plausible Zuordnungen für weitere Monomerbanden diskutiert wurden, liegt der Schwerpunkt dieses Abschnitts bei Dimeren zweier Indanol-Monomere gleicher oder unterschiedlicher Konfiguration am stereogenen C₁-Kohlenstoffatom (Abb. 5.1 (a)). Effekte von Chiralitätserkennung^[161] werden erwartet, da sich die Schmelztemperaturen^[162,163] und die Dielektrizitätskonstanten in CCl₄-Lösung^[162] zwischen einer enantiomerenreinen Probe und einem Enantiomerengemisch unterscheiden. Die Nomenklatur der Dimerstrukturen und -banden entspricht der in Ref. 149. Große erste Buchstaben kennzeichnen Dimere und kleine erste Buchstaben Banden. Mit Hom/hom bzw. Het/het werden gleiche bzw. unterschiedliche relative Chiralität der beteiligten Monomere unterschieden. Es folgt dann eine Charakterisierung der Wasserstoffbrückentopologie, wobei O für ein Sauerstoffatom und Π für ein aromatisches π -System als Akzeptor stehen und F ein freies, nicht Wasserstoffbrücken-gebundenes Hydroxy-Wasserstoffatom kennzeichnet. Da zu jedem Dimer grundsätzlich zwei OH-Streckschwingungsbanden zu erwarten sind, wird durch Unterstreichung von O, Π und F die Streckschwingung derjenigen OH-Gruppe gekennzeichnet, dessen Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatom oder einem π -System eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet bzw. „frei“ ist. Die Symmetrie (und damit Kopplung der OH-Streckschwingungen) in doppelt π gebundenen Systemen erfordert statt der Unterstreichung einen Index a

bzw. s zur Kennzeichnung der anti- bzw. symmetrischen Streckschwingung. Bei den ersten Erwähnungen wird die Nomenklatur noch beispielhaft erläutert werden. Zur Erleichterung eines Vergleiches mit den Strukturen in der Dissertation von Dr. Juhyon Lee^[42] siehe Tab. A.3 im Anhang. Eine Übersicht über alle im Folgenden diskutierten Banden liefert Tab. 5.2 (S. 51).

Spektrenanalyse

Da die FTIR Jetspektren (Abb. 5.2) bereits ausführlich in Ref. 42 analysiert und diskutiert wurden, soll hier nur das für den weiteren Verlauf des Kapitels Wesentliche dargestellt werden. Mit Absenkung der Temperatur der (Hochtemperatur-)Düse von a bis c wachsen im OH-Bereich relativ zu den Monomer OH-Streckschwingungsbanden (eq und ax) bei kleineren Wellenzahlen einige Dimer- (D) und Tri-/Tetramerbanden (T). Die Zuordnung erfolgt hier auf Basis typischer Verschiebungen vom Monomer und der unterschiedlichen Skalierung mit der Temperatur der (HT-)Düse. So sind zum Beispiel die meisten Dimerbanden schon in Spektrum b erkennbar, während insbesondere das breite Plateau um 3250 cm^{-1} erst in c ausgebildet ist und die Monomerbandenintegrale in allen Spektren relativ unverändert bleiben. Da es sich bei den Spektren a–c um Expansionen eines Enantiomergemisches handelt, sind gleichzeitig Banden homochiraler und heterochiraler Aggregate erkennbar. Zur leichteren Identifizierung sind allerdings in c nur diejenigen Banden mit D bzw. T beschriftet, die nicht im Jetspektrum einer enantiomerenreinen Probe (d) erkennbar sind bzw. sich in ihrer Form nicht wesentlich davon unterscheiden und damit heterochiralen Spezies zugeordnet werden können. Anhand der Bandenintegrale im CH-Streckschwingungsbereich unterhalb von 3100 cm^{-1} in den Spektren a–c wird deutlich, dass mit der Verwendung der HT-Düse eine geringere Substanzkonzentration einhergeht.

Im Allgemeinen können für $\text{OH}\cdots\pi$ Wasserstoffbrücken kleinere Verschiebungen der OH-Streckschwingungswellenzahl erwartet werden als für $\text{OH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücken. Die Dimerbanden treten in einem Wellenzahlfenster bis zu einer plausiblen Verschiebung von rund -160 cm^{-1} von der eq-Monomerbande auf, wobei allerdings keine größere Lücke zwischen zwei Bandenbereichen erkennbar ist, die einen Hinweis auf den Wechsel von $\text{O}-\text{H}(\cdots\pi)$ - zu $\text{O}-\text{H}(\cdots\text{O})$ -Banden liefern würde. Tendenziell geht mit einer geringeren Verschiebung auch eine geringere IR Bandenstärke einher,^[25] wobei an dieser Stelle mangels Kenntnis über die Zugehörigkeit verschiedener Dimerbanden zu gleichen Isomeren wenig Information zu gewinnen ist. Es sei jedoch auf die gekrümmte Basislinie im gesamten Dimerbereich des Spektrums c hingewiesen, die die visuelle Beurteilung von Bandenintegralen erschwert. Dass die T-Banden im enantiomerenreinen und -gemischten Spektrum unterschiedliche Struktur haben, kann mehrere Ursachen haben. Beim Spektrum der enantiomerenreinen Probe könnte, wie bereits bei der Diskussion zum Monomer erwähnt, die Kühlungseffizienz höher gewesen sein (geringere Temperatur der Probe aufgrund höherer Flüchtigkeit und damit auch der Düse gemäß

den Standardmessbedingungen (Abschnitt 2.2)), die Trimere könnten im racemischen Fall eine höhere Isomerenvielfalt (bei gleicher Wasserstoffbrückentopologie) realisieren oder die leicht niedrigere Konzentration (abgeschätzt anhand der Bandenintegrale im CH-Streckschwingungsbereich unterhalb von 3100 cm^{-1}) könnte einen Einfluss haben. Es sei bemerkt, dass im enantiomerenreinen Fall bei niedrigerer Substanztemperatur ein ähnlicher Dimeranteil wie im Fall des Enantiomerengemisches erreicht werden konnte.

Auffällig ist die einzige als D/T gekennzeichnete Bande im Spektrum d insofern, als sie hier etwa doppelt so hoch wie die Dimerbande nur wenige cm^{-1} daneben ist, während in Spektrum c beide Banden schon fast im Rauschen untergehen. Neben vielfältigen und schwer abschätzbaren kinetischen Einflüssen zur Bildung unterschiedlicher Dimerisomere kann das auch den Grund haben, dass D/T eine Trimerbande ist, was an dieser Stelle nicht endgültig geklärt werden kann. Die bisher^[42,149] in ihrer Zuordnung unklare Bande D? scheint sich als Bande des Indanol-Wasser-Komplexes herauszustellen, jedenfalls sind dessen drei OH-Streckschwingungsfundamentalen^[150] (mit Sternen markiert) alle angedeutet.

REMPI Spektren des Dimers von Indanol sind sehr reich an Banden (Abb. 5.4). Die Wellenzahl-Skala wurde um -37073 cm^{-1} verschoben, sodass der 0-0-Übergang des stabilsten Monomers^[154,158] bei 0 cm^{-1} liegt. Bei einer enantiomerenreinen Probe (a) sind die wichtigsten Übergänge (des homochiralen Dimers) bei -249 , -238 , -231 , -211 , -181 , -157 , -148 , -140 , -136 , -119 und -87 cm^{-1} . Beim Wechsel zu einem Enantiomerengemisch (b) kommen Banden des heterochiralen Dimers bei -250 , -225 , -188 , -172 , -160 , -144 , -132 , -97 und -90 cm^{-1} hinzu. Es sei erwähnt, dass das Dimer nach Ionisation fragmentiert und die REMPI (und nachfolgenden IR/UV) Spektren über einen der beiden Fragmentationskanäle, nach Abspaltung von Wasser oder nach Dissoziation verbunden der mit Abspaltung eines Wasserstoffatoms, aufgenommen wurden.^[149] Im homochiralen Trimer (c) liegen die Banden nur wenig vom Monomer verschoben und mit relativ konstantem Abstand der Linien untereinander bei -24 , -14 und -5 cm^{-1} , wobei das gezeigte Spektrum mit Spezies der Masse des Dimers, also einem Fragmentationskanal des Trimers aufgenommen wurde.

Zu den wichtigsten Banden der REMPI Spektren wurden auch IR/UV Spektren aufgenommen (Abb. 5.5). Von dem REMPI Spektrum des heterochiralen Dimers wurden die Banden bei -225 cm^{-1} , -250 , -188 , -132 , -97 und -90 cm^{-1} geprobt, die alle die gleichen zwei Absorptionsbanden aufweisen wie das exemplarisch gezeigte IR/UV Spektrum zur Bande bei -225 cm^{-1} (a). Der Vergleich zum FTIR Jetspektrum der racemischen Mischung zeigt die gute Übereinstimmung mit den beiden als zum heterochiralen Dimer gehörend identifizierten Banden (het). Aufgrund der Konformerenselektivität der IR/UV Methode ist damit belegt, dass zu den beiden Banden eine einzige Spezies mit zwei OH-Streckschwingungsbanden gehört. Letzteres ist insofern etwas einzuschränken, als es sich auch um Kombinationsbanden oder heiße Banden handeln könnte, deren Intensität im IR/UV Spektrum schwierig vorhersehbar ist. Nicht aus-

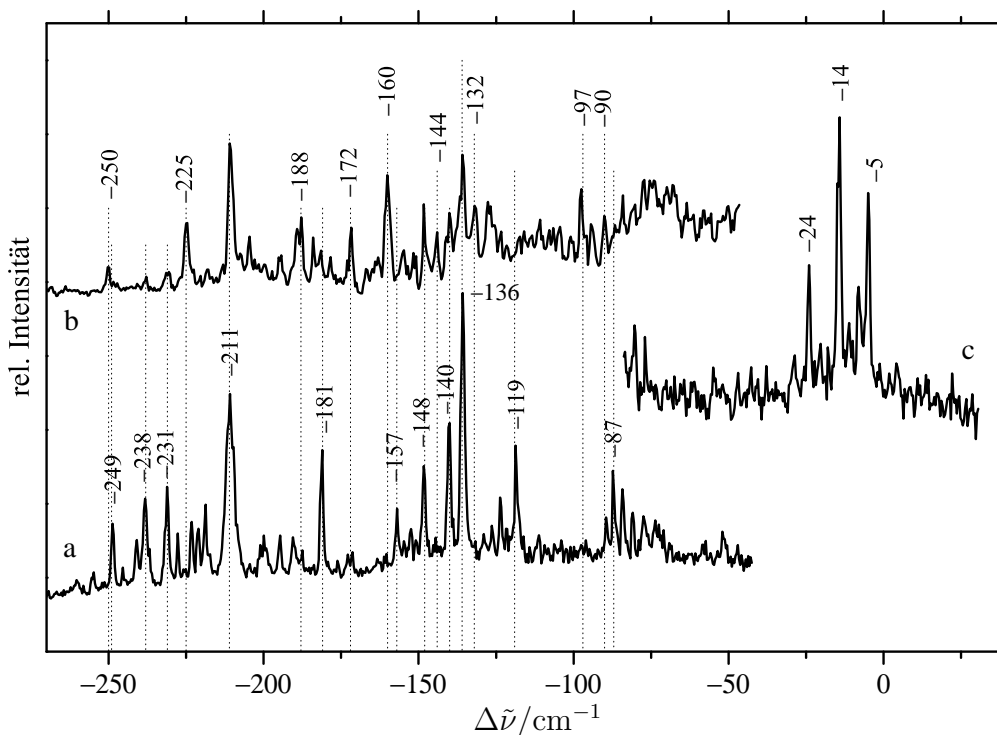


Abb. 5.4: REMPI Spektren von Indanol, (a) enantiomerenreines, (b) racemisches Dimer, (c) enantiomerenreines Trimer; die Wellenzahlen-Skala ist um -37037 cm^{-1} verschoben, sodass das dominante Monomer seinen 0-0-Übergang bei 0 cm^{-1} hat.

zuschließen ist außerdem, dass eine dritte Bande außerhalb des gescannten Bereiches übersehen wurde, und es sich damit eher um ein Trimer handeln würde. Jedoch liefern die FTIR Jetspektren keinen Hinweis auf solche Unwägbarkeiten. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Verschiebungen von der Monomerbande eq ist davon auszugehen, dass die näher an eq liegende Bande zu einer $\text{O-H}(\cdots\pi)$ -Streckschwingung gehört und damit als hetOII bezeichnet wird, während die stärker verschobene zu einer $\text{O-H}(\cdots\text{O})$ -Streckschwingung gehört (hetOII).

Das IR/UV Spektrum zur homochiralen Bande bei -211 cm^{-1} ist Spektrum b. Es zeigt zwei dicht beieinander liegende OH-Banden, die ebenfalls beide in den FTIR Jetspektren gefunden wurden. Auffällig ist, dass sich die relativen Intensitäten im IR/UV Spektrum kaum unterscheiden, im FTIR Jetspektrum jedoch relativ stark. Letzteres und der relativ kleine Abstand der Banden spricht für eine symmetrische Struktur, in der beide OH-Oszillatoren zu einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Streckschwingung koppeln. Am plausibelsten ist dann eine doppelte $\text{O-H}\cdots\pi$ -Topologie, weshalb die Banden als homIII_a und homIII_s bezeichnet werden.

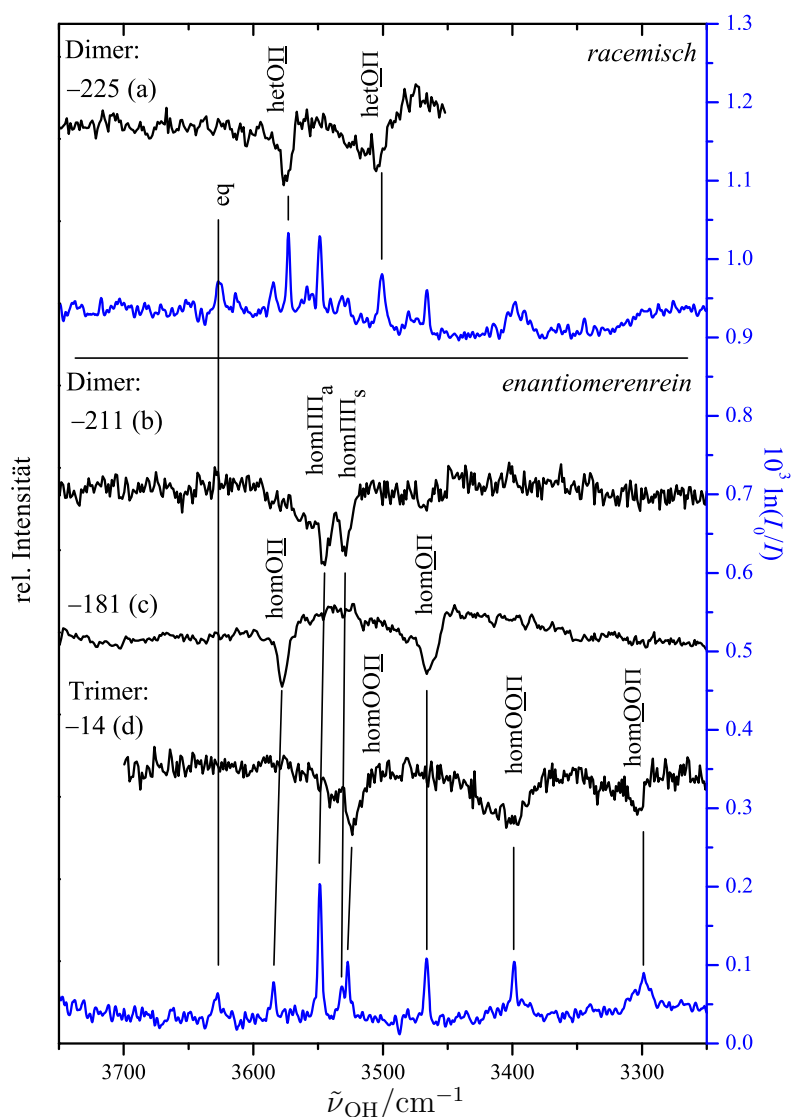


Abb. 5.5: IR/UV Spektren von Dimeren und Trimeren von Indanol. Die Zahlen geben die REMPI Banden aus Abb. 5.4 an. FTIR Jetspektren (c und d aus Abb. 5.2) sind zum Vergleich gezeigt.

Gleiche IR/UV Spektren wurden durch Proben der REMPI-Banden bei -238 und -249 cm^{-1} erhalten.

Ein IR/UV Spektrum eines anderen Konformers wird erhalten, wenn die REMPI-Bande bei -181 cm^{-1} (c) (sowie diejenigen bei -140 , -136 oder -87 cm^{-1}) geprobt wird. Auch darin sind zwei Banden erkennbar, bei denen es sich um die beiden Banden mit größter und kleinster Wellenzahl unter den sicher Dimeren zugeordneten Banden

in den FTIR Jetspektren handelt. Analog zum heterochiralen Dimer kann von einer $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Struktur ausgegangen werden.

Zuletzt wurde noch das IR/UV Spektrum des homochiralen Trimers (d) aufgenommen, wobei alle drei REMPI-Banden geprüft wurden. Es sind drei Banden im IR/UV Spektrum erkennbar, was unterstützt, dass ein fragmentiertes Trimer bei der Masse des Dimers geprobt wurde. Alle drei Trimerbanden sind auch im FTIR Jetspektrum vorhanden, weshalb es sich nicht um eine Struktur mit für andere Systeme typischer^[120, 164, 165] C_3 -Symmetrie handeln dürfte.

Bevor ein Vergleich der FTIR und Raman Jetspektren unter Berücksichtigung der mittels IR/UV gewonnenen Erkenntnisse erfolgt, sei zunächst noch einmal auf Abb. 5.3 verwiesen. Beginnend bei einem praktisch reinen Monomerspektrum (a) mit kleiner Wasserverunreinigung (*) lassen sich mit wachsender Konzentration enantiomerenreinen Indanols zunehmend alle Banden homochiraler Dimere und Trimere erkennen, die auch in den IR/UV Spektren beobachtet wurden. Um auszuschließen, dass einige der Banden auf einen Indanol-Wasser-Komplex zurückzuführen sind, wurden auch Spektren mit gezielt zugeführtem Wasser aufgenommen, die im Anhang in Abb. A.5 (S. 196) gezeigt sind. Es ist auch bei etwa 15-facher Wasserkonzentration keine zusätzliche Bande und keine Überlagerung mit Wasserbanden oder denen des Komplexes erkennbar.^[150]

Anhand der Banden ax , homIII_s und homOOII (Abb. 5.3) sei exemplarisch die unterschiedliche Skalierung mit der Konzentration bzw. des Clusteranteils hervorgehoben. Es sollen dafür vereinfachend die Höhen der Bandenmaxima relativ zur Basislinie herangezogen werden. Korrekter wäre eine Auswertung der Bandenintegrale, deren Bestimmung im Fall der Bande homIII_s wegen Überlappung nicht ohne weiteres gelingt. Eine wesentliche Veränderung der Halbwertsbreiten in den gezeigten Spektren ist jedoch nicht zu erkennen und die Effekte der Bandenmaxima scheinen hinreichend groß, sodass davon ausgegangen wird, dass eine systematische Auswertung der Bandenintegrale zu einem qualitativ ähnlichen Ergebnis führen würde. Im Spektrum b ist homIII_s kaum erkennbar, in c erreicht die Bande etwa die halbe Höhe von ax und in d sind beide Bandenmaxima etwa gleich hoch. Damit reagiert homIII_s empfindlicher als ax auf Änderungen der Konzentration bzw. des Clusteranteils, was die Zuordnung als Dimerbande unterstützt. homOOII gewinnt von etwa 1/3 relativ zu homIII_s in c bis zu etwa 2/3 in Spektrum d und ist also noch empfindlicher als homIII_s , womit die Zuordnung als Trimer bestätigt wird. Trotz Mangel an Größenselektivität sind damit weitere Indizien gewonnen, die die bisherigen FTIR- und IR/UV-Ergebnisse stützen. Zwei schwache T-Banden im Spektrum d (bei 3370 und 3340 cm^{-1}) seien außerdem noch erwähnt, auf die mit den anderen experimentellen Methoden keine Hinweise gefunden wurden.

In Abb. 5.6 sind nun FTIR und Raman Jetspektren einander gegenübergestellt. Es zeigt sich deutlich, wie sehr die Detektion von Dimeren mittels FTIR Absorption

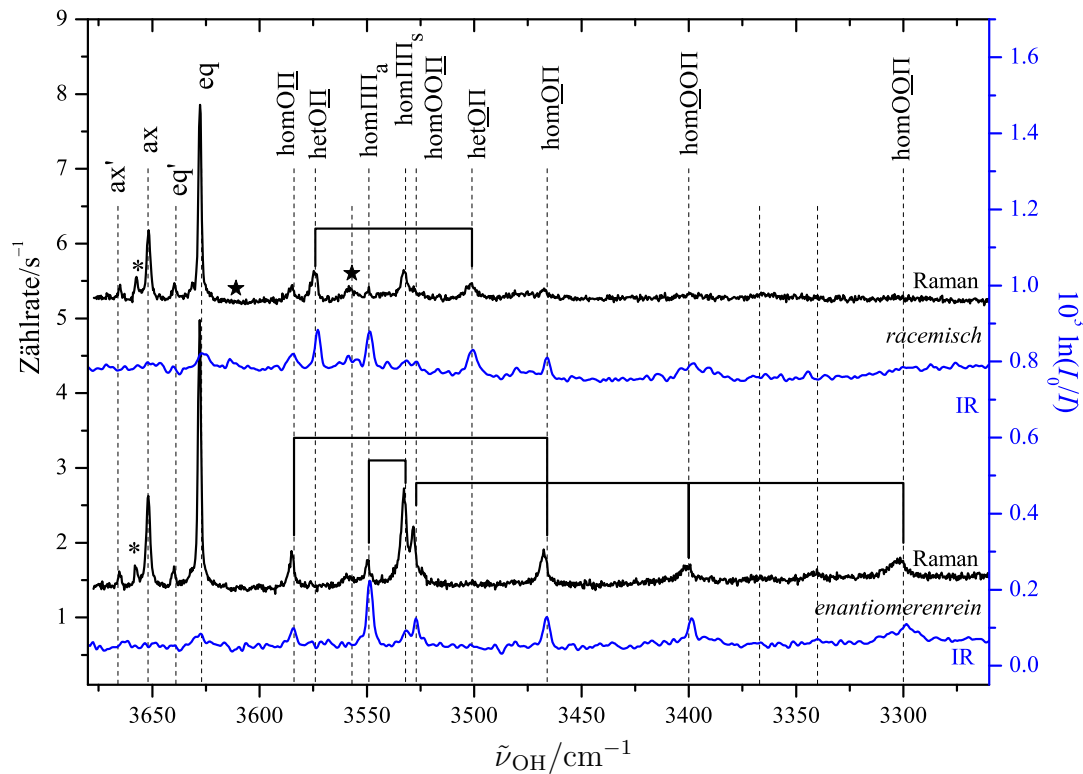


Abb. 5.6: Vergleich der FTIR (blau) und Raman Jetspektren von Indanol. Die FTIR Jetspektren stammen aus Abb. 5.2 (c und d), Raman Jetspektren sind bei einer Substanztemperatur von 95 °C aufgenommen worden mit Düsentemperaturen von 110 °C (racemisch) bzw. 100 °C (enantiomerenrein); der Asterisk markiert eine Wasser-Verunreinigung, die Sterne die Bandenpositionen des Indanol-Wasser-Komplexes; zum selben Konformer gehörende Banden gemäß Abb. 5.5 sind mit durchgezogenen Linien markiert.

von dem Intensitätszuwachs der OH-Streckschwingung bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücke profitiert. Bei ähnlichen Bandenhöhen der Dimere sind in den Raman Jetspektren die Monomerbanden um ein Vielfaches größer als in den FTIR Jetspektren. Durchgezogene Linien verbinden Banden, die als zu einem Konformer gehörend identifiziert wurden (Abb. 5.5). Der markanteste Unterschied zwischen den FTIR und Raman Jetspektren betrifft die quasi-komplementären Intensitäten der Banden $hom\Pi\Pi_a$ und $hom\Pi\Pi_s$, womit die bereits erwähnte Zuordnung zu einer symmetrischen Struktur nochmals unterstützt wird. Ansonsten unterscheiden sich die relativen Intensitäten aller anderen Dimer- und Trimerbanden kaum zwischen FTIR und Raman, deuten also erwartungsgemäß eher niedrige Symmetrie an. Hinzu kommt, dass alle wichtigen Banden mit allen drei experimentellen Zugängen gefunden werden konnten und zusätzlich keine wichtige Bande ohne Zuordnung geblieben ist. Einzig drei

schwache Banden in den Raman Jetspektren (markiert mit gestrichelten Linien, aber ohne Benennung) enantiomerenreinen Indanols konnten mit keiner anderen Methode gefunden werden, wobei nicht unplausibel ist, dass ein einziges, homochirales Trimer oder Tetramer diese Banden verursacht. Allerdings wird bei 3557 cm^{-1} auch eine Bande des Indanol-Wasser-Komplexes erwartet. Für das in Ref. 150 zur Zuordnung zu den Banden bevorzugte Konformer des Indanol-Wasser-Komplexes 1_{eq}-W_a werden auf B3LYP-D3BJ-Niveau für die drei OH-Streckschwingungen harmonische Wellenzahlen in cm^{-1} (IR Bandenstärken in km/mol) von 3857 (113), 3737 (87) und 3642 (174) vorhergesagt (Tab. S1 im Supplement zu Ref. 150), womit die zwei in Abb. 5.6 markierten Bandenpositionen zu den beiden Schwingungen mit den Wellenzahlen 3737 und 3642 cm^{-1} zuzuordnen sind. Anhand von deren vorhergesagter IR Bandenstärken würde in den FTIR Jetspektren für die Bande bei 3557 cm^{-1} etwa eine doppelte Intensität wie für die Bande bei 3614 cm^{-1} erwartet, was nicht so gut zum Experiment passt. Auf gleichem Niveau betragen die differentiellen Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} (in $10^{-36}\text{ m}^2/\text{sr}$) der drei Schwingungen 45, 114 und 102, womit beide hier relevanten Banden mit ähnlicher Intensität in den Raman Jetspektren zu erwarten wären, was ebenfalls nicht beobachtet wird. Es liegt damit nahe, dass die Bande bei 3557 cm^{-1} zumindest nicht ausschließlich vom Indanol-Wasser-Komplex verursacht wird.

Zusammenfassend wurden je ein homochirales und ein heterochirales Dimer mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie, ein homochirales, symmetrisches Dimer mit zwei $\text{OH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen und ein homochirales Trimer mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie gefunden. Im Fall heterochiraler Paarung zweier Indanol-Monomere ist also die Ausbildung eines $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Motivs deutlich bevorzugt, während bei homochiraler Paarung zwei unterschiedliche Topologien ähnlich gut realisiert werden können. In anderen Worten ist eine symmetrische Anordnung nur bei homochiraler Paarung konkurrenzfähig. Der Intensitätsverlust der beiden Banden homIII_a und homIII_s beim Wechsel zur racemischen Probe unterstützt zusätzlich, dass kein analoges heterochirales Dimer unter dem symmetrischen, homochiralen Dimer liegt.

Vergleich der Spektren mit quantenchemischen Rechnungen

Die Anzahl an Dimerstrukturen ist angesichts der Flexibilität des Monomers recht hoch. Hinzu kommt, dass die zwei Ringe des Kohlenstoffgerüsts eine relativ große Oberfläche zur intermolekularen Wechselwirkung anbieten, die Potentialhyperfläche also viele, zum Teil energetisch und strukturell ähnliche Minima enthalten sollte, was z.B. im Naphthol-Dimer (aufgrund der Planarität von Naphthol wohl in verstärkter Ausprägung) gefunden wird.^[15] Die Dimere standen im Vordergrund der Suche und heterochirale Tri- und Tetramere wurden mangels konkreter experimenteller Hinweise nicht untersucht. Insgesamt umfasst die quantenchemische Analyse je rund 40 homo-

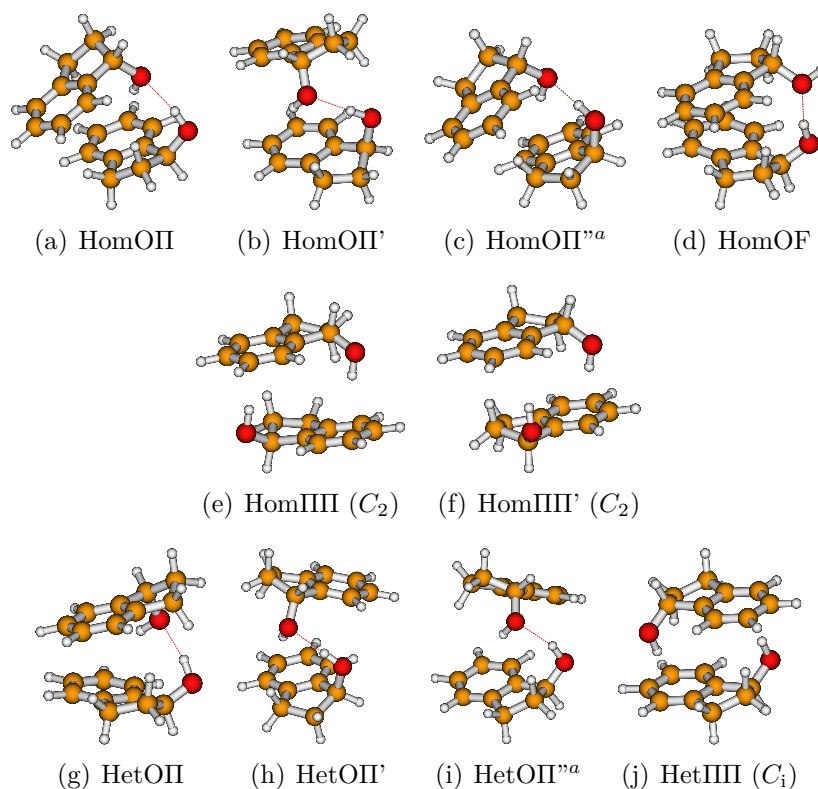


Abb. 5.7: Stabilste homochirale (a–f) und heterochirale (g–j) Dimere von Indanol optimiert auf B3LYP-D3-Niveau. ^a kennzeichnet eine modifizierte Ansicht gegenüber Ref. 149.

und heterochirale Dimere und knapp 15 homochirale Trimere und Tetramere.

In Abb. 5.7 sind die wichtigsten Dimerstrukturen gezeigt. Darunter befinden sich im wesentlichen Strukturen mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ und doppelter $\text{OH}\cdots\pi$ Topologie. Dabei sind häufig die Konformere 1eq und 1ax (Abb. 5.1 auf S. 48) involviert, in denen die OH-Gruppe mehr oder weniger in Richtung des aromatischen π -Systems zeigt. Die Dominanz liegt sicherlich auch darin begründet, dass diese Konformere mit einem energetischen Vorteil gegenüber anderen Konformeren in die Dimerbildung eingehen, auch wenn bei der Dimerbildung mit einer leichten Veränderung der Geometrie zu rechnen ist. Entscheidend ist aber außerdem, dass sie als Donoren für Wasserstoffbrücken gut geeignet sind. In der Rolle des $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Donors (jeweils das untere Molekül in der Abbildung) zwingen sie den Akzeptor in die Nähe des eigenen Kohlenstoffgerüsts und fördern damit kompakte Strukturen, was mit „nach außen“ zeigenden OH-Gruppen in den anderen Konformeren schwerer realisierbar ist (vgl. Kap. 6). In der Rolle des Akzeptors ist die Dominanz deutlich weniger ausgeprägt. Weil die OH-Gruppe in 1eq und 1ax etwa wie eine Spitze aus dem Kohlenstoffgrüst hervorragt, wird bei

Ausbildung einer OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung ein größerer intermolekularer Abstand der Gerüstatome erzwungen. Das äußert sich auch darin, dass die durch die Aromaten definierten Ebenen der Moleküle in OII-Strukturen nicht coplanar sind, sondern es stets danach aussieht, dass der Aromat des OH \cdots O-Akzeptors (des oberen Moleküls in der Abbildung) den mittleren intermolekularen Abstand zu verringern versucht. Das einzige konkurrenzfähige Dimer ohne OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung ist HomOF, in dem 3eq als Akzeptor dient. Die IIII-Dimere (e, f, j) mit je zwei OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in symmetrischer Anordnung können eine ziemlich ideal coplanare Anordnung der beiden Phenylringe realisieren. Die Dimere HomIIII und HomIIII' unterscheiden sich in der Ausrichtung der OH $\cdots\pi$ -Kontakte. Während die Donoren in HomIIII auf das Zentrum des Phenylrings gerichtet sind, zeigen sie in HomIIII' eher auf das C₇-Kohlenstoffatom (Abb. 5.1 (a)).

Ein Blick auf berechnete Energien der Dimere in Tab. 5.4 zeigt ein im Vergleich z.B. zu Kap. 6 gar nicht so knappes Rennen zwischen den gezeigten Dimeren. Auf B97-D-Niveau berechnete Energien sind in gekürzter Form in Tab. 5.5 gezeigt und in der Publikation^[149] zu finden, hier sei jedoch zunächst der Schwerpunkt auf die B3LYP-D3-Methode gelegt. Auf B3LYP-D3-Niveau wird HetOII als globales Minimum vorhergesagt, obwohl es ein 2ax Konformer enthält. Im Abstand von 2–3 kJ/mol folgen zwei sehr ähnliche, aus 1eq und 1ax gebildete Dimere, wobei jenes mit 1ax als OH \cdots O-Donor (HetOII') energetisch einen kleinen Vorteil hat. Das C₁-symmetrische HetIIII liegt noch 1–2 kJ/mol weiter oberhalb, womit plausibel ist, dass es keine experimentellen Hinweise auf dessen Bildung in nachweisbarer Häufigkeit gibt. Geometrieoptimierungen mit Counterpoise-Korrektur liefern qualitativ ähnliche Vorhersagen. Das stabilste homochirale Dimer liegt etwa 1–2 kJ/mol oberhalb des globalen Minimums. Während ohne Counterpoise-Korrektur HomOII und HomOII' quasi isoenergetisch vorhergesagt werden, gewinnt HomOII mit Counterpoise-Korrektur. Weitere homochirale Dimere auch mit anderen Topologien folgen ab etwa 4 kJ/mol oberhalb des globalen Minimums. Insbesondere für die C₂-symmetrischen Dimere HomIIII und HomIIII' wird kein energetischer Vorteil gegenüber dem heterochiralen Pendant HetIIII vorhergesagt. Dies ist jedoch insofern einzuschränken, als ein fairer Vergleich von HomIIII(') zum globalen *homochiralen* Dimerminimum stattfinden sollte, weil die Barriere zur Umwandlung zwischen *S*- und *R*-Konfiguration unter den experimentellen Bedingungen unüberwindbar hoch ist. Der energetische Abstand reduziert sich damit um 1–2 kJ/mol.

Die Dispersionsenergiegewinne schwanken zwischen 43 und 46 kJ/mol (vom Betrag) und zeigen keine eindeutige Bevorzugung bestimmter Wasserstoffbrückenmotive. Das kompakt wirkende HomOF scheint nicht besonders von zusätzlicher Dispersionsoptimierung profitieren zu können, dadurch dass es auf die zweite Wasserstoffbrücke verzichtet, und die sandwichartigen IIII-Dimere haben sogar eher kleinere Dispersionsenergiegewinne. Es sei darauf hingewiesen, dass die ältere Dispersionskorrektur D2 durchaus sowohl für die IIII-Dimere als auch für HomOF relativ hohe Dispersionsge-

Tab. 5.4: Berechnete relative Energien von Dimeren, Trimeren und Tetrameren des Indanols. E_0 und E_e sind relative Energien mit und ohne Schwingungsnullpunktsenergien, E_{e+CP} sind elektronische Energien mit Counterpoise-Korrektur (an mit Counterpoise-Korrektur optimierten Geometrien), E_{CP} sind absolute Counterpoise-Energien. In Klammern sind die entsprechenden Dissoziationsenergien angegeben (D_e , D_0 , D_{e+CP}). Alle Energien in kJ/mol.

	Konf.	B3LYP-D3			B3LYP-D3+CP	
		E_e	E_0	ΔE_{D3}	E_{e+CP}	E_{CP}
HomOII	eq-ax	1.6	2.1	-46	1.3	4.2
HomOII'	ax-ax	1.8	1.8	-45	2.9	5.5
HomIII (C_2)	eq-eq	5.8	4.0	-45	4.9	3.6
HomOII''	ax-ax	4.6	4.3	-45	5.1	4.9
HomOF	eq-eq	4.9	4.5	-46	4.0	3.4
HomIII' (C_2)	eq-eq	6.0	4.9	-43	5.5	4.0
HetOII	eq-ax	(54) 0.0	(48) 0.0	-44	(49) 0.0	4.5
HetOII'	ax-ax	2.2	2.0	-46	2.9	5.3
HetOII''	eq-ax	3.0	3.0	-43	3.1	4.6
HetIII (C_i)	eq-eq	5.3	4.2	-44	4.7	3.9
HomOOII	eq-eq-eq	(119) 0.0	(107) 0.0	-88		
HomOOII'	eq-ax-eq	0.3	0.8	-91		
HomOOO (C_3)	ax-ax-ax	8.8	9.1	-78		
HomOOO' (C_3)	eq-eq-eq	17.4	17.0	-81		
HomOOOO (C_2)	eq-eq-eq-eq	(195) 0.0		-131		
HomOOOO' (C_2)	eq-eq-eq-eq	14.6		-120		
HomOOOII	ax-ax-ax-ax	27.9		-143		

winne liefert,^[149] wobei die D2-Korrektur aufgrund der einheitlichen Behandlung aller Kohlenstoffatome unabhängig von der chemischen Umgebung der D3-Korrektur unterlegen ist (Abschnitt 3.5).

Trimere und Tetramere wurden quantenchemisch weit weniger intensiv untersucht, was erstens der nicht unerheblichen Systemgröße, zweitens den spärlicheren experimentellen Hinweisen und drittens der großen Anzahl möglicher Konformere, die eine hinreichend umfassende Suche deutlich erschwert, zuzuschreiben ist. Bei den Trimeren stand im Vordergrund, die Unterlegenheit typischer (lokal-) C_3 -symmetrischer Strukturen^[120,164,165] mit cyclischer Anordnung dreier OH \cdots O Wechselwirkungen gegenüber einer OH \cdots OH \cdots OH \cdots π -Topologie zu belegen, da nur letztere experimen-

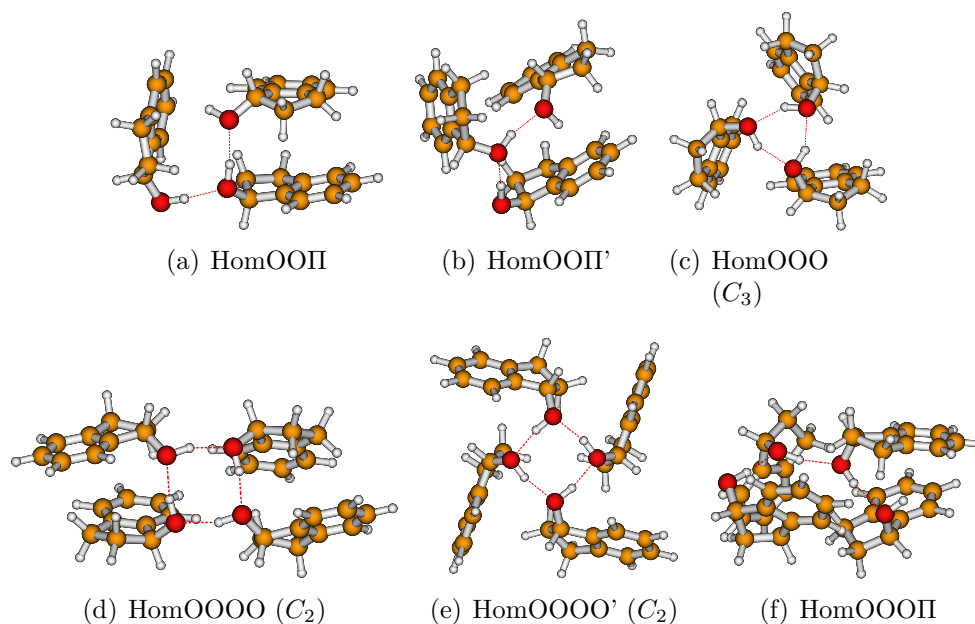


Abb. 5.8: Ausgewählte Trimere und Tetramere von Indanol optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

tell belegt werden konnte. In der Tat ließen sich zwei HomOOII(′) Strukturen finden (Abb. 5.8), die rund 8 kJ/mol stabiler als HomOOO vorhergesagt werden (Tab. 5.4). HomOOO′ ist in Abb. 5.8 nicht gezeigt, weil es ganz analog wie HomOOO, jedoch aus äquatorialen Konformeren gebildet ist. Es ist davon auszugehen, dass der energetische Abstand durch eine gründlichere Isomerensuche eher vergrößert würde, da es deutlich wahrscheinlicher ist, eine noch stabilere HomOOII-Struktur zu finden als eine stabilere HomOOO. Im Unterschied dazu scheinen im Tetramer symmetrische Strukturen deutlich konkurrenzfähiger als offenkettige, unsymmetrische zu sein. Die symmetrischen Tetramere hätten ebenfalls eine andere spektrale Signatur als beobachtet und es gibt keinen Anlass davon auszugehen, dass bei der Bildung der Aggregate die Trimere signifikant benachteiligt sind und die T-Banden ausschließlich von Tetrameren verursacht werden.^[4]

Zusätzlich zu den energetischen sollen nun spektrale Vorhersagen analysiert werden. Die vollständige Tabelle A.4 mit berechneten harmonischen Wellenzahlen, IR Bandenstärken und differentiellen Streuquerschnitten der OH-Streckschwingungen der Dimere, Trimere und Tetramere ist im Anhang auf S. 195 zu finden. Zur leichteren Analyse wird eine graphische Darstellung in Abb. 5.9 gezeigt. Dafür wurden die zum Vergleich gezeigten Spektren um die Wellenzahl der Monomerbande ν_{eq} und die berechneten Wellenzahlen der Aggregate um die berechnete Wellenzahl des Monomers $1\nu_{eq}$ verschoben, sodass berechnete und experimentelle Monomerbanden des stabilsten Monomers bei

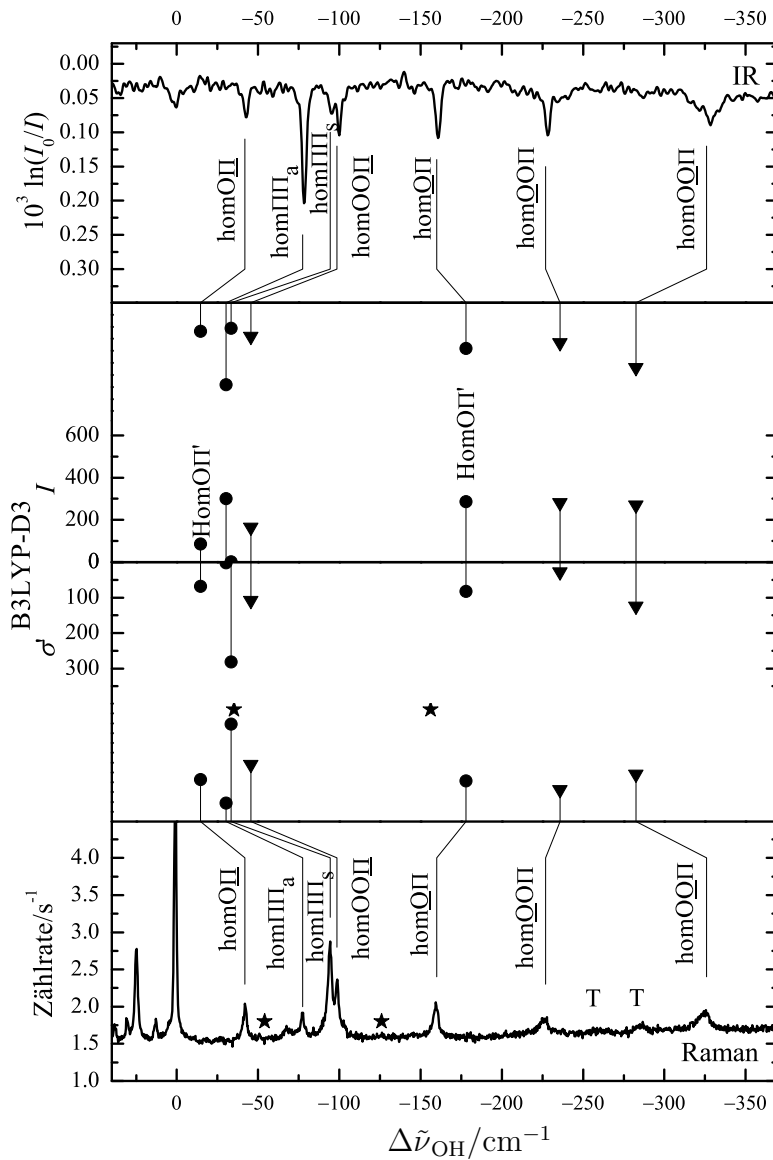


Abb. 5.9: Experimentelle und berechnete Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ von homochiralen Dimeren (Kreise) und Trimeren (Dreiecke) relativ zum stabilsten Monomer. Experimentelle Banden (IR invertiert, Raman positiv) sind verschoben zu deren experimentellen Zuordnungen in den mittleren Spektren, allerdings vereinfacht als Strichspektren, deren Höhe proportional zu Peakintegralen in den Spektren ist. Sterne kennzeichnen die experimentellen und vorhergesagten Positionen heterochiraler Banden auf der Wellenzahlkala. Für weitere Details siehe Text.

0 cm^{-1} liegen. Enthalten sind das stabilste C_2 -symmetrische Dimer HomIII und das stabilste Trimer HomOOII, wobei sich dessen Wellenzahlen kaum von denen des ähnlich stabilen Trimers HomOOII' unterscheiden. Als Vertreter der OII-Strukturen ist HomOII' gezeigt, dessen vorhergesagte Wellenzahlen besser zum Experiment passen als die von HomOII, was im Laufe dieses Abschnitts noch deutlich wird. Ausgehend von den experimentellen Spektren oben und unten in der Abbildung wurden nun zunächst nur die vorhergesagten Wellenzahlen in Betracht gezogen, um Strichspektren zu zeichnen. Deren Höhe ist dabei proportional zu den Bandenintegralen im jeweiligen Spektrum. Erst im zweiten Schritt sind in der Mitte der Abbildung auch die berechneten IR Bandenstärken bzw. differentiellen Streuquerschnitte der Konformere verwendet worden, wobei diejenigen der Trimere mit einem Faktor $1/2$ multipliziert wurden, um grob deren relativer Häufigkeit im Experiment Rechnung zu tragen.

Qualitativ liefern die B3LYP-D3-Rechnungen vernünftige Vorhersagen der Spektren. Die Bandenabfolge wird im enantiomerenreinen Fall korrekt vorhergesagt, was bereits daran erkennbar ist, dass sich die schrägen Verbindungen der Bandenmarkierungen mit den aus berechneten Wellenzahlen erstellten Strichspektren nicht überkreuzen. Der Vergleich der Strichspektren aus experimentellen Bandenintegralen und aus Rechnungen zeigt auch in dieser Hinsicht ein sinnvolles Maß an Übereinstimmung. Mit der Zuordnung des heterochiralen Dimers HetOII zu den beiden Banden hetOII und hetOII (jeweils im unteren Teil der Abbildung mit Sternen markiert) würde sich die Vorhersage für hetOII passend zwischen homOII und homOOII einreihen, die Position der Bande hetOII wäre jedoch nicht ganz richtig vorhergesagt. Die Zuordnung des Trimers HomOOII ist hinsichtlich der relativen Intensität der Bande homOOII in FTIR und Raman Jetspektren plausibler als für HomOOII' (Tab. A.4).

Die gravierendsten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind beim Übergang zwischen $\text{O}-\text{H}(\cdots\pi)$ und $\text{O}-\text{H}(\cdots\text{O})$ Streckschwingungswellenzahlen zu finden. Für alle $\text{O}-\text{H}(\cdots\pi)$ Wellenzahlen werden vom Betrag zu kleine Verschiebungen vom Monomer vorhergesagt, für alle $\text{O}-\text{H}(\cdots\text{O})$ Wellenzahlen jedoch zu große,^[95,137] abgesehen von der am stärksten verschobenen Trimerbande. Eine weitere Schwachstelle in der Zuordnung offenbart sich bei den Vorhersagen für homIII_s und homIII_a. Die Größe der Kopplung zu antisymmetrischer und symmetrischer OH-Streckschwingung wird deutlich unterschätzt und das Maß der Komplementarität zwischen IR- und Raman-Aktivität überschätzt.

Der experimentelle Beleg, dass ein III-Dimer nur in homochiralen Dimeren konkurrenzfähig ist, sei als Grundlage für einen Vergleich verschiedener DFT Methoden genutzt (Tab. 5.5). Da es sich bei der Jetspektroskopie nicht um eine Gleichgewichtsmethode handelt, kann nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass sich relative Energien direkt in relativen Häufigkeiten widerspiegeln, was den folgenden Vergleich in seiner Aussagekraft etwas einschränkt. Es werden die Energiedifferenzen der III-Dimere zum jeweils stabilsten Dimer mit gleicher relativer Chiralität herangezogen.

Tab. 5.5: Auf verschiedenen Niveaus berechnete Energien von Indanol-Dimeren im Vergleich. Dissoziationsenergien D_0 in zwei nicht-wechselwirkende 1eq Monomere in Klammern und relative Energien E_0 jeweils inklusive Schwingungsnulldpunktsenergie in kJ/mol.

	B3LYP-D3		B97-D		ω B97X-D		M062X	
	(D_0)	E_0	(D_0)	E_0	(D_0)	E_0	(D_0)	E_0
HomOII		2.1	(48)	0.0		2.1		4.2
HomOII'		1.8		2.4		3.4	(54)	0.0
HomIII (C_2)		4.0		1.9		4.5*		12.4
HomOII''		4.3		3.1		4.7		4.5
HomOV		4.5		5.4		2.1		8.1
HomIII' (C_2)		4.9		3.4		4.7		9.7
HetOII	(48)	0.0		0.8	(52)	0.0		1.5
HetOII'		2.0		1.5		3.1		1.4
HetOII''		3.0		2.5		3.7		3.4
HetIII (C_i)		4.2		1.5		2.9		12.6

* Wegen einer imaginären Wellenzahl ($11i \text{ cm}^{-1}$, intermolekulare Torsion) ist hier die relative elektronische Energie angegeben.

gen. Wie bereits erwähnt, ist auf B3LYP-D3-Niveau HetIII 4 kJ/mol oberhalb von HetOII, HomIII aber nur 2 kJ/mol oberhalb von HomOII, was also im Einklang mit dem experimentellen Befund ist. Auf B97-D-Niveau wird, wenn auch mit kleineren Energiedifferenzen, im Gegenteil vorhergesagt, dass HetIII eher als HomIII zu beobachten sei. Auf ω B97X-D-Niveau gelingt die Vorhersage knapp, wenn man von einer imaginären Wellenzahl in HomIII absieht. Einen Sonderfall stellt die Methode M062X dar, die zwar ebenfalls knapp die korrekte Vorhersage liefert, jedoch mit deutlich höheren relativen Energien der III-Dimere von 10 kJ/mol und mehr. Damit dürfte gemäß dieser Methode eigentlich kein III-Dimer konkurrenzfähig sein. Dieses Phänomen wird auch in anderen Fällen beobachtet werden (Kap. 8). Es sei erwähnt, dass die M062X-Methode HomOII' als globales Minimum vorhersagt, was hinsichtlich berechneter Wellenzahlen die plausible Zuordnung (als HomOII) zu den Banden homOII und homOII darstellte.

Grundsätzlich werden besonders stabile Strukturen von allen Methoden als solche erkannt und auch Energieabfolgen sind im Großen und Ganzen einheitlich. Jedoch sind auch immer wieder „Ausreißer“ zu beobachten, was erwartungsgemäß nahelegt, dass von der Verwendung von nur einer einzigen Methode eher abzuraten ist.

5.3 Zusammenfassung

Das Monomer von 1-Indanol ist dominiert von zwei Konformeren. Das stabilste weist eine pseudo-äquatoriale Stellung der OH-Gruppe auf, das zweitstabilste mit größerer OH-Streckschwingungswellenzahl eine pseudo-axiale. Die Zuordnung eines konkreten Konformers ist bei pseudo-äquatorialer Stellung überzeugend (1eq), während bei pseudo-axialer Stellung die experimentelle Evidenz und vorhergesagte Energien nicht so einheitlich sind. Insbesondere auf höherem Rechenniveau vorhergesagte Energien, berechnete Wellenzahlen sowie ein Vergleich mit 1-Propanol favorisieren allerdings einheitlich eine Zuordnung von 2ax.

Beim Dimer von 1-Indanol liefert der dreifache experimentelle Ansatz ein ziemlich einheitliches Bild. Bei homo- und heterochiraler Paarung zweier 1-Indanol-Monomere kann jeweils ein Dimer mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie gebildet werden, während nur bei homochiraler Paarung zusätzlich ein Dimer mit doppeltem $\text{OH}\cdots\pi$ -Kontakt konkurrenzfähig ist, was als ein Fall von Chiralitätserkennung angesehen werden kann.^[4] Auch wenn Dispersionswechselwirkungen und die D3-Dispersionskorrektur hier eine wichtige Rolle spielen (was in Kap. 8 noch einmal aufgegriffen wird) und generell kompakte Strukturen bevorzugen, zeigt sich doch kein direkter Einfluss im Sinn einer Bevorzugung oder Benachteiligung bestimmter Wasserstoffbrückenmotive. Dies wird jedoch im folgenden Kapitel gefunden.

Auf B3LYP-D3-Niveau gelingt eine hinreichend genaue Beschreibung der energetischen Abfolgen. Stapelartige Dimere vom Typ HomIII werden korrekt als konkurrenzfähig vorhergesagt. In harmonischer Näherung liefert die Methode eine vernünftige Vorhersage der Spektren im OH-Streckschwingungsbereich, wobei einige Schwachstellen herausgearbeitet werden konnten.

6 Semiflexible Alkohole

Auch von diesem Kapitel sind die wesentlichen Ergebnisse bereits publiziert.^[166] Die FTIR Jetspektren sind im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Sönke Oswald^[44] aufgenommen worden, der auch eine explorative, quantenchemische Suche nach Monomeren und Dimeren von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol durchführte. Die Nomenklatur entspricht der in Ref. 166. Abbildungen und Tabellen sind zum Teil leicht modifiziert, aber im Wesentlichen zu denen der Publikation analog.

6.1 Das Konzept

Die Idee hinter diesem Kapitel ist in Abb. 6.1 veranschaulicht. Im linken Bereich ist schematisch eine $O-H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindung in optimaler, linearer Anordnung gezeigt, die von zwei Molekülen mit eher kleinen Restgruppen R gebildet wird. Dabei besteht zwischen den Resten eine eher schwache Wechselwirkung, von der die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung kaum beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu sind die Reste im rechten Bereich deutlich größer und zeigen damit auch eine stärkere Wechselwirkung untereinander, wodurch die Wasserstoffbrückenbindung gestreckt und verzerrt, also geschwächt wird. Durch Variation der Größe der Substituenten R könnte nun in diesem einfachen Modell der Grad der Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung modifiziert werden, womit indirekt Erkenntnisse über die relative Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungen gewonnen werden können. Dabei dient die $O-H(\cdots O)$ -Streckschwingung als Sonde für die Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung, die sich in der Regel systematisch auf die Wellenzahlverschiebung^[23] und den Intensitätsgewinn^[25] bezogen auf die freie OH-Gruppe im Monomer niederschlägt.

Da der Schwerpunkt hier noch stärker auf der Untersuchung von Dispersionswechselwirkungen liegen sollte, wurden möglichst unpolare Substituenten ausgewählt. Ausgehend vom Methanol mit kleinstmöglichem Rest^[120] wurde (formal) eines der Methyl-Wasserstoffatome mit einer Isopropyl-, Cyclohexyl- oder einer Phenylgruppe substituiert und damit Größe und Charakter (gesättigt vs. aromatisch) modifiziert. Die auf diese Art ausgewählten Substanzen sind demnach Isobutanol (2-Methyl-1-propanol, **I**), Cyclohexylmethanol **C** und Benzylalkohol **B**. Im Folgenden wird also an verschiedenen Stellen Hinweisen nachgegangen, inwiefern die cyclischen Substituenten durch

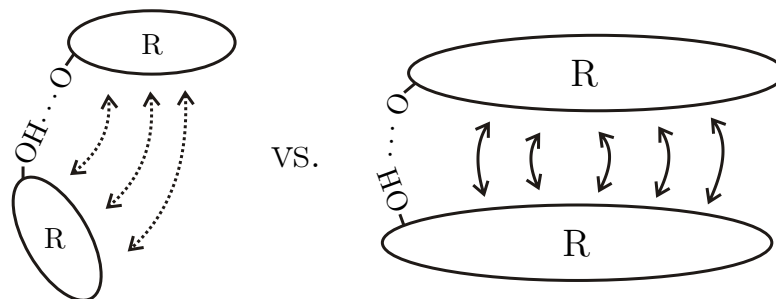


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Konzepts hinter dem Vergleich unterschiedlich substituierter Methanole.

ihre Wechselwirkungen untereinander in Dimeren die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung verzerren können und wie die Rolle der Dispersionswechselwirkungen dabei einzuschätzen ist.

6.2 Monomere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol

Quantenchemische Rechnungen liefern je fünf Monomerkonformere von Isobutanol^[167] und Cyclohexylmethanol (Abb. 6.2). Die Konformere unterscheiden sich hinsichtlich der beiden Diederwinkel τ_1 und τ_2 , wobei G bzw. T einen *gauche*- bzw. *trans*-Winkel τ_1 kennzeichnen und g bzw. t sich analog auf τ_2 beziehen. Ein unterschiedliches Vorzeichen bei zwei *gauche*-Einstellungen wird mit ' gekennzeichnet. Weil sich die Konformere von Isobutanol strukturell kaum von denen des Cyclohexylmethanols unterscheiden (die Diederwinkel um weniger als 2° auf MP2/AVTZ-Niveau), sind die Konformere nicht gesondert gezeigt und nur beispielhaft durch ein Rechteck für Gt hervorgehoben. Die Konformere sind derart gewählt, dass τ_1 bei den G Konformeren bzw. τ_2 bei Tg positiv ist.

Eine Auswahl berechneter relativer Energien der Konformere ist in Tab. 6.1 gezeigt, die vollständigen Tabellen sind im Anhang (Tab. A.5 und A.6) und im Supplement zur Publikation^[166] zu finden.¹ Methoden-übergreifend werden G Konformere um bis zu 2 kJ/mol stabiler als T Konformere vorhergesagt.^[168] Unter den G Konformeren ist auf B3LYP-D3- und MP2/VTZ-Niveau Gg' bzw. Gg bevorzugt, auf höherem Niveau wird jedoch für beide Substanzen Gt als stabilstes Konformer vorhergesagt. Cyclohexylmethanol-Konformere mit axialer Position der Hydroxymethyl-Gruppe werden

¹Die Bedeutungen der Abkürzungen für quantenchemische Methoden sind in Tab. 3.1 auf S. 23 zusammengefasst.

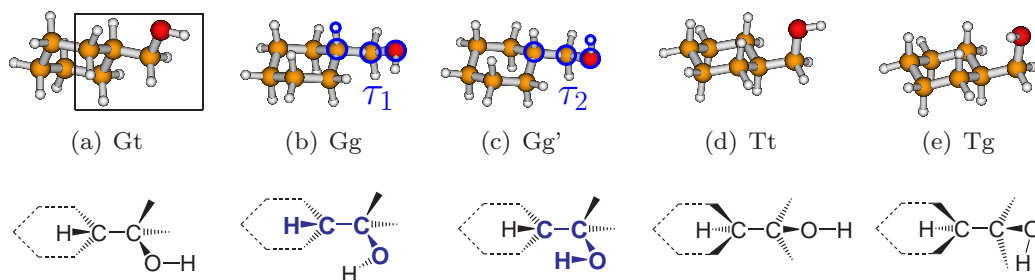


Abb. 6.2: Monomere des Cyclohexylmethanols mit Veranschaulichung der Winkel τ_1 und τ_2 , die für die Nomenklatur der Konformere von Bedeutung sind.

mindestens 4 kJ/mol oberhalb des stabilsten Konformers vorhergesagt (nicht gezeigt), weshalb sie hier nicht diskutiert werden sollen.

Tab. 6.1: Monomere von Isobutanol / Cyclohexylmethanol; relative Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnulldpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$. Für Ergebnisse weiterer quantenchemischer Methoden sei auf die Tabellen A.5 und A.6 im Anhang verwiesen.

	Gt	Gg	Gg'	Tt	Tg	
B3LYP-D3	E_e	0.8 / 0.8	0.0 / 0.3	0.0 / 0.0	1.9 / 2.3	0.8 / 1.1
	E_0	0.4 / 0.4	0.0 / 0.3	0.0 / 0.0	1.7 / 2.2	0.9 / 1.3
MP2/VTZ	E_e	0.4 / 0.3	0.4 / 0.7	0.0 / 0.0	0.9 / 1.2	0.9 / 1.2
MP2/AVTZ	E_e	0.0 / 0.0	0.4 / 0.8	0.5 / 0.6	1.2 / 1.5	1.7 / 2.0
MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$	E_e	0.0 / 0.0	0.0 / 0.3	0.1 / 0.1	1.3 / 1.5	1.2 / 1.5
+ ZPC(B3LYP-D3)	E_0	0.0 / 0.0	0.3 / 0.6	0.4 / 0.4	1.4 / 1.7	1.6 / 2.0
experimentell	E_0^{anh}	0.0 / 0.0				
B3LYP-D3	ω_{OH}	3814 / 3814	3808 / 3808	3791 / 3791	3819 / 3819	3806 / 3806
	I_{OH}	29 / 28	20 / 21	20 / 20	32 / 31	19 / 20
	σ'_{OH}	158 / 130	52 / 56	70 / 72	140 / 118	49 / 54

Tab. 6.2: Übersicht zu experimentellen Bandenpositionen in Jetspektren von Isobutanol **I**, Benzylalkohol **B** und Cyclohexylmethanol **C**; Wellenzahlen der OH-Streckschwingungsbanden $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ in cm^{-1} , Verschiebung $-\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ relativ zum stabilsten Monomer in cm^{-1} . Im gemischten Dimer **BC** sind die Verschiebungen relativ zum stabilsten **B(C)** Monomer angegeben.

Substanz	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	Spezies	$-\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$
C	3680	stabilstes Monomer	0
	3668 (Raman)	Monomer	12
	3657 (Raman)	Monomer	23
	3542	Dimer	138
	3537	Dimer	143
	3526	Dimer	154
	3520-3440	Trimer (Tetramer)	
	3430-3100	> Trimer	
	schwache Monomer (Raman) Banden: 3690, 3685, 3652		
	I	3682	stabilstes Monomer
3670 (Raman)		Monomer	12
3659 (Raman)		Monomer	23
3548		Dimer	134
3531		Dimer	151
3522		(stabilstes?) Dimer	160
3510-3400 (nur IR)		Trimer	
3410-3370 (nur Raman)		Trimer	
<3400		> Trimer	
schwache Monomer (Raman) Banden: 3692, 3686, 3677, 3667, 3661, 3655 schwache Aggregat (Raman) Banden: 3674 (Dimer?)			
B	3648	Monomer	0
	3598	Dimer	50
	3582, 3514	stabilstes Dimer	66, 134
	3560	Trimer	88
	3547	Trimer?	101
	3538	Trimer?	110
	3450-3410 ^a	Trimer	
	3373	Trimer	275
	3350-3280	> Trimer	
^a Die zwei rechten Bandenmaxima sind bei 3427 und 3417			
BC	3504	stabilstes Dimer	144(176)
	3491	Dimer	157(189)
	3484	Dimer	164(196)

In Abb. 6.3 sind FTIR Jetspektren im OH-Streckschwingungsbereich von Cyclohexylmethanol und Isobutanol gezeigt. Alle im Folgenden diskutierten Banden sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Im Monomerbereich ist bei effektiver Kühlung (für Spektrum a durch Wahl einer geringen Düsentemperatur und für e durch Beimischung von Argon, siehe auch Abschnitt 2.1) nur eine Bande Gt bei etwa 3680 cm^{-1} erkennbar. Die Nomenklatur der Monomerbanden wird aus Gründen der Lesbarkeit hier schon der im Folgenden erläuterten Zuordnung vorweggenommen. Erst bei Steigerung der Düsentemperatur bzw. HT-Düsentemperatur (Abschnitt 2.2) sind zusätzlich zwei um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ rotverschobene Banden erkennbar, die zumindest im Fall von Cyclohexylmethanol auch deutlich anders mit der Konzentration skalieren als die als Dimerbanden (C_2) gekennzeichneten Banden. Die FTIR Jetspektren legen also nahe, dass von Cyclohexylmethanol und Isobutanol ein stabileres Monomer die größere Wellenzahl aufweist und ein bis zwei weitere metastabile Konformere mit geringerer Wellenzahl zugänglich sind.

Zur genaueren Analyse wurden auch Raman Jetspektren aufgenommen (Abb. 6.4). Die bei einem Düsenabstand von 2 und 3 mm aufgenommenen Spektren wurden auf gleiche Höhe der dominanten Bande Gt bei 3680 bzw. 3682 cm^{-1} beim Abstand von 1 mm skaliert. Die Skalierungsfaktoren steigen qualitativ vernünftig mit wachsendem Düsenabstand an. Für quantitative Aussagen müssten Bandenintegrale ausgewertet werden, was hier nicht verfolgt wird. Bei Cyclohexylmethanol sind neben Gt zwei weitere Banden Gg und Gg' um 12 und 23 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben erkennbar. Relativ zu Gt verlieren sie mit wachsendem Düsenabstand an Intensität, wie durch die gestrichelten Verbindungen der Maxima hervorgehoben wird. Dies weist darauf hin, dass die zugrundeliegende Spezies mit wachsendem Düsenabstand und fortschreitender Jetkühlung depopuliert wird bzw. diejenige zu Gt stärker populiert wird. Im Spektrum von Isobutanol bei 1 mm finden sich ebenfalls drei dominante Banden, deren Wellenzahlen denen der Banden des Cyclohexylmethanols sehr ähneln. Auch hier verlieren Gg und Gg' an relativer Intensität mit wachsendem Düsenabstand gegenüber Gt. Um die Signifikanz dieser Effekte weiter zu belegen, wurde außerdem bei konstantem Düsenabstand von 1 mm die Temperatur der Düse verändert (Abb. A.6 im Anhang auf S. 199). Es zeigt sich, dass die Banden Gg und Gg' mit wachsender Düsentemperatur tendenziell leicht an relativer Intensität gewinnen, wie es nach Boltzmann zu erwarten wäre.

Gg' wird von einer Wasserverunreinigung überlagert, die bei einem Düsenabstand von 1 mm bei Cyclohexylmethanol etwa ein Drittel der Bandenhöhe (Zählrate $\approx 0.3\text{ s}^{-1}$) ausmacht und damit zumindest für Isobutanol vernachlässigbar ist, wie anhand der exemplarisch in Abb. A.6 gezeigten Hintergrund-Spektren deutlich wird. Insgesamt sind bei Isobutanol deutlich mehr weitere kleine Banden erkennbar. Dies könnte damit in Zusammenhang stehen, dass die Methylgruppen in Isobutanol niederfrequente Torsionsschwingungen ausführen und heiße Banden erzeugen können, wohingegen C–C-Torsionen in Cyclohexylmethanol durch den Ring blockiert sind. Eine

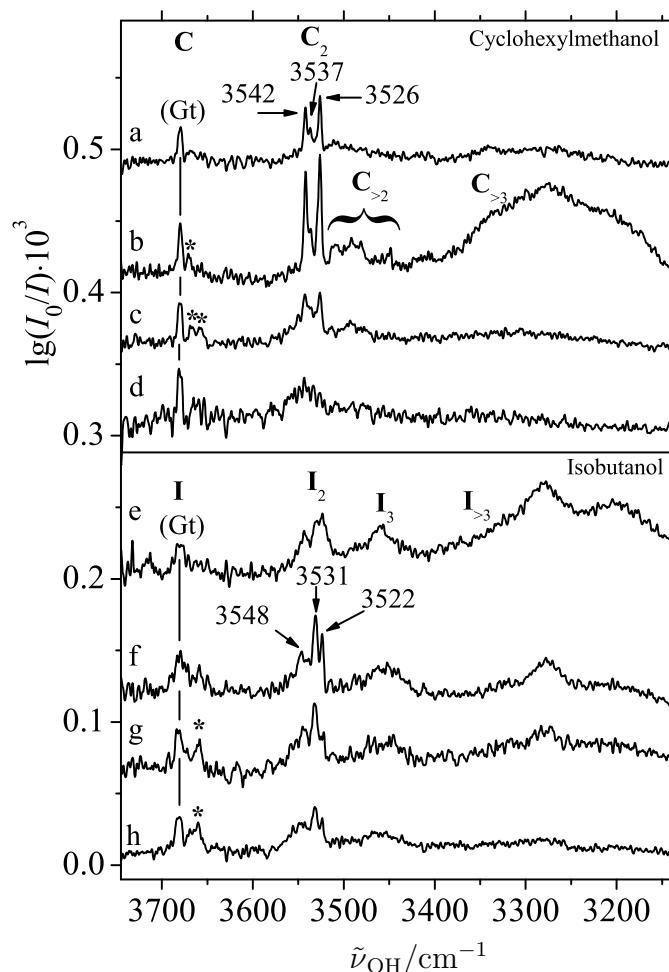


Abb. 6.3: FTIR Jetspektren von Cyclohexylmethanol **C** (a–d) und Isobutanol **I** (e–h). Bei **C** sind die Substanztemperaturen 50, 60, 70, und 70 °C von a bis d; die HT-Düse wurde in c (100–125 °C) und d (150 °C) benutzt. Bei **I** sind die Substanz(sättiger)temperaturen 10 °C, für e wurde Argon beigemischt (5–15 %), Temperaturen der HT-Düse sind 20, 30, 50, 70 °C von e nach h. Banden von metastabilen Monomeren, die nur bei weniger effektiver Kühlung erkennbar sind, sind mit Asterisken markiert.

kleine Bande bei 3674 cm^{-1} wächst mit größerem Düsenabstand und deutet damit einen Aggregatcharakter (vermutlich Dimer) an, die meisten anderen Banden zeigen jedoch keine klare Abhängigkeit vom Düsenabstand.

Mit diesen experimentellen Belegen können nun berechnete harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen und relative Energien in Betracht gezogen werden (Tab. 6.1). Das auf höchstem Niveau stabilste Konformer Gt hat die größte Wellenzahl unter den

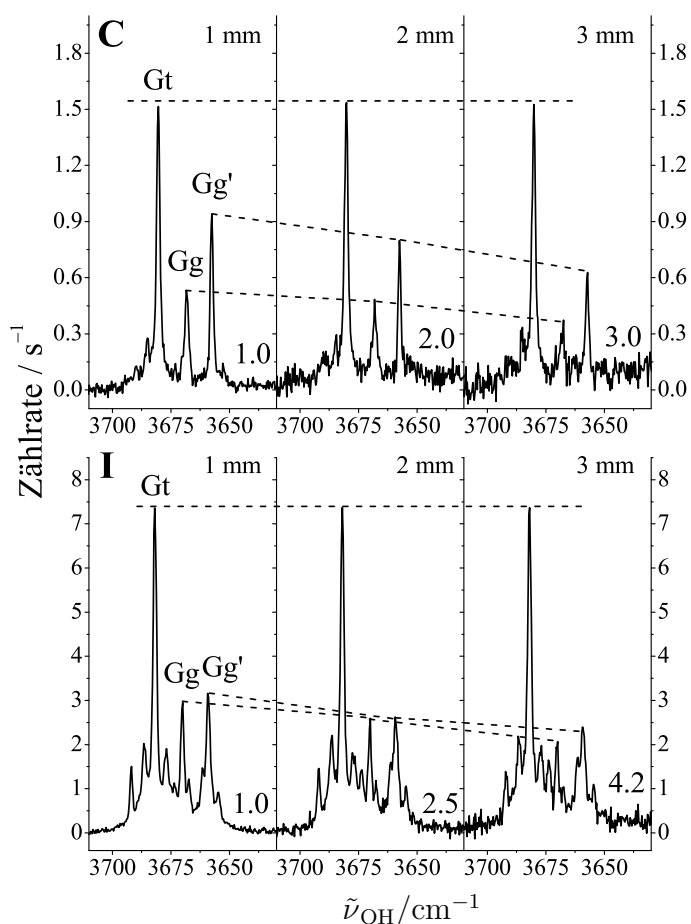


Abb. 6.4: Raman Jetspektren von Cyclohexylmethanol **C** (oben, 20 °C Sättigertemperatur) und Isobutanol **I** (unten, 0 °C Sättigertemperatur) mit vorläufiger Konformerenzuordnung unter wachsendem Düsenabstand (gegeben in mm) von links nach rechts, skaliert auf gleiche Höhe der Gt-Bande (Skalierungsfaktoren sind angegeben). In **C** ist die rechte Bande (Gg') überlagert mit einer kleinen Wasserverunreinigung (siehe Text und Abb. A.6). Gestrichelte Linien verbinden gleiche Banden, um die Entwicklung mit wachsendem Düsenabstand hervorzuheben.

G Konformeren. Für Gg und Gg', die auf höchstem Niveau nicht mehr als ≈ 0.5 kJ/mol darüber liegen, werden Verschiebungen von 6 und 23 cm⁻¹ gegenüber Gt vorhergesagt. Damit ist die bereits durch die Nomenklatur angedeutete Zuordnung der Konformere zu den dominanten Banden im Einklang mit vorhergesagten Energien und Wellenzahlen, auch wenn die Verschiebung von Gg von den Rechnungen ein wenig unterschätzt würde. Das Verhalten der Banden Gg und Gg' wäre auch mit einer Zuordnung als

heiße Banden eines Gt zugrunde liegenden Konformers im Einklang. Bezüglich der T Konformere könnte Tt durchaus eine der kleineren, zu Gt blauverschobenen Banden verursachen. Für Tg käme dann eine Bande oder Schulter bei kleinerer Wellenzahl oder eine Überlagerung mit Gg infrage. Weitere Evidenz ließe sich anhand des Fingerprint-Bereichs gewinnen, in dem jedoch mit einer Überlagerung von Monomer- und Clusterbanden zu rechnen ist, was eine sichere Zuordnung erschweren würde. Letztendlich wäre eine Mikrowellen-spektroskopische Untersuchung eine gute Möglichkeit, die Zuordnung zu überprüfen, wobei für alle Konformere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol auf B3LYP-D3-Niveau ein Dipolmoment von mindestens 1.4 D vorhergesagt wird. Eine Schwierigkeit bei Isobutanol könnte dabei die Methylrotation darstellen.

Unter Annahme der Gültigkeit der Zuordnung von Gt, Gg und Gg' zu den jeweiligen Banden lassen sich wichtige Erkenntnisse ableiten. Die quantenchemischen Ergebnisse reagieren demnach auf diffuse Funktionen im Basissatz, von denen Gt energetisch zu profitieren scheint. Eine mögliche Ursache könnte ein intramolekularer BSSE unter Beteiligung der Hydroxygruppe sein, der in g Monomeren vermutlich größer als in t Monomeren ist, weshalb bei kleinerem Basissatz g Monomere künstlich bevorzugt wären. Eine detailliertere Analyse wäre zur weiteren Klärung nötig.

Unter der Annahme, dass die relativen Konformer-Energien nicht wesentlich unterschätzt werden, können subtile Energieunterschiede unterhalb von 1 kJ/mol offensichtlich am *Curry*- und *Popcorn*-Jet belegt werden. Dies wird sicherlich von einer niedrigen Umwandlungsbarriere zwischen den G Konformeren begünstigt, die zusätzlich durch den Tunnelprozess durchdrungen werden kann, weil die tunnelnde Masse, im Wesentlichen das Hydroxy-Wasserstoffatom, gering ist. Außerdem können berechnete differentielle Streuquerschnitte σ'_{OH} für die Konformere in Betracht gezogen werden (Tab. 6.1). Der differentielle Streuquerschnitt von Gt ist etwa zwei- bis dreimal so groß wie der von Gg und etwa zweimal so groß wie der von Gg' (vgl. Kap 5), womit die drei Konformere zu Beginn der Expansion noch ähnlicher populiert sind als nur anhand der Bandenhöhen vermutet.

Es sei erwähnt, dass Xu et al.^[167] in einer Studie der Obertöne der OH-Streckschwingungen Hinweise auf mindestens drei Konformere von **I** fanden, wobei deren Extrapolation für die Fundamentalen auf wenige cm^{-1} genau mit den hier gefundenen Banden im Jet übereinstimmen. In CCl_4 -Lösung wurden zwei Konformere mit unterschiedlichem HOCC-Winkel (τ_2) gefunden, von denen das *trans*-Konformer stabiler als ein *gauche*-Konformer sei.^[169] Da der zweite relevante Diederwinkel OCCH (τ_1) nicht diskutiert wird, kann es sich beim *gauche*-Konformer um Gg oder Gg' handeln. Diese fehlende Unterscheidung könnte auch die Ursache für die diskutierte Abweichung zwischen den berechneten und experimentellen Abständen zwischen den OH-Streckschwingungswellenzahlen der beiden Konformere sein.

6.3 Aggregate von Isobutanol und Cyclohexylmethanol

Nachdem im vorherigen Abschnitt das Konformer Gt als plausible Zuordnung zu der dominanten Monomerbande in Cyclohexylmethanol und Isobutanol erarbeitet wurde, liegt der Schwerpunkt dieses Abschnitts bei den Dimeren beider Substanzen.

Im FTIR Jetspektrum von Cyclohexylmethanol mit niedrigster Konzentration (Spektrum a in Abb. 6.3) sind neben der Monomerbande bei kleineren Wellenzahlen zwei ähnlich starke Banden (bei 3542 und 3526 cm^{-1}) mit einer schwächeren Bande dazwischen (bei 3537 cm^{-1}) erkennbar, die aufgrund ihrer Verschiebung Dimeren zugeordnet werden können. Breite Banden bei noch kleineren Wellenzahlen, verursacht durch größere Aggregate, sind ebenfalls bereits angedeutet. Bei Erhöhung der Konzentration (Spektrum b) verändert sich das Bandenintegral von Gt kaum, während die Dimerbanden mindestens doppelt so intensiv sind und somit die Zuordnung bestätigen. Die relativen Intensitäten der Dimerbanden untereinander sind jedoch stabil. Die als $\text{C}_{>2}$ gekennzeichneten Banden werden am ehesten von Trimeren hervorgerufen, die angesichts der Bandenstruktur mit mehreren Maxima vermutlich ein paar wenige Konformere bevorzugen. Dass keine Trimerbanden bei größeren Wellenzahlen erkennbar sind, könnte auf Trimere mit cyclischer Anordnung dreier $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken hindeuten, weil eine lineare Anordnung eine nicht als Wasserstoffbrücken-Donor involvierte OH-Gruppe mit einer größeren Schwingungswellenzahl enthalten würde. Allerdings sind die Trimerbanden im Vergleich zu den Dimerbanden nicht besonders intensiv, weshalb sich eine entsprechende Trimerbande einer freien OH-Gruppe eventuell zu wenig vom Rauschen abheben könnte. Zur rund 300 cm^{-1} übergreifenden, breiten Bande trägt jedoch vermutlich eine Vielzahl verschiedener Isomere und Clustergrößen bei.

Wie im Abschnitt 2.2 erwähnt, können durch Verwendung der Hochtemperaturdüse (c und d) einerseits die Banden größerer Aggregate zu einem großen Teil unterdrückt werden, andererseits ist die Expansion etwas wärmer, was bereits anhand der Monomerbanden erläutert wurde. Zudem ist erkennbar, dass mit Verwendung der HT-Düse insgesamt eine geringere Substanzkonzentration erreicht wird, sodass sich in dieser Hinsicht die Spektren a und c trotz um 20 °C unterschiedlicher Substanztemperaturen ähneln. Die Dimerbanden verlieren ihre schmale Bandenstruktur, sodass bei höchster HT-Düsentemperatur nur noch eine breite Bande erkennbar ist. Dass sich der Schwerpunkt der Dimerbanden zu größeren Wellenzahlen verschiebt, ist vermutlich auf die höhere thermische Energie insbesondere in niederfrequenten Schwingungsmoden mit Librationscharakter zurückzuführen, womit eine Schwächung der Wasserstoffbrücke verbunden wäre. Möglicherweise könnte jedoch auch das Isomer zur am stärksten rotverschobenen Bande depopuliert werden und die Isomere mit geringerer Verschiebung gewinnen, was darauf hinweisen würde, dass das stabilste Dimer nicht das mit größter Verschiebung ist. An dieser Stelle lässt sich das nicht sicher klären.

Die gezeigten FTIR Jetspektren von Isobutanol (Abb. 6.3) sind denen des Cyclo-

hexylmethanols qualitativ ähnlich. Mit reinem Helium als Trägergas (Spektren f–h) sind im Dimerbereich bei ähnlicher Verschiebung drei Peaks zu erkennen. Die stärkste, mittlere Bande liegt bei 3531, eine schmale bei 3522 und eine breitere bei 3548 cm^{-1} , zu der vermutlich mehrere Isomere beitragen. Banden höherer Cluster sind ebenfalls erkennbar. Mit wachsender Temperatur der Hochtemperaturdüse wird der Dimerbereich auch zu größeren Wellenzahlen verbreitert und die Clusterbande unterhalb von 3300 cm^{-1} wird schwächer. Unter Argon-Beimischung (Spektrum e) sind zwei breite Banden im Dimerbereich erkennbar, wobei bei der rechten eine Überlagerung zweier (ebenfalls relativ breiter) Banden vorliegen könnte. Ursache für die Verbreiterung könnte Argon-Umhüllung sein.^[94] Weil Argon die Isomerisierungsprozesse erleichtert und im Spektrum e das höchste Bandenmaximum im Dimerbereich bei 3523 cm^{-1} liegt, könnte die Bande bei 3522 cm^{-1} von einem besonders stabilen Dimer verursacht werden. Die Entwicklung der relativen Intensitäten der drei Dimerbanden mit der Temperatur der HT-Düse unter Verwendung von Helium als Trägergas ist nicht zuletzt aufgrund der wachsenden Verbreiterung schwierig zu beurteilen. Mögliche Effekte sind jedenfalls klein und sollen deshalb nicht weiter diskutiert werden. Eine breite Trimerbande sowie Banden noch größerer Cluster sind in allen Spektren erkennbar.

Bei der Aufnahme der Raman Jetspektren von Isobutanol konnte eine hinreichende Konzentration für Dimerbildung erhalten werden. Aufgrund der zum Zeitpunkt der Messung eingeschränkten Heizbarkeit der *Curry-Jet* Apparatur gelang dies jedoch nicht bei den weniger flüchtigen Substanzen Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol. In Abb. 6.5 sind die gleichen Raman Jetspektren mit den gleichen Skalierungsfaktoren wie in Abb. 6.4 in einem größeren Wellenzahl-Intervall gezeigt und einem FTIR Jetspektrum gegenübergestellt. Trotz der nicht optimalen Wellenzahl-Kalibrierung ist davon auszugehen, dass es sich bei den Dimerbanden in den Raman Jetspektren um die gleichen Spezies handelt, die auch die analogen Banden im FTIR Jetspektrum hervorrufen. Die relativen Intensitäten sind sich dabei sehr ähnlich. Die Kombination aus Raman und FTIR Jetspektroskopie liefert hier keinen Hinweis auf höhere Symmetrie der Dimere, was angesichts der $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken-Topologie und der C_1 -Symmetrie der relevanten Monomer-Konformere nicht überraschend ist.

Bei kleineren Wellenzahlen ist in den Raman Jetspektren im Unterschied zu den FTIR Jetspektren praktisch keine Bande zwischen 3480 und 3420 cm^{-1} erkennbar, stattdessen allerdings zwischen 3410 und 3370 cm^{-1} . Dies könnte ein Hinweis auf cyclische Trimerere sein.^[120,164,165] Grundsätzlich ist angesichts der Bevorzugung cyclischer $(\text{OH}\cdots\text{O})_3$ Motive in Trimeren von Methanol und Ethanol nicht unplausibel, dass auch in Isobutanol-Trimeren solche Motive relevant sind. Der größere Rest in Cyclohexylmethanol kann vielseitig Einfluss auf die Stabilität von Trimeren mit solchen Motiven nehmen. Die Aufnahme von Raman Jetspektren geeigneter Konzentration von Cyclohexylmethanol könnte weitere Erkenntnisse liefern. Die Vielfalt an Dimeren des Isobutanols und des Cyclohexylmethanols, die im Folgenden diskutiert wird, lässt eine hinreichend vollständige quantenchemische Analyse von Trimeren allerdings sehr

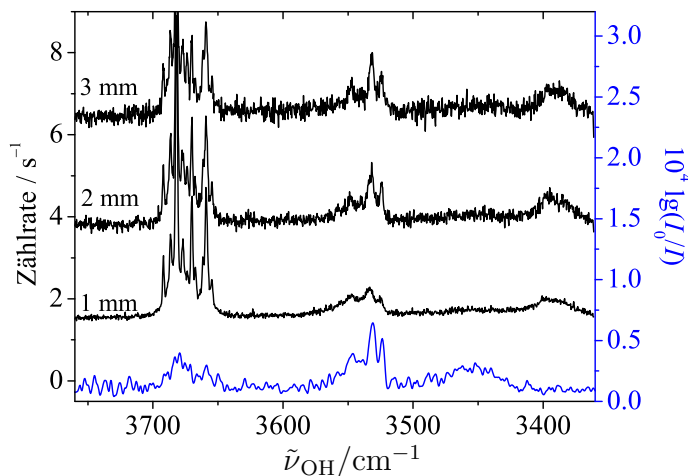


Abb. 6.5: Raman Jetspektren von Isobutanol **I** mit wachsendem Düsenabstand (gegeben in mm) von unten nach oben (gleiche Spektren mit gleicher Skalierung wie in Abb. 6.4). Zum Vergleich ist ein FTIR Jetspektrum von Isobutanol (Spektrum f in Abb. 6.3) gezeigt.

umfangreich erscheinen. Einige Testrechnungen unterstützen die Dominanz cyclischer $(\text{OH}\cdots\text{O})_3$ Motive in Trimeren beider Substanzen (nicht gezeigt).

Im Hinblick auf die Eingangsfrage sei erwähnt, dass die größte Verschiebung einer Dimerbande vom Monomer Gt bei Isobutanol mit 160 cm^{-1} etwas größer als bei Cyclohexylmethanol mit 154 cm^{-1} ist (Tab. 6.2), was als ein erster, kleiner Hinweis auf eine Schwächung der Wasserstoffbrücke durch den größeren organischen Rest interpretiert werden kann.

Die Anzahl möglicher Dimerstrukturen von Isobutanol und Cyclohexylmethanol ist relativ groß. Aufgrund der kleinen Energieunterschiede der Konformere ($\leq 2\text{ kJ/mol}$, Tab. 6.1) kann kein Konformer dieser beiden Substanzen grundsätzlich vernachlässigt werden, abgesehen von axialen Konformeren des Cyclohexylmethanols. Weil außer Tt (C_s) alle Konformere chiral sind, kann die OH-Gruppe von 9 Konformeren zu jeweils 2 freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms von wiederum 9 Konformeren eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Dadurch werden jedoch enantiomere Dimere doppelt gezählt, weil zu jedem Dimer mit definierten Vorzeichen der vier relevanten Diederwinkel ein enantiomeres mit entgegengesetzten Vorzeichen ebenfalls mitgezählt wird. In diesem Modell wird also eine Gesamtzahl von 81 Dimeren erhalten. Damit wird vernachlässigt, dass zu jeder dieser 81 Strukturen weitere Konformere durch Torsion um die Wasserstoffbrückenbindung zugänglich sind. Für alle Kombinationen zweier Monomere wurden Startstrukturen generiert, wobei das jeweils besser geeignete Elektronenpaar als Akzeptor zur Dimerbildung durch chemische Intuition ausgewählt

wurde. Dabei wurden manche Startstrukturen insbesondere von Cyclohexylmethanol verworfen, wenn sich die organischen Reste nur wenig annähern konnten oder sterische Hinderung die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu stark erschwerte. Zusätzliche Startstrukturen zu gegebener Kombination aus Monomeren wurden erzeugt, wenn energetisch günstige Dimere erhalten wurden. Es wurde unabhängig nach Dimeren von Isobutanol und Cyclohexylmethanol gesucht, wobei vielversprechende Dimere jeweils wechselseitig ergänzt wurden. Zu einer gegebenen Monomer-Kombination wird hier nur das stabilste Dimer gezeigt, weitere durch Torsion um die Wasserstoffbrücke zugängliche Isomere werden nicht diskutiert. Insgesamt wurden > 50 bzw. > 60 Dimere von Cyclohexylmethanol bzw. Isobutanol gefunden.

Abb. 6.6 zeigt die stabilsten Dimerstrukturen von Isobutanol und Cyclohexylmethanol im direkten Vergleich. * vor (hinter) dem Namen kennzeichnet, dass die Struktur bei Cyclohexylmethanol (Isobutanol) nicht unter den stabilsten ist und nur zum Vergleich gezeigt wird. In der Nomenklatur wird das Konformer, das die Rolle des Wasserstoffbrückendonors übernimmt, zuerst genannt, gefolgt vom Akzeptor. Mit Hom und Het wird die relative Chiralität unterschieden, d.h. ob die Winkel τ_1 (HCCO) bzw. bei Tg τ_2 (CCOH) gleiche oder unterschiedliche Vorzeichen haben.

Ein Blick auf die Namen der Dimere verrät, dass Tt für die Dimerbildung von geringer Bedeutung ist. Tt ist als Donor wenig geeignet, weil die OH-Gruppe vom Molekülgerüst aus gesehen nach außen zeigt, wodurch eine für starke Dispersionswechselwirkungen günstige Anordnung der organischen Reste erschwert wird. Als Akzeptor erscheint es noch weniger geeignet, weil der Zugang zu den beiden Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms durch Wasserstoffatome in axialer Stellung abgeschirmt ist. In Kombination mit dem energetischen Nachteil bereits im Monomer ist demnach plausibel, dass Tt enthaltende Dimere energetisch nicht konkurrenzfähig sind. Auch Tg startet mit einem energetischen Nachteil, allerdings sind dessen Elektronenpaare gut zugänglich. Tg scheint jedoch die Rolle des Donors zu bevorzugen, weil es dabei gute Wechselwirkungen zwischen den organischen Resten ermöglicht. Das ist zusätzlich bereits dadurch angedeutet, dass sich die beiden Tg Dimere (c und e) einzig in Cyclohexylmethanol unter den stabilsten befinden.

Insgesamt scheinen jedoch G Konformere wichtiger für die Dimerbildung zu sein. Gg' ist ein besonders guter Donor und übernimmt diese Rolle in den drei Dimeren, die bei beiden Substanzen zu den stabilsten gehören (a, b und d). Für Gg als Donor ist hinderlich, dass die OH-Gruppe durch eine Methylen-Gruppe des Ringes sterisch abgeschirmt ist. Gt ist analog zu Tt kein guter Donor.

Es sei außerdem bemerkt, dass Hom-Gg'Gg (d) das einzige Dimer ist, in dem sich die bevorzugte Struktur hinsichtlich der Torsion um die Wasserstoffbrücke beider Substanzen unterscheidet (um einen Winkel von etwa 90°).

Nach diesen qualitativen Überlegungen werden nun berechnete relative Energien in Betracht gezogen (Tab. 6.3). Bei Cyclohexylmethanol sind die fünf Dimere a–e

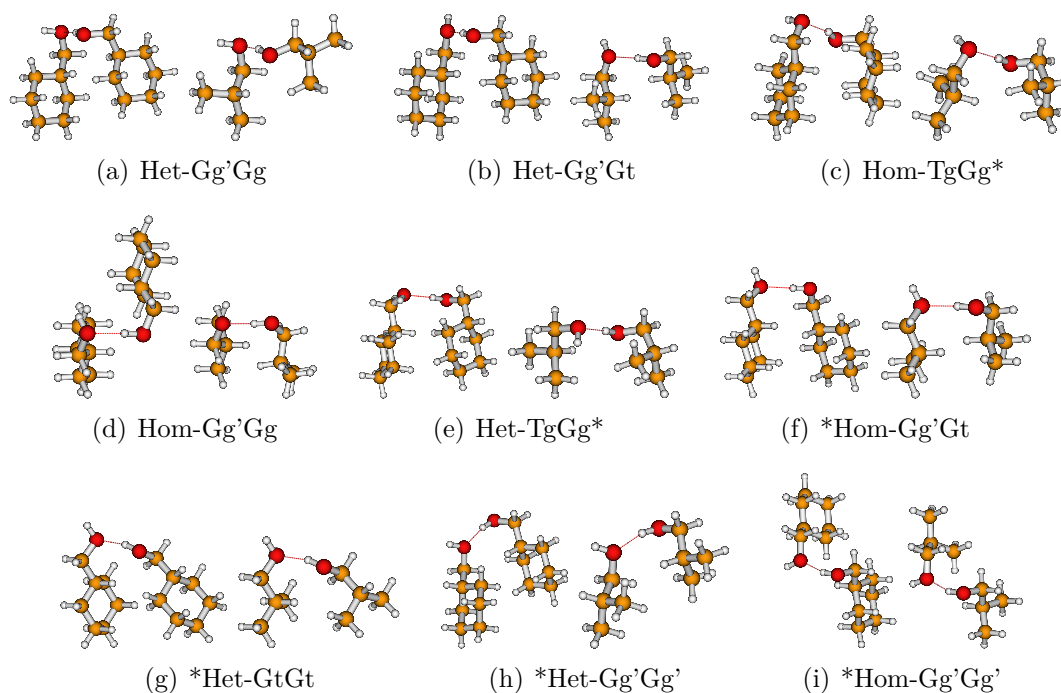


Abb. 6.6: Dimere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol optimiert auf B2PLYP-D-Niveau, * vor (hinter) dem Namen markiert, dass die Struktur bei Cyclohexylmethanol (Isobutanol) nicht unter den stabilsten Dimeren ist und nur zum Vergleich gezeigt wird.

in einem Fenster von 2 kJ/mol unter den stabilsten. Die gezeigten Methoden liefern für die restlichen Dimere f-i einheitlich relative Energien > 2 kJ/mol. Während die Dimere d und e auf B3LYP-D3-Niveau besonders stabil sind, bleiben auf höchstem Niveau (MP2 + Δ CCSD(T)) drei Dimere a-c in einem Fenster von 1 kJ/mol übrig. Das Dimer d fällt wegen geringer Schwingungsnulldpunktsenergie als mögliches viertes noch in diesen Bereich. Alle Methoden sagen für Het-Gg'Gg (a) eine hohe Stabilität voraus.

Het-Gg'Gg wird in Isobutanol von allen Methoden als das stabilste Dimer vorhergesagt. Fast alle Dimere profitieren gegenüber Het-Gg'Gg durch Schwingungsnulldpunktskorrektur, dennoch folgen auf höchstem Niveau darauf nur zwei Dimere bis 1 kJ/mol (d und f), jedoch sechs bis zu einer relativen Energie von 2 kJ/mol. Es ist demnach plausibel, dass in den Spektren von Isobutanol eine höhere Vielfalt an Dimeren gefunden wurde.

Tab. 6.3: Dimere von **C** und **I**, Energien in kJ/mol relativ zum stabilsten Dimer (fettgedruckt) mit und ohne Schwingungsnulldpunktsenergie (E_0 , E_e), harmonische OH-Streckschwingungswellenlängen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$.

		Buchstabe in Abb. 6.6:																		
C	Methode	a		b		c		d		e		f		g		h		i		
		Het	Gg'Gg	Het	Gg'Gt	Hom	TgGg	Hom	Gg'Gg	Hom	TgGg	Het	Hom	Gg'Gt	GtGt	Het	Hom	Gg'Gg'	Gg'Gg'	Hom
B3LYP-D3		(D_e) E_e	0.0	1.6	0.6	0.4	0.5	3.8	2.8	3.4	5.9									
		(D_0) E_0	0.0	1.1	0.7	0.4	2.9	2.5	2.8	3.9										
		(D_e) E_e	(44.6)	0.1	0.0	1.8	2.0	2.9	2.3	3.4	6.6									
		(D_e) E_e	(44.5)	0.0	0.4	1.3	1.7	3.1	2.7	3.3	5.8									
		(D_0) E_0		0.1	0.0	1.0	1.7	2.3	2.5	2.8	4.0									
B3LYP-D3		$\omega_{\text{OH},a}$	3805	3816	3802	3808	3813	3803	3806											
		$I_{\text{OH},a}$	30	42	33	20	46	33	30											
		$\omega_{\text{OH},d}$	3636	3649	3657	3653	3654	3658	3677											
		$I_{\text{OH},d}$	390	360	292	305	491	359	293											
I		(D_e) E_e	0.0	2.9	2.4	3.3	2.8	1.5	2.5	2.6	3.5									
		(D_0) E_0	0.0	2.1	2.3	2.0	2.3	1.3	1.7	1.9	2.1									
		(D_e) E_e	(36)	0.0	1.6	2.3	3.2	0.4	1.3	2.1	3.1									
		(D_e) E_e	(36)	0.0	2.0	2.3	3.1	0.8	1.9	2.1	2.8									
		(D_0) E_0		0.0	1.2	1.0	2.6	0.6	1.1	1.3	1.4									
B3LYP-D3		$\omega_{\text{OH},a}$	3806	3816	3803	3807	3810	3804	3806											
		$I_{\text{OH},a}$	28	40	33	25	41	32	31											
		$\sigma'_{\text{OH},a}$	65	102	51	40	112	90	76											
		$\omega_{\text{OH},d}$	3631	3649	3634	3631	3634	3660	3676											
		$I_{\text{OH},d}$	385	404	442	456	463	374	307											
	$\sigma'_{\text{OH},d}$	132	128	141	138	156	140	111												

Um das Wechselspiel zwischen Dispersion und Wasserstoffbrücken als intermolekulare Wechselwirkungen etwas genauer zu analysieren, sind in Tab. 6.4 in dieser Hinsicht relevante Parameter der Dimere zusammengefasst. Hom-Gg'Gg (d) ist dabei nicht enthalten, weil sich die Strukturen zwischen Isobutanol und Cyclohexylmethanol zu stark voneinander unterscheiden. Die Dimere des Isobutanols weisen relativ einheitlich einen Dispersionsgewinn von 17–20 kJ/mol (vom Betrag) auf, wohingegen in Cyclohexylmethanol ein größeres Intervall von 23–33 kJ/mol abgedeckt wird. Außerdem korreliert die relative Stabilität einer Struktur bei Isobutanol nicht mit der Höhe des Dispersionsgewinns, wohingegen bei Cyclohexylmethanol die stabileren Dimere a–c und e einen vom Betrag etwas größeren Dispersionsgewinn zeigen als die restlichen Dimere. Auffällig sind die Dimere c und e, in denen Tg als Wasserstoffbrückendonordient. Ihr Dispersionsgewinn ist in Cyclohexylmethanol bereits am größten. Dieser Vorteil tritt noch deutlicher in der Differenz **C–I** der Dispersionsgewinne zutage, die als ein Maß dafür interpretiert werden kann, wieviel zusätzliche intermolekulare Dispersionswechselwirkung die Vergrößerung des organischen Restes von Isobutanol zu Cyclohexylmethanol einbringt. Die Dimere Hom-/Het-TgGg liegen hier mit 14–15 kJ/mol um etwa die Hälfte über den anderen Dimeren, was als ein Hinweis darauf gesehen werden kann, dass diese Dimere des Cyclohexylmethanols überdurchschnittlich von intermolekularer Dispersion stabilisiert werden. Wenn zwei Gt Monomere und nicht die jeweils im Dimer vorhandenen Monomere als Bezugspunkt verwendet werden, behalten die Aussagen qualitativ ihre Gültigkeit.

Ob sich die starke Dispersionswechselwirkung in Tg-Dimeren auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen niederschlägt, kann anhand des unteren Teils der Tabelle eingeschätzt werden. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, ist mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in der Regel eine Absenkung der Wellenzahl und ein Gewinn an IR Bandenstärke der Donorstreckschwingung verbunden. Dabei sind beide Effekte tendenziell umso größer, je stärker die Wasserstoffbrücke ist.^[23,25] Gezeigt sind also berechnete relative Verschiebungen $\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}}$ und relative Bandenstärken der Donor OH-Streckschwingung im Dimer von Cyclohexylmethanol bezogen auf dasselbe Dimer von Isobutanol, berechnet aus Daten in Tab. 6.3. Konkret wurde die relative Verschiebung $\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}}$ folgendermaßen berechnet:

$$\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}} = \frac{\omega_{\text{OH}}^{\text{C,Gt}} - \omega_{\text{OH,d}}^{\text{C,Dimer}}}{\omega_{\text{OH}}^{\text{I,Gt}} - \omega_{\text{OH,d}}^{\text{I,Dimer}}} \quad (6.1)$$

Hierin sind $\omega_{\text{OH(d)}}$ berechnete, harmonische Wellenzahlen der (Donor-)OH-Streckschwingungen mit den Superskripten „I“ und „C“ zur Kennzeichnung von Isobutanol und Cyclohexylmethanol sowie „Gt“ und „Dimer“ zur Kennzeichnung des Gt Monomers und des jeweiligen Dimers. Die relativen Verschiebungen $\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}}$ sind bei den meisten Dimeren nahe an 1.0, doch bei drei Dimeren c, e und f reduziert sich die Verschiebung um 10 % beim Wechsel von Isobutanol zu Cyclohexylmethanol. Bei den relativen IR Bandenstärken $\text{rel-}I_{\text{OH,d}}$ (die als Verhältnis $I_{\text{OH,d}}^{\text{C,Dimer}}/I_{\text{OH,d}}^{\text{I,Dimer}}$ definiert sind)

Tab. 6.4: Vergleich des Dispersionsgewinns ΔE_{D3} in kJ/mol relativ zu zwei relaxierten Monomeren, die im jeweiligen Dimer vorhanden sind, mit Wasserstoffbrücken-Parametern (relative berechnete OH \cdots O Wellenzahlverschiebung $\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}}$ von Gt und relative IR Bandenstärke $\text{rel-}I_{\text{OH,d}}$ der Donor-OH-Streckschwingung) auf B3LYP-D3-Niveau. B2PLYP-D-Vorhersagen sind in Klammern angegeben.

In Abb. 6.6:		a	b	c	e	f	g	h	i
		Het Gg'Gg	Het Gg'Gt	Hom TgGg	Het TgGg	Hom Gg'Gt	Het GtGt	Het Gg'Gg'	Hom Gg'Gg'
ΔE_{D3}	I	-20	-19	-19	-17	-19	-19	-18	-18
	C	-29	-30	-33	-31	-26	-27	-27	-23
	C-I	-9	-10	-15	-14	-8	-8	-8	-5
$\text{rel-}\Delta\omega_{\text{OH,d}}$	C/I	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)	0.9 (0.9)	0.9 (0.9)	0.9 (0.9)	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)
$\text{rel-}I_{\text{OH,d}}$	C/I	1.0 (1.0)	0.9 (0.9)	0.7 (0.7)	0.7 (0.9)	1.1 (1.1)	1.0 (0.9)	1.0 (0.9)	1.0 (1.0)

sind die Abweichungen etwas größer, wobei nur die Tg-Dimere in Cyclohexylmethanol rund 30 % niedrigere IR Bandenstärke aufweisen. Für Hom-Gg'Gt (f) wird im Gegensatz dazu ein Gewinn vorhergesagt. Damit sind nur bei Hom-TgGg und Het-TgGg konsistente Effekte erkennbar, die auf eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung hindeuten. Es lässt sich damit erkennen, dass von theoretischer, quantenchemischer Seite den Konformeren Tg eine Schlüsselrolle zur Klärung der Eingangsfrage zukommen könnte.

Die Diskussion berechneter Wellenzahlen im Vergleich zu den experimentellen Spektren erfolgt im Abschnitt 6.6.

Um einen Eindruck vom Einfluss und der Größenordnung des BSSE auf B3LYP-D3-Niveau zu bekommen, enthält Tab. 6.5 für drei ausgewählte Dimere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol die Ergebnisse einiger Rechnungen mit Counterpoise-Korrektur. Die Auswahl enthält alle an den stabilsten Dimeren beteiligten Monomerkonformere, das stabilste C-Dimer mit Tg als Donor (Hom-TgGg) sowie das auf höchstem Niveau (MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$) stabilste Dimer beider Substanzen (Het-Gg'Gg) und zusätzlich ein nur in Isobutanol besonders stabiles Dimer Hom-Gg'Gt. Damit sind die besonders relevanten Dimere enthalten und die Auswahl ist relativ repräsentativ. Es wurden sowohl Punktrechnungen an den B3LYP-D3 optimierten Geometrien als auch Geometrieoptimierungen mit Counterpoise-Korrektur durchgeführt. Im Fall von Isobutanol und Cyclohexylmethanol scheint der BSSE wenig Einfluss auf relative

Tab. 6.5: Einfluss der Counterpoise-Korrektur (CP) auf relative Energien ausgewählter Dimere von Cyclohexylmethanol und Isobutanol auf B3LYP-D3-Niveau. Geometrie gibt die Art der Geometrieoptimierung an, Energie die Art der Energieberechnung, E_{CP} ist die absolute Counterpoise-Korrektur. Alle Energien in kJ/mol.

Buchstabe in Abb. 6.6:		a	f	c	a	f	c
		Isobutanol I			Cyclohexylmethanol C		
Geometrie	Energie	Het Gg'Gg	Hom Gg'Gt	Hom TgGg	Het Gg'Gg	Hom Gg'Gt	Hom TgGg
keine CP	keine CP	0.0	1.5	2.4	0.0	1.6	0.6
	mit CP	0.0	1.6	2.2	0.0	1.6	0.5
	E_{CP}	3.2	3.2	3.0	3.3	3.3	3.3
mit CP	mit CP	0.0	1.5	2.2	0.0	1.6	0.6
	E_{CP}	3.1	3.1	2.9	3.2	3.2	3.2

Energien zu haben. Die vom Betrag größte Änderung einer relativen Energie beträgt nur 0.2 kJ/mol (Hom-TgGg). Außerdem unterscheiden sich absolute Counterpoise-Energien E_{CP} um < 0.5 kJ/mol zwischen allen Dimeren und verwendeten Geometrien und betragen mit rund 3 kJ/mol weniger als in Dimeren von Indanol (Tab. 5.4) und Glykolaldehyd (Tab. 4.1).

6.4 Benzylalkohol

Nachdem die aliphatisch substituierten Methanole im vorherigen Abschnitt untersucht wurden, wird nun der Schwerpunkt auf Benzylalkohol, das aromatisch substituierte Methanol dieser Studie, gelegt.

In den FTIR Jetspektren in Abb. 6.7 ist bei niedriger Konzentration des Benzylalkohols (a) die Monomerbande bei 3648 cm^{-1} zu erkennen.^[12,170-173] Zusätzlich zum Monomer sind bei kleineren Wellenzahlen bereits zwei starke Banden im Dimerbereich zu beobachten (bei 3582 und 3514 cm^{-1}). Die Bande bei 3582 cm^{-1} wurde zunächst als zweite Monomerbande (mit um $2-3\text{ cm}^{-1}$ größerer Wellenzahl) identifiziert,^[172,173] später jedoch wurde sie mittels IR/UV Doppelresonanzspektroskopie zu einem Dimer gehörend zugeordnet, dessen zweite OH-Streckschwingungsbande nahe bei 3514 cm^{-1} liegt.^[12] Da die beiden Banden bei 3582 und 3514 cm^{-1} mit wachsender Konzentration (b) stärker an Intensität gewinnen als die Monomerbande bei 3648 cm^{-1} , ist die Zuordnung zu einem Dimer plausibel. Angesichts der Verschiebungen von der Monomerbande ist von einer $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie auszugehen.^[12] Eine weitere Bande bei 3598 cm^{-1} hebt sich im Spektrum a kaum vom Rauschen ab, ist im Spektrum b

auch nur unwesentlich stärker und gewinnt stärker als die Monomerbande bei weiterer Erhöhung der Konzentration (c). Ein Vergleich der Spektren b und c legt daher nahe, dass es sich weder um eine Monomerbande noch um eine Trimerbande handelt, da die Bande bereits im Spektrum a erkennbar ist, in dem Trimerbanden allenfalls angedeutet sind. Die Zuordnung zu einem weiteren Dimer^[12] ist also naheliegend. Vom zugrunde liegenden Dimer würde dann keine O–H(\cdots O)-Streckschwingungsbande beobachtet. Wenn in dem Dimer keine solche Wechselwirkung vorliegt, wäre eine einzelne OH $\cdots\pi$ Wasserstoffbrücke vorstellbar. Dies wird als relativ unwahrscheinlich eingeschätzt, weil eine solche Struktur energetisch kaum mit einer OH \cdots OH $\cdots\pi$ -Topologie konkurrieren könnte. Wenn zwei OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen, ist eine höhere Symmetrie naheliegend. Dann würden beide OH-Streckschwingungen miteinander koppeln, wobei eine durch (näherungsweise) Inversionssymmetrie eine geringe IR-Bandenstärke aufweisen würde. Zuletzt können auch Banden spektral überlagern, was z.B. durch Deuterierungsexperimente überprüft werden könnte. Die einfachste Erklärung ist an dieser Stelle eine symmetrische Struktur mit OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen.

Im Spektrum b sind außerdem Banden größerer Aggregate, vermutlich Trimere, erkennbar, die im Spektrum c deutlich an relativer Intensität zunehmen. Dies trifft auch auf die Bande bei 3560 cm^{-1} zu, die von b nach c im Vergleich zur benachbarten Dimerbande bei 3582 cm^{-1} stärker an Intensität gewinnt und damit einem Trimer zuzuordnen ist. Die größere Verschiebung im Vergleich zu den beiden anderen O–H($\cdots\pi$)-Banden ist vermutlich auf eine durch Kooperativität verstärkte OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen. Zusammen mit der komplexen Struktur der weiteren Trimerbanden zwischen 3400 und 3450 cm^{-1} ist naheliegend, dass im Trimer kein cyclisches, sondern ein offenkettiges Wasserstoffbrückenbindungsmotiv bevorzugt ist. Zwei weitere kleine Banden bei 3547 und 3538 cm^{-1} sind hinsichtlich der Größe der zugrunde liegenden Spezies schwierig zuzuordnen. Unter Verwendung der Hochtemperaturdüse (d) wird der Anteil an Monomer deutlich erhöht und die Bildung größerer Aggregate unterdrückt. Einzig im Dimerbereich sind die drei Banden bei 3598 , 3582 und 3514 cm^{-1} noch zu erkennen, was deren Zuordnung unterstützt. Diese Banden sind zudem etwas breiter, was auf eine höhere Temperatur zurückzuführen ist, und eine flache, breite Bande zwischen 3600 und 3500 cm^{-1} ist angedeutet, was unter anderem durch kleine Anteile weiterer oder wärmerer Dimerisomere erklärt werden kann. Die Bande bei 3504 cm^{-1} ist vermutlich auf eine kleine Verunreinigung mit Cyclohexylmethanol zurückzuführen, dessen Jetspektren zeitlich direkt vor denen des Benzylalkohols aufgenommen wurden.

Quantenchemische Rechnungen zum Monomer sagen einheitlich ein Konformer als stabilstes voraus, das zwei *gauche*-Winkel bezogen auf die C–O- und die C_{arom}–C(O)-Torsion enthält.^[12,170–175] Diese Struktur (im Folgenden g genannt) entspricht ungefähr der, die in den stabilsten Dimeren in beiden enantiomeren Formen vorliegt (Abb. 6.8), und ist deshalb nicht extra gezeigt. Weitere Konformere mit einem *trans* HOCC-Winkel wurden in den genannten Arbeiten zum Teil uneinheitlich theoretisch

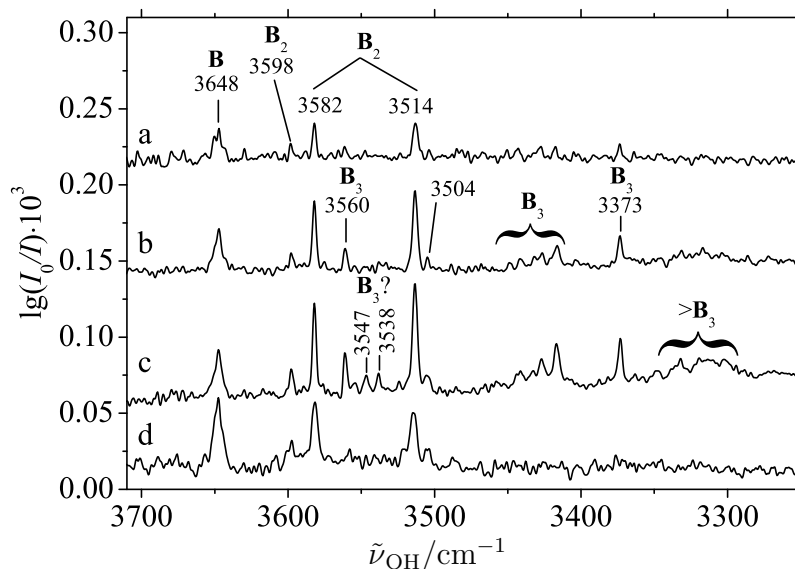


Abb. 6.7: FTIR Jetspektren mit wachsender Konzentration von Benzylalkohol **B** in Helium von a zu d (Substanztemperaturen sind 60, 70, 75, and 85 °C); Spektrum d wurde mit der HT-Düse bei 150 °C aufgenommen um den Anteil größerer Aggregate zu reduzieren. **B**, **B**₂ und **B**₃ kennzeichnen Monomer-, Dimer- und Trimerbanden.

vorhergesagt. Darunter sind zwei C_s -symmetrische Konformationen mit 0° und 90° Winkeln bezüglich der $C_{\text{arom}}-C(O)$ -Torsion und eine weitere C_1 -symmetrische, in der dieser Winkel einen Wert dazwischen annimmt. Eigene Rechnungen auf B3LYP-D3-, ω B97X-D- und B2PLYP-D-Niveau liefern mindestens eine imaginäre Wellenzahl für beide C_s -symmetrischen Varianten. Die C_1 -symmetrische Variante (t im Folgenden) wird auf diesen Niveaus mit und ohne Schwingungsnullpunktsenergie mehr als 4 kJ/mol oberhalb des g Konformers vorhergesagt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die einzige Monomerbande bei 3648 cm^{-1} von dem g Konformer hervorgerufen wird, was auch zu einer im Vergleich mit Cyclohexylmethanol und Isobutanol vernünftigen Verschiebung (134 cm^{-1} und 132 cm^{-1} , Tabellen 6.1 und 6.2) zwischen berechneter (harmonischer) Wellenzahl (3783 cm^{-1}) und experimenteller Bandenposition von 135 cm^{-1} führt (siehe auch Tab. 8.1).

Für die Suche nach Dimeren wurden Startstrukturen mit verschiedenen Wasserstoffbrückentopologien ($\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$, $(\text{OH}\cdots\pi)_2$, $\text{OH}\cdots\text{OH}$) optimiert. Von den 15 Strukturen enthielten fünf ein t Konformer, während alle anderen aus zwei g Konformern gebildet wurden. Das stabilste Dimer, das ein t Konformer enthält, wird auf B3LYP-D3-Niveau 9 kJ/mol oberhalb des stabilsten Dimers vorhergesagt. Daher sind unter den stabilsten Dimeren in Abb. 6.8 nur g Konformere erkennbar. Mit Hom bzw. Het wird ein gleiches bzw. unterschiedliches Vorzeichen des $\text{HOCC}_{\text{arom}}$ -Winkels bei-

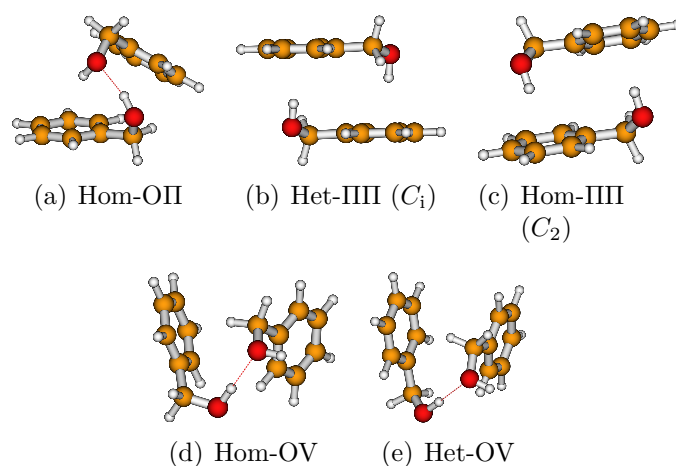


Abb. 6.8: Dimere von Benzylalkohol optimiert auf B2PLYP-D-Niveau.

der beteiligter Konformere unterschieden. Darauf folgt analog der Nomenklatur aus Kap. 5 O, II oder V zur Kennzeichnung einer $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\pi$ oder keiner Wasserstoffbrückenbindung („Vakuum“).

In Tab. 6.6 sind berechnete Energien der Dimere gezeigt. Alle Methoden sagen als stabilstes Dimer Hom-OII voraus, das eine $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ Topologie besitzt. Profitierend von Schwingungsnullpunktsenergie folgen auf B3LYP-D3-Niveau 2 kJ/mol oberhalb zwei III-Strukturen, weitere 2–3 kJ/mol höher Strukturen mit nur einer $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung. Da aromatische π -Systeme beteiligt sind, sind MP2-Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren (Kap. 3.5), die vorhergesagten Energien zeigen allerdings eine vernünftige Übereinstimmung mit den B3LYP-D3 Ergebnissen. Die Beachtung höherer Elektronenkorrelation durch die CCSD(T)-Punktrechnungen mit kleinem Basissatz reduziert den energetischen Vorteil von Hom-OII zu allen anderen Dimeren um etwa 0.5 kJ/mol. Es wäre nicht unplausibel, wenn ein größerer Basissatz diesen Effekt verstärken würde. Inklusive der B3LYP-D3 Schwingungsnullpunktsenergie ist insbesondere Het-III auf höchstem Niveau ähnlich stabil wie Hom-OII, wohingegen OV-Strukturen mit einem Abstand von 5 kJ/mol nicht konkurrenzfähig sind. Auffällig groß sind die auf M062X-Niveau berechneten Energien für die symmetrischen III Dimere. Dies wurde bereits bei den analogen Dimeren des 1-Indanols beobachtet (Tab. 5.5 auf S. 69). Das wiederholte Auftreten solcher Ausreißer könnte daher auf eine grundsätzliche Schwachstelle der Methode hinweisen.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den quantenchemischen Vorhersagen liefert ein stimmiges Bild. Das zumindest elektronisch relativ sicher stabilste Dimer realisiert eine $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie, die auch für das dominante Dimer im Experiment gefunden wurde. Die Rechnungen legen die Konkurrenzfähigkeit von III-Strukturen nahe und eine kleine Bande zwischen der Monomerbande und der Bande

Tab. 6.6: Dimere von Benzylalkohol; Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Dimer in kJ/mol, Dissoziationsenergien D in Klammern, harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$. Im unteren Teil sind Dispersionsenergiegewinne (ΔE_{D3} in kJ/mol) relativ zu zwei nicht-wechselwirkenden g Monomeren^a von **B**. Ergebnisse auf B2PLYP-D-Niveau sind in Tab. A.7 im Anhang.

		Hom-OII	Het-III	Hom-III	Hom-OV	Het-OV	
B3LYP-D3	(D_e) E_e	(50)	0.0	4.0	4.2	3.8	5.0
	(D_0) E_0	(43)	0.0	1.7	2.1	4.1	5.5
M062X	(D_e) E_e	(56)	0.0	10.5	11.9	2.7	4.2
	(D_0) E_0	(50)	0.0	8.2	8.5	4.0	4.3
MP2	(D_e) E_e	(64)	0.0	3.2	4.0	5.9	4.8
MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$	(D_e) E_e	(54)	0.0	2.7	3.6	5.3	4.6
+ZPC(B3LYP-D3)	E_0		0.0	0.4	1.5	5.6	5.0
B3LYP-D3	$\omega_{\text{OH},1}$		3747	3755	3749	3783	3787
	$I_{\text{OH},1}$		99	353	328	29	31
	$\omega_{\text{OH},2}$		3628	3751	3746	3597	3628
	$I_{\text{OH},2}$		234	0	0	368	304
	ΔE_{D3}		-37	-38	-38	-30	-36

^a: g Monomer (B3LYP-D3): $\omega_{\text{OH}} = 3783 \text{ cm}^{-1}$, $I_{\text{OH}} = 22 \text{ km/mol}$

zur O–H($\cdots\pi$)-Streckschwingung des dominanten Dimers weist auf ein Dimer ohne OH \cdots O-, aber mit OH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung hin. Passend dazu wird für den vermutlich stabilsten Vertreter Het-III eine etwas höhere OH-Streckschwingungswellenzahl der IR aktiven, antisymmetrischen OH-Streckschwingung ($\omega_{\text{OH},1}$) vorhergesagt als für die schwächer IR aktive Schwingung von Hom-OII.

Zum Wechselspiel zwischen Dispersionswechselwirkungen und Wasserstoffbrücken ist zu erwähnen, dass die Dispersionsenergiegewinne ΔE_{D3} keine klare Bevorzugung bestimmter Motive erkennen lassen. Erwartungsgemäß profitieren die sandwichartigen III Strukturen relativ stark von Dispersion, doch nur unwesentlich stärker als Hom-OII. Eine Beurteilung der Stärke der OH \cdots O-Wasserstoffbrücken ist schwierig, da Kooperativität und geometrische Einschränkungen gegenteilig $\omega_{\text{OH},2}$ und $I_{\text{OH},2}$ von Hom-OII beeinflussen, während die OV-Konformere geometrisch flexibler die einzelne Wasserstoffbrücke optimieren können, dafür jedoch auf Kooperativität verzichten müssen. Das nicht konkurrenzfähige Hom-OV scheint dabei eine besonders starke Wasserstoffbrücke auszubilden und profitiert zusätzlich von einer CH $\cdots\pi$ -Wechselwirkung,

verzichtet jedoch etwas auf Dispersionswechselwirkungen. Bei den konkurrenzfähigen Dimeren scheint der gleichzeitigen Optimierung von Dispersionswechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen nichts im Wege zu stehen.

6.5 Das gemischte Dimer von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol

Die experimentelle Suche nach gemischten Dimeren von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol **BC** profitierte von dem ähnlichen Dampfdruck der beiden Substanzen,^[44] sodass als Probe ein Gemisch beider Stoffe auf Molsieb aufgetragen werden konnte. Dabei wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen mit Stoffmengenanteilen des Benzylalkohols von 0.54 und 0.64 verwendet, deren FTIR Jetspektren in Abb. 6.9 (Spektren b und c) den Spektren der Reinsubstanzen (a, d) gegenüber gestellt sind. Je nach Zusammensetzung sind die Monomer- und Dimerbanden der Reinsubstanzen unterschiedlich stark ausgeprägt, jedoch sind alle grundsätzlich erkennbar. Zusätzlich ist in beiden Spektren des Gemischs eine starke Bande BC bei 3504 cm^{-1} erkennbar, die damit einem gemischten Dimer zugeordnet werden kann. Zwei mögliche weitere Banden gemischter Dimere sind bei kleineren Wellenzahlen angedeutet, jedoch wird sich die weitere Diskussion auf die stärkste Bande konzentrieren. Mit einer Wellenzahl von 3504 cm^{-1} ergibt sich eine Verschiebung von 144 bzw. 176 cm^{-1} gegenüber den (dominanten) Monomerbanden des Benzylalkohols und des Cyclohexylmethanols (Tab. 6.2). Grundsätzlich weist dies auf eine $\text{O}-\text{H}(\cdots\text{O})$ -Streckschwingung hin. Wahrscheinlicher ist, dass in der zugrundeliegenden Struktur das Benzylalkohol-Molekül als Wasserstoffbrückendonator dient, weil die Verschiebung im umgekehrten Fall mit 176 cm^{-1} außergewöhnlich groß wäre, z.B. im Vergleich zum sterisch ungehinderten Ethanol-Dimer (147 cm^{-1}).^[135] Mit Benzylalkohol als $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Donor wäre außerdem eine zweite Wasserstoffbrücke der OH-Gruppe des Cyclohexylmethanols zum π -System des Benzylalkohols möglich, analog zum stabilsten Benzylalkohol-Dimer Hom-OII (Abb. 6.8). Bei einer solchen Wasserstoffbrücke fehlen jedoch in den Jetspektren Hinweise auf eine zusätzliche Bande der $\text{O}-\text{H}(\cdots\pi)$ -Streckschwingung, für die analog zu Benzylalkohol oder auch 1-Indanol (Kap. 5) eine ähnliche Bandenintensität erwartet würde wie für die Bande BC.

Hinsichtlich der relativ großen Intensität der Bande BC ist zu beachten, dass statistisch in einem Gemisch zweier Komponenten I und J in gleichen Anteilen die Stoßhäufigkeit eines Moleküls von I mit einem Molekül von J doppelt so groß ist wie mit einem weiteren Molekül I, die Bildung eines gemischten Dimers also grundsätzlich gegenüber einem Dimer einer einzigen Substanz statistisch bevorzugt ist. Im konkreten Fall **BC** gilt das nur, solange sich das gemischte Dimer **BC** mit vertauschten Rollen der intermolekularen $\text{OH}\cdots\text{OH}$ -Brücke in das stabilste Motiv umwandeln kann.

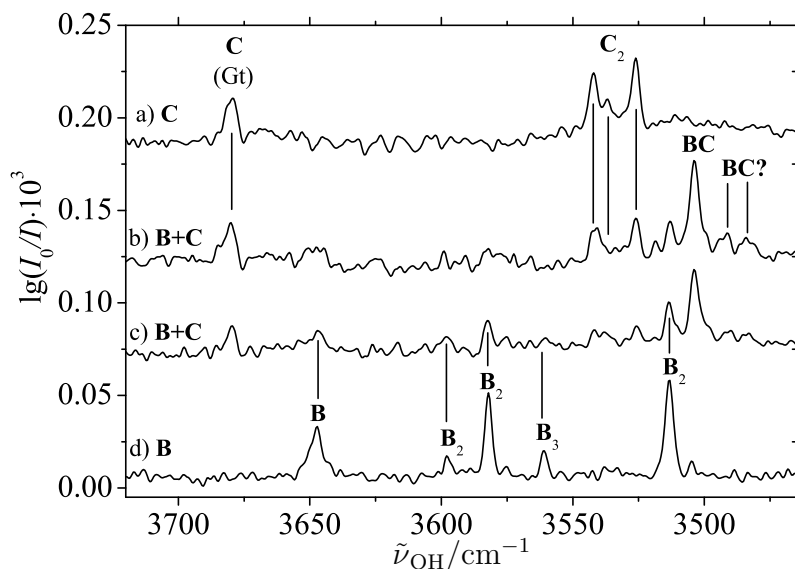


Abb. 6.9: FTIR Jetspektren von Cyclohexylmethanol (a; Spektrum a aus Abb. 6.3), einer Mischung von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol mit Substantemperaturen von 70 und 65 °C (b und c) und Benzylalkohol (d; Spektrum b aus Abb. 6.7); der Anteil von **B** in der Mischung wächst von b nach c.

Außerdem muss beachtet werden, dass insbesondere beim Cyclohexylmethanol-Dimer Banden mehrerer Isomere gefunden werden, die dann je nach IR Bandenstärke der zugrundeliegenden Spezies gewichtet werden müssten, um eine Abschätzung des Verhältnisses von gemischten zu „reinen“ Dimeren zu ermöglichen. Eine genaue Analyse gestaltet sich daher beliebig komplex, basiert im Idealfall auf konkreten Zuordnungen einzelner Strukturen und ist hier nicht angedacht. Jedoch sei damit verdeutlicht, dass ein direkter Vergleich der Höhe der Bande BC mit einzelnen Dimerbanden von Benzylalkohol oder Cyclohexylmethanol einen unvollständigen Eindruck vermitteln kann.

Grundsätzlich können in gemischten Dimeren von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol beide Sauerstoffatome sowie das π -System des Aromaten als Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen dienen. Aufgrund der experimentellen Resultate wurde die Suche auf Dimere mit $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Motiv (mit **B** als Donor oder Akzeptor) und Dimere mit $(\text{B})\text{-OH}\cdots(\text{C})\text{-OH}\cdots(\text{B})\pi$ -Motiv konzentriert. Dabei wurde zu jedem der neun Konformere (inklusive aller Enantiomere) von Cyclohexylmethanol mit dem g(+)-Konformer (dem Enantiomer mit positivem CCOH-Winkel) mindestens je eine Startstruktur für alle drei Wasserstoffbrückenmotive optimiert. Zusätzlich zu diesen 27 Dimeren wurden bei energetisch günstigen Kombinationen weitere Startstrukturen erzeugt, einige Dimere mit dem t Konformer von Benzylalkohol optimiert, sowie einige Strukturen mit einer $(\text{C})\text{OH}\cdots\pi(\text{B})$ -Wasserstoffbrücke, sodass insgesamt über 40

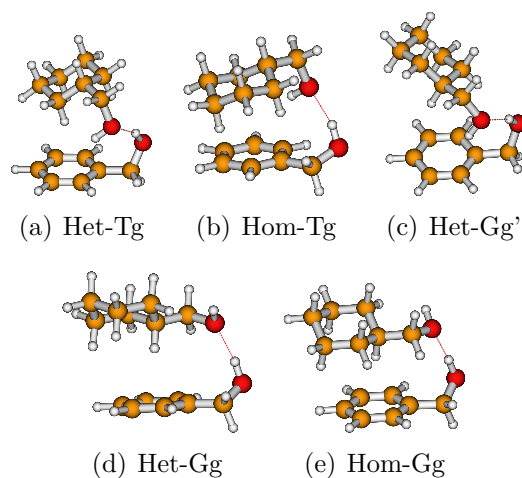


Abb. 6.10: Strukturen des gemischten Dimeres von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol optimiert auf B2PLYP-D-Niveau.

Dimere gefunden wurden.

Dimere mit Cyclohexylmethanol als $\text{OH}(\cdots\text{O})$ -Donor sowie Dimere ohne $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung liegen auf B3LYP-D3-Niveau mindestens 10 kJ/mol oberhalb des stabilsten Dimers und werden daher nicht weiter diskutiert. Außerdem enthalten die stabilsten gemischten Dimere (Abb. 6.10) nur g Konformere des Benzylalkohols, weshalb die Nomenklatur sich auf die Angabe des beteiligten Konformers von Cyclohexylmethanol beschränken kann. Hom bzw. Het als Präfix unterscheiden, ob die HOCC-Diederwinkel in Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol ein gleiches bzw. unterschiedliches Vorzeichen haben. An den oberen drei Dimeren a–c mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ Topologie sind die gleichzeitig guten Donoren und Akzeptoren Tg und Gg' beteiligt, während in den stabilsten Dimeren ohne $\text{OH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung (d, e) der gute Akzeptor und schlechte Donor Gg dominiert. Damit behalten die qualitativen Einschätzungen der Cyclohexylmethanol-Monomere zur Eignung als Donoren und Akzeptoren auch im gemischten Dimer ihre Gültigkeit.

Tab. 6.7 zeigt berechnete relative Energien der gemischten Dimere. Wiederum ist die MP2-Methode vorsichtig zu interpretieren (Kap. 3.5). Auf B3LYP-D3- und MP2-Niveau mit und ohne $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beitrag wird Het-Tg als stabilstes gemischtes Dimer vorhergesagt. Schwingungsnulldpunktsenergie reduziert den energetischen Vorteil zu den anderen Dimeren, was auf höchstem Niveau dafür sorgt, dass Het-Gg knapp als stabilstes Dimer vorhergesagt wird. Hierbei könnte es sich jedoch um ein Artefakt aus einer überschätzten Stabilität auf MP2-Niveau handeln, was anhand eines Vergleichs der Dimere Hom-Tg und Het-Gg' mit Het-Gg und Hom-Gg erarbeitet werden soll. Auf B3LYP-D3-Niveau sind Hom-Tg und Het-Gg' elektronisch die zweit- und drittstabilsten Dimere. Mit dem Wechsel zum MP2-Niveau gewinnen Het-Gg

Tab. 6.7: Gemischte Dimere von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol; Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, Dissoziationsenergien in Klammern, harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$. Im unteren Teil sind Dispersionsenergiegewinne (ΔE_{D3} in kJ/mol) relativ zu nicht-wechselwirkendem g Monomer von **B** und dem jeweils im Dimer vorhandenen **C** Monomer, Abstände d_i in 10^{-10} m und Winkel α in $^\circ$. Ergebnisse auf B2PLYP-D-Niveau sind in Tab. A.8 im Anhang gezeigt.

Methode		Het-Tg	Hom-Tg	Het-Gg'	Het-Gg	Hom-Gg
B3LYP-D3	$(D_e) E_e$	(52) 0.0	1.5	1.8	2.9	3.8
	$(D_0) E_0$	(45) 0.0	0.8	1.2	1.2	2.4
MP2	$(D_e) E_e$	(61) 0.0	1.6	2.9	1.4	1.9
MP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$	$(D_e) E_e$	(55) 0.0	1.2	2.2	1.5	2.1
+ZPC(B3LYP-D3)	$(D_0) E_0$		0.2	0.7	0.0	0.9
B3LYP-D3	$\omega_{\text{OH},1}$	3755	3759	3731	3814	3809
	$I_{\text{OH},1}$	104	96	151	27	26
	$\sigma'_{\text{OH},1}$	92			49	
	$\omega_{\text{OH},2}$	3605	3619	3613	3606	3607
	$I_{\text{OH},2}$	310	316	261	437	432
	$\sigma'_{\text{OH},2}$	101			117	
B3LYP-D3	ΔE_{D3}	-27	-32	-33	-34	-34
	$d_{(\text{O}-)\text{H}\cdots\text{O}}$	1.91	1.91	1.96	1.86	1.88
	$d_{\text{O}(-\text{H}\cdots)\text{O}}$	2.85	2.84	2.89	2.83	2.85
	$\alpha(\text{OHO})$	161	160	160	174	175

und Hom-Gg allerdings um 1–2 kJ/mol, während Hom-Tg und Het-Gg' eher verlieren. Dieser Trend kehrt sich jedoch bei Addition des $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beitrags wieder um. Schon visuell wirken Het- und Hom-Gg sehr kompakt und Dispersions-stabilisiert, weil keine $\text{OH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung zwischen die beiden Ringe passen muss, die Ringe demnach leicht ihren Abstand reduzieren können. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass beide Dimere vom Betrag (knapp) die höchsten Dispersionsenergiegewinne ΔE_{D3} aufweisen. Da die MP2-Methode (im besonderen aromatische) Dispersionswechselwirkungen tendenziell überschätzt (Kap. 3.5), würden die Dimere Het-Gg und Hom-Gg überdurchschnittlich profitieren, was dann mit der CCSD(T) -Methode zumindest ein wenig korrigiert wird.

Als Zuordnung zur dominanten Bande des gemischten Dimers **BC** sind energetisch

Het-Tg und Het-Gg zwei gleichermaßen plausible Kandidaten. Tatsächlich werden für beide sehr ähnliche OH-Streckschwingungswellenzahlen $\omega_{\text{OH},2}$ vorhergesagt, womit in dieser Hinsicht eine Entscheidung zugunsten eines der beiden Dimere schwierig ist. Das bereits diskutierte Fehlen einer zweiten BC-Bande im O–H($\cdots\pi$)-Bereich legt jedoch nahe, dass Het-Tg nicht das dominante Dimer ist, weil $I_{\text{OH},1}$ für dieses Dimer etwa $1/3$ von $I_{\text{OH},2}$ erreicht und damit die zugehörige Bande erkennbar sein müsste. Eine Überlagerung mit einer Bande eines Benzylalkohol-Dimers im O–H($\cdots\pi$)-Bereich ist insofern unwahrscheinlich, als letztere zumindest im Spektrum b (von Abb. 6.9) praktisch nicht erkennbar sind, im Fall der Überlagerung aber zusätzlich verstärkt wäre.

Es sei bemerkt, dass das Fehlen von gemischten Dimeren unter Beteiligung des stabilsten Cyclohexylmethanol-Monomers Gt auf einen Fall von adaptiver Aggregation hinweist.^[42]

Berechnete Dissoziationsenergien der Dimere von Isobutanol, Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol und des gemischten Dimers **BC** werden in Kap. 8 analysiert.

6.6 Spektrale Vorhersagen

Aufbauend auf den Resultaten der vorherigen Abschnitte werden nun spektrale Vorhersagen zu den Dimeren der drei Substanzen analysiert. Von Isobutanol werden dafür alle gezeigten Dimere außer den instabileren mit Tg verwendet. Bei Cyclohexylmethanol werden nur die vier stabilsten Dimere (mit den Buchstaben a–d) in Betracht gezogen. Von Benzylalkohol sind Hom-OII und Het-III die wichtigen Kandidaten und als gemischtes **BC**-Dimer seien Het-Gg und Het-Tg gezeigt, um einer möglichen Bandenüberlagerung von Het-Tg im O–H($\cdots\pi$)-Bereich nachzugehen. Es werden B3LYP-D3 Vorhersagen verwendet. Die berechneten Wellenzahlen werden dabei für alle Dimere einheitlich um -134 cm^{-1} , dem Mittelwert der Differenz zwischen experimentellen Monomerbanden und berechneten harmonischen Wellenzahlen der drei Substanzen **I**, **C** (jeweils Gt) und **B** (g), verschoben (Tab. 8.1). Die schwächer IR aktiven OH-Streckschwingungen in Dimeren sind nicht enthalten, wenn sie weniger als 15 % der IR Bandenstärke der stärker aktiven Schwingung erreichen. IR Bandenstärken der Monomere sind verzehnfacht um einem Dimeranteil von etwa 10 % Rechnung zu tragen und die Bandenstärke des gemischten Dimers ist aufgrund des statistischen Vorteils (s.o.) des gemischten Dimers gegenüber Dimeren einer einzelnen Substanz verdoppelt. Konzentrationen der Substanzen in den Spektren werden nicht in Betracht gezogen.

Mit dem geschilderten Vorgehen wird Abb. 6.11 erhalten. Im oberen Teil werden Vorhersagen mit Jetspektren unter Beteiligung des aromatischen Benzylalkohols verglichen. Für die Dimere des Benzylalkohols und das gemischte Dimer wird die Bandenabfolge korrekt vorhergesagt, wobei analog zu 1-Indanol (Kap. 5) die Überschätzung der O–H($\cdots\text{O}$)- und die Unterschätzung der O–H($\cdots\pi$)-Verschiebung gefun-

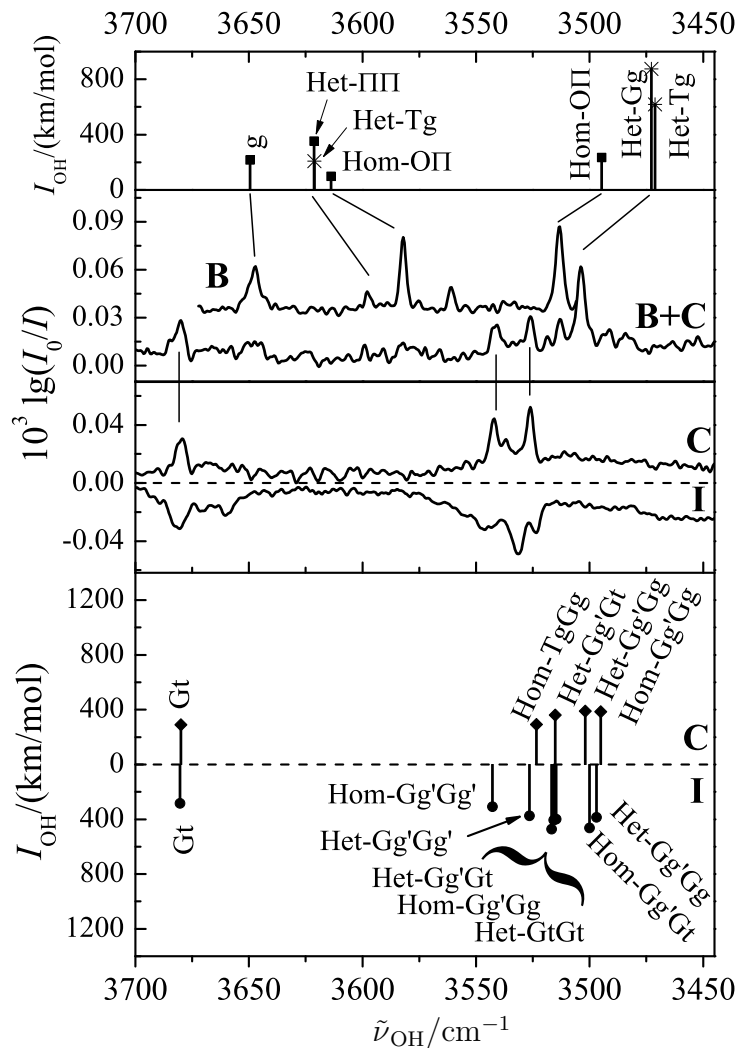


Abb. 6.11: FTIR Jetspektren von **B**, **B+C**, **C** und **I** (invertiert) zwischen auf B3LYP-D3-Niveau berechneten Strickspektren zu stabilsten Dimeren von **B** und **BC** (oben) und stabilsten **C** und **I** Dimeren (unten, **I** invertiert), einheitlich verschoben um -134 cm^{-1} ; die Jetspektren sind entnommen aus Abb. 6.7 (Spektrum b), Abb. 6.9 (Spektrum b), Abb. 6.3 (Spektrum a) und Abb. 6.3 (Mittelung der Spektren f, g und h gewichtet mit der Scanzahl, invertiert). Siehe Text für Details zu den Bandenstärken.

den wird. Tatsächlich wird im $\text{O}-\text{H}(\cdots\pi)$ -Bereich eine Überlagerung von Het-Tg mit Het-III vorhergesagt, wobei sich die in den FTIR Jetspektren des Benzylalkohols schon kleine Bande im FTIR Jetspektrum des Gemischs nicht vom Rauschen abhebt. Dies unterstützt, dass Het-Gg das dominante gemischte Dimer darstellt. Im unteren Teil sind Cyclohexylmethanol und Isobutanol einander gegenübergestellt,

wobei Isobutanol jeweils mit invertierter Ordinate gezeigt ist. Die berechneten Wellenzahlen unterstützen, dass der Dimerbereich in Isobutanol zu größeren Wellenzahlen verbreitert ist, in Cyclohexylmethanol dagegen nicht. Außerdem zeigt sich bei Isobutanol eine Häufung im mittleren Bereich der Dimerbanden, während die vermutlich stabilsten Dimere Het-Gg'Gg und Hom-Gg'Gt am rechten Rand der Dimerbande erwartet werden, was mit dem (kleinen!) experimentellen Hinweis auf Argon-Relaxation im Einklang ist. Die Zuordnung bestimmter Dimere zu einzelnen Banden scheint bei Isobutanol und Cyclohexylmethanol allerdings im Rahmen der erwarteten Grenzen der Methoden sowohl hinsichtlich energetischer wie auch spektraler Vorhersagen nicht angebracht zu sein.

6.7 Zusammenfassung

In Isobutanol und Cyclohexylmethanol konnte Gt als das stabilste Monomer identifiziert werden. Die quantenchemische Beschreibung profitiert von diffusen Funktionen im Basissatz.

Bei den Dimeren ist in Cyclohexylmethanol angedeutet, dass die Größe des organischen Restes insbesondere mit Tg als Wasserstoffbrückendonator knapp an der Grenze ist, die Dimer-Geometrien maßgeblich zu beeinflussen. Dies ist in Isobutanol sicher noch nicht der Fall. In beiden Substanzen liefern die Jetspektren mindestens drei Dimerbanden, wobei eine konkrete Zuordnung bestimmter Dimere schwierig ist. In Benzylalkohol konnte je ein Dimer mit $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ - und doppelter $\text{OH}\cdots\pi$ -Topologie nachgewiesen werden. Beide Motive aus zwei Wasserstoffbrücken scheinen mit optimierten Dispersionswechselwirkungen vereinbar zu sein, während Dimere mit nur einer Wasserstoffbrücke auch hinsichtlich der Dispersionsgewinne weniger stabil sind. Im gemischten Dimer **BC** wurde ein einziges Konformer nachgewiesen, in dem Benzylalkohol als $\text{OH}(\cdots\text{O})$ -Donor dient. Die Jetspektren deuten auf eine Struktur ohne zusätzliche $\text{OH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung in dominantem Anteil hin, während quantenchemische Rechnungen eine Konkurrenzfähigkeit der beiden Motive $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\pi$ und $\text{OH}\cdots\text{OH}$ vorhersagen. Die Dispersionsgewinne bevorzugen dabei das $\text{OH}\cdots\text{OH}$ -Motiv. In den Dimeren mit Beteiligung von Benzylalkohol ist ein Effekt im Sinn der Eingangsfrage schwer vom Einfluss der Kooperativität zu trennen.

In Dimeren von Cyclohexylmethanol könnte eine Verlängerung des „Armes“, der die OH-Gruppe trägt (z.B. durch Einbau einer Methylen-Gruppe zum 2-Cyclohexyl-1-ethanol), auch in Dimeren mit G Konformern als Donor stärkere Dispersionswechselwirkungen zulassen, da in diesen Dimeren des Cyclohexylmethanols die Cyclohexylreste noch gegeneinander verschoben sind. Auch das Dimer von Benzylalkohol könnte hinsichtlich eines stärkeren Einflusses von Dispersionswechselwirkungen von einer Verlängerung des „Armes“ profitieren, weil das die Optimierung der zwei Wasserstoff-

brücken erleichtern könnte. Im Gegensatz dazu deutet im gemischten Dimer **BC** die Coplanarität der beiden Ringe in Het-Gg an, dass die „Armlänge“ relativ optimal ist. Grundsätzlich muss beachtet werden, dass mit einer Verlängerung das Risiko einer Flexibilisierung verbunden wäre, sodass die Notwendigkeit einer Verzerrung der Wasserstoffbrücken zur Optimierung von Dispersionswechselwirkungen abgemildert würde. Alternativ wären außerdem größere Dispersionsdonoren^[112] wie anellierte Ringe interessante Modifikationen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Untersuchung des gemischten Dimers **BC** vom ähnlichen Dampfdruck von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol profitiert hat. Insbesondere Variationen, die zu einem geringeren Dampfdruck einer der beiden Substanzen führen würden, würden die Untersuchung mit dem bisherigen Aufbau deutlich erschweren, weshalb Vorarbeiten zu einem alternativen Messbetrieb begonnen wurden (Kap. 9).

7 *N,N*-disubstituierte Amide

In den vorangegangenen Kapiteln konnte die Bedeutung von Dispersionswechselwirkungen in Dimeren unterschiedlicher Substanzen mit OH-Gruppen als Donoren in Wasserstoffbrückenbindungen herausgearbeitet werden. Stark Dispersions-stabilisierte Stapel-Motive waren konkurrenzfähig in Dimeren mit zwei $\text{OH} \cdots \pi$ -Wasserstoffbrücken bei 1-Indanol (Kap. 5) und Benzylalkohol (Kap. 6) sowie zwischen den Ringen in einem gemischten Dimer von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol (Kap. 6). Dennoch spielten Stapel insofern nur eine sekundäre Rolle, als sie die Realisierung von starken Wasserstoffbrücken zulassen mussten, um konkurrenzfähig zu sein, was am Beispiel des Stapel-Dimers von Glykolaldehyd besonders deutlich wurde (Kap. 4).

In diesem Kapitel werden nun Substanzen gewählt, in denen die Ausbildung von Stapelstrukturen gefördert wird, indem die Ausbildung einer klassischen Wasserstoffbrücke verhindert wird. Die X–H-Streckschwingung als sensible Sonde für ihre chemische Umgebung entfällt damit sowohl als Indiz zur Aggregatgröße als auch zur konkreten Zuordnung einzelner Isomere anhand einer charakteristischen Verschiebung. Um dennoch Erkenntnisse mittels FTIR Jetspektroskopie ableiten zu können, scheinen Systeme mit einer Carbonylgruppe geeignet, da deren Streckschwingung ebenfalls relativ sensitiv auf ihre Umgebung reagiert und gleichzeitig eine relativ hohe IR Bandenstärke aufweist. Als Beispiel sei das Dimer von Aceton genannt, in dem bereits eine Stapelstruktur gegenüber einer offenen Struktur gewinnt (Ref. 93 und Referenzen darin). Für eine erweiterte Vielfalt an untersuchten Substanzen wurden Amide ausgewählt, inspiriert durch den Nachweis von Amid-Amid-Stapelung in Peptid-Modellen.^[176, 177] Zusätzlich zur biologischen Relevanz ist die Stapelung von Amid-Gruppen interessant hinsichtlich der Balance zwischen Dispersion und den verstärkten elektrostatischen und induktiven Wechselwirkungen bedingt durch die Polarität der Amid-Gruppe. Um die Ausbildung intermolekularer, klassischer Wasserstoffbrücken zu unterbinden, werden die Amide am Stickstoffatom zweifach substituiert. In Analogie zum Stapel-Dimer von Glykolaldehyd (Kap. 4) und zu Aceton könnte Stapelung bereits in kleinen Vertretern eine Rolle spielen, weshalb zunächst mit dem kleinsten *N,N*-disubstituierten Amid begonnen wird, dem *N,N*-Dimethylformamid (DMF). Zum Vergleich wird in einem zweiten Schritt eine Methylgruppe gegen eine Phenylgruppe ausgetauscht (*N*-Methylformanilid, MFAN), um die Bedeutung von Dispersion zu verstärken.

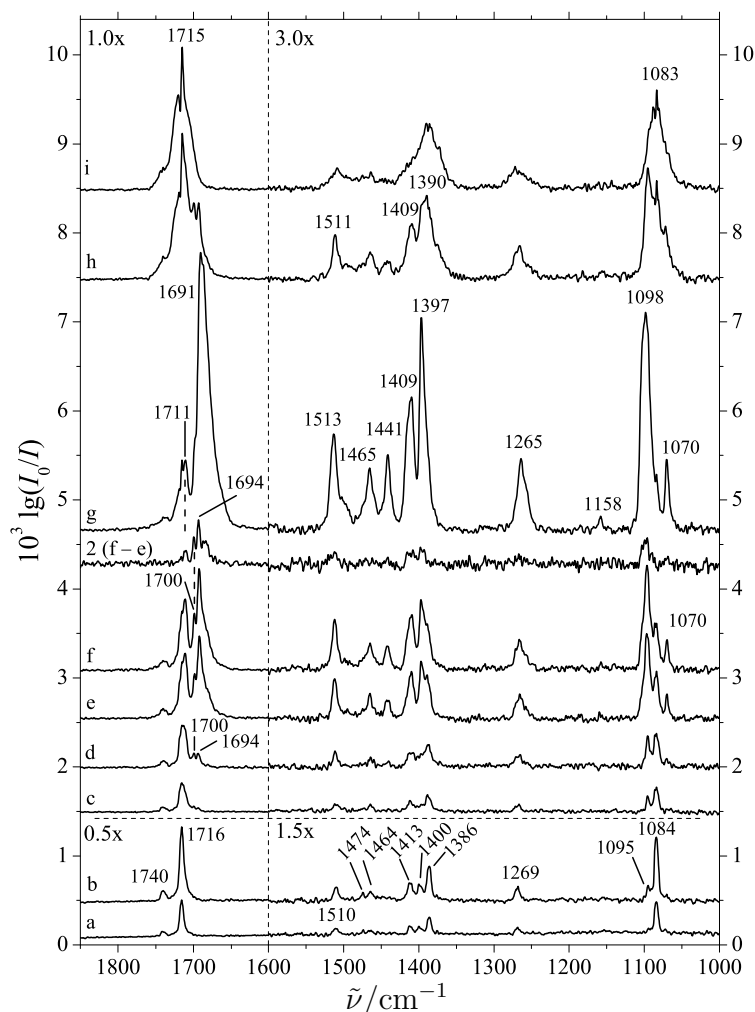


Abb. 7.1: FTIR Jetspektren von DMF mit unterschiedlichen Skalierungsfaktoren der Absorbanz in zwei Wellenzahlintervallen, Spektren a und b sind am *Filet*-Jet aufgenommen worden (-20 und -10 °C Sättigertemperatur, 200 und 100 Pulse), alle anderen am *Popcorn*-Jet mit Substanztemperaturen von 0 (c), 10 (d), 25 (e), 35 (f), und 50 °C (g, h, i); h und i sind Nachscans 1 und 2 zum Probescan g. Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren f und e ist außerdem ein (mit einem Faktor 2 vergrößertes) Differenzspektrum, 2 (f-e), enthalten.

7.1 Dimethylformamid

Spektrenanalyse

Abb. 7.1 zeigt FTIR Jetspektren von Dimethylformamid (DMF) in Helium mit wachsender Konzentration und Clustertendenz von a nach g. In dieser sowie in den folgenden Abbildungen werden unterschiedliche vertikale Skalierungen in zwei Wellenzahlintervallen verwendet, um der Dominanz der C=O-Streckschwingungsbanden (um 1700 cm^{-1} , historisch als Amid I-Bande bekannt^[47]) gegenüber den anderen Banden bei kleineren Wellenzahlen Rechnung zu tragen. Der Bereich kleinerer Wellenzahlen wird im Folgenden aufgrund der guten Lesbarkeit wenn auch nicht ganz präzise als Fingerprint-Bereich bezeichnet.

In den Spektren a und b mit geringer DMF-Konzentration, die am *Filet*-Jet aufgenommen wurden, sind vermutlich überwiegend Monomerbanden erkennbar. Die scharfe C=O-Streckschwingungsbande liegt bei 1716 cm^{-1} . Eine schwächere Bande liegt bei 1740 cm^{-1} , bei der es sich unter anderem um eine Oberton-, Kombinationsbande (möglicherweise durch Fermi-Resonanz verstärkt) oder eine heiße Bande handeln könnte. Die Zuordnung zu einer Aggregatbande ist unwahrscheinlich, da sie mit wachsender Clustertendenz eine relativ konstante Intensität behält. Die Zuordnung als heiße Bande ist insofern plausibel, als sie in den wärmeren Nachscans (h und i) etwas stärker ausgeprägt zu sein scheint. Im Spektrum c, dem *Popcorn*-Jetspektrum mit geringster Konzentration von DMF, ist bereits eine Schulter um 1700 cm^{-1} an der C=O-Monomerbande zu erkennen, aus der zwei Banden mit Maxima bei 1700 und 1694 cm^{-1} wachsen (d). Bei wiederum erhöhtem Aggregatanteil (e) zeigt letztere Bande eine Schulter an der rechten Bandenflanke, aus der ein Maximum bei 1691 cm^{-1} (g) entsteht. Demnach zeigt sich eine Verschiebung der C=O-Streckschwingungsbande von 1716 zu 1691 cm^{-1} mit wachsendem Aggregatanteil. Auch wenn an dieser Stelle nur vorläufig einschätzbar, weist das Durchlaufen mehrerer Wellenzahlen der Bandenmaxima darauf hin, dass kleinere Aggregate eher geringere Verschiebungen verursachen und die am stärksten verschobenen Banden bereits von größeren Aggregaten verursacht werden, wofür auch die wachsende Halbwertsbreite der Bande spricht (Abschnitt 2.1). Hierfür lassen sich noch weitere Indizien finden: Die Monomerbande selbst scheint schon bei geringster Konzentration unter den *Popcorn*-Jetspektren (c) etwas zu kleineren Wellenzahlen verbreitert zu sein. Außerdem wird mit wachsender Konzentration tatsächlich ein zweites Maximum bei 1711 cm^{-1} erkennbar, was für eine Überlagerung der Monomerbande mit einer Bande eines verhältnismäßig kleinen Aggregates, vermutlich einem Dimer, spricht, weil diese Bande weniger stark wächst als die weiteren Aggregatbanden bei kleineren Wellenzahlen. Beide Banden bei 1716 und 1711 cm^{-1} gewinnen ab dem Spektrum e kaum noch an Intensität mit wachsender Konzentration, was auf einen Sättigungseffekt hindeutet. Die bzgl. der Banden bei 1716 , 1711 , 1700 und 1694 cm^{-1} gewonnen Erkenntnisse werden ebenfalls anhand

des Differenzspektrums 2 (f – e) unterstützt. Tatsächlich ist die Monomerbande darin wenn überhaupt als Schulter erkennbar und auch die Bande bei 1711 cm^{-1} ist eher schwach ausgeprägt. Im Unterschied dazu sind die Maxima bei 1700 und 1694 cm^{-1} intensiver und werden demnach vermutlich von größeren Aggregaten verursacht, wie auch eine breite Bande zwischen 1680 und 1690 cm^{-1} . Clusterbanden sind auch im ersten Nachscan (h) zum Probespektrum mit höchster Konzentration noch erkennbar und verursachen im zweiten (i) nur noch eine schmalere Schulter, was die bisherige Zuordnung unterstützt. Mit einem Sättigungseffekt im Einklang ist außerdem, dass die Monomerbande in den Nachscans (im Spektrum i bei 1715 cm^{-1}) deutlich intensiver ist als im Probescan.

Im Bereich zwischen 1600 und 1300 cm^{-1} lassen sich ebenfalls einige Veränderungen mit wachsendem Clusteranteil erkennen. Bei geringer Konzentration liegen Bandenmaxima bei 1510 , 1474 , 1464 , 1413 , 1400 und 1386 cm^{-1} , bei höchster Konzentration bei 1513 (mit Schulter), 1465 , 1441 , 1409 und 1397 cm^{-1} . Bei den Banden bei 1465 und 1441 cm^{-1} ist auffällig, dass nur im Spektrum g die Bande bei 1441 cm^{-1} die größere Intensität aufweist, was darauf hinweist, dass sie von größeren Clustern verursacht werden könnte. Im Einklang damit verliert sie stärker an Intensität in den Nachscans und ist bei geringer Konzentration zunächst gar nicht erkennbar (a–c). Unterhalb von 1300 cm^{-1} liegt eine Bande, deren Position sich kaum von 1269 zu 1265 cm^{-1} verschiebt. Eine weitere bei 1158 cm^{-1} ist nur bei höchster Clusterkonzentration sicher erkennbar. Im Bereich zwischen 1050 und 1100 cm^{-1} liegt zunächst nur eine Monomerbande bei 1084 cm^{-1} . Mit wachsender Aggregatkonzentration wächst eine Bande bei kleinerer Wellenzahl (1070 cm^{-1}) und eine stärkere bei höherer Wellenzahl (1095 bis 1098 cm^{-1}), die die Monomerbande schließlich zu einer schwachen Schulter werden lässt. Anhand des Differenzspektrums 2 (f – e) sind aufgrund des eher kleinen S/N-Verhältnisses keine zusätzlichen Informationen ableitbar, weil nur die intensivsten Banden erkennbar sind. In den Nachscans verlieren beide Clusterbanden bei 1070 und 1098 cm^{-1} an Intensität und die mittlere Monomerbande gewinnt. Es sei erwähnt, dass alle Banden außer der bei 1084 cm^{-1} im Bereich zwischen 1000 und 1600 cm^{-1} relativ zur Monomer C=O-Streckschwingungsbande (1716 cm^{-1}) mit größerer Clusterkonzentration steigen, womit auch Banden, für die nur eine kleine Verschiebung des Maximums festzustellen ist, einen nicht unerheblichen Clusteranteil aufweisen sollten. Es ist zu bedenken, dass beim Übergang von den Probe- zu den Nachscans zwei Effekte überlagert sind, nämlich erstens die Abnahme des Aggregatanteils und zweitens die Erwärmung. Insbesondere die Bandenstruktur um die Bande bei 1084 cm^{-1} deutet in den Nachscans die Ausbildung einer Struktur aus P-, Q- und R-Zweig an.

Quantenchemische Rechnungen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen an DMF bis zum Tetramer vorgestellt. Da damit eine im Vergleich zu den anderen Kapiteln

dieser Arbeit beträchtliche Systemgröße erreicht wird, können die teureren *ab initio* Methoden nicht bis zum Tetramer verwendet werden. Um wenigstens eine Vergleichsmethode zu B3LYP-D3 aufzuführen, wird auf das B97-D-Niveau zurückgegriffen. Weil DMF ein relativ starres Molekülgerüst aufweist und nur in einem einzelnen Konformer vorliegt, ist die Anzahl an Aggregatkonformeren kleiner als bei den meisten anderen Substanzen dieser Arbeit und im Wesentlichen durch die relative Orientierung der beteiligten Moleküle definiert.

Hinsichtlich der Struktur des Monomers ist die Literatur uneinheitlich, ob eine planare Schweratom-Struktur vorliegt oder nicht. Quantenchemische Rechnungen^[178] auch mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden legen C_s -Symmetrie nahe, während eine Elektronenbeugungsstudie^[179] in der Gasphase eine (kleine) Abweichung von C_s -Symmetrie berichtet. Im Festkörper scheint DMF in guter Näherung Schweratomplanar zu sein.^[180] Im Folgenden wird von C_s -Symmetrie ausgegangen.

Die Nomenklatur kennzeichnet sämtliche Minimumsstrukturen des Dimethylformamids mit einem D, um Verwechslungen mit Aggregaten anderer Formamide (s.u.) zu vermeiden. Es folgt eine Ziffer als Index zur Angabe der Größe der Aggregate. Das Monomer (D_1) hat zwei prochirale Seiten oberhalb und unterhalb der Spiegelebene. Im Folgenden werden gestapelte, sandwich-artige Strukturen mit ganz analoger Struktur wie das Dimer D44 des Glykolaldehyds (Kap. 4) eine Rolle spielen. Die Stapelstrukturen werden gemäß der Orientierung der prochiralen Seiten charakterisiert. Dazu diene die Vorstellung, senkrecht zu den Molekülebenen, also entlang der Stapelachse, auf den Stapel zu blicken. l(ike) bzw. u(nlike) bezeichnet dann, dass bei zwei aufeinander folgenden Molekülen die gleichen bzw. unterschiedliche prochirale Seiten in Blickrichtung zeigen. Wichtige Wechselwirkungen sind außerdem (O)CH \cdots O-Kontakte,^[181] die mit einem h gekennzeichnet werden. Weil es bei der Nomenklatur eher um eine qualitative Einschätzung geht, sind die Kriterien für das Vorhandensein eines (O)CH \cdots O-Kontaktes eher locker gewählt. Für die beteiligten Atome sollte diese Wechselwirkung derjenige intermolekulare Kontakt mit kürzestem Abstand (zum betroffenen Monomer) sein. Es werden in B3LYP-D3-Geometrien (O)CH \cdots O-Winkel zwischen 90 und 160° und (OC)H \cdots O-Abstände zwischen 2.1 und 2.6 Å realisiert, im Kristall werden 149° und 2.42 Å für einen (O)CH \cdots O-Kontakt gefunden.^[180]

Im Einklang mit der Literatur^[182–184] konnten fünf Dimerkonformere des Dimethylformamids (D_2) gefunden werden (Abb. 7.2).¹ Unter gestapelten, sandwich-artigen Konformeren befindet sich das stabilste, C_2 -symmetrische D_2 -u (Tab. 7.1), in dem abwechselnde prochirale Seiten der beteiligten Monomere in der Abbildung nach links zeigen (u). Etwa 2–3 kJ/mol oberhalb liegt D_2 -l (C_i), in dem jeweils gleiche prochirale Seiten in dieselbe Richtung zeigen (l). Weniger kompakte Dimere, also solche, in denen

¹Die Bedeutungen der Abkürzungen für quantenchemische Methoden sind in Tab. 3.1 auf S. 23 zusammengefasst.

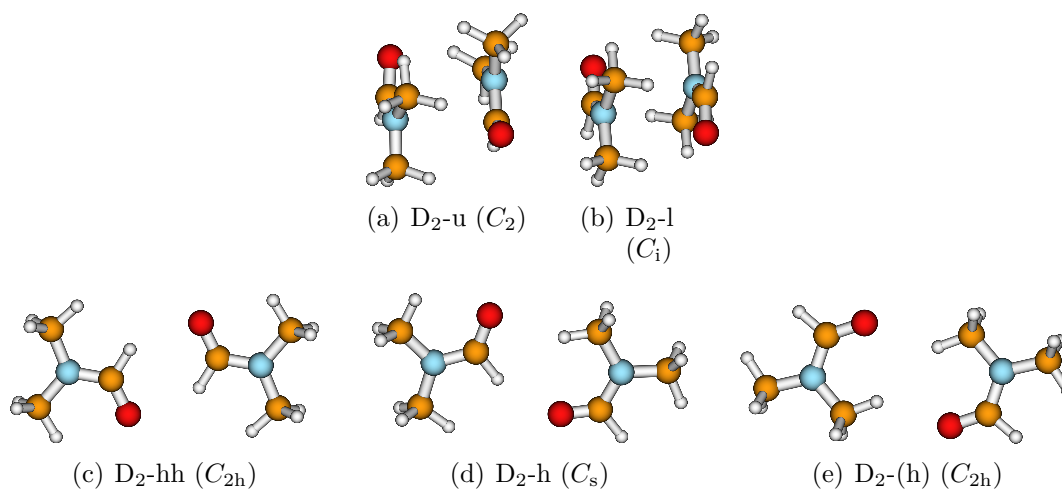


Abb. 7.2: Dimere von DMF optimiert auf B3LYP-D3-Niveau sortiert nach steigender relativer Energie.

alle Schweratome in einer gemeinsamen Ebene liegen, sind im Abstand von mehr als 10 kJ/mol energetisch nicht konkurrenzfähig. Unter den drei offenen Dimeren gewinnt D₂-hh, also jenes mit zwei (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen, gefolgt von D₂-h mit nur einem solchen Kontakt. Nach dem Stapelmotiv scheinen also (O)CH \cdots O-Kontakte die Wechselwirkung nächster energetischer Priorität zu sein. Das vermutlich am wenigsten stabile Dimer ist D₂-(h), wobei (h) hier C_{Methyl}-H \cdots O-Wechselwirkungen markiert, weil keines der anderen Motive vorliegt.

Erwartungsgemäß zeigen die Dispersionsenergiegewinne (ΔE_{D3}) an, dass die zwei Stapeldimere mehr von Dispersionswechselwirkungen profitieren als die drei offenen Dimere, wobei wiederum der u-Stapel etwas bevorzugt ist. Die Counterpoise-Korrektur (mit Geometrieoptimierung) auf B3LYP-D3-Niveau als Abschätzung für den Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) liegt mit knapp 3 kJ/mol ebenfalls erwartungsgemäß etwas höher bei den gestapelten Dimeren, verändert die energetische Abfolge aber nicht. Auffällig ist die Entwicklung der relativen Energie von D₂-hh. Sie beträgt auf MP2-Niveau (mit AVTZ-Basis) etwa 18 kJ/mol, mit Addition des $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beitrags zu den MP2-Energien nur noch etwa 15 kJ/mol und auf CCSD(T)-Niveau (CCSD(T)/AVTZ-Punktrechnung an der MP2-Geometrie) nur noch 13 kJ/mol. Mit verbesserter Beachtung der Elektronenkorrelation fällt sie also immerhin um knapp 5 kJ/mol ab. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass die Betrachtung höherer Elektronenkorrelation oder die Verwendung größerer Basissätze die relative Energie noch weiter in diesem Maß verringern würden. Unter Beachtung der Rolle von (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen ist plausibel, dass auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau (und auch mit cc-pVDZ als Basissatz^[183]), also ohne Dispersionskorrektur und sonst gleichen Einstellungen wie auf B3LYP-D3-Niveau, D₂-hh als stabilstes Dimer gefunden wird.

Tab. 7.1: Quantenchemische Rechnungen zum DMF-Dimer; relative Energien mit und ohne Schwingungsnulldpunktsenergie (E_0 , E_e), entsprechende Dissoziationsenergien sind in Klammern angegeben; E_{CP} sind absolute Counterpoise-Korrekturen und E_{e+CP} relative, counterpoise-korrigierte elektronische Energien (beide an mit Counterpoise-Korrektur optimierten Geometrien); ΔE_{D3} sind D3-Dispersionsenergiegewinne. Alle Energien in kJ/mol.

Symmetrie		D ₂ -u	D ₂ -l	D ₂ -hh	D ₂ -h	D ₂ -(h)
		C_2	C_i	C_{2h}	C_s	C_{2h}
B3LYP-D3	E_e	(39) 0.0	2.9	13.6	15.2	18.8
	E_0	(33) 0.0	1.7	10.7	11.6	14.5
	ΔE_{D3}	-29	-27	-10	-10	-10
B3LYP-D3+CP	E_{CP}	2.9	2.6	1.7		
	E_{e+CP}	(36) 0.0	2.6	12.4		
B97-D	E_e	(35) 0.0	3.0	13.3	14.4	17.2
	E_0	(29) 0.0	2.6	11.0	11.5	13.3
B2PLYP-D	E_e	(39) 0.0	2.7	14.5	15.5	19.1
	E_0	(33) 0.0	1.8	11.2	12.0	15.0
MP2	E_e	(44) 0.0	2.9	18.1		
MP2 + Δ CCSD(T)	E_e	(43) 0.0	1.7	15.2		
CCSD(T)	E_e	(41) 0.0	1.9	13.4		
B3LYP/ def2-TZVP	E_e	(14) 1.8	3.0	0.0	1.7	5.2
	E_0	(11) 2.3	2.7	0.0	1.2	4.0

Allerdings sind Stapeldimere auch ohne Dispersionskorrektur Minimumstrukturen, was bereits darauf hinweist, dass auch andere intermolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen. Hinsichtlich der Dissoziationsenergien ist zu erwähnen, dass diese auf MP2-Niveau vermutlich etwas überschätzt werden, was auf CCSD(T)-Niveau wieder korrigiert wird (Kap. 3.5).

Mit einer elektronischen Dissoziationsenergie von etwa 40 kJ/mol liegt das stabilste DMF-Dimer in einem sehr ähnlichen Bereich wie das stabilste Glykolaldehyd-Dimer D8 (Tab. 4.1 auf S. 38). DMF ist etwas größer als Glykolaldehyd und enthält ein über mehrere Bindungen ausgedehntes π -System, weshalb der Dispersionsenergiegewinn im Dimer vom Betrag etwas größer als im Glykolaldehyd-Dimer ist. Dennoch deutet sich an, dass im DMF-Dimer elektrostatische und induktive Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen dürften, da immerhin zwei intermolekulare $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken des Glykolaldehyd-Dimers kompensiert werden, auch wenn das Glykolaldehyd-Dimer dafür zwei intramolekulare $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken aufgibt.

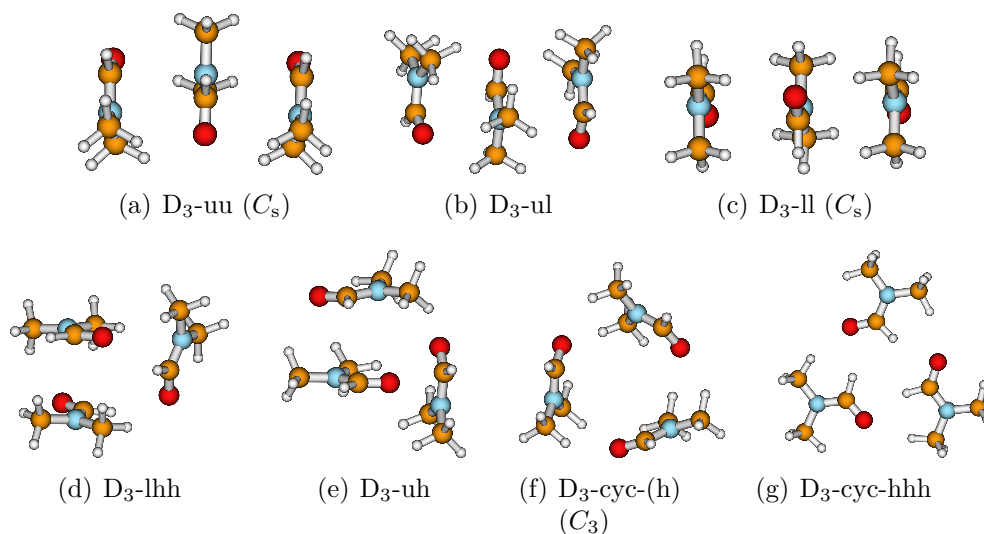


Abb. 7.3: Trimere von DMF optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

Zum Trimer wurden etwa 25 Startstrukturen generiert und optimiert, von denen die strukturell und energetisch wichtigsten in Abb. 7.3 gezeigt sind, ihre relativen Energien in Tab. 7.2.

Da die Stapelung von Monomeren schon zu den stabilsten Dimeren geführt hat, wird dieses Motiv vermutlich auch in den Trimeren von Bedeutung sein. In der Tat optimieren viele Trimerstartstrukturen zu Konformeren, die ein mehr oder weniger verzerrtes Stapel-Dimer enthalten. Unter den Trimeren mit zweifacher Stapelung (D₃-uu, -ul, und -ll) setzt sich der Trend des Dimers fort, dass u gegenüber l energetisch bevorzugt ist. Trimere mit nur einem Stapel und seitlich angelagertem dritten DMF-Monomer kommen den zweifachen Stapeln energetisch sehr nahe. D₃-lhh mit dem an sich benachteiligten l-Stapel wird auf B3LYP-D3-Niveau und auf höchstem Niveau, MP2 + Δ CCSD(T), als stabilstes Trimer vorhergesagt, profitierend von geringer Schwingungsnulldpunktsenergie mit einem Vorsprung von bis zu 2 kJ/mol vor D₃-uu. Zur Stabilität von D₃-lhh tragen zwei (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen mit dem seitlich angelagerten Monomer in der Rolle des Donors und Akzeptors bei, während in D₃-uh bei bevorzugter u-Stapelung nur *ein* solcher Kontakt besteht. Unabhängig von der Methode scheint sich das seitlich anlagernde Molekül mit seiner Schweratomebene derart auszurichten, dass mit den anderen im Stapel involvierten Schweratomebenen ein mehr oder weniger rechter Winkel gebildet wird, um die resultierende Struktur möglichst kompakt zu halten. Die meta-stabilen, offenen Dimermotive werden auch im Trimer nicht realisiert, weil sie zu wenig kompakt sind. Ein in Wasserstoffbrücken gebundenen Systemen typisches Trimermotiv ist in D₃-cyc-(h) und D₃-cyc-hhh realisiert. Die cyclische Anordnung (cyc) lässt in ersterem C_{Methyl}-H \cdots O-Kontakte (-h)) zu, während bei drei (O)CH \cdots O-Kontakten (hhh) auf B3LYP-D3-Niveau eine nä-

Tab. 7.2: Quantenchemische Rechnungen zum DMF-Trimer; relative Energien mit und ohne Schwingungsnullpunktsenergie (E_0 , E_e); E_{CP} sind absolute Counterpoise-Korrekturen und E_{e+CP} relative, Counterpoise-korrigierte elektronische Energien (beide an mit Counterpoise-Korrektur optimierten Geometrien); ΔE_{D3} sind D3-Dispersionsenergiegewinne. In Klammern sind entsprechende Dissoziationsenergien ohne und mit Schwingungsnullpunktsenergie bzw. Counterpoise-Korrektur ($D_{e/0(+CP)}$) angegeben. Alle Energien in kJ/mol. ^a liefert zwei imaginäre Wellenzahlen ($8i$ und $6i$ cm⁻¹).

	B3LYP-D3			B3LYP-D3 +CP		B97D		MP2	MP2 + Δ CCSD(T)
	E_e	E_0	ΔE_{D3}	E_{CP}	E_{e+CP}	E_e	E_0	E_e	E_e
D ₃ -uu (C_s)	1.0	2.2	-60	5.7	1.5	(68) 0.0	(57) 0.0	(86) 0.0	0.9
D ₃ -ul	3.2	3.3	-58			2.3	2.4		
D ₃ -ll (C_s)	7.0	6.5	-54			6.2	4.9		
D ₃ -lhh	(76) 0.0	(66) 0.0	-55	5.1	(71) 0.0	2.0	1.2	3.5	(85) 0.0
D ₃ -uh	1.8	0.9	-54	5.1	1.8	3.7	2.2	3.2	0.9
D ₃ -cyc-(h) (C_3)	7.5	6.0	-33	4.1	6.5	7.3	5.4	13.8	
D ₃ -cyc-hhh	6.3	4.0	-25	3.6	4.9	8.3	^a		

herungsweise C_{3h} -symmetrische Struktur bevorzugt wird - näherungsweise, weil für D₃-cyc-hhh in C_{3h} -Symmetrie zwei imaginäre Wellenzahlen ($5i$ cm⁻¹, entartet) erhalten werden und in C_1 -Symmetrie nicht. Auf B3LYP-D3-Niveau ist D₃-cyc-hhh bei vom Betrag geringerem Dispersionsgewinn stabiler als D₃-cyc-(h), was die energetische Bedeutung der (O)CH \cdots O-Kontakte unterstützt. Beide cyclischen Trimere sind energetisch vermutlich nicht konkurrenzfähig und profitieren deutlich weniger von Dispersionswechselwirkungen als die stabilsten Trimere.

Von Tetrameren wurden mehr als 25 Startstrukturen optimiert, von denen die wichtigsten Vertreter in Abb. 7.4 gezeigt sind. Bei dreifacher Stapelung zeigt sich, dass u-Stapelung (a) zu einer Krümmung des Stapels führt, was bei l-Stapelung (b) nicht der Fall ist. Gemischte l-u-Stapel wurden hier nicht getestet, weil aufgrund der Ergebnisse bei den Trimeren davon ausgegangen werden kann, dass diese energetisch dazwischen eingeordnet würden. Bei zweifachen Stapeln wurde wiederum analog zum Trimer davon ausgegangen, dass Konformere mit seitlich angeordnetem vierten Molekül dominieren werden. In diesen Tetrameren (c, d) zeigt sich jedoch im Unterschied zu den Trimeren, dass keine senkrechten Winkel zwischen den Molekülebenen eingenommen werden. Weitere Möglichkeiten zur Tetramerbildung bestehen darin, zwei einfache Stapel nebeneinander in unterschiedlichen Orientierungen anzuordnen (e) oder einen

einfachen Stapel mit zwei Monomeren wechselwirken zu lassen (f–h), wobei sich g und h im Wesentlichen in der Orientierung des Monomers unten rechts unterscheiden, was die Art der Stapelung verändert und eine zusätzliche (O)CH \cdots O-Wechselwirkung ermöglicht. Diese zusätzliche (O)CH \cdots O-Wechselwirkung besteht von der (O)CH-Gruppe des Monomers rechts unten zum Sauerstoffatom des in der Papierebene liegenden Monomers links oben. Das Sauerstoffatom des Monomers links oben dient zusätzlich als Akzeptor einer (O)CH \cdots O-Wechselwirkung mit dem Monomer rechts oben, womit in D₄-lh h h eine kompetitive Anordnung vorliegt. Ohne jegliche Stapelung (i) scheint eine grob Tetraeder-artige Anordnung möglich zu sein, die über vier (O)CH \cdots O-Kontakte verfügt, jedoch mit Konkurrenz zwischen zwei (O)CH-Gruppen um die Elektronendichte des zum unteren Monomer gehörenden Sauerstoffatoms. Eine S₄-symmetrische Anordnung von vier DMF-Monomeren besteht aus zwei u-Stapeln, in denen die Stapel jedoch stark verzerrt sind und die Monomere nicht mehr besonders gut übereinander liegen, wie im linken Teil des Tetramers D₄-h h h h -(u+u) (j) erkennbar ist. Außerdem lässt dieses Tetramer eine kooperative, cyclische Anordnung von vier (O)CH \cdots O-Kontakten zu ($d_{H\cdots O} = 2.46 \text{ \AA}$, $\alpha_{CHO} = 146^\circ$ auf B3LYP-D3-Niveau), wobei auf „cyc“ in der Nomenklatur an dieser Stelle verzichtet sei um den Namen kurz zu halten. Die S₄-Symmetrieachse verläuft in dieser Darstellung horizontal.

In Tab. 7.3 sind berechnete Energien der Tetramere zusammengefasst. Nach wie vor ist bei voller Stapelung u gegenüber l energetisch bevorzugt. Mehrfache Stapelung kann nicht mehr als konkurrenzfähig angesehen werden, liegen doch solche Tetramere mehr als 10 kJ/mol oberhalb von dem stabilsten Konformer, dem S₄-symmetrischen D₄-h h h h -(u+u). Basierend auf relativ hohen Dispersionsgewinnen z.B. in D₄-lh h h und D₄-uh h scheint Kompaktheit im Tetramer auch ohne mehrfache Stapelung erreichbar zu sein, sodass Tetramere mit (O)CH \cdots O-Kontakten an Bedeutung gewinnen und l-Stapelung bzw. fehlende Stapelung kompensieren können. Der höchste Dispersionsgewinn kann im S₄-symmetrischen D₄-h h h h -(u+u) erreicht werden.

Das inversionssymmetrische Motiv aus vier DMF-Molekülen, das im Kristall realisiert wird,^[180] ist in dieser Form wegen geringer Kompaktheit isoliert nicht konkurrenzfähig. Allerdings ist durchaus realistisch, dass eine derartige Startstruktur in isolierter Form in Richtung des D₄-h h h h -(u+u) optimiert wird, weil die passende Anordnung aus (O)CH \cdots O-Kontakten vorhanden ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich vom Dimer zum Tetramer eine Abnahme der Stapeltendenz abzeichnet. Im Dimer gewinnt ein u-Stapel, im Trimer ist die Konkurrenzfähigkeit des doppelten u-Stapels nicht auszuschließen, im Tetramer jedoch sind dreifache Stapel deutlich abgeschlagen. Zur groben Abschätzung beträgt auf B3LYP-D3-Niveau der energetische Nachteil pro l-Stapelmotiv gegenüber u-Stapelung elektronisch rund 3 kJ/mol. Vermutlich gewinnt im Tetramer eine S₄-symmetrische Struktur, jedoch kann die Vollständigkeit der Konformerensuche nach hinsichtlich ihrer Struktur weniger systematischen Konformeren wie D₄-h h h h nur schwer sichergestellt werden. (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen gewinnen mit wach-

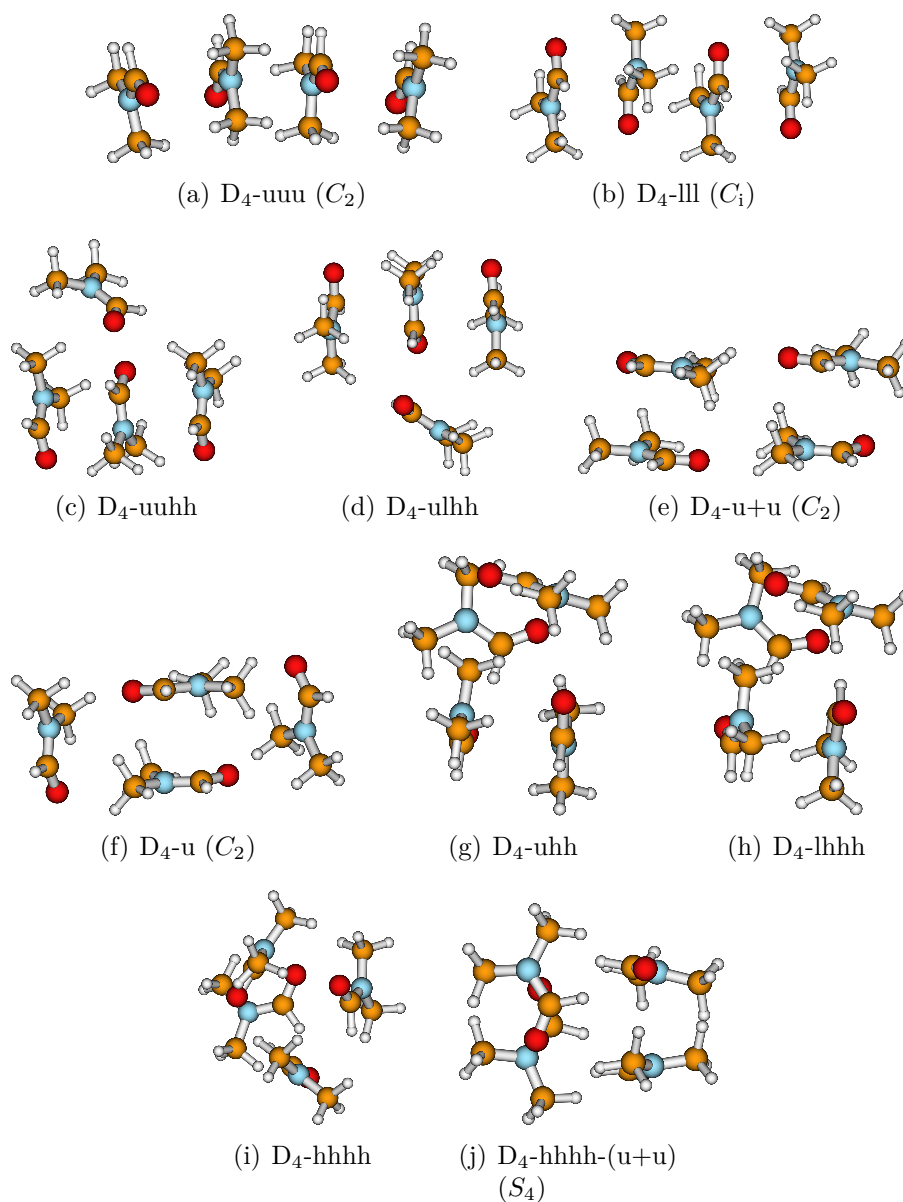


Abb. 7.4: Tetramere von DMF optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

sender Aggregatgröße an Bedeutung, weil dann gleichzeitig eine hohe Kompaktheit erreicht werden kann, was im Dimer noch nicht möglich ist.

Tab. 7.3: Quantenchemische Rechnungen zum DMF-Tetramer; relative Energien mit (E_0) und ohne (E_e) Schwingungsnulldpunktsenergie, analoge Dissoziationsenergien (in Klammern, $D_{e/0}$) und D3-Dispersionsenergiegewinne ΔE_{D3} in kJ/mol.

	B3LYP-D3					B97-D			
	(D_e)	E_e	(D_0)	E_0	ΔE_{D3}	(D_e)	E_e	(D_0)	E_0
D ₄ -uuu (C_2)		21		18	-90		14		11
D ₄ -lll (C_i)		30		25	-82		24		19
D ₄ -uuhh		24		19	-87		19		16
D ₄ -ulhh		23		19	-88		17		14
D ₄ -u+u (C_2)		24		21	-83		18		14
D ₄ -u		24		21	-82		19		17
D ₄ -uhh		15		12	-94		10		8
D ₄ -lhhh		5		3	-95		12		1
D ₄ -hhhh		5		4	-91		5		6
D ₄ -hhhh-(u+u) (S_4)	(133)	0	(113)	0	-97	(116)	0	(97)	0

Spektrenvorhersage

Nachdem die wesentlichen Aggregationspräferenzen bis zum Tetramer energetisch analysiert wurden, ist der nächste Schritt die Analyse von spektralen Vorhersagen und deren Vergleich zu den experimentell gefundenen Trends. Aufgrund der schon im DMF-Dimer zahlreichen Schwingungsfreiheitsgrade scheint eine vollständige Auflistung berechneter Wellenzahlen und IR Bandenstärken im untersuchten spektralen Bereich nicht angebracht zu sein. Stattdessen wurden für die wichtigsten Konformere mithilfe eines einfachen Matlab-Skripts (Anhang A.4) Gauss-verbreiterte Spektren simuliert, wofür die Ergebnisse von B3LYP-D3 Frequenzrechnungen herangezogen wurden. Es wurde eine volle Halbwertsbreite (FWHM) von 8 cm^{-1} angenommen, was der FWHM der meisten experimentellen Banden relativ nahe kommt.

In Abb. 7.5 sind simulierte Spektren gezeigt und ausgewählten Jetspektren gegenüber gestellt. In der linken Hälfte der Abbildung wurden die berechneten harmonischen Wellenzahlen weder skaliert noch verschoben. Wie in diesem Kapitel üblich, wurden die IR Bandenstärken der Schwingungen unterhalb von 1600 cm^{-1} mit einem Faktor 3.0 multipliziert, um sie gegenüber der Carbonylbande besser hervorzuheben. Die Bereiche unterschiedlicher vertikaler Skalierung sind durch eine gestrichelte, vertikale Linie getrennt. Gepunktete, vertikale Linien markieren Bandenmaxima des Mo-

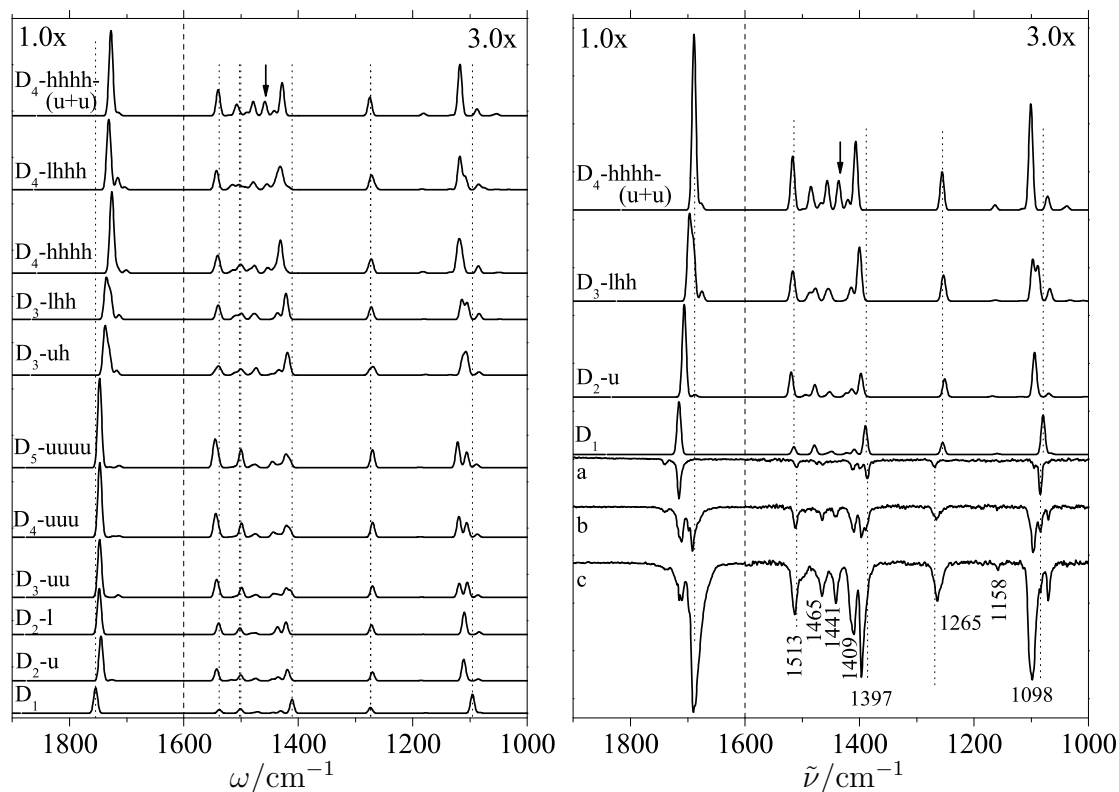


Abb. 7.5: Auf B3LYP-D3-Niveau simulierte Spektren der wichtigsten Aggregate von DMF im Vergleich zum Monomer, die FWHM der Gauss-verbreiterten Spektren ist 8 cm^{-1} . Im linken Graphen sind unskalierte harmonische Wellenzahlen (ω) verwendet worden, jedoch zwei unterschiedliche Skalierungen der berechneten Bandenstärken von 1.0 und 3.0. Im rechten Graphen wurden zwei unterschiedliche Faktoren der Wellenzahlen und Bandenstärken für den Carbonylbereich (0.978 und 1.0) und den Fingerprintbereich (0.985 und 3.0) verwendet, um einen Vergleich mit experimentellen Jetspektren zu erleichtern. Letztere (a–c) sind invertiert die Spektren b ($-10\text{ }^\circ\text{C}$), e ($25\text{ }^\circ\text{C}$) und g ($50\text{ }^\circ\text{C}$ Substanztemperatur) aus Abb. 7.1.

nomers, um Verschiebungen der Wellenzahlen zwischen Aggregaten und dem Monomer zu betonen. Beginnend mit dem Monomer ganz unten folgen darüber zunächst Stapel-Aggregate verschiedener Größe bis zum Pentamer (D_5 -uuuu), dessen Struktur nicht gezeigt wurde, weil sie analog der kleineren u-Stapel ist und keine weiteren Pentamere quantenchemisch untersucht wurden. Aufgrund der Erkenntnisse zu Trimeren und Tetrameren handelt es sich bei D_5 -uuuu ziemlich sicher nicht um das globale Minimum. Für die beiden u- und l-Dimere werden erwartungsgemäß sehr ähnliche Spektren vorhergesagt, was eine experimentelle Unterscheidung mit den hier verwen-

deten Methoden (zumal ohne Größenselektivität) erschwert. In diesen symmetrischen Dimeren ist die dominant IR aktive Carbonylbande auf die antisymmetrische C=O-Streckschwingung (im u-Stapel bei 1746 cm^{-1}) zurückzuführen, deren symmetrisches Pendant bei kleinerer Wellenzahl im D_2-l (C_i) symmetriebedingt nicht IR aktiv ist. Dementsprechend ist nur für D_2-u eine kleine zweite Carbonylbande (bei 1726 cm^{-1}) erkennbar. Bis zum Pentamer bleibt die Lage der dominanten Carbonylbande relativ konstant bei einer etwas kleineren Wellenzahl (zwischen 1746 und 1751 cm^{-1}) als im Monomer (1755 cm^{-1}). Im Bereich von 1600 bis 1400 cm^{-1} werden für Stapelaggregate zwei starke Banden um 1540 und 1500 cm^{-1} erwartet, wobei erstere gegenüber der entsprechenden Monomerbande etwas zu größeren Wellenzahlen verschoben ist. Dies gilt analog für die Bande knapp oberhalb von 1400 cm^{-1} . Die Monomerbande um 1100 cm^{-1} entwickelt sich mit wachsender Stapelgröße zunächst zu einer, dann zu zwei Banden bei größeren Wellenzahlen und einer schwächeren bei kleineren Wellenzahlen. Die energetisch konkurrenzfähigen Aggregate oberhalb des Pentamerspektrums zeigen eine höhere Vielfalt im Carbonylbereich. Zum Beispiel liegen in den Trimeren zwei relativ starke Banden dicht beieinander, was sich in einer Schulter äußert, und die Wellenzahlen der intensivsten Banden unterliegen stärkeren Schwankungen. Insgesamt werden größere Verschiebungen von der Monomer Carbonylstreckschwingungsbande vorhergesagt als für die Stapelaggregate. Als Beispiele seien die Wellenzahlen der C=O-Streckschwingung mit größter IR Bandenstärke in D_3-lhh von 1737 cm^{-1} und im S_4 -symmetrischen $D_4-hhhh-(u+u)$ von 1728 cm^{-1} (E-Symmetrie, IR Bandenstärke jeweils 782 km/mol) genannt. Die weiteren Carbonylstreckschwingungsmoden von $D_4-hhhh-(u+u)$ liegen bei 1715 cm^{-1} (B-Symmetrie, 60 km/mol) und 1706 cm^{-1} (A-Symmetrie, 0 km/mol).

Im Bereich zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} lassen sich ebenfalls kleinere Unterschiede zwischen den Stapelaggregaten und den energetisch bevorzugten Konformeren finden. So liegt die IR intensivste Bande in Letzteren nicht um 1540 , sondern um 1430 cm^{-1} . Zusätzlich ist die Bande um 1500 cm^{-1} stärker verbreitert und es findet sich insbesondere für $D_4-hhhh-(u+u)$ unterhalb von 1500 cm^{-1} eine wohl definierte Bandenstruktur. Desweiteren sind die Banden um 1430 cm^{-1} sowie auch die um 1100 cm^{-1} stärker zu größeren Wellenzahlen verschoben als bei den Stapelaggregaten.

In ihrer Wellenzahl relativ unabhängig von Aggregation scheinen die Banden bei 1540 und 1270 cm^{-1} zu sein.

Nun sei die Aufmerksamkeit auf die rechte Hälfte der Abbildung gelenkt, in der vorhergesagte Spektren der relevanten, energetisch bevorzugten Aggregate mit Jetspektren niedriger (a), mittlerer (b) und höchster (c) Clusterkonzentration (invertiert, unten) verglichen werden. Hinsichtlich der berechneten Wellenzahlen stellt sich heraus, dass die Verwendung zweier unterschiedlicher Skalierungsfaktoren für den Carbonyl- und den Fingerprintbereich angemessen ist. So wurden berechnete Wellenzahlen im Carbonylbereich auf die Monomerbande skaliert ($1716/1755 = 0.978$), während im Fingerprintbereich mit einem etwas größeren Faktor von 0.985 versucht wurde, für al-

le Monomerbanden einen vernünftigen Kompromiss zu finden. Wie schon in der linken Hälfte sind im Fingerprintbereich die Bandenstärken simulierter und experimenteller Spektren verdreifacht dargestellt.

Ein Vergleich des vorhergesagten Monomerspektrums mit dem Jetspektrum niedrigster Konzentration (a) zeigt, dass auf B3LYP-D3-Niveau qualitativ eine sinnvolle Übereinstimmung besteht. In harmonischer Näherung unter Beschränkung auf Fundamentalübergänge wird die kleine Bande bei 1740 cm^{-1} natürlich nicht erwartet. Um der möglichen Zuordnung zu einer heißen Bande nachzugehen, wurden anharmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(/def2-TZVP)-Niveau durchgeführt. Die folgende Nomenklatur der Schwingungsmoden folgt dem Standard von Gaussian 09. Hierbei wird in Symmetrieblocks nach absteigender Wellenzahl nummeriert, wobei die ersten 19 Schwingungsmoden wie A' und die restlichen 11 wie A'' transformieren (C_s -Symmetrie). Die C=O-Streckschwingung ist dann ν_6 . Die größte nicht-diagonale Anharmonizitätskonstante zu dieser Mode, $x_{6,i}$, betrifft ν_{13} und liegt bei $x_{6,13} = 1.4\text{ cm}^{-1}$. ν_{13} selbst hat eine harmonische Wellenzahl von 1275 cm^{-1} . Im Rahmen dieser Analyse scheint eine heiße Bande also keine geeignete Erklärung zu sein. Unter den Oberton-Übergängen kommt nur derjenige von ν_{16} , deren Fundamentalübergang harmonisch bei 872 cm^{-1} liegt, in die Nähe der Carbonylfundamentale. Die vorhergesagte Bandenstärke des Obertons $2\nu_{16}$ ist aber $< 1\text{ km/mol}$, womit er durch Fermi-Resonanz verstärkt sein müsste. An Kombinationsbanden kommen einige Möglichkeiten in Frage, die hier nicht diskutiert werden sollen, nicht zuletzt weil eine umfangreichere Analyse mit mehreren Vergleichsmethoden angebracht wäre.

Im Carbonylbereich wächst, wie experimentell gefunden, die Verschiebung der dominanten Carbonylbande mit steigender Aggregatgröße. Für das S_4 -symmetrische Tetramer D_4 -hhhh-(u+u) wird eine Verschiebung von der Monomerbande vorhergesagt, die sehr gut zur Clusterbande bei größter Konzentration passt, wie durch eine gepunktete, vertikale Linie hervorgehoben wird. Die zusätzliche Verbreiterung der Clusterbande zu kleineren Wellenzahlen könnte dann auf andere Trimer- oder Tetramerkonformere oder auf noch größere Aggregate hinweisen. In jedem Fall aber ist die Übereinstimmung geringer, wenn von reinen Stapelstrukturen mit kleineren Verschiebungen ausgegangen würde. Letzteres trifft auch auf relative Intensitäten der Banden bei 1513 und 1397 cm^{-1} zu. So ist die Bande bei 1397 cm^{-1} die dominante, was für D_3 -lhh (und D_4 -hhhh, nur im linken Teil der Abbildung gezeigt) ähnlich und für D_4 -hhhh-(u+u) nur qualitativ vorhergesagt wird. Zwischen den beiden Banden gewinnt diejenige bei 1441 cm^{-1} stärker gegenüber derjenigen bei 1465 cm^{-1} , was bereits als ein Hinweis auf größere Aggregate interpretiert wurde und auch besser ohne reine Stapelstrukturen erklärt werden kann. Bei kleineren Wellenzahlen passt die Bande bei 1265 cm^{-1} unabhängig von der bevorzugten Aggregation relativ gut zu harmonischen Vorhersagen und sogar die schwache Clusterbande bei 1158 cm^{-1} wird vorhergesagt. Zuletzt wird

auch die Entwicklung der Banden um 1100 cm^{-1} vernünftig vorhergesagt.

Um die Auswirkungen der Aggregation auf die Schwingungsstruktur besser zu verstehen, seien ausgewählte Moden analysiert. Wie soeben diskutiert, liegen in Aggregaten die Carbonylstreckschwingungsbanden bei kleineren Wellenzahlen als im Monomer, was auf eine Schwächung der C=O-Bindung hindeutet. Dies tritt in schwacher Form in Stapelmotiven auf. Stärker ausgeprägt ist der Effekt jedoch in solchen Aggregaten, die schwache (O)CH \cdots O(=C)-Wasserstoffbrücken enthalten. Durch den (O)CH \cdots O-Kontakt wird Elektronendichte vom Akzeptor-Sauerstoffatom abgezogen und der Doppelbindungscharakter reduziert, womit die C=O-Bindung geschwächt wird. Im Fingerprintbereich reagieren zwei Normalschwingungen, die im Monomer auf B3LYP-D3-Niveau in harmonischer Näherung bei 1411 und 1096 cm^{-1} vorhergesagt werden und in den Jetspektren bei 1386 und 1084 cm^{-1} liegen (Abb. 7.5 und 7.1), besonders sensibel auf Aggregation. Beides sind Moden, die mehr oder weniger das ganze Molekül betreffen. Bei ersterer handelt es sich um eine Schwingung, die Charakter einer HC(=O)N-Knick- und einer (O)C–N-Streckschwingung hat. Die Schwingung bei 1096 cm^{-1} ist eine Methylwackelschwingung mit gleichzeitiger antisymmetrischer Streckung einer N–C_{Methyl}- und der N–C(O)-Bindung. In beiden Schwingungen erfolgt also eine Streckung der N–C(O)-Bindung. Wegen des π -Systems ist grundsätzlich plausibel, dass die N–C(O)-Bindung durch Veränderungen in der (N)C=O-Bindung beeinflusst wird. Das Kohlenstoffatom kann den Verlust an Elektronendichte verursacht durch (O)CH \cdots O-Kontakte mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom kompensieren, was den Doppelbindungscharakter der N–C-Bindung erhöht, womit diese Bindung gestärkt wird. Auch die Schwingung mit einer harmonischen Wellenzahl von 1538 cm^{-1} hat einen gewissen N–C(O)-Streckschwingungscharakter und die zugehörige Bande bei 1510 cm^{-1} im Jetspektrum erfährt nur eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenzahlen mit Aggregation.

Dem Tetramer D₄-hhhh-(u+u) könnte eine besondere Rolle zukommen. Die gut zum Experiment passende Lage der Carbonylstreckschwingungsbande wurde bereits hervorgehoben (Abb. 7.5). Tatsächlich ist auch die experimentelle Bandenstruktur bei hoher Clusterkonzentration aus fünf Bandenmaxima von 1513 bis 1397 cm^{-1} gut mit einer Dominanz von D₄-hhhh-(u+u) vereinbar, jedoch weniger mit den meisten anderen Aggregaten und ebenso nicht mit einer Überlagerung verschiedener Aggregate in vergleichbaren Anteilen. Ziemlich charakteristisch für dieses Tetramer ist die mit Pfeilen markierte, scharfe Bande. Zu ihr gehören vier Normalmoden, die OCH-Knickschwingungscharakter in den vier Symmetrie-äquivalenten Monomeren mit unterschiedlicher Phase und Amplitude aufweisen. Konkret ergibt sich die Bande als Überlagerung aus einer entarteten Schwingung (E-Symmetrie) mit einer harmonischen Wellenzahl von 1458 cm^{-1} , einer weiteren Schwingung mit um 2 cm^{-1} größerer Wellenzahl (B), und einer weiteren ohne signifikante IR Bandenstärke mit um 3 cm^{-1} kleinerer Wellenzahl (B). Weil andere Aggregate OCH-Gruppen mit unterschiedlicher chemischer

Umgebung besitzen, ist plausibel, dass deren OCH-Knickschwingungsbanden nicht bei derart ähnlichen Wellenzahlen liegen.

Mit den Hinweisen auf die Bedeutung der Schwingungen der OCH-Gruppe ist eine Analyse des CH-Streckschwingungsbereichs lohnenswert, nicht zuletzt weil auch die (O)C–H-Streckschwingungen in D_4 -hhhh-(u+u) charakteristisch sein könnten. Für D_4 -hhhh-(u+u) wird auf B3LYP-D3-Niveau eine gegenüber dem Monomer (2929 cm^{-1}) um 72 cm^{-1} größere Wellenzahl für die am stärksten IR aktive (O)CH-Streckschwingung vorhergesagt. Die bisher aufgenommenen FTIR Jetspektren (Abb. A.7) zeigen in der Tat zwei mögliche Aggregatbanden, allerdings scheint die Aufnahme weiterer Jetspektren bei einer Substanztemperatur von 50 °C und mindestens einer Temperatur zwischen 0 und 35 °C nötig, um eine ähnliche Konzentrationsreihe wie in Abb. 7.1 vorliegen zu haben, anhand derer zuverlässigere Aussagen möglich wären.

Zusammenfassend unterstützen spektrale Hinweise die energetische Vorhersage, dass Stapel-Aggregate spätestens ab dem Tetramer nicht mehr konkurrenzfähig sind. Neben Stapelung spielen (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle, auf die ebenfalls direkte und indirekte Hinweise gefunden werden konnten. Im Dimer führen diese Wechselwirkungen zu wenig kompakten, nicht konkurrenzfähigen Konformeren, jedoch können sie bereits im Trimer den energetischen Nachteil einer l- gegenüber einer u-Stapelung kompensieren. Das vermutlich stabilste, S_4 -symmetrische Tetramer D_4 -hhhh-(u+u) realisiert zwei u-Stapel mit vier (O)CH \cdots O-Kontakten. Diesem Tetramer könnte aufgrund seiner charakteristischen spektralen Signatur eine entscheidende Rolle zukommen. Weitere Untersuchung des CH-Streckschwingungsbereichs, ein alternativer FTIR-Zugang mit dem *Filet*-Jet, sowie die Aufnahme komplementärer Raman Jetspektren sind lohnenswerte Ergänzungen.

Eine Modellierung der experimentellen Spektren durch Linearkombination vorhergesagter Spektren unterschiedlicher Konformere scheint an dieser Stelle nicht angebracht zu sein, weil das Experiment auf einen relativ hohen Tetrameranteil hinweist und damit Pentamere nicht vernachlässigt werden dürften, deren systematische Behandlung jedoch den Rahmen sprengen würde. Einige wenig erfolgreiche Versuche, geeignete Koeffizienten durch Ausprobieren zu finden, unterstützen dies.

Eine Analyse berechneter Dissoziationsenergien in Abhängigkeit der Aggregatgröße erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt.

DMF in gasförmiger und flüssiger Phase

Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen zum Aggregationsverhalten von DMF in Jetspektren erfolgt nun ein Vergleich zur Gasphase und zur flüssigen Phase (überwiegend) anhand von IR Spektren aus der Literatur. Prinzipiell stellen Aggregate einen Zwischenschritt auf dem Weg von isolierten Molekülen in der Gasphase zur flüssigen Phase dar. Dabei sind zwei Einflüsse voneinander zu trennen, nämlich einerseits

die niedrigere Temperatur der isolierten Moleküle und Aggregate im Jet als in der Gasphase (Abschnitt 2.1) und der flüssigen Phase (jedenfalls unter typischen Messbedingungen) und andererseits die Anordnung der Moleküle in Aggregaten und in der Flüssigkeit. Die niedrigere thermische Energie im Jet sorgt für schmalere Banden, wobei sich durchaus die Wellenzahlen der Bandenmaxima verschieben können.^[94] Sie begünstigt außerdem, dass besonders stabile Motive realisiert werden können, solange die Barrieren nicht zu groß sind. Hinzu kommt, dass stabile Motive in Aggregaten mit gegebener Größe sich im Allgemeinen von in der Flüssigkeit (in quasi-unendlich großen Aggregaten) bevorzugten Motiven unterscheiden werden. Dies gilt analog in fester Phase.

Die folgende Analyse zieht IR Spektren der Gasphase aus den Ref. [185, 186] und der flüssigen Phase aus den Ref. [185, 187] und von einem in der NIST-Datenbank^[53] hinterlegten Spektrum in Betracht. Verglichen werden Wellenzahlen einzelner Banden in den genannten Arbeiten mit Wellenzahlen von Banden, die in zwei Jetspektren jeweils mit besonders hohem Monomer- oder Aggregatanteil (Spektren b und g in Abb. 7.1 auf S. 102) beobachtet werden. Diese Spektren werden der Lesbarkeit halber im Folgenden kurz als Monomer-Jetspektrum bzw. Cluster-Jetspektrum bezeichnet. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass für die Korrelation verschiedener Banden nur deren geringer Abstand in Wellenzahlen ausschlaggebend ist, es sich also um eine phänomenologische Zuordnung handelt, die nicht zwingend ähnliche Schwingungsbelegungen impliziert.

Die Carbonylstreckschwingungsbande wird in der Gasphase bei 1715 cm^{-1} beobachtet, was mit dem Monomer-Jetspektrum (1716 cm^{-1}) übereinstimmt. In flüssiger Phase liegt die Carbonylbande bei einer Wellenzahl unterhalb von 1680 cm^{-1} und ist damit noch stärker vom Monomer verschoben als im Cluster-Jetspektrum, womit der Cluster einen Übergangsbereich zwischen Gasphase und flüssiger Phase darstellt. Im Bereich zwischen 1400 und 1520 cm^{-1} unterscheiden sich die beiden Quellen zur Gasphase (Ref. 185 und 186) untereinander und von dem Monomer-Jetspektrum, was einen Vergleich erschwert. Grundsätzlich scheint jedoch das im Monomer-Jetspektrum bandenfrei beobachtete Intervall zwischen den Banden bei 1413 und 1464 cm^{-1} nicht von den Gasphasenspektren bestätigt zu werden, wobei ein erhöhtes S/N-Verhältnis im Monomer-Jetspektrum diese Diskrepanz lösen könnte. In beiden Quellen zur Gasphase wird von einer Bande um 1443 cm^{-1} mit mittlerer Intensität berichtet, wozu nur die im Cluster-Jetspektrum beobachtete Bande bei 1441 cm^{-1} passt. In der Flüssigkeit ist diese Bande auch bei ähnlicher Wellenzahl zu finden. Die Bande bei 1386 cm^{-1} im Monomer-Jetspektrum existiert bei ähnlicher Wellenzahl auch in flüssiger Phase, während sie im Cluster-Jetspektrum bei 1397 cm^{-1} liegt bzw. von dieser Bande überdeckt wird. In Ref. 185 wird in flüssiger Phase von einer Schulter bei 1397 cm^{-1} berichtet. Hinsichtlich der Banden bei 1269 und 1265 cm^{-1} in Jetspektren sind analoge Banden in der Gasphase bei 1266 cm^{-1} und in der flüssigen unterhalb von 1260 cm^{-1} vorhanden. Qualitativ stimmig ist auch, dass in der Gasphase wie im Monomer-Jetspektrum

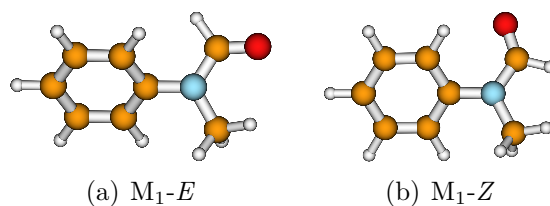


Abb. 7.6: Monomere von Methylformanilid (MFAN) optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

eine Bande bei 1084 cm^{-1} liegt. Diese spaltet sich in flüssiger Phase in zwei Banden um 1063 und 1093 cm^{-1} auf, wobei im Cluster-Jetspektrum Banden bei 1070 und 1098 cm^{-1} beobachtet werden.

7.2 Methylformanilid

Methylformanilid (*N*-Methyl-*N*-phenylformamid, MFAN) wird formal durch Substitution einer der beiden Methylgruppen des DMFs mit einer Phenylgruppe erhalten. Mit dem aromatischen π -System und der gewachsenen Molekülgröße stehen neue Möglichkeiten für Wechselwirkungsmotive offen, wie z.B. mit dem π -System als zusätzlichem Akzeptor zur Ausbildung schwacher Wasserstoffbrücken mit (O)CH-Gruppen als Donoren. Grundsätzlich dürften Dispersionswechselwirkungen eine wichtigere Rolle als in DMF-Aggregaten spielen.

Die zwei Konformere des Methylformanilids (MFAN) sind in Abb. 7.6 gezeigt. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich des $\text{OCNC}_{\text{arom}}$ -Diederwinkels, der durch den partiellen Doppelbindungscharakter der N–C(O)-Bindung entweder (nahe) bei 180° (M_1-E) oder 0° (M_1-Z) liegt. Experimentell wird eine deutliche Bevorzugung von M_1-E gefunden,^[188,189] die auch theoretisch bestätigt wird.^[189] Auf B97-D-, B3LYP-D3- und M062X-Niveau ist M_1-E mit Schwingungsnulldpunktskorrektur mindestens 9 kJ/mol stabiler als M_1-Z . Ein relaxierter Scan des $\text{OCNC}_{\text{arom}}$ -Diederwinkels in 5° -Schritten liefert als Abschätzung für die Isomerisierungsbarriere etwa 90 kJ/mol auf B97-D-Niveau.

Insbesondere für die Aggregatbildung ist außerdem der Winkel zwischen den Ebenen der Amidgruppe (OCN) und der Phenylgruppe von Bedeutung. Der $\text{OCNC}_{\text{Methyl}}$ -Diederwinkel beträgt in M_1-E und M_1-Z auf B3LYP-D3-Niveau jeweils 175° , womit das Methyl-Kohlenstoffatom in beiden Monomeren nicht in der Amidebene liegt. Anhand des R2PI-Spektrums sei im Einklang mit einfachen Hartree-Fock-Rechnungen plausibel, dass die Amid- und die Phenylebene in M_1-E nicht coplanar seien, wobei das R2PI-Spektrum für M_1-Z eine coplanare Struktur zulasse.^[189] Auf B3LYP-D3-Niveau wird ein Amid-Phenyl-Winkel von 43° für M_1-E vorhergesagt, für M_1-Z le-

diglich 30° . Hinsichtlich der Konjugation der Amid- und Phenyl- π -Systeme sicherlich energetisch günstig, scheint jedoch die Nähe der *ortho*-Wasserstoffatome am Phenylring zu Wasserstoffatomen der Amidgruppe eine coplanare Struktur zu verhindern. Im Gegensatz dazu könnte der $\text{CH}_{\text{ortho}} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Kontakt in M_1 - Z durchaus stabilisierend wirken, jedenfalls weist der kleinere Amid-Phenyl-Winkel darauf hin. Es sei bemerkt, dass für das *E*-Konformer des *N*-Methylacetanilids, des analogen Amids der Essigsäure, ein 90° -Winkel berichtet wurde,^[190] was den repulsiven Charakter der Wechselwirkung zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen und den dann zwei Methylgruppen unterstützt.

Mit einem Energieunterschied von 9 kJ/mol und einer Temperatur von 400 K wird für M_1 - Z unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung ein Anteil von 6 % erwartet, wenn thermische Beiträge vernachlässigt werden und von C_1 -Symmetrie beider Konformere ausgegangen wird. In Kombination mit der hohen Isomerisierungsbarriere könnte M_1 - Z im Jet also durchaus nachweisbar sein.

In Abb. 7.7 sind FTIR Jetspektren von Methylformanilid in Helium gezeigt. Wie schon beim DMF werden zwei unterschiedliche Skalierungsfaktoren der Absorbanz verwendet, wobei die vertikale, gestrichelte Linie bei 1650 cm^{-1} die Grenze zwischen den beiden Faktoren 1.0 und 2.0 markiert. Vertikale, gepunktete Linien markieren wichtige Monomer-Bandenmaxima, um mögliche Wellenzahlverschiebungen hervorzuheben. Im Carbonylbereich zeigt sich in den Spektren von MFAN eine ähnliche Entwicklung wie in denen des DMFs. Die Monomerbande bei 1717 cm^{-1} gewinnt mit wachsender Konzentration von MFAN (von Spektrum a bis e) relativ langsam an Intensität, wohingegen eine Bande mit Maximum bei 1700 cm^{-1} deutlich stärker gewinnt und daher einem Aggregat, vermutlich einem Dimer, zugeordnet werden kann. Das Maximum dieser Bande liegt bei höchster Konzentration bei 1697 cm^{-1} , was darauf hinweisen kann, dass ein größeres Aggregat die Spezies bei 1700 cm^{-1} zunehmend überdeckt, oder auch auf eine Überlagerung mit einer weiteren Bande zurückzuführen sein kann. Dabei könnte es sich um die Bande mit einem Maximum bei 1693 cm^{-1} handeln, die zunächst nur als Schulter bei 1690 cm^{-1} erkennbar ist. Sie erreicht im Spektrum e aber eine ähnliche Höhe wie die Nachbarbande, weshalb - auch wegen der größeren Verschiebung - von einem größeren Aggregat, vermutlich einem Trimer, ausgegangen werden kann. Die Aufnahme von Raman Jetspektren scheint hier eine vielversprechende Option zu sein. Von d nach e verliert die Monomerbande sogar leicht an Intensität, was auf eine derart hohe Konzentration von MFAN hindeuten könnte, dass weniger Monomere nicht aggregieren, womit es sich um einen Sättigungseffekt der Monomerkonzentration handeln würde. An der scharfen Monomerbande bei 1717 cm^{-1} ist außerdem eine Schulter bei kleinerer Wellenzahl zu erkennen, die mit wachsender Konzentration an relativer Intensität gewinnt, jedoch nicht so stark wie die Banden mit Maxima bei 1697 und 1693 cm^{-1} . Im Unterschied zu DMF ist keine Bande um 1740 cm^{-1} erkennbar.

Unterhalb von 1650 cm^{-1} sind im Vergleich zu DMF aufgrund der größeren Anzahl

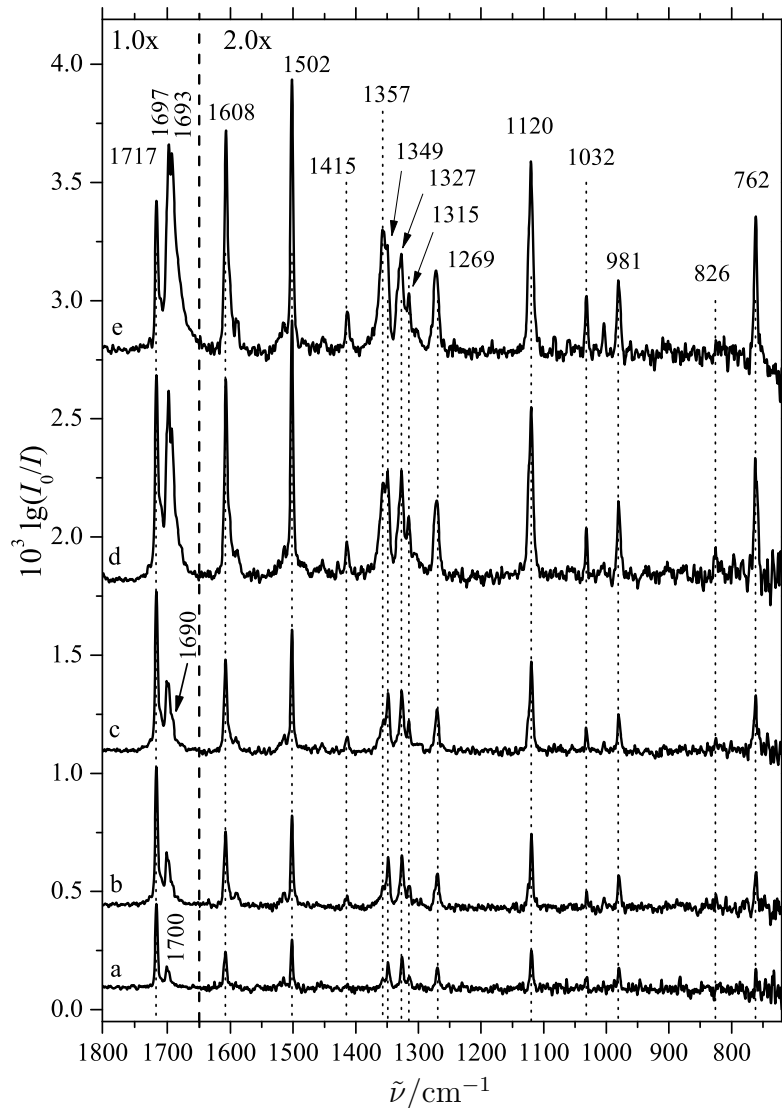


Abb. 7.7: FTIR Jetspektren von Methylformanilid, Probescans bei Substanztemperaturen von 60 (a), 80 (b), 90 (c), 110 (d) und 120 °C (e). Gepunktete Linien markieren wichtige Bandenmaxima, deren Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben sind. Die gestrichelte Linie trennt zwei Bereiche unterschiedlich skalierter Absorbanz (1.0 und 2.0). Im Spektrum e dienen die zwei Vorscans als Hintergrund.

an Atomen und damit Schwingungsfreiheitsgraden mehr Banden vorhanden. Die Wellenzahlen der meisten Bandenmaxima verändern sich nicht mit wachsendem Aggregatanteil und auch die relativen Intensitäten sind relativ konstant. Die deutlichste

Ausnahme davon betrifft die Bande bei 1357 cm^{-1} , die bei niedriger Konzentration als Schulter der Bande bei 1349 cm^{-1} angedeutet ist, bei höchster Konzentration diese sogar übertrifft. Durch diese Überlagerung scheint die Bande bei 1349 cm^{-1} mit wachsender Konzentration knapp die Bande bei 1327 cm^{-1} zu übertreffen. Im Vergleich zu den Carbonylbanden ist plausibel, dass die Banden unterhalb von 1650 cm^{-1} stärker an Bandenhöhe zulegen, weil die meisten von ihnen eine Überlagerung aller Spezies darstellen, im Carbonylbereich unterschiedliche Spezies jedoch bei unterschiedlichen Wellenzahlen absorbieren. Es sei bemerkt, dass die höchsten Aggregatanteile in DMF deutlich die in Methylformanilid übertreffen. Abgeschätzt anhand der Carbonylbanden ist das Aggregat-zu-Monomerverhältnis im Spektrum e von Abb. 7.7 etwa mit dem in den Spektren e und f aus Abb. 7.1 vergleichbar, eine ähnliche Entwicklung der IR Bandenstärken mit wachsender Aggregatgröße in beiden Substanzen vorausgesetzt und quantenchemisch auch vorhergesagt. Dennoch sind die wichtigsten Aggregations-tendenzen von DMF auch schon in diesen Spektren e und f aus Abb. 7.1 erkennbar gewesen und eine wesentliche Veränderung der MFAN Jetspektren mit nochmals erhöhter Konzentration wird nicht erwartet.

Weil die FTIR Jetspektren eher wenige Anzeichen für Aggregationseffekte liefern, sei noch ein Blick auf ausgewählte Nachscans geworfen (Abb. 7.8). Alle Banden erfahren aufgrund der Erwärmung eine zunehmende Bandenverbreiterung in den ersten und zweiten Nachscans. Erwartungsgemäß verlieren die Clusterbanden im Carbonylbereich in den Nachscans deutlich an Intensität. So ist nur die Bande bei 1697 bzw. 1700 cm^{-1} im ersten Nachscan bei höchster Substanztemperatur (c1) noch als ausgeprägtes Maximum zu erkennen, während die Bande bei 1690 bzw. 1693 cm^{-1} in keinem Spektrum mehr als eine schwache Schulter ist. Die Monomerbande bei 1717 cm^{-1} erreicht im Spektrum c1 eine höhere Intensität als in den Probespektren bei 110°C und 120°C (Abb. 7.7 e), was die oben geäußerte These zum Sättigungseffekt des Monomers unterstützt. Im Bereich unterhalb von 1650 cm^{-1} bestätigt das den Aggregat-Carbonylbanden analoge Verhalten der Bande bei 1357 cm^{-1} die getroffene Zuordnung als Clusterbande.

Die Banden bei 1415 und 1032 cm^{-1} zeigen mehrdeutiges Verhalten. Beide Banden sind in den Spektren a1, b1 und b2 allenfalls angedeutet. Eine Zuordnung als Monomerbande ist eher unwahrscheinlich, weil sich die Monomerkonzentration von a1 zu b1 immerhin etwa verdoppelt, aus einer angedeuteten Bande in a1 sollte also eine erkennbare Bande in b1 geworden sein. Im Spektrum c1 sind beide Banden jedoch durchaus vorhanden, in c2 ist die Bande bei 1415 cm^{-1} allenfalls stark verbreitert erkennbar. Weil in c1 im Vergleich zu d die Clusterbande bei 1700 cm^{-1} grob halbierte Intensität aufweist und beide Banden bei 1415 und 1032 cm^{-1} auch an Intensität verlieren, wäre eine Zuordnung als Clusterbande diesbezüglich plausibel. Dagegen spricht jedoch, dass zumindest die Bande bei 1032 cm^{-1} auch in c2 noch ähnlich ausgeprägt ist, während der Carbonylbereich und die Bande bei 1357 cm^{-1} einen geringen Aggregatanteil anzeigen. Neue Erkenntnisse diesbezüglich können die quantenchemischen

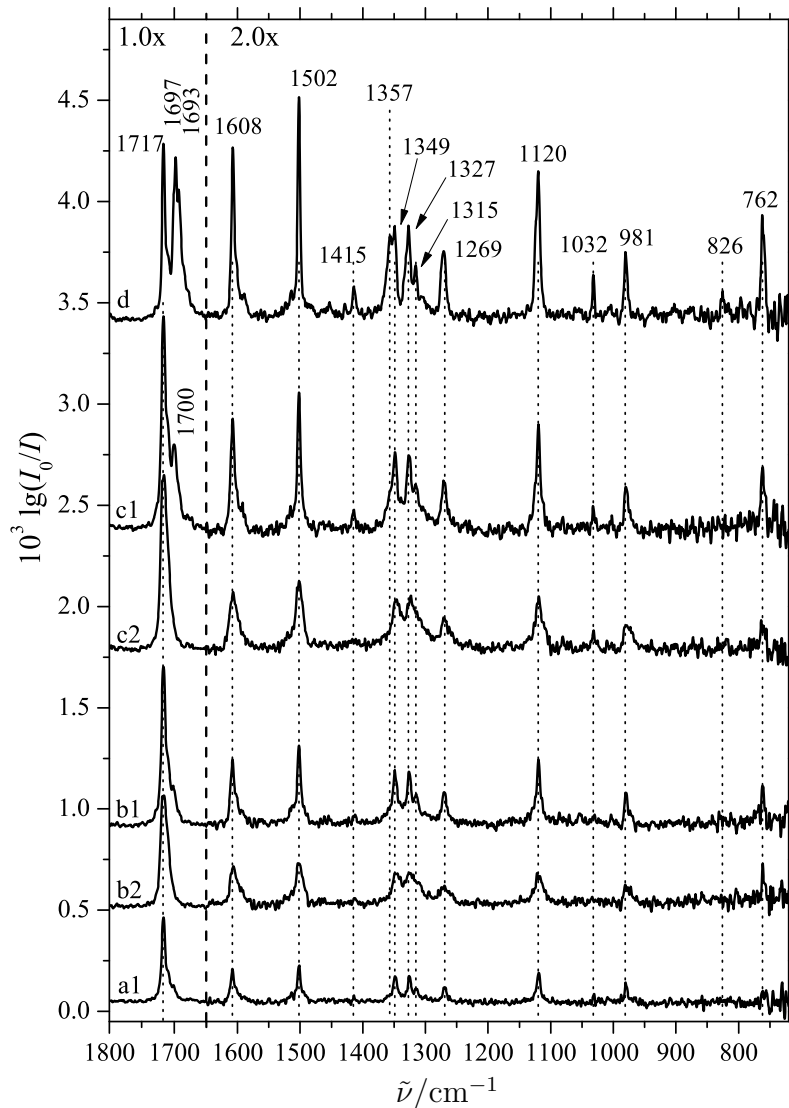


Abb. 7.8: FTIR Jetspektren von Methylformanilid bei verschiedenen Substanztemperaturen, Vergleich von Nachscans n1 und n2 mit einem Probescan p; n1 bei 90 °C (a1); n1 und n2 bei 110 °C (b1, b2); n1 und n2 bei 120 °C mit Vorscans als Hintergrund (c1, c2); p bei 110 °C (d).

Rechnungen liefern.

Im CH-Streckschwingungsbereich sind bisher nur bei zwei Substanztemperaturen Jetspektren aufgenommen worden (Abb. A.8). Beide Jetspektren deuten auf eine eher geringe Substanzkonzentration hin und können bezogen auf Aggregationstendenzen

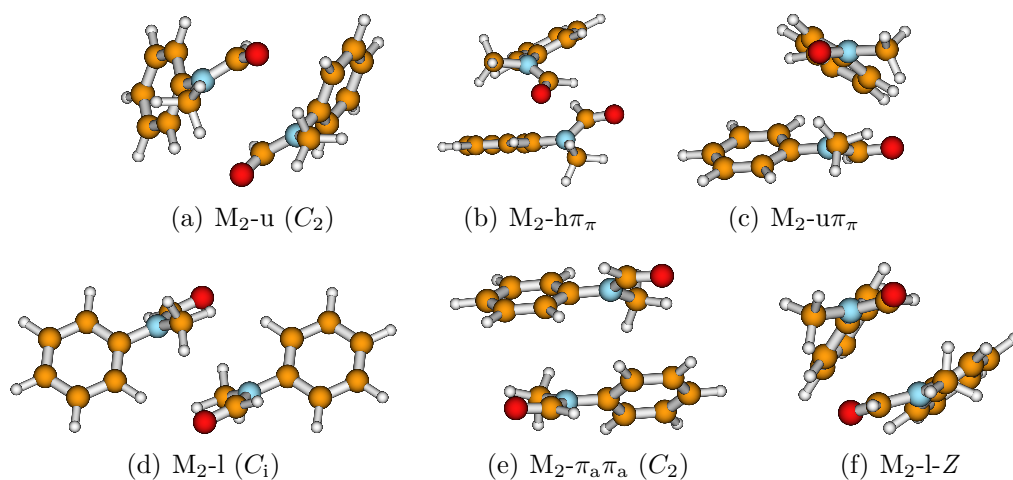


Abb. 7.9: Dimere von Methylformanilid optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

keine neuen Erkenntnisse liefern, weshalb sie nicht weiter diskutiert werden.

Für die quantenchemische Suche nach Dimeren müssen grundsätzlich beide Konformere mit ihren je zwei Enantiomeren mit positivem und negativem Winkel zwischen Amid- und Phenylgruppe in Betracht gezogen werden, womit sich die Vielfalt möglicher Dimere zusätzlich gegenüber DMF erhöht. Weil M_1 -Z energetisch sehr ungünstig ist, wurde nur eingeschränkt nach Dimeren mit diesem Konformer gesucht. Es zeigt sich, dass sich der energetische Nachteil in abgeschwächter Form (etwa 6 statt 9 kJ/mol auf B3LYP-D3-Niveau) auch auf relative Dimerenergien niederschlägt, er also nur wenig durch stärkere intermolekulare Wechselwirkung kompensiert werden kann. Das stabilste Dimer aus einem M_1 -Z- und einem M_1 -E-Konformer wird gezeigt, jedoch keine Dimere aus zwei M_1 -Z. Insgesamt wurden 35 Dimerstrukturen optimiert, von denen je fünf ein bzw. zwei M_1 -Z enthielten.

Die wichtigsten Dimere sind in Abb. 7.9 gezeigt. Die Nomenklatur orientiert sich an der für DMF-Aggregate, nennt also nach dem bereits eingeführten M wieder die Aggregatgröße als Index. Weil insbesondere bei größeren Aggregaten eine Vielzahl an intermolekularen Kontakten besteht, wird die Nomenklatur weniger systematisch gehalten, um lange Bezeichnungen zu vermeiden. Die relative Chiralität der beteiligten Monomere wird genannt, aber nicht in die Nomenklatur aufgenommen.

Das C_2 -symmetrische M_2 -u mit homochiraler (hom) Paarung enthält eine u-Stapelung der Amidgruppen analog dem D_2 -u des DMFs (Abb. 7.2), wobei sich die beiden Phenylgruppen zwar nicht besonders nahe kommen, aber vermutlich zumindest zwei schwache intermolekulare $\text{CH}_{\text{ortho}} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen stabilisierend wirken. Letzteres gilt auch für das C_i -symmetrische Pendant M_2 -l mit heterochiraler Paarung (het), in dem die Phenylgruppen jedoch noch weiter voneinander entfernt sind. M_2 -h $\pi\pi$

(het) und $M_2\text{-u}\pi_\pi$ (het) realisieren unsymmetrischere Anordnungen beider Monomere. In $M_2\text{-h}\pi_\pi$ ist die Amidgruppen-Stapelung zugunsten von (O)CH \cdots O- und (O)CH \cdots π -Wechselwirkungen (h) verzerrt. Weiterhin bestehen im weitesten Sinne $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Amid- und Phenylgruppen der Monomere (π_π). $M_2\text{-u}\pi_\pi$ hingegen erhält die Stapelung weitgehend (u) und realisiert zusätzlich einen $C_{\text{arom}}\text{H}\cdots\pi$ -Kontakt, der der Einfachheit halber auch mit π_π gekennzeichnet wird. Weitere Dimere zusätzlich zu $M_2\text{-h}\pi_\pi$ und $M_2\text{-u}\pi_\pi$ mit ähnlichen Motiven aber geringerer Stabilität seien hier nicht diskutiert. Das C_2 -symmetrische $M_2\text{-}\pi_a\pi_a$ (hom) wirkt visuell sehr kompakt. Hierin sind zwei gleiche Enantiomere von $M_1\text{-}E$ derart angeordnet, dass eine Stapelung zwischen der Amidgruppe des einen und der Phenylgruppe des anderen Monomers gelingt (π_a). Das letzte $M_2\text{-l-Z}$ (hom) ist das stabilste Dimer mit einem $M_1\text{-Z}$, dem unteren in der gewählten Darstellung.

Es mag verwundern, dass ein ideal gestapeltes Dimer, gebildet mit den Amid- und den Phenylgruppen übereinander, nicht unter den gezeigten Dimeren ist, obwohl es maximale Kompaktheit erreichen könnte. Dem sei entgegnet, dass erstens die Amidgruppenstapelung mit Blick auf die DMF-Dimere (Abb. 7.2) nicht derart erfolgt, dass zwei Methylgruppen in die gleiche Richtung zeigen, womit bei Substitution durch Phenylgruppen letztere nicht geeignet orientiert wären, um direkt übereinander zu liegen. Zweitens sei bemerkt, dass die Phenylgruppen diese Anordnung vermutlich nicht bevorzugen würden, da auch das Benzol-Dimer einen parallel-verschobenen Stapel gegenüber dem nicht-verschobenen Stapel bevorzugt (siehe Ref. 105 und weitere Literatur darin). Es ist also plausibel, dass die Optimierung eines derartigen MFAN-Dimers nicht gelang.

In Tab. 7.4 sind berechnete, relative Energien der Dimere zusammengefasst. Die Systemgröße erschwert die Anwendung von *ab initio* Methoden, zumal deren einfachster (post-Hartree-Fock) Vertreter MP2 wegen des Aromaten nur bedingt geeignet ist (Kap. 3.5). Beginnend mit den nicht konkurrenzfähigen Dimeren ist $M_2\text{-l}$ erwartungsgemäß mit seiner geringen Kompaktheit zu nennen, die sich auch in den niedrigen Dispersionsgewinnen (ΔE_{Di}) äußert. Seine elektronische Dissoziationsenergie auf B3LYP-D3-Niveau ($47 - 8$ kJ/mol) ist kaum größer als die des analogen DMF-Dimers $D_2\text{-l}$ ($39 - 3$ kJ/mol, Tab. 7.1), womit sich andeutet, dass $M_2\text{-l}$ wenig von den zusätzlichen Phenylgruppen profitiert. Das kompakte $M_2\text{-}\pi_a\pi_a$ ist trotz hoher Dispersionsgewinne mit einheitlich mehr als 7 kJ/mol relativer Energie eher weit abgeschlagen. Dies kann ein weiterer Hinweis darauf sein, dass die Stapelung von Amid-Gruppen wesentlich von der Polarität profitiert, die abgesehen von Induktion bei einer Amid-Phenyl-Stapelung eine geringere Rolle spielen dürfte. Wie bereits angedeutet, ist auch $M_2\text{-l-Z}$ (mit einem $M_1\text{-Z}$ -Monomer) nicht konkurrenzfähig.

Methoden-übergreifend zeigt sich, dass eines der Dimere $M_2\text{-u}$, $M_2\text{-h}\pi_\pi$ und $M_2\text{-u}\pi_\pi$ das stabilste ist. $M_2\text{-u}$ hat im Vergleich zu $M_2\text{-h}\pi_\pi$ und $M_2\text{-u}\pi_\pi$ einen eher kleinen Dispersionsgewinn, realisiert aber einen optimalen Stapel der Amidgruppen und kann damit mindestens eine vergleichbare Stabilität erreichen - ein weiterer Hinweis auf die

Tab. 7.4: MFAN Dimere; relative Energien mit und ohne Schwingungsnulldpunktsenergien (E_0 , E_e) und Dispersionsgewinne ΔE_{D_i} der D2- und D3-Korrekturen; Dissoziationsenergien mit und ohne Schwingungsnulldpunktsenergien sind in Klammern angegeben; alle Energien in kJ/mol.

		M ₂ -u C ₂	M ₂ -hπ _π	M ₂ -uπ _π	M ₂ -l C _i	M ₂ -π _a π _a C ₂	M ₂ -l-Z	
B3LYP-D3	E_e	(47)	0.0	0.7	2.2	8.3	9.4	6.2
	E_0	(42)	0.0	0.6	2.5	6.5	8.0	6.8
B3LYP-D3+CP	E_{e+CP}	(44)	0.0	0.8	2.0	7.6	9.0	6.4
B97-D	E_e	(42)	2.4	0.0	1.4	11.4	7.7	8.3
	E_0	(36)	3.4	0.0	2.6	10.9	8.4	9.5
B3LYP-D3+CP	E_{CP}		2.8	2.8	2.7	2.1	2.5	3.1
B3LYP-D3	ΔE_{D3}		-38	-54	-44	-29	-49	-48
B97-D	ΔE_{D2}		-52	-72	-63	-33	-64	-58

Bedeutung der Polarität. Die ähnliche Stabilität von M₂-u und M₂-hπ_π deutet auf eine subtile Balance zwischen Stapelung und schwachen Wasserstoffbrücken bei gleichzeitig starken Dispersionswechselwirkungen hin.

Die Counterpoise-Korrektur (E_{CP}) ist ähnlich wie in den DMF-Dimeren und beeinflusst die relativen Dimerenergien nur wenig.

Unter Beachtung der an den Dimeren gewonnenen Erkenntnisse wurden auch einige Trimer- und Tetramerstrukturen optimiert. Dementsprechend lag der Schwerpunkt auf Konformeren, in denen sich die Amidgruppen möglichst nahe kommen. Außerdem wurde nur M₁-E zur Aggregatbildung verwendet, da M₁-Z im Dimer bereits eine untergeordnete Rolle spielt. Insgesamt wurden 25 Trimere und 10 Tetramere optimiert, womit insbesondere die gezeigten Tetramere nicht mehr als ein erster Einstieg in eine umfangreiche Analyse sein können.

In den ersten drei gezeigten Trimeren ist das cyclische (cyc) Motiv realisiert (Abb. 7.10). In M₃-cyc (b) wird C₃-Symmetrie erreicht, die in M₃-cyc-h (a) gebrochen wird, indem die rechte Amidgruppe im Vergleich zu M₃-cyc um 180° gedreht und dann die Struktur nachoptimiert wurde. Dadurch wird die Ausbildung einer (O)CH...O-Wechselwirkung ermöglicht. Mehrere solcher C₃-artiger Trimere wurden optimiert, von denen M₃-cyc-h als stabilstes gefunden wurde. Zum Vergleich mit analogen Trimeren des DMFs (Abb. 7.2) ist außerdem M₃-cyc-hhh gezeigt, das drei (O)CH...O-Wechselwirkungen realisiert. Die anderen gezeigten Trimere wurden erhalten, indem jeweils zwei der drei stabilsten Dimer motive miteinander kombiniert wurden. Deren Bezeichnungen geben direkt die Namen der beteiligten Dimer motive verbunden durch einen

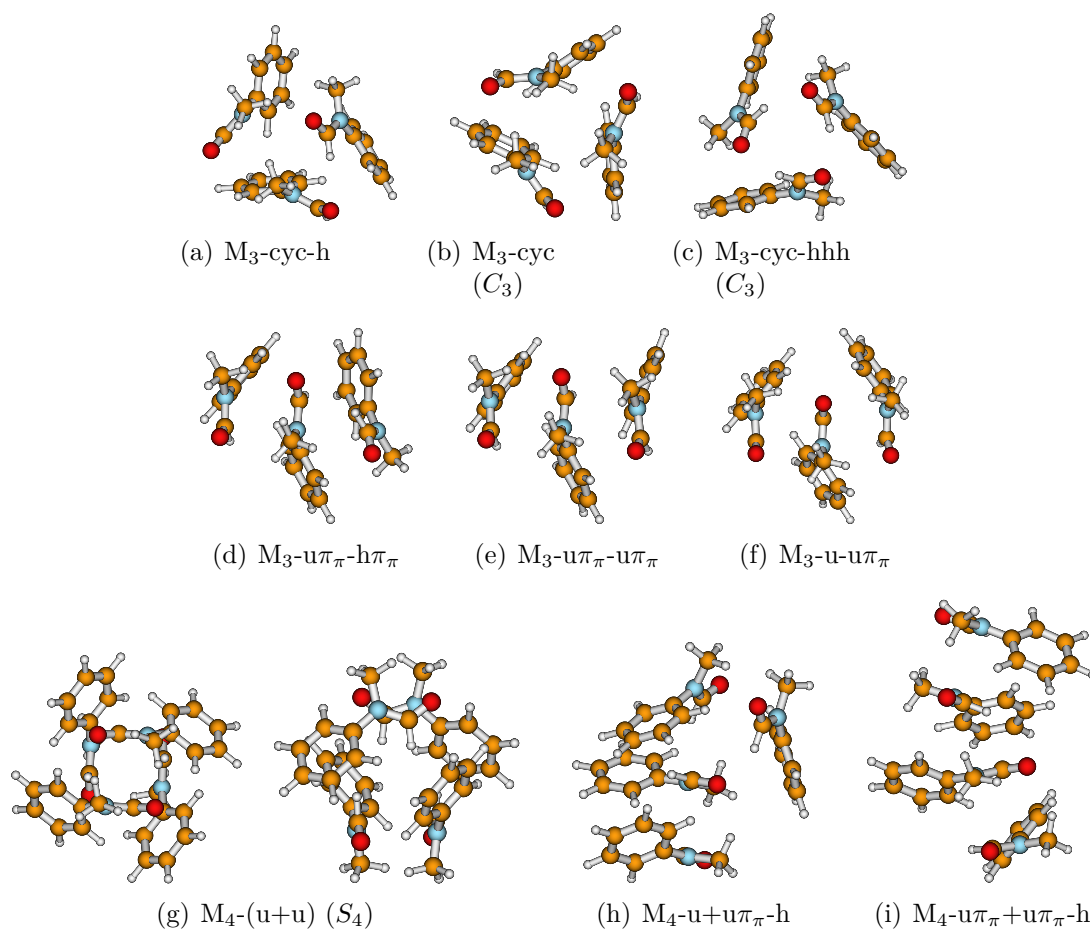


Abb. 7.10: Stabilste Trimere (a–f) und ausgewählte Tetramere (g–i) von Methylformanilid optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

Bindestrich wieder, wobei das mittlere Monomer jeweils an beiden Dimermotiven beteiligt ist. So bilden die beiden linken Monomere in allen drei Trimeren jeweils das Motiv von $M_2\text{-u}\pi\pi$. In $M_3\text{-u}\pi\pi\text{-h}\pi\pi$ formen die rechten beiden $M_2\text{-h}\pi\pi$ (in enantiomerer Form zu Abb. 7.9), in $M_3\text{-u}\pi\pi\text{-u}\pi\pi$ wird $M_2\text{-u}\pi\pi$ in enantiomerer Form realisiert und in $M_3\text{-u-u}\pi\pi$ ist $M_2\text{-u}$ erkennbar. Trimere mit nur einem stabilsten Dimermotiv und mit anderen Dimermotiven scheinen nicht konkurrenzfähig zu sein.

Bei der Suche nach Tetrameren stand im Vordergrund, die Stabilität von symmetrischen gegenüber weniger symmetrischen Anordnungen einschätzen zu können. In den gezeigten Tetrameren sind jeweils zwei Dimermotive miteinander kombiniert, womit die entsprechenden Dimerbezeichnungen mit einem Plus verbunden zur Namensgebung dienen. Im Unterschied zu den Trimeren deutet diese Nomenklatur an, dass je zwei Dimermotive aus vier (statt drei) Monomeren gebildet werden, die nicht

Tab. 7.5: MFAN Trimere und Tetramere, relative Energien mit und ohne Schwingungsnullpunktenergie (E_0 , E_e) sowie in Klammern analoge Dissoziationsenergien (D_e , D_0) in kJ/mol. ^a Probleme beim Konvergieren, liefert eine imaginäre Wellenzahl ($37i \text{ cm}^{-1}$).

	B3LYP-D3			B97D		M062X
	E_e	E_0	ΔE_{D3}	E_e	E_0	E_e
M ₃ -cyc-h	(95) 0.0	(84) 0.0	-102	(92) 0.0	(80) 0.0	6.2
M ₃ -cyc (C_3)	2.4	3.0	-101	0.7	0.6	10.5 ^a
M ₃ -cyc-hhh (C_3)	18.4	17.3	-77	21.8	20.3	
M ₃ -u π_π -h π_π	0.7	0.2	-107	0.2	0.5	(94) 0.0
M ₃ -u π_π -u π_π	4.7	4.2	-93	3.2	4.3	5.1
M ₃ -u-u π_π	2.9	1.7	-92	3.7	2.9	8.6
M ₄ -(u+u) (S_4)	(164) 0.0	(148) 0.0	-162	(152) 0.0	(134) 0.0	
M ₄ -u+u π_π -h	14.8		-152	12.8	11.7	
M ₄ -u π_π +u π_π -h	23.9		-154	15.1	16.1	

weiter differenziert miteinander in Wechselwirkung treten. Das S_4 -symmetrische Tetramer M₄-(u+u) (gebildet aus zwei M₂-u-Stapel-Dimeren in verzerrter Form) ist in zwei Orientierungen gezeigt. In der linken Darstellung gehören der Phenylring rechts oben und das Sauerstoffatom links oben zum gleichen Monomer sowie analog das Sauerstoffatom rechts unten und der Phenylring links unten. Diese beiden Monomere liegen in der Papierebene vorne. Die rechte Darstellung ist aus der linken durch 90°-Drehung entlang einer horizontalen Achse erhalten, sodass die soeben beschriebenen Monomere nun die beiden oberen sind. Dieses Tetramer wurde erhalten, indem im S_4 -symmetrischen Tetramer des DMFs, D₄-hhhh-(u+u) (Abb. 7.4), die entsprechenden Methyl- durch Phenylgruppen substituiert wurden und anschließend nachoptimiert wurde. Während dieser Optimierung wurden die CH···O-Wechselwirkungen zugunsten von (O)CH··· π -Kontakten und Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen aufgegeben. In M₄-u+u π_π -h bilden die beiden oberen Monomere das Motiv von M₂-u, die beiden unteren das M₂-u π_π . Die beiden Motive treten mit einem (O)CH···O-Kontakt in Wechselwirkung (h), wobei das Monomer rechts oben als Donor fungiert. Im M₄-u π_π +u π_π -h bilden jeweils die oberen und die unteren beiden Monomere das Motiv von M₂-u π_π (oben in enantiomerer Form), das zweite Monomer von oben dient als Donor für eine (O)CH···O-Wechselwirkung zwischen den beiden Dimermotiven.

In Tab. 7.5 sind berechnete, relative Energien der Trimere und Tetramere zusammengefasst. Bei den Trimeren zeigt sich ein knappes Rennen zwischen dem cyclischen und dem Stapel-Motiv, wobei insbesondere $M_3\text{-cyc-h}$ und $M_3\text{-u}\pi_\pi\text{-h}\pi_\pi$ von fast allen Niveaus als sehr stabil vorhergesagt werden. Einzige Ausnahme stellt die Methode M062X dar, die für C_3 -artige Strukturen deutlich höhere relative Energien vorher sagt und damit erneut Ausreißercharakter aufweist (Kap. 10). $M_3\text{-cyc-hhh}$ mit seinen drei (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen liegt im Gegensatz zu seinem Pendant in DMF (Tab. 7.2) energetisch weit abgeschlagen, auch wegen relativ geringer Kompaktheit abgeschätzt anhand des vom Betrag geringen Dispersionsgewinns.

Unter den Tetrameren ist das S_4 -symmetrische $M_4\text{-(u+u)}$ mit deutlichem Vorsprung das stabilste. Es sei wiederum bemerkt, dass die Potentialhyperfläche an unsymmetrischen Tetrameren derart reich sein dürfte, dass durchaus stabilere als $M_4\text{-u+u}\pi_\pi\text{-h}$ und $M_4\text{-u}\pi_\pi\text{+u}\pi_\pi\text{-h}$ zu finden sein sollten, was jedoch hier den Rahmen sprengen würde.

Mit den energetischen Vorhersagen im Hinterkopf seien nun spektrale Vorhersagen analysiert. Wie schon beim DMF scheint die Auflistung von berechneten Wellenzahlen und IR Bandenstärken im experimentell untersuchten Bereich unangemessen umfangreich, weshalb Abb. 7.11 mithilfe des Matlab-Skriptes (Anhang A.4) berechnete, Gauss-verbreiterte Spektren der wichtigsten Konformere zeigt. Im Carbonylbereich werden grundsätzlich Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen gegenüber der Monomerbande von $M_1\text{-E}$ (1752 cm^{-1}) vorhergesagt, allerdings für die meisten Aggregate mit komplexen Bandenstrukturen. Unter den Dimeren zeigt sich für $M_2\text{-u}$ (C_2) die größte Verschiebung der dominanten Bande, die von der antisymmetrischen C=O-Streckschwingung verursacht wird (1738 cm^{-1}). Für die anderen Dimere wird eine Doppelbanden-Struktur erwartet, die eher weniger zum Experiment passen würde. Bei den Trimeren wird für $M_3\text{-cyc}$ eine starke Bande vorhergesagt, die sich als Überlagerung aus einer entarteten Normalschwingung (1740 cm^{-1}) und einer weiteren bei etwa 5 cm^{-1} kleinerer Wellenzahl zusammensetzt, während für andere Trimere zwei bis drei getrennte Maxima zu erwarten sind. Im Tetramer ist für $M_4\text{-(u+u)}$ eine scharfe Bande zu erwarten, die von einer entarteten Normalschwingung bei 1732 cm^{-1} hervorgerufen wird, mit einer kleinen Nebenbande (B-Symmetrie). Eine vierte, totalsymmetrische Schwingung (A) ist symmetrie-bedingt nicht IR aktiv. Für das unsymmetrische Tetramer $M_4\text{-u+u}\pi_\pi\text{-h}$ werden vier mehr oder weniger separierte Bandenmaxima erwartet. Es sei bemerkt, dass es experimentell keine Hinweise für eine „exakte“ Überlagerung der Monomercarbonylbande mit Aggregatbanden gibt, sondern der Verlust an Bandenintensität beim Wechsel von 110 auf 120°C Substanztemperatur im Gegenteil eher dagegen spricht.

Im Bereich unterhalb der Carbonylbanden werden im Einklang mit den experimentellen Befunden Konformer-übergreifend geringe Verschiebungen gegenüber den Monomerbanden vorhergesagt. Am ehesten sind Veränderungen bei den vier Banden zwischen 1250 und 1400 cm^{-1} zu erkennen, und zwar erstens ein genereller Trend zu

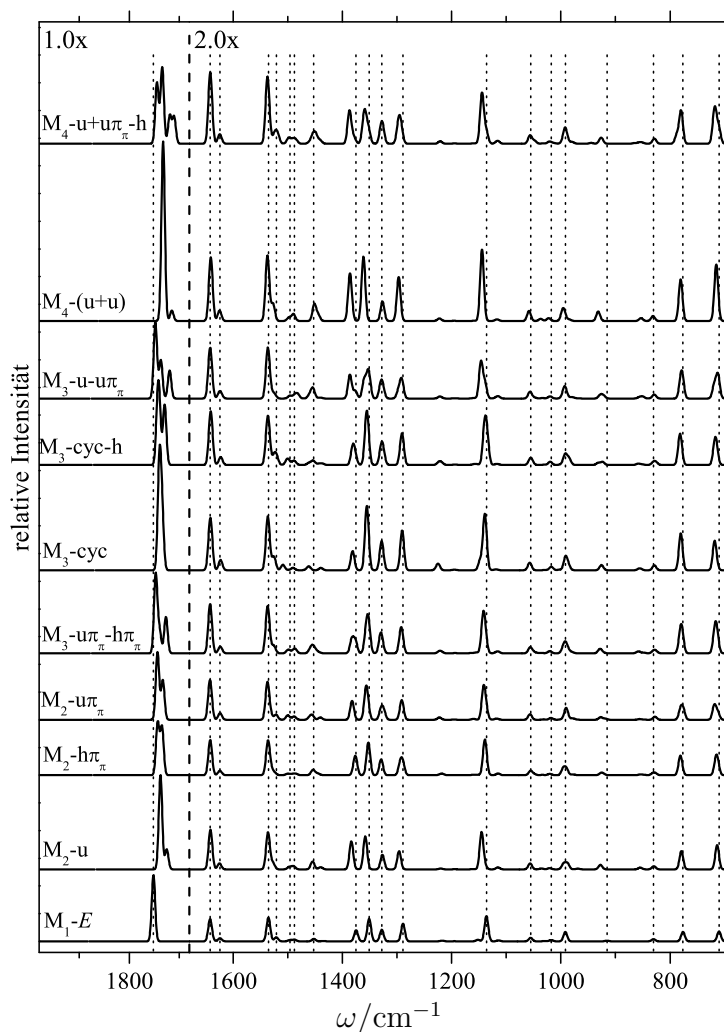


Abb. 7.11: Auf B3LYP-D3-Niveau simulierte IR Spektren der wichtigsten Aggregate von MFAN im Vergleich zum Monomer, die FWHM der Gauss-verbreiteten Spektren ist 8 cm^{-1} .

größeren Wellenzahlen und zweitens unterschiedliche relative Intensitäten. Auch die einzelne Bande um 1140 cm^{-1} verschiebt sich zu größeren Wellenzahlen mit wachsender Aggregatgröße.

In Abb. 7.12 sind simulierte Spektren drei ausgewählten Probespektren kleiner, mittlerer und großer (Aggregat-)Konzentration (unten, invertiert) gegenüber gestellt. Die berechneten harmonischen Wellenzahlen wurden wiederum unterschiedlich skaliert. Im Carbonylbereich dient die für M_1-E berechnete Wellenzahl von 1752 cm^{-1} als

Bezugswert ($1717/1752 = 0.980$), zwischen 1650 und 710 cm^{-1} wurde derselbe Faktor 0.985 wie bei DMF verwendet. Zunächst sei eine mögliche Bedeutung des instabileren M_1 - Z -Monomers diskutiert. Die ähnlichen Skalierungsfaktoren von DMF (0.978) und MFAN (0.980) im Carbonylbereich unterstützen bereits die Zuordnung zu M_1 - E . Anhand der simulierten Spektren ist erkennbar, dass sich M_1 - E und M_1 - Z tatsächlich in der Wellenzahl der Carbonylbande (harmonisch 1752 und 1761 cm^{-1}) unterscheiden. Die größere Wellenzahl von M_1 - Z deutet an, dass die Streckung der C=O-Bindung erschwert ist, obwohl zwischen dem Sauerstoffatom und dem *ortho*-Wasserstoffatom durchaus auch eine stabilisierende Wechselwirkung bestehen könnte (s.o., Abb. 7.6 auf S. 119). Ein weiterer Unterschied ist eine dominante Bande von M_1 - E bei 1136 cm^{-1} , während M_1 - Z eine starke, mit Asterisk markierte Bande bei 1059 cm^{-1} hat (beide in harmonischer Näherung). In M_1 - E ist diese Mode eine Methylwackelschwingung mit Charakter einer N–C-Streckschwingung mehr oder weniger aller N–C-Bindungen und die Wasserstoffatome am Phenylring sind ebenfalls beteiligt. In M_1 - Z wird hauptsächlich die N–C(O)-Bindung gestreckt, die Bewegung der Methylgruppe und der Ring-Wasserstoffatome ist der Schwingung in M_1 - E sehr ähnlich. Ein Unterschied ist aber, dass die Methyl-Wasserstoffatome in M_1 - Z ihre Bewegung in Phase mit dem nahen *ortho*-Wasserstoffatom ausführen, während dies in M_1 - E gegenphasig geschieht, der Abstand also stark verkürzt und verlängert wird. Damit ist wiederum plausibel, dass die Schwingung in M_1 - E eine größere Wellenzahl hat, auch wenn dies nur *ein* Faktor unter anderen sein mag. Ein zweiter Asterisk markiert eine weitere zur Identifizierung geeignete Schwingung von M_1 - Z mit einer harmonischen Wellenzahl von 1244 cm^{-1} . In den Jetspektren ist im Carbonylbereich tatsächlich ein Maximum bei 1728 cm^{-1} zu erkennen. Insbesondere auf die mit Asterisk markierte Bande bei größerer Wellenzahl gibt es jedoch keine Hinweise. Zwar käme die Bande bei 1032 cm^{-1} grundsätzlich in Frage, was aber eher als zufällige Übereinstimmung eingeschätzt wird, zumal sie auch mit der Vorhersage für M_1 - E im Einklang ist. Insgesamt kann ein M_1 - Z -Anteil von mehr als 5% auf Basis der Carbonylbande und der Bande bei 1244 cm^{-1} ausgeschlossen werden, was die Beschränkung auf M_1 - E -Aggregate zusätzlich rechtfertigt. Zwischen dem für M_1 - E vorhergesagten Spektrum und dem Jetspektrum niedriger Konzentration wird eine gute Übereinstimmung erreicht.

Was Aggregate betrifft, lassen sich schwer definitive Aussagen treffen. M_2 -u ist ein plausibler Kandidat für die bei niedrigster Konzentration schon erkennbare Bande bei 1700 cm^{-1} , die beiden anderen Dimere mit ihrer Doppelbanden-Struktur scheinen weniger passend, sind aber schwer auszuschließen. Wenn die Schulter an der Monomercarbonylbande als Trimerbande angenommen wird, könnte sie durchaus von M_3 -cyc-h oder M_3 -u π_π -h π_π (oder beiden) verursacht werden. Tatsächlich wird der Carbonylbereich im mittleren Jetspektrum gut mit M_2 -u und in geringerem Anteil M_3 -cyc-h oder M_3 -u π_π -h π_π modelliert. Andernfalls ist das instabilere, C_3 -symmetrische M_3 -cyc mit seiner einzelnen Bande auch ein plausibler Kandidat. Bei höchster Konzentration kann M_4 -(u+u) die starke Bande erklären, unsymmetrischere Tetramere wie

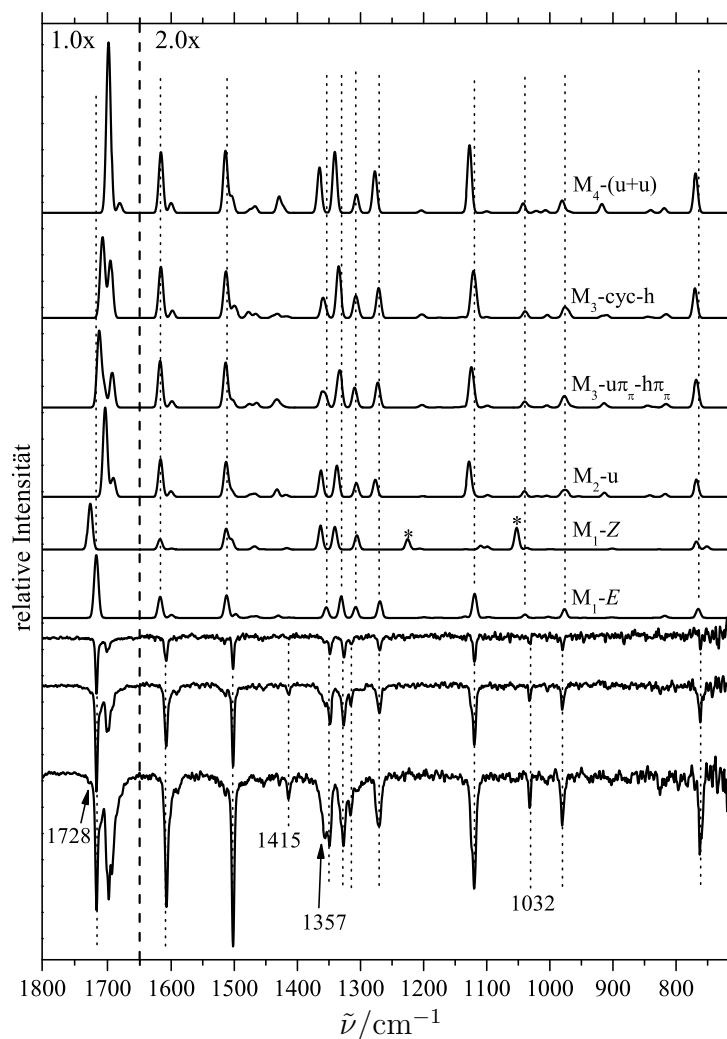


Abb. 7.12: Vergleich von Jetspektren mit simulierten IR Spektren des Methylformanilids; Spektren a, c und d aus Abb. 7.7 sind invertiert im unteren Bereich gezeigt; harmonische Wellenzahlen und berechnete Bandenstärken sind im Carbonylbereich (0.980 und 1.0) und im Fingerprint-Bereich (0.985 und 2.0) unterschiedlich skaliert, getrennt durch eine getrichelte, vertikale Linie.

$M_4-u+u\pi\pi-h$ passen eher nicht zu den Jetspektren. Wenn also Aggregate bis zum Tetramer in den Jetspektren vorliegen, spricht der Carbonylbereich gegen unsymmetrische Anordnungen, andernfalls kann die Bandenstruktur auch mit einem dominanten C_3 -symmetrischen Trimer erklärt werden, das jedoch mit den hier verwendeten Methoden nicht gefunden wurde. Im Fingerprint-Bereich ist die Aggregatbande bei

1357 cm⁻¹ von Bedeutung. Eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen wird für die meisten Aggregate vorhergesagt, aber M₄-(u+u) liefert in Übereinstimmung mit den Jetspektren auch eine besonders hohe relative Intensität für diese Bande.

Zu den hinsichtlich ihrer Größenordnung unsicheren Banden bei 1032 und 1415 cm⁻¹ ist zu bemerken, dass die Bande bei 1032 cm⁻¹ als Überlagerung verschiedener Aggregatgrößen plausibel zu erklären ist. Die Bande bei 1415 cm⁻¹ ist nicht mit allen Konformeren im Einklang, aber grundsätzlich auch plausibel, womit in beiden Fällen das Risiko einer möglichen Verunreinigung reduziert ist.

Zusammenfassend sind die Auswirkungen von Aggregation auf die Jetspektren in MFAN geringer als in DMF. Im Dimer ist der Vorteil der u- gegenüber der l-Stapelung deutlich größer als in DMF, weil u-Stapelung etwas mehr Kompaktheit zulässt. Jedoch ist nicht sicher, ob ein u-Stapel im Dimer das globale Minimum darstellt oder ein Dimer mit (O)CH···O- und (O)CH···π-Kontakt. Im Trimer wird ebenfalls eine enge Konkurrenz gefunden, und zwar zwischen einer zweifachen u-Stapelung und cyclischen Anordnungen. Im Tetramer könnte wie in DMF eine S₄-symmetrische Anordnung gewinnen. (O)CH···O- bzw. (O)CH···π-Kontakte tragen im Dimer und im Trimer zur Stabilität bei, jedoch sind sie in M₄-(u+u) aufgegeben. Ein Blick auf harmonisch berechnete Verschiebungen in cm⁻¹ der dominanten Carbonylbanden der Tetramere vom Monomer in DMF (1755–1728 = 27) und MFAN (1752–1732 = 20) unterstützt dies, während experimentell ähnliche Verschiebungen beobachtet werden (in DMF 1716–1691 = 25 und in MFAN 1717–1693 = 24). Abgesehen vom Carbonylbereich sind im Fingerprint-Bereich im Einklang mit quantenchemischen Vorhersagen wenige Effekte erkennbar, was eine Zuordnung bestimmter Konformere an dieser Stelle nahezu unmöglich macht.

Bevor im nächsten Abschnitt ein Vergleich der Dimere von DMF und MFAN mit denen anderer Formamide erfolgt, sei ein Blick auf berechnete Dissoziationsenergien und Dispersionsgewinne in Aggregaten von DMF und MFAN gerichtet. In Abb. 7.13 sind diese Größen pro Anzahl an Monomeren im Aggregat (*n*) aufgetragen. Enthalten sind die jeweils auf B3LYP-D3-Niveau stabilsten Dimere, Trimere und Tetramere, wobei die benötigten Daten aus den in der Abbildungsunterschrift genannten Tabellen dieses Kapitels entnommen sind. Die drei Energiegrößen sind in DMF erwartungsgemäß stets etwas kleiner. Für beide Substanzen wird beim Wechsel vom Dimer zum Trimer ein etwas kleinerer Anstieg vorhergesagt als vom Trimer zum Tetramer, jedoch scheint der Unterschied nicht groß genug zu sein, dass von einer grundsätzlichen energetischen Benachteiligung oder Bevorzugung einer bestimmten Aggregatgröße in einer der Substanzen auszugehen wäre. Zu den Dispersionsgewinnen in MFAN ist zu bemerken, dass das Dimer M₂-u einen eher kleinen Dispersionsgewinn aufweist, weshalb zum Vergleich auch der Dispersionsgewinn des auf B3LYP-D3-Niveau quasi-isoenergetischen M₂-hπ_π eingezeichnet ist. Je nach Interpretationsansatz kann entweder von verhältnismäßig geringer Dispersionsstabilisierung in M₄-(u+u) oder von besonders hoher im MFAN-Trimer ausgegangen werden. Unabhängig davon deutet die schwankende Grö-

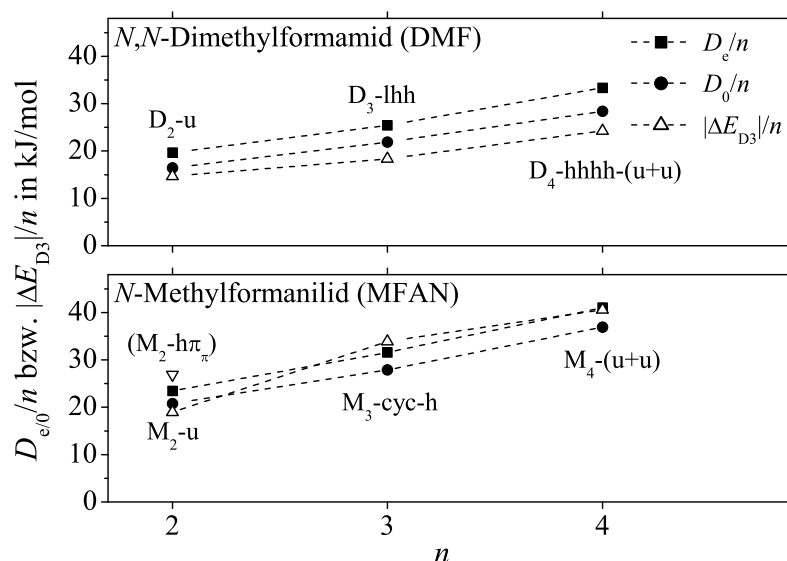


Abb. 7.13: Dissoziationsenergien (D_e , D_0) und Beträge der Dispersionsgewinne (ΔE_{D3}) pro Monomer n der stabilsten DMF- und MFAN-Aggregate auf B3LYP-D3-Niveau. Die zugrundeliegenden Daten sind entnommen aus den Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3 für DMF und den Tabellen 7.4 und 7.5 für MFAN. Die gestrichelten Verbindungen sind allein dafür gezeigt, Trends besser erkennen zu können.

ße des Dispersionsgewinns je nach Aggregatgröße oder konkretem, konkurrenzfähigen Konformer bestimmter Aggregatgröße auf eine subtile Konkurrenzsituation mit anderen intermolekularen Wechselwirkungen hin. Desweiteren scheinen erwartungsgemäß Dispersionswechselwirkungen in MFAN grundsätzlich einen größeren Beitrag zur Dissoziationsenergie zu liefern, jedenfalls bringt der Wechsel von DMF zu MFAN einen größeren Anstieg der Dispersionsgewinne als der Dissoziationsenergien mit sich.

7.3 Vergleich zu weiteren Amidien

Im Dimer von DMF (*N,N*-Dimethylformamid) ist die Ausbildung klassischer Wasserstoffbrücken unterbunden durch die zweifache Methylierung des Stickstoffatoms. Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie stark die Dissoziationsenergie des stabilsten Dimers davon betroffen ist, sei ein kurzer Vergleich zu den Dimeren des einfach *N*-methylierten Formamids, *N*-Methylformamid (NMF, N in der Konformer-Nomenklatur), bemüht. Analog zu Methylformanilid (MFAN) sind von NMF zwei Konformere relevant, wobei der Einfachheit halber die Nomenklatur aus vorherigen Arbeiten^[18, 42, 191] übernommen wird. Das *cis*-Konformer mit der C=O-Gruppe auf

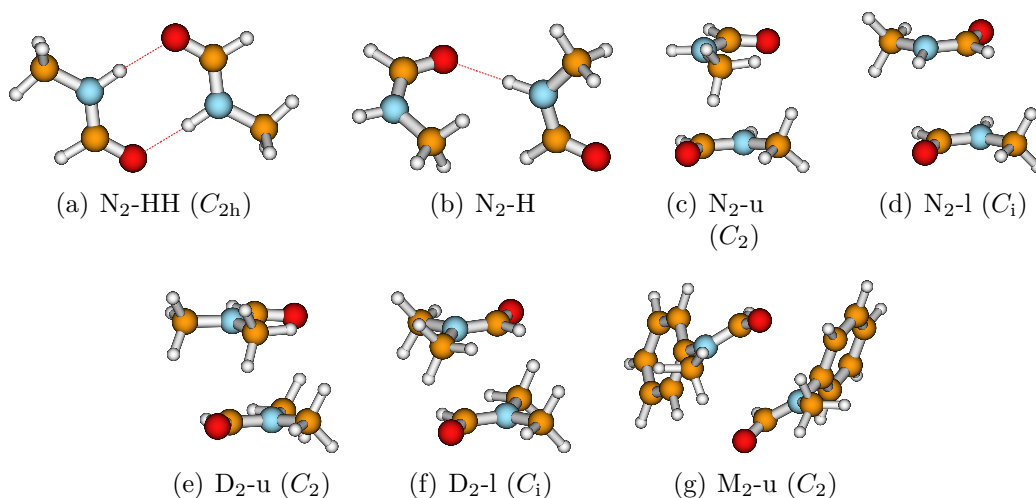


Abb. 7.14: Dimere von *N*-Methylformamid (a–d) im Vergleich zu Stapel-Dimeren des DMFs (e–f; aus Abb. 7.2 in modifizierter Orientierung) und MFANs (f, aus Abb. 7.9); optimiert auf B3LYP-D3-Niveau.

derselben Seite der partiellen N–C(O)-Doppelbindung wie die N–H-Gruppe ist auf B3LYP-D3-Niveau 4 kJ/mol weniger stabil als das *trans*-Konformer.² Wiederum ist die Isomerisierungsbarriere relativ hoch.^[18] Unter Jetbedingungen dominiert dementsprechend das *trans*-Konformer. Das stabilste Dimer mit zwei NH···O-Wasserstoffbrücken (HH) N_2 -HH kann aus zwei *cis*-Konformeren gebildet werden (Abb. 7.14 a). Experimentell dominieren jedoch Dimere aus *trans*-Konformeren, wobei das stabilste mit einer Wasserstoffbrücke N_2 -H im Jet^[191] und in Matrix-Isolation^[192] nachgewiesen werden konnte. Gemischte *cis-trans* Dimere sind energetisch dazwischen einzuordnen und seien hier nicht diskutiert.^[192] Zusätzlich zu den beiden Dimeren N_2 -HH und N_2 -H wurden auch Dimere aus *trans*-Konformeren mit Stapelstruktur optimiert (c, d). Der Vergleich der u- und l-Stapel-Dimere zeigt erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit zwischen NMF (c–d) und DMF (e–f).

Tab. 7.6 zeigt, dass die Dissoziationsenergie des stabilsten Dimers von NMF, N_2 -HH, deutlich größer ist als die des stabilsten DMF-Dimers D_2 -u, und selbst das vermutlich stabilste MFAN-Dimer M_2 -u mit mehr als doppelter Anzahl an Schweratomen kann die zwei starken Wasserstoffbrücken nicht aufwiegen. Da N_2 -HH unter *Popcorn*-Jetbedingungen wenn überhaupt nur sehr wenig gebildet wird,^[42] ist ein Vergleich zum weniger stabilen N_2 -H etwas fairer. Tatsächlich wird für D_2 -u auf B3LYP-D3-Niveau

²Ursache für diese Wahl ist auch, dass mit der Verwendung von *E* und *Z* analog zu den Monomeren in MFAN insofern Verwirrung gestiftet würde, als die Phenylgruppe mit höherer Priorität gegenüber der Methylgruppe formal gegen ein Wasserstoffatom mit geringerer Priorität ausgetauscht würde. Damit würden NMF-Dimere aus *Z*-Konformeren MFAN-Dimeren aus M_1 -*E* entsprechen.

Tab. 7.6: Berechnete Dissoziationsenergien mit und ohne Schwingungsnulldpunktkorrektur (D_0 , D_e) von Dimeren von NMF (N_2), MFAN (M_2) und DMF (D_2) in zwei stabilste Monomere in kJ/mol. ^{a,b} D_0 ist nicht angegeben wegen einer imaginären Wellenzahl ($24i$, $57i$ cm⁻¹).

Konf.	Sym.	B3LYP-D3		MP2	CCSD(T)
		D_e	D_0	D_e	D_e
N_2 -HH	C_{2h}	61	55	57	58
N_2 -H	C_1	35	31	35	35
N_2 -u	C_2	30	^a	31	30
N_2 -l	C_i	26	^b	26	26
D_2 -u	C_2	39	33	44	41
M_2 -u	C_2	47	42		

eine etwas größere Dissoziationsenergie erhalten als für N_2 -H. Die Stapel-Dimere stellen in NMF auf B3LYP-D3-Niveau keine Minimumsstrukturen dar, wie anhand der vom Betrag relativ großen imaginären Wellenzahlen erkennbar ist. Der u-Stapel ist wie in DMF und in MFAN gegenüber dem l-Stapel bevorzugt, obwohl einfache Abschätzungen zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eher N_2 -l bevorzugen. So sind die lokalen Dipole der C=O- und N-H-Gruppen in N_2 -l ziemlich stabilisierend antiparallel angeordnet, was (in C_i -Symmetrie) auch für die molekularen (Monomer-)Dipole gilt, die etwa entlang einer ON-Verbindungsline ausgerichtet sind. Auch N_2 -u liegt Methodenübergreifend elektronisch rund 5 kJ/mol oberhalb von N_2 -H.

Auffällig ist der relativ große Unterschied der Dissoziationsenergien der u-Stapel von NMF und DMF. Die Vergrößerung um eine Methylgruppe bewirkt auf B3LYP-D3-Niveau einen Anstieg um 9 kJ/mol, ähnlich wie die erneute Vergrößerung durch Substitution einer Methyl- mit einer Phenylgruppe (MFAN). Intermolekulare CH \cdots O-Wechselwirkungen in DMF mögen dazu beitragen. Desweiteren sei bemerkt, dass die Dissoziationsenergien auf MP2- und CCSD(T)-Niveau den B3LYP-D3-Vorhersagen bei NMF sehr ähnlich sind, aber bei DMF auf MP2-Niveau eine größere Dissoziationsenergie erhalten wird, die auf CCSD(T)-Niveau dann nach unten korrigiert wird. Beide Aspekte könnten Hinweise sein, dass die zusätzliche Methylgruppe die elektronische Struktur der Amidgruppe entscheidend beeinflusst, sodass auf MP2-Niveau die Dissoziationsenergie des DMF-Stapels (stärker) überschätzt wird. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Amid-Stapel-Wechselwirkung zumindest gegenüber der Ausbildung einer N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung konkurrenzfähig sein kann.

Ein weiteres, dem NMF sehr ähnliches Molekül ist *N*-Methylacetamid (NMA), das ebenfalls eine *cis-trans*-Isomerie aufweist. Im NMA wird in Ref. 193 unter den Dimeren aus zwei *trans*-Konformeren auf MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau eines als das Stabilste

vorhergesagt, welches zu N_2 -H analog ist (Abb. 7.14 b).^[191] Von zwei gestapelten Dimeren ist jenes mit antiparalleler (l) Stapelung das stabilste, das mit paralleler (u) Stapelung ist etwas verzerrt und weniger stabil. Die Analyse der drei Dimere mittels SAPT unterstützt, dass Dispersionswechselwirkungen in den gestapelten Dimeren eine wichtigere Rolle spielen. Letzteres wird auch in Ref. 176 mit einer SFM/EFP-Analyse (systematic fragmentation method/effective fragment potential) für eine (intramolekulare) Stapel-Struktur des Peptidmodells Ac- γ^2 -hPhe-NHMe gefunden, die sogar experimentell nachgewiesen wird. In diesem Molekül wird bedingt durch die Bindungsabfolge die l-Stapelung realisiert.

7.4 Zusammenfassung

In *N,N*-Dimethylformamid (DMF) konnten einige Auswirkungen der Aggregation auf die aufgenommenen Jetspektren nachgewiesen werden, während die Jetspektren von *N*-Methylformanilid (MFAN) weniger stark von Aggregation beeinflusst werden. Im Einklang mit quantenchemischen Vorhersagen ist damit die Schwingungsstruktur in DMF von der Aggregation stärker betroffen als in MFAN. Eine Verschiebung der Carbonylstreckschwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen und damit einhergehend ein Anstieg der Wellenzahlen von Schwingungen mit (O)C–N-Streckcharakter wurde in Aggregaten beider Substanzen gefunden. Weitere Indizien auf die Bedeutung von schwachen (O)CH \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen konnten eher in DMF belegt werden. Dementsprechend scheinen weitere experimentelle Untersuchungen an DMF vielversprechender als an MFAN, wobei hier die Raman Jetspektroskopie und die FTIR Jetspektroskopie im CH-Streckschwingungsbereich hervorzuheben sind. (O)CH \cdots O-Kontakte sind zumindest in DMF-Aggregaten dominant für die Verschiebung der C=O-Streckschwingung verantwortlich. Zum Vergleich beträgt die Verschiebung der Carbonylbande in den NH \cdots O-gebundenen Dimeren von NMF -24 cm^{-1} und von *N*-Methylacetamid -32 cm^{-1} ,^[191] was in DMF und MFAN erst bei größeren Aggregaten erreicht wird.^[194] Eine klassische NH \cdots O-Wasserstoffbrücke hat also erwartungsgemäß noch einen größeren Einfluss.

Quantenchemisch zeigt sich, dass in Dimeren von DMF und MFAN die gleiche (u-)Stapelung bevorzugt ist. Gestapelte Trimere sind vermutlich in beiden Substanzen konkurrenzfähig, aber cyclische Trimere spielen nur in MFAN eine Rolle, während in DMF Stapel mit seitlich angelagertem dritten Monomer zusätzlich relevant sind. Im Tetramer scheint bei beiden Substanzen eine S_4 -symmetrische Struktur^[120, 195, 196] bevorzugt zu sein. Darin sind in verzerrter Form die stabilsten Stapelmotive realisiert und sogar jeweils die stabilsten Dimermotive, sofern M_2 -u in MFAN das stabilste Dimer ist. Die beiden Tetramere von MFAN und DMF unterscheiden sich allerdings insofern, als die beiden Dimermotive im Tetramer in DMF wesentlich durch (O)CH \cdots O-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, die im MFAN-Tetramer

wenn überhaupt eine untergeordnete Rolle spielen. Auch wenn ein experimenteller Nachweis der diskutierten Tendenzen schwierig ist, so liefern die quantenchemischen Vorhersagen doch keinen ernststen Widerspruch zu den Jetspektren, für weniger stabil vorhergesagte Aggregate jedoch durchaus. Tatsächlich liefern die S_4 -symmetrischen Tetramere eine stimmige Erklärung für die Jetspektren höchster Konzentration. Grundsätzlich sind Dispersionsgewinne in besonders stabilen Aggregaten in der Regel vom Betrag auch relativ groß (M_2 -u ist hier eine Ausnahme), mit einem großen Dispersionsgewinn geht umgekehrt aber nicht notwendigerweise eine hohe Stabilität einher (z.B. M_2 - $\pi_a\pi_a$).

Die Untersuchung deutlich größerer Amide und Peptid-Modelle in Analogie zu den Arbeiten aus Ref. [176, 177, 197] könnte eine Anwendung des in Kap. 9 vorgestellten *Falafel*-Jets sein.

8 Quantenchemische Rechnungen zu den Kap. 4 bis 7 im Vergleich

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zum Teil sehr umfangreiche quantenchemische Rechnungen vorgestellt, aus denen einige Erkenntnisse hier noch einmal zusammengetragen werden sollen. Die Intention ist auch, wesentliche Daten für einen Vergleich mit anderen Substanzen zu sammeln, die nicht Teil dieser Arbeit waren.¹

Energetische Vorhersagen

Mehrere Aspekte hinsichtlich der energetischen Vorhersagen scheinen erwähnenswert zu sein. Zunächst einmal deuten die Rechnungen auf B3LYP-D3+CP-Niveau (mit Counterpoise-Korrektur) an, dass der BSSE die Dissoziationsenergien von Dimeren der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen auf diesem Niveau um bis zu 5 kJ/mol beeinflussen könnte, allerdings sind energetische Konformerabfolgen kaum davon beeinflusst. Zur Abschätzung des BSSE scheinen Einzelpunktrechnungen mit Counterpoise-Korrektur durchaus ausreichend zu sein.

Die Methode M062X hat in einigen Fällen Vorhersagen mit Ausreißercharakter gezeigt, die mit einiger Sicherheit Methodenbedingt sind, weil der verwendete Basisatz QZVP relativ groß war. Experimentelle Resultate bestätigen zumindest in zwei Kapiteln den Ausreißercharakter (Tab. 5.5, 6.6, 7.5).

Das Vorgehen, Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau zum Vergleich mit DFT-D-Methoden durchzuführen, hat in der Regel zu qualitativer Übereinstimmung geführt. Angesichts der bekannten Schwächen der MP2-Methode (Kap. 3) und neueren Erkenntnissen am System aus Anisol und Methanol^[16] scheint es jedoch angebracht, den Mehrwert dieser relativ teuren Geometrieoptimierungen kritisch zu prüfen und stattdessen erhöhte Anstrengungen in Richtung qualitativ hochwertiger Einzelpunktrechnungen an DFT-D optimierten Geometrien in Erwägung zu ziehen, was ein durchaus übliches Vorgehen ist (z.B. Ref. 109).

¹Die Bedeutungen der Abkürzungen für quantenchemische Methoden sind in Tab. 3.1 auf S. 23 zusammengefasst.

OH-Streckschwingungswellenzahlen von Monomeren

Bisher wurden bei unterschiedlichen Substanzen bestimmte Monomerkonformere zu beobachteten OH-Streckschwingungsbanden zugeordnet. Die experimentellen (anharmonischen) Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ sind in Tab. 8.1 harmonischen Wellenzahlen ω_{OH} und deren Differenz $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} = \omega_{\text{OH}} - \tilde{\nu}_{\text{OH}}$ gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass die vorhergesagten Verschiebungen je nach verwendeter Methode über einen großen Bereich von etwa 60 bis 250 cm^{-1} streuen. Jede Methode sagt allerdings recht ähnliche Verschiebungen für alle fünf Monomere voraus. Besonders ähnlich sind sich dabei die Monomere von I, C und B, was schon als Unterstützung für die getroffene Zuordnung verwendet wurde (Kap. 6). Die meisten Methoden liefern außerdem etwas größere Verschiebungen für die Monomere von Ind und Glyk. Eine substantielle intermolekulare Wasserstoffbrücke liegt vermutlich im Monomer M4 (nicht aber bei Ind, Kap. 5) vor, dessen experimentelle Wellenzahl auch deutlich niedriger als bei den anderen Monomeren liegt.

Um eine Bewertung der verschiedenen Methoden vorzunehmen, muss der Einfluss von Anharmonizität eingeschätzt werden. Für die Monomere des Methanols, *trans*-Ethanol und *tert.*-Butanol sind diagonale Anharmonizitätskonstanten $x_{\text{OH,OH}}$ von -86 , -86 und -87 cm^{-1} gefunden worden.^[120,137] Hinsichtlich des Grades an von Methylgruppen verursachtem +I-Effekt ist Isobutanol zwischen Ethanol und *tert.*-Butanol einzuordnen, weil es von der Hydroxygruppe aus erst am β -C-Atom zwei Methylgruppen trägt, *tert.*-Butanol aber am α -C-Atom. Wenn der Effekt am α -C-Atom schon klein ist, scheint in erster Näherung plausibel, dass auch im I- und C-Monomer Gt die Anharmonizitätskonstanten etwa -86 cm^{-1} betragen. Davon abweichende $x_{\text{OH,OH}}$ könnten für Benzylalkohol und 1-Indanol bedingt durch den stereoelektronischen Einfluss des Aromaten gefunden werden. Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist sicher in M4 des Glykolaldehyds vorhanden. Weil zumindest in OH \cdots O-gebundenen Dimeren des Methanols, *trans*-Ethanol und *tert.*-Butanol die diagonale Anharmonizität der Donor-OH-Bindung vom Betrag größer als im Monomer ist,^[137] könnte auch bei der intramolekularen Wasserstoffbrücke im Glykolaldehyd die diagonale Anharmonizität vom Betrag größer als -86 cm^{-1} sein. Unter Vernachlässigung der nicht-diagonalen Anharmonizitätskonstanten gilt $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = \omega_{\text{OH}} + 2x_{\text{OH,OH}}$,^[120,137] womit sich die Verschiebung zu $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} = -2x_{\text{OH,OH}}$ ergibt. Dies ist für die Methoden B3LYP-D3, MP2 und B2PLYP-D hinreichend erfüllt, die Niveaus M062X, B97-D und ω B97X-D weichen allerdings deutlich davon ab. Für weitere Details zum Einfluss diagonalen und nicht-diagonalen Anharmonizität sei auf Ref. 95 verwiesen.

Tab. 8.1: Berechnete harmonische Wellenzahlen ω_{OH} und deren Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$) zur experimentellen Bandenposition $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ der OH-Streckschwingung im (stabilsten) Monomer von Isobutanol (I), Cyclohexylmethanol (C), Benzylalkohol (B), Indanol (Ind) und Glykolaldehyd (Glyk). Alle Wellenzahlen in cm^{-1} , die Methoden sind sortiert nach wachsender Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$.

Methode	Substanz (Konformer)				
	I (Gt)	C (Gt)	B (g)	Ind (1eq)	Glyk (M4)
$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$:					
(exp.)	3682	3680	3648	3627	3549
$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$:					
M062X	61	58	62	73	91
B97-D	75	75	76	80	85
B3LYP-D3	132	134	135	143	147
MP2	164	165	173	175	167
B2PLYP-D	171	172	177	181	193
ω B97X-D	237	243	242	247	239
ω_{OH} :					
M062X	3743	3738	3710	3700	3640
B97-D	3757	3755	3724	3707	3634
B3LYP-D3	3814	3814	3783	3770	3696
MP2	3846	3845	3821	3802	3716
B2PLYP-D	3853	3852	3825	3808	3742
ω B97X-D	3919	3923	3890	3874	3788

OH-Streckschwingungswellenzahlen von Dimeren

Zur Zuordnung konkreter Monomere und Dimere zu beobachteten Banden wurde stets auf Konsistenz mit auf B3LYP-D3-Niveau berechneten, harmonischen OH-Streckschwingungswellenzahlen geprüft. Eine Zusammenstellung der wichtigsten, (mehr oder weniger sicher) zugeordneten Spezies erfolgt daher in Tab. 8.2. Die Zeilen sind sortiert nach absteigender Wellenzahl der experimentell beobachteten Bande ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$). Weil beim Benzylalkohol-Dimer Het-III die zweite OH-Streckschwingungsbande (zur symmetrischen Streckschwingung bei kleinerer Wellenzahl) bisher nicht nachgewiesen ist, kann für die entkoppelte Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ nur eine untere Grenze angegeben werden. Für weitere Details sei auf die Tabellenbeschriftung verwiesen.

Tab. 8.2: Vergleich der experimentellen ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$) und auf B3LYP-D3-Niveau berechneten, harmonischen (ω_{OH}) OH-Streck-
 schwingungswellenzahlen basierend auf den bevorzugten Zuordnungen aus den vorherigen Kapiteln in cm^{-1} ;
 $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} = \omega_{\text{OH}} - \tilde{\nu}_{\text{OH}}$. In Klammern sind nur in dieser Tabelle vorläufig getroffene Zuordnungen angegeben. Gr.
 gibt die Größe der Spezies (Spez.) als Monomer (M) oder Dimer (D) an. Die Substanzen (Subs.) sind wie in
 Tab. 8.1 bezeichnet. Die Anmerkung (Anm.) m bedeutet, dass zwei Bandenpositionen und harmonische Wel-
 lenzahlen gemittelt wurden, weil sie als von Symmetrie-äquivalenten OH-Oszillatoren verursacht identifiziert
 wurden.

Gr.	Subs.	Bande	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	ω_{OH}	Spez.	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	OH-Umgebung	Anm.
M	I	Gt	3682	3814	Gt	132	frei	
M	C	Gt	3680	3814	Gt	134	frei	
M	B	g	3648	3783	g	135	(frei)	
M	Ind	eq	3627	3770	1eq	143	(frei)	
D	B		3598	3753	Het-III	>155	OH... π	m
D	Ind	homOII	3584	3755	HomOII'	171	OH...OH... π	
D	B		3582	3747	Hom-OII	165	OH...OH... π	
D	Ind	hetOII	3573	3735	HetOII	162	OH...OH... π	
M	Glyk	M4	3549	3696	M4	147	OH...O=C	
D	I		3548	3648	(Hom-Gg'Gg \approx Het-Gg'Gt)	100	OH...O(H)	
D	C		3542	3657	(Hom-TgGg)	115	OH...O(H)	
D	Ind	homIII _{a/s}	3540	3739	HomIII	199	OH... π	m
D	C		3537	3649	(Het-Gg'Gt)	112	OH...O(H)	
D	C		3526	3636	(Het-Gg'Gg)	110	OH...O(H)	
D	I		3522	3631	(Het-Gg'Gg)	109	OH...O(H)	
D	B		3514	3628	Hom-OII	114	OH...OH... π	
D	BC	BC	3504	3605	Het-Tg \approx Het-Gg	102	OH...OH(... π)	
D	Glyk	D8 _(IR/Ra)	3503	3620	D8	117	OH...O=C	m
D	Ind	hetOII	3501	3614	HetOII	113	OH...OH... π	
D	Ind	homOII	3466	3592	HomOII'	126	OH...OH... π	
D	Glyk	D4 _(IR/Ra)	3457	3559	D4	102	OH...OH...O=C	

Weil die Bandenpositionen, harmonischen Wellenzahlen und vorgeschlagenen Zuordnungen bereits diskutiert wurden, wird hier nur auf die Spalte $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ eingegangen. Ausgehend von typischen Verschiebungen bei Monomeren mit freien OH-Gruppen von 130 bis 145 cm^{-1} liefert der recht umfangreiche Datensatz zu O–H \cdots O(H)-Wellenzahlen kleinere Verschiebungen von nur etwa 100 bis 125 cm^{-1} . In harmonischer Näherung werden also im Vergleich zu freien OH-Gruppen für OH \cdots O-Kontakte zu kleine Wellenzahlen vorhergesagt, was in den vorherigen Kapiteln als überschätzte Verschiebung der Dimer- von Monomerbanden festgestellt wurde. Für OH-Gruppen in OH $\cdots\pi$ -Kontakten werden größere Werte für $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ erhalten als für Monomere, womit die Monomer-Dimer-Verschiebung von O–H($\cdots\pi$)-Streckschwingungsbanden in harmonischer Näherung zumindest bei aromatischen π -Systemen unterschätzt wird.^[198] Auffällig ist die Verschiebung bei M4. Es liegt ein OH \cdots O-Kontakt vor, aber $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ist deutlich größer als dafür erwartet. Ein Grund könnte eine wenig optimale Anordnung der Wasserstoffbrücke im durch sie geschlossenen Ring sein, was ein hier nicht vorgesehener Vergleich zwischen α -, β - und γ -Hydroxycarbonylverbindungen klären könnte.^[199] Auffällig ist weiterhin die große Verschiebung des Indanol-Dimers HomIII. Dessen experimenteller Abstand zwischen den beiden Banden homIII_a und homIII_s beträgt etwa 20 cm^{-1} , womit für das vergleichbare Benzylalkohol-Dimer Het-III eine entkoppelte Verschiebung von 165 cm^{-1} eine plausible Abschätzung darstellt, was immer noch deutlich kleiner als beim Indanol-Dimer HomIII ist. Der Vergleich mit gleichartigen Dimeren weiterer Substanzen scheint für weitere Interpretationen angebracht zu sein.

Einfluss der D3-Dispersionskorrektur

Obwohl in den letzten Jahren zahlreich belegt (Kap. 3), sei der Einfluss der Dispersionskorrektur D3 auf Geometrien und Dissoziationsenergien von in dieser Arbeit wichtigen Dimerstrukturen analysiert. Dazu sind in Abb. 8.1 die relevanten Dimere gezeigt. Die linke Struktur ist jeweils eine B3LYP-D3-optimierte Geometrie, die daraufhin ohne D3-Korrektur ($-D3$) nachoptimiert wurde. Mit D3-Korrektur realisierte Wasserstoffbrücken bleiben auch ohne D3-Korrektur erhalten. Weil zwei Wasserstoffbrücken in einem Dimer die relativen Orientierungen der beteiligten Monomere relativ stark fixieren, verändert sich die Geometrie solcher Dimere kaum nach Abschaltung der D3-Korrektur, wird aber dennoch etwas weniger kompakt (a, b und insbesondere g). Bei Dimeren mit nur einer Wasserstoffbrücke sind insgesamt stärkere Veränderungen festzustellen. Dabei seien die Dimere e und f hervorgehoben, für die in Kap. 6 bereits Hinweisen nachgegangen wurde, dass sie besonders von Dispersionswechselwirkungen stabilisiert werden. Im Fall des stabilsten DMF-Dimers (h) wird bestätigt, dass die Dispersionswechselwirkungen zur Stabilität beitragen, aber nicht essentiell dafür sind, dass die Geometrie als Minimum erkannt wird. In Analogie zum folgen-

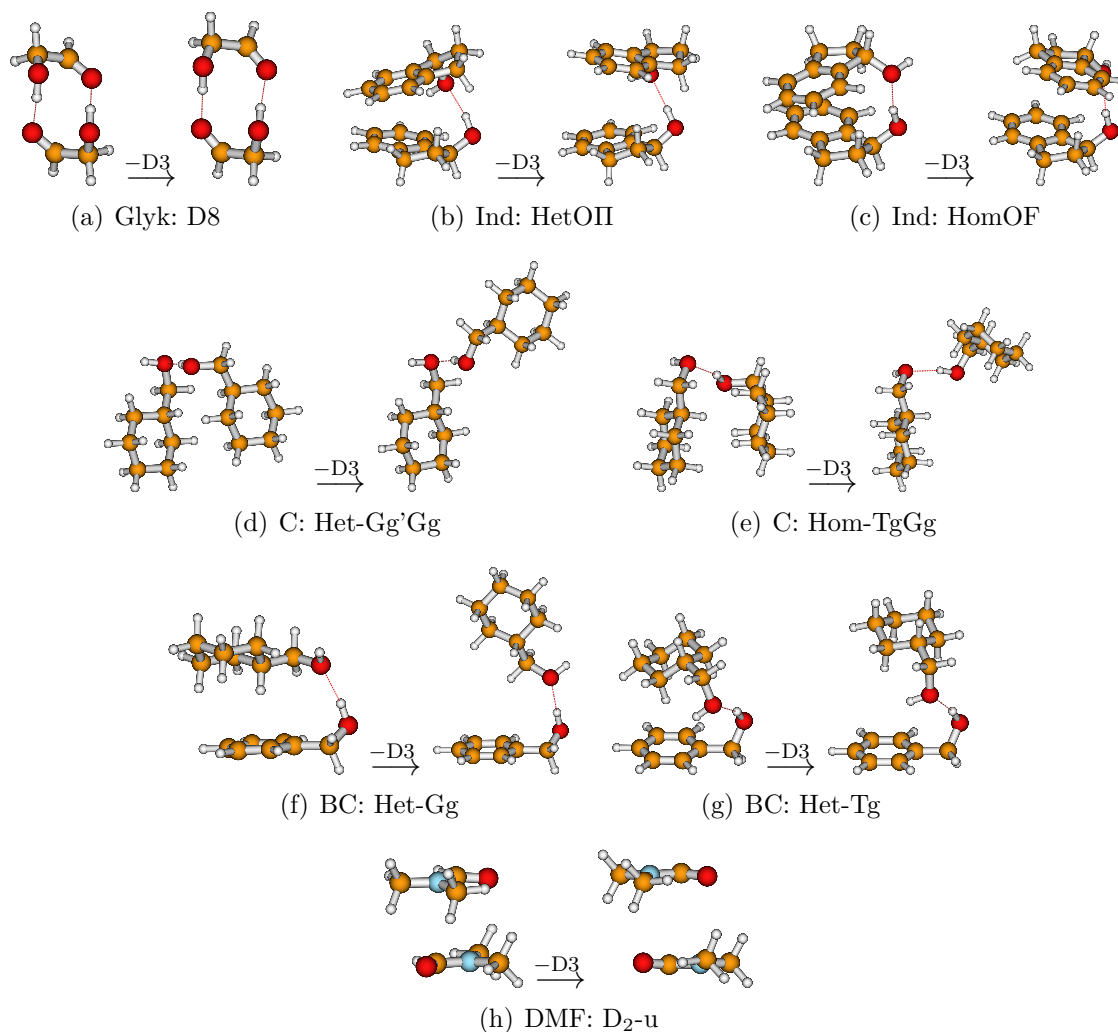


Abb. 8.1: Zum Einfluss der D3-Korrektur auf optimierte Dimere. Links sind jeweils besonders relevante Dimere optimiert auf B3LYP-D3-Niveau gezeigt, rechts ohne D3-Korrektur mit sonst unveränderten Einstellungen nachoptimierte Dimere.

den Absatz sei erwähnt, dass auf MP2-Niveau optimierte Geometrien deutlich näher an den *mit* D3-Korrektur optimierten liegen, die Problematik der MP2-Methode mit Aromaten im Hinterkopf behaltend (Abschnitt 3.5).

Noch deutlicher ist der Einfluss der D3-Korrektur auf berechnete Dissoziationsenergien (Tab. 8.3). Ohne D3-Korrektur werden auf B3LYP-Niveau Dissoziationsenergien zwischen 14 und 27 kJ/mol vorhergesagt, die größte für das Glykolaldehyd-Dimer D8. Verwendung der D3-Korrektur erhöht alle Dissoziationsenergien auf 39 bis 54 kJ/mol,

Tab. 8.3: Einfluss der Dispersionskorrektur; angegeben sind elektronische Dissoziationsenergien von Dimeren in zwei stabilste Monomerkonformere (D_e) in kJ/mol. Für die Rechnungen auf B3LYP-Niveau wurde der Basissatz def2-TZVP (mit sonst gleichen Einstellungen wie auf B3LYP-D3-Niveau) verwendet, die anderen Methoden entsprechen den Standards dieser Arbeit (Tab. 3.1). In Klammern sind auf CCSD(T)/AVTZ-Niveau berechnete Dissoziationsenergien angegeben. Ein Asterisk markiert erstmals in dieser Tabelle gezeigte Werte des Niveaus MP2 + Δ CCSD(T), alle anderen sowie die B3LYP-D3-Ergebnisse sind den Tabellen 4.1 (Glyk), 5.4 (Ind), 6.3 (C), 6.7 (BC) und 7.1 (DMF) entnommen.

	B3LYP	B3LYP-D3	MP2 + Δ CCSD(T)
Glyk: D8	27	44	38* (38)
Ind: HetOII	19	54	60*
Ind: HomOF	15	49	56*
C: Hom-TgGg	20	43	44
C: Het-Gg'Gg	23	44	44
BC: Het-Gg	23	50	53
BC: Het-Tg	22	52	55
DMF: D ₂ -u	14	39	43 (41)

die dann deutlich besser mit denen übereinstimmen, die mit dem Ansatz MP2 + Δ CCSD(T) berechnet werden. Wiederum sind Letztere insbesondere bei Beteiligung von Aromaten oder größeren π -Systemen (DMF) bedingt durch die Schwächen der MP2-Methode und den relativ kleinen Basissatz (6-311+G*) für den Δ CCSD(T)-Beitrag (Kap. 3) vermutlich etwas überschätzt (Tab. 6.6 und 6.7), was die in Klammern angegebene Dissoziationsenergie von D₂-u auf CCSD(T)(/aug-cc-pVTZ)-Niveau unterstützt.

Auffällig ist die Überschätzung der Dissoziationsenergie des Glykolaldehyd-Dimers D8 auf B3LYP-D3-Niveau. Wie schon für das Methanol- und das Ethanol-Dimer gefunden, scheint die B3LYP-D3-Methode die Dissoziationsenergien bei kleineren Systemen systematisch zu überschätzen,^[166] wobei der Effekt mit 6 kJ/mol Diskrepanz hier relativ groß ist.

Erwartungsgemäß wird bestätigt, dass die D3-Korrektur eine wichtige Ergänzung zur B3LYP-Methode darstellt.

9 Vorarbeiten zum *Falafel*-Jet

In diesem Kapitel werden Vorarbeiten für eine Modifikation des *Popcorn*-Jets vorgestellt. Dabei geht es um die Vermittlung eines ersten Eindrucks, nicht um eine möglichst umfassende Darstellung.

Verschiedene Aspekte dienen als Motivation für einen neuen experimentellen Ansatz. Insbesondere anhand von Kap. 6 wurde deutlich, dass die Untersuchung einer Mischung aus zwei relativ schwer flüchtigen Substanzen, zu deren Präparation ein Glas-sättiger daher nicht geeignet ist, bisher nur dann möglich ist, wenn beide Substanzen einen ähnlichen Dampfdruck aufweisen. Zwar wurde der *Popcorn*-Jet bisher im überwiegenden Teil der Arbeiten für die Untersuchung einzelner Substanzen eingesetzt, wofür nach wie vor einiges Potential besteht, doch das Interesse an binären Mischungen wird mittelfristig vermutlich ansteigen (Ref. [15,41]). Grundsätzlich sind mehrere Szenarien denkbar, diese experimentelle Grenze zu erweitern. Ein Ansatz wäre beispielsweise, zwei thermisch isolierte und unabhängig beheizbare Probekammern parallel zu schalten, sodass strömendes Trägergas aus beiden Probekammern Substanz aufnehmen kann. Die beiden Gemische könnten dann vor der Expansion oder auch erst in der Expansion^[200] zusammengeführt werden. Ersteres erfordert eine präzise steuerbare Temperaturangleichung und Letzteres stößt an Durchmischungsgrenzen. Ein weiterer Aspekt zeigte sich beispielsweise in Kap. 4. Die thermische Stabilität von organischen Substanzen ist grundsätzlich begrenzt, sodass eine Lagerung über einige Stunden bei erhöhter Temperatur problematisch sein kann, weshalb eine verkürzte Erwärmungsphase von Vorteil wäre. Als gegenläufige Anwendung könnte auch das Studium pyrolytischer Prozesse bei kurzzeitig sehr hohen Temperaturen von Interesse sein.

Der Grundgedanke der beabsichtigten Modifikation ist der folgende Ansatz: Es sollen einzelne, mit der zu untersuchenden Substanz beschichtete Kugeln durch Bestrahlung mit (IR-)Laserstrahlung impulsiv erwärmt werden, sodass die aufgetragene Substanz verdampft und in einem synchronisierten Gaspuls durch eine Schlitzdüse expandiert werden kann. Vor dem nächsten Gaspuls wird die „verbrauchte“ Kugel entfernt und gegen eine „frische“ ausgetauscht, sodass der Zyklus erneut durchlaufen werden kann. Als Arbeitsakronym wird die Bezeichnung *Falafel*-Jet gewählt, was für „*fast laser-heated individually fed lump*“-Jet steht und auf diese Probenpräparation Bezug nimmt. Im Idealfall könnte über die Beschichtung der Kugeln direkt das Mischungsverhältnis zweier Substanzen eingestellt werden, sofern sämtliche aufgetragene Substanz bei Bestrahlung vollständig oder zumindest in reproduzierbarem Verhältnis

verdampft.

9.1 Der Aufbau

Einen Querschnitt durch den ersten Prototypen der *Falafel*-Düse zeigt Abb. 9.1. Im oberen Bereich befindet sich ein Reservoir, in dem beschichtete Kugeln vorgelegt werden. In Abschnitt 9.2 werden verschiedene Kugelmaterialien diskutiert, wobei hier vorweggenommen wird, dass für die ersten Tests Molekularsieb verwendet wurde. Im Reservoir dreht sich der mittlere, vertikale Stab um seine (vertikale) Achse. Der Stab hat eine seitliche Öffnung dort, wo die Kugeln im Molsiebreservoir liegen, sodass Kugeln hineingelangen können und einzeln übereinander in einem Kanal liegen, der zum Dosierstab führt. Weil sich insbesondere bei Molsiebkugeln mit flüssiger Beschichtung herausgestellt hat, dass solche Kugeln schlecht in die seitliche Öffnung hineinrollen, wurde auch ein alternatives Molsiebreservoir eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein durchsichtiges Plexiglas-Röhrchen, in dem die Kugeln von vornherein einzeln übereinander gestapelt bereitgestellt werden (nicht gezeigt).

Bei dem Dosierstab handelt es sich um einen Metallstab, in den eine zylinderförmige Bohrung derart eingebracht ist, dass eine einzelne Molsiebkugel möglichst optimal darin Platz findet. Dieser „Schieber“ wird mittels Druckluft zwischen zwei Positionen verschoben (senkrecht zur Papierebene in Abb. 9.1). In der ersten Position liegt die Öffnung so, dass eine Kugel vom Molsiebreservoir in die Bohrung gelangen kann, und in der zweiten Position liegt die Bohrung über dem Kanal, der die Kugeln weiter hinab zum Kugelhalter transportiert, sodass die Kugel aus der Bohrung hinabfällt.

Im Kugelhalter (Abschnitt 9.4) erfährt die Kugel Erwärmung durch den IR-Laserstrahl. Dieser wird durch die Öffnung ganz links eingekoppelt und auf die Kugel justiert. Als Möglichkeit zur Kontrolle ist oberhalb des Kugelhalters ein Plexiglasfenster eingebaut, sodass der Bereich des Kugelhalters von außerhalb der Apparatur einsehbar ist. Das Trägergas wird durch die kreisrunde Öffnung links senkrecht zur Papierebene Magnetventil-gesteuert zugeführt, wobei analog zur Düse des *Popcorn-Jets* (Abb. A.1) zwei Gaszuleitungen existieren. Bei den bisherigen Tests wurde jedoch nur einer dieser Zugänge genutzt, weil ohnehin kleinere Mengen an Trägergas nötig waren (s.u.).

Nach Bestrahlung durch den Laserstrahl kann der Kugelhalter Druckluft-gesteuert (in der Darstellung von Abb. 9.1 um etwa 90° gegen den Uhrzeigersinn) gedreht werden, sodass die Kugel hinab in den Abfallbehälter fällt. Der Abfallbehälter kann unten entleert werden.

Es ist außerdem eine Kabeldurchführung vorhanden, um beispielsweise die Düsenplatte elektrisch beheizen zu können.

Die Druckluft und der rotierende Stab des Molsiebreservoirs werden mit einer provisorischen elektrischen Steuerung geregelt.

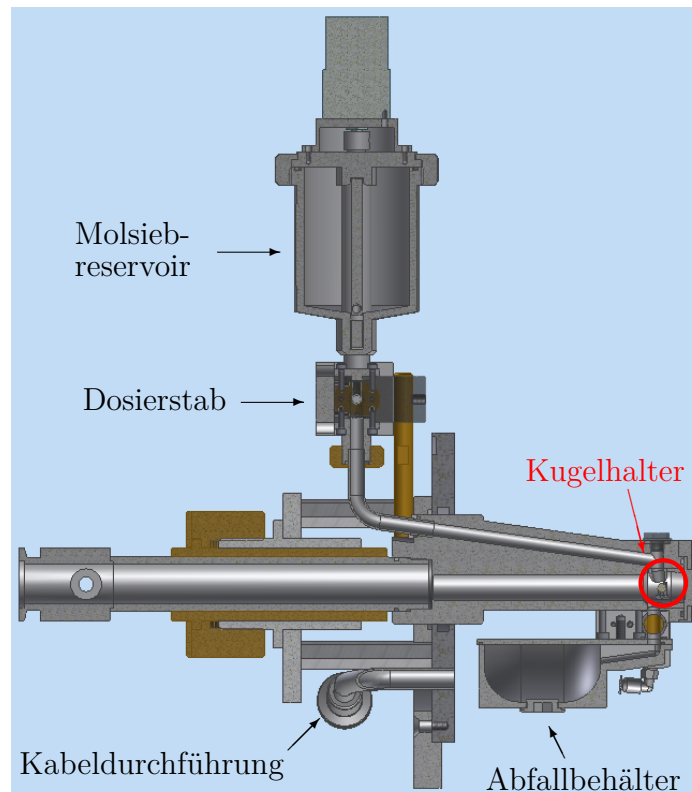


Abb. 9.1: Querschnittsansicht der *Falafel*-Düse, für eine 3D Ansicht sei auf Abb. A.9 im Anhang A.5 verwiesen. Der Kugelhalter wird im weiteren Verlauf des Kapitels noch vergrößert gezeigt (Abb. 9.3).

Alle bisher beschriebenen Bauteile sind in enger Zusammenarbeit mit den Werkstätten des Instituts geplant und erstellt worden.

Die beschriebene *Falafel*-Düse wird anstelle der üblichen *Popcorn*-Düse (Abb. A.1) verwendet, eine schematische Darstellung des *Falafel*-Jets ist in Abb. 9.2 gezeigt. Im Vergleich zum typischen *Popcorn*-Jet Aufbau (Abb. 2.1 auf S. 8) unterscheidet sich der *Falafel*-Betrieb um die *Falafel*-Düse (inkl. Steuerungselemente, nicht gezeigt) und die zusätzlichen Elemente, die zum IR-Laser und zu dessen Einkopplung gehören. Abgesehen von der neu konstruierten *Falafel*-Düse sind alle beschriebenen Optikbauteile und das Laserzubehör Altbestände aus früheren Arbeiten, da das Projekt erst nach Ende dieser Arbeit drittmittelgefördert wird.^[201]

Der verwendete IR-Laser ist ein FIRL 100. Details können dem Handbuch^[202] entnommen werden, die wichtigsten Daten sind auch in der Dissertation von Frau Dr. Corinna Emmeluth^[203] zusammengefasst. Es handelt sich um einen Dauerstrich CO₂-Laser^[204] mit einer maximalen Leistung von über 50 W bei den stärksten Linien. Der

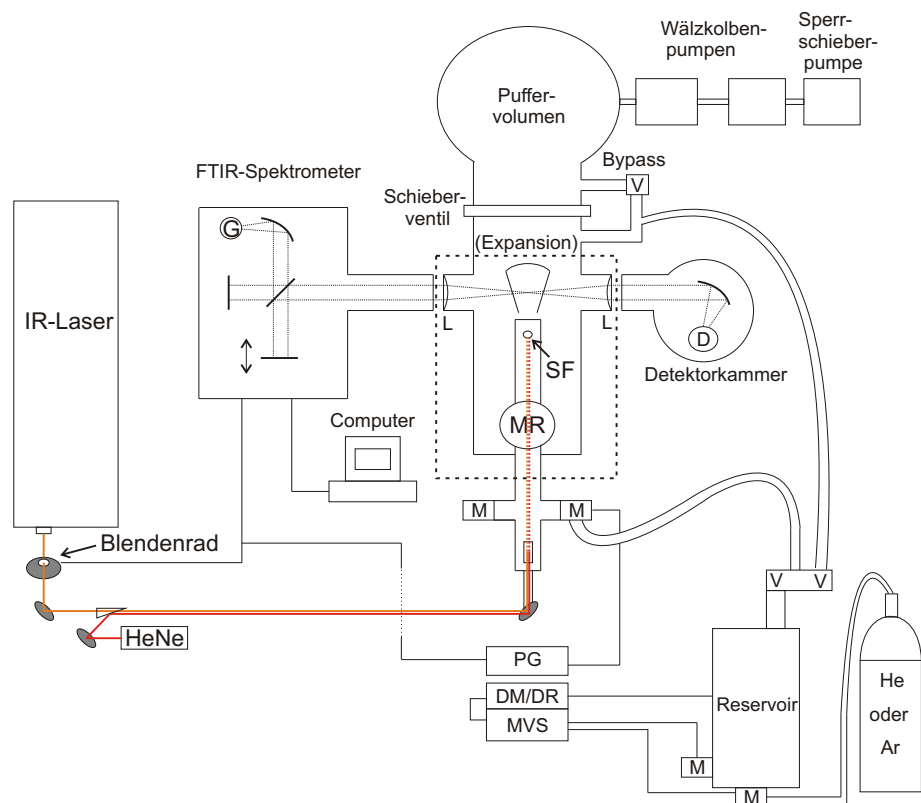


Abb. 9.2: Schematischer Aufbau des *Falafel*-Jets; D: Detektor, DM/DR: Druckmessung und -regelung, G: Globar, HeNe: Helium-Neon-Laser, L: beheizbare Linse, M: Magnetventil, MR: Molsiebreservoir, MVS: Magnetventilsteuerung, PG: Pulsgenerator, SF: Sichtfenster, V: Ventil.

vertikal polarisierte Strahl hat einen Durchmesser von 7.5 mm. Der Laser wird mit einer Gasmischung aus 7% CO₂, 18% N₂, 75% He betrieben, wobei das Gas kontinuierlich bei 20–30 mbar durch den Laser strömt (ca. 1.2 L/min). Wegen der hier geringeren verwendeten Leistung von nicht mehr als 25 W wurden häufig nur 10–15 mbar genutzt, auch um den Gasverbrauch zu reduzieren. Die Wellenlänge ist mit einem Gitter (90 Linien/mm) im Bereich zwischen 9 und 11 μm einstellbar. Die eingestellte Wellenlänge kann mit einem Wellenzahlmesser analysiert werden, wovon im Rahmen dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht wurde, weil die genaue Wellenlänge von keiner besonderen Relevanz für den erwünschten Heizprozess ist. Der Laser wird mit einem Kryostat auf 15 °C gekühlt. Er ist extern modulierbar, jedoch stellte sich der Betrieb damit als relativ instabil heraus (uneinheitliche Verzögerung des Laser-Prozesses, Aufbau des vollständigen Strahlprofils auf der Skala von Sekunden, Ausfall des Lasers), weshalb dies nicht genutzt wurde. Verschiedene Parameter können über TTL-Ausgänge kontrolliert werden, was zur Kontrolle und zur eigenen Sicherheit wäh-

rend des Betriebes mit einem Oszilloskop verfolgt wurde.

Zum Nachweis der Strahlung für Justierungsarbeiten oder zur Kontrolle des Strahlprofils dienten Fluoreszenzplatten und eine UV-Lampe. Außerdem steht ein auf bis zu 100 W ausgerichteter Strahlleistungsmesser (Coherent Lasermate/A, Power Meter Head Model LD100) zur Verfügung, der auch als Strahlfänger genutzt wurde. Im Folgenden angegebene Laserleistungen wurden stets vor dem jeweiligen Experiment mit diesem Strahlleistungsmesser kontrolliert. Größte Schwankungen liegen bei ± 2 W und sind hauptsächlich bedingt durch Änderungen des Gasdrucks bzw. -durchflusses. Der Strahlungsmesser selbst wurde nicht kalibriert.

An Optikauteilen wurden Gold-beschichtete Si-Spiegel mit einer Reflektivität von 99.8 % sowie ZnSe-Fenster ($66.0 \times 25.4 \times 3.0$ mm³), die im Brewster-Winkel (23.4°) montiert sind, verwendet.

Direkt vor dem Auskoppelfenster des IR-Lasers befindet sich ein Blendenrad, das TTL-gesteuert entweder Strahlung durch eine kreisförmige Öffnung (\varnothing 1.5 cm) passieren lässt oder abfängt, wobei ein Lüfter zur aktiven Kühlung dient. Das Blendenrad benötigt zum Wechsel zwischen den beiden Positionen etwa (0.9 ± 0.1) s. Der Vorgang des „Öffnens“ der Blende benötigt also etwa diese Zeitspanne, während der IR-Strahl beim Wechsel zur Strahlfänger-Position schon zu Beginn der Bewegung blockiert wird. Nach Passieren der Blende wird der Strahl umgelenkt und mit einem weiteren Spiegel, der an der *Falafel*-Düse befestigt ist, durch ein ZnSe-Fenster in die *Falafel*-Düse eingekoppelt. Zur Vereinfachung der Justierung wird zusätzlich ein HeNe-Laser eingekoppelt, indem ein weiteres ZnSe-Fenster als teilreflektierender Spiegel für dessen Strahlung genutzt wird. Grundsätzlich ist auch ohne den HeNe-Laser eine Justierung des IR-Strahls mithilfe der Fluoreszenzplatten möglich. Ab einer Leistung von einigen Watt des IR-Lasers kann zusätzlich über das Sichtfenster kontrolliert werden, ob der IR-Strahl auf die Molsiebkugel im Kugelhalter trifft, weil die Kugel in dem Fall nach etwa einer Sekunde zu glühen beginnt. Der zusätzliche HeNe-Laser vereinfacht die Justierung allerdings erheblich und liefert als zusätzlichen Vorteil, dass er den Bereich des Kugelhalters ausleuchtet. Dadurch kann beispielsweise durch das Sichtfenster erkannt werden, ob sich eine Kugel im Kugelhalter befindet, ohne den IR-Laser nutzen zu müssen.

Zu der Düsenplatte mit den zwei Schlitzen (gleicher Ausdehnung und Anordnung wie im *Popcorn*-Betrieb) ist zu erwähnen, dass die innere, dem Kugelhalter zugewandte Fläche parabolförmig (\varnothing 1.6 cm) geformt ist, sodass IR-Strahlung (Strahldurchmesser 7.5 mm), die die Kugel (Kugeldurchmesser < 4 mm, s.u.) nicht getroffen hat, zurück auf die Kugel reflektiert wird. Es stehen zwei Düsenplatten mit unterschiedlichen Brennweiten zur Verfügung. Bei der Düsenplatte mit kleinerer Brennweite (13.2 mm) liegt der Brennpunkt im Zentrum der Idealposition der Kugel im Kugelhalter, bei der mit größerer Brennweite (16.0 mm) etwas in Gasfließrichtung davor. Der aktuelle Stand lässt einen experimentellen Vergleich der beiden Düsenplatten noch nicht zu,

aber theoretisch ist die größere Brennweite eher geeignet, die der Düsenplatte zugewandte Seite der Kugel im Halter gleichmäßiger zu erwärmen, während bei kleinerer Brennweite eher punktuell eine stärkere Erwärmung zu erwarten wäre.

Nach dieser ersten Übersicht werden in den nächsten Abschnitten verschiedene Aspekte genauer analysiert, bevor erste Tests vorgestellt werden. In den Abschnitten 9.2 und 9.3 werden Versuche zur Auswahl geeigneter Kugeln behandelt, im Abschnitt 9.4 die Optimierung des Kugelhalters und im Abschnitt 9.5 die Eingrenzung der Dampfdrücke, die für erste Versuche ausgewählte Substanzen aufweisen sollten. Nachdem dann eine Abschätzung der nötigen Strahlungsenergie zur Verdampfung der Substanz vorgenommen wurde (Abschnitt 9.6), werden im Abschnitt 9.7 erste Versuche zur Laserverdampfung vorgestellt. Ein Vergleich zu typischen Laser-Desorptions-Experimenten aus der Literatur erfolgt im Abschnitt 9.8.

Bei den Vorversuchen zur Laserverdampfung werden sich Indizien zeigen, dass vom Laser verdampfte Substanz an den Innenwänden der Düse in der Umgebung des Kugelhalters kondensiert. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden Tests mit vorgewärmtem Trägergas durchgeführt (Abschnitt 9.9). Eine kurze Diskussion der Möglichkeit, Fragmentierungsreaktionen zu untersuchen, erfolgt im Abschnitt 9.10. Ein Ausblick auf die weitere Entwicklung wird im letzten Abschnitt 9.11 unternommen.

9.2 Kugelmateriale

Bei der Wahl eines geeigneten Kugelmateriale gilt es, unter verschiedenen Anforderungen einen Kompromiss zu finden. Zunächst sollte das Material für Standardanwendungen hinreichend chemisch inert sein, um chemische Reaktionen zwischen Kugel und aufgetragener Substanz auch bei höheren Temperaturen zu vermeiden. Damit einher geht, dass das Material selbst strahlungs- und temperaturbeständig sein muss. Wünschenswert ist außerdem eine hinreichende Absorption im Bereich der Laserwellenlänge, um die Aufwärmeeffizienz der beschichteten Kugel mittels Laserstrahlung zu erhöhen. Grundsätzlich ist in der Testphase ein geringer Preis von Vorteil bzw. je nach späterer Auslegung eine leichte Reinigung hilfreich. Da langfristig Gaspulse die verdampfte Substanz zur Expansion bringen sollen, ist eine nicht zu geringe Dichte von Vorteil, damit die Kugel nicht vom Gaspuls mitgerissen wird. Der wichtigste Aspekt ist jedoch, dass eine hinreichende Menge an Substanz an oder in den Kugeln haften können muss.

Je drei Kugeln verschiedener Materialien und Oberflächenbeschaffenheit, jedoch mit ähnlicher Größe, wurden mit Ethylacetamidoacetat ($\text{AcNH-CH}_2\text{-COO-Et}$) beschichtet und die Masse der Beschichtung bestimmt. Die Wahl fiel auf Ethylacetamidoacetat, weil die Untersuchung von Peptid-Modellen analog zu Ref. [191, 205] vorgesehen war.

Trotz des kleinen Umfangs des Tests zeigte sich relativ sicher, dass eine Molekularsiebkugel (Typ 562C, Tab. A.2) mit 14 mg am meisten Substanz tragen kann, während die anderen getesteten Kugelmateriale (bei deutlich geringerer Rauheit) nur 3–4 mg Beschichtung aufnehmen (Tab. A.9). Zum Vergleich sei erwähnt, dass in einem typischen *Popcorn*-Jet Experiment mit 3 g Substanz etwa 200 Pulse bei nicht allzu hoher Aggregatkonzentration durchgeführt werden können. In erster Näherung liegt die pro Gaspuls verbrauchte Substanzmasse damit bei 15 mg, womit eine Molekularsiebkugel etwa die Masse an Substanz für einen Gaspuls tragen kann. Von fein gemörserten Molekularsiebkugeln wurde außerdem ein FTIR Spektrum in Form eines KBr-Presslings aufgenommen (Abb. A.10). Die Qualität des Presslings kann sicherlich noch optimiert werden. Dennoch ist eine starke Absorptionsbande um 1000 cm^{-1} zu erkennen, wo auch der Bereich der Strahlung des CO_2 -Lasers liegt, womit Molekularsieb auch in dieser Hinsicht ein gut geeignetes Trägermaterial ist. Alle weiteren Tests wurden daher mit Molekularsiebkugeln durchgeführt.

9.3 Größenverteilung der Kugeln: Siebttests

Wichtig für einen korrekten Ablauf der „Kugeldosierung“, also des Transports einzelner Kugeln bis in den Kugelhalter, ist eine nicht allzu starken Schwankungen unterliegende Größe und Form der Molsiebkugeln. Andernfalls kommt es zu einer Fehlfunktion, weil beispielsweise eine Kugel nicht in die Bohrung des Schiebers passt oder eine Kugel so klein ist, dass eine zweite Kugel zum Teil mit hineinrutscht, die dann bei Betätigen des Schiebers zerbrochen wird. Grundsätzlich ist eine ideale Kugelform aus Perspektive der Dosierbarkeit das Optimum, jedoch kann an einer solchen Kugel schlechter bzw. weniger Substanz haften bleiben. Anfragen bei verschiedenen Herstellern von Molekularsieb zeigten, dass Molekularsiebkugeln mit schmalerer Größenverteilung nicht ohne weiteres zugänglich sind.¹

Bisher werden beim *Popcorn*-Jet Kugeln mit Durchmessern von 1.6–2.5 mm verwendet, für den *Falafel*-Betrieb wurde jedoch auf solche mit Durchmessern von 2.5–5.0 mm umgestiegen (Tab. A.2). Die kleineren Kugeln stellen bei gegebenem Probekammer-Volumen die bessere Alternative dar, weil sie pro Masse bzw. pro Volumen eine größere Oberfläche aufweisen und damit mehr Substanz tragen können. Hinzu kommt eine verbesserte Packungsdichte der kleineren Kugeln. Im *Falafel*-Betrieb ist jedoch die Substanzmenge pro Kugel ausschlaggebend, weshalb größere Kugeln mit ihrer größeren Oberfläche pro Kugel besser geeignet scheinen. Hinzu kommt, dass die größere Masse die Fehleranfälligkeit der Kugeldosierung bei Gaspulsen verringern sollte. Zudem kann die Kugeldosierung bei größeren Kugeln zuverlässiger gelingen, weil z.B. eine Beschichtung kleinere relative Änderungen des Durchmessers zur Folge hat.

¹Die Fa. Giebel Adsorbents könnte eine Ausnahme sein.

Tab. 9.1: Größenverteilung einer Probe von 950 g Molsiebkgeln des mittleren Durchmessers d zwischen 2.5 und 5.0 mm gesiebt mit Schlitzsieben.

d/mm	< 3.2	3.5–3.2	4.0–3.5	> 4.0
Massenanteil	14 %	28 %	30 %	28 %

In ersten Tests stellte sich schnell heraus, dass eine derart breite Größenverteilung der Molsiebkgeln mit Durchmessern zwischen 2.5 und 5.0 mm kaum geeignet ist, die Dosierung einzelner Kugeln zu ermöglichen. Unter der Annahme, dass die relativen Häufigkeiten der Kugeln mit mittlerem Durchmesser am größten ist, wurden einfache Siebe zum Aussortieren der größeren und kleineren Kugeln genutzt. Grundsätzlich müsste ein leistungsstarker Siebmechanismus Kugeln mit starker Abweichung von idealer Kugelform aussortieren können. In erster Näherung bedeutet das, dass der Siebmechanismus die Ausdehnung der Kugel in den drei Raumrichtungen kontrollieren muss. Tatsächlich sind in Anlehnung an Kreiseltypen stark oblate oder prolata Kugeln nicht besonders häufig. Die Vorsortierung der Kugeln konnte dementsprechend mit Schlitzsieben erfolgen, mit denen Kugeln in nur einer Dimension, nämlich der Schlitzbreite, selektiert werden können, weil die Schlitzlänge deutlich größer als der Kugeldurchmesser gewählt ist. Entsprechende Siebe wurden verwendet, um eine Sortierung von Molsiebkgeln vorzunehmen (Tab. 9.1), wobei im Bereich zwischen 3.5 und 4.0 mm knapp der größte Massenanteil an Kugeln gefunden wurde. Die relative *Anzahl* an Kugeln wäre größer als der Massenanteil im Fall kleinerer Durchmesser und kleiner bei größeren Durchmessern. Ein Test der Kugeldosierung mit Kugeln des Durchmessers 3.5–4.0 mm lieferte in vier der elf Durchläufe eine Fehlfunktion, womit eine Nachbesserung notwendig war.

Weil Abweichungen von idealer Kugelform als ein möglicherweise wichtiger Aspekt angesehen wurden, schien eine Verfeinerung der Siebtechnik angemessen. Mit einem Lochsieb (Lochdurchmesser 3.8 mm), durch das nur etwa ein Viertel der Kugeln aus dem Durchmesserbereich 3.5–4.0 mm passen, wird nun der Durchmesser der Kugel in zwei Dimensionen gleichzeitig kontrolliert. Mit diesen Kugeln (3.5–3.8 mm) gelingt die Kugeldosierung in etwa 90 % der Fälle. Wichtig ist, dass die verbliebenen 10 % Fehldurchläufe darstellen, in denen der Kugelnachschub zunächst ausbleibt, und ein erneuter Durchlauf des Dosiervorgangs demnach die einfache Lösung ist. Der kritischere Fehler, dass eine Kugel festsetzt oder zerstört wird, tritt deutlich seltener auf. Auf diese Weise ausgewählte Kugeln sind in allen weiteren Tests verwendet worden.

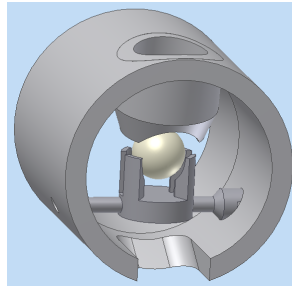


Abb. 9.3: Der alte Kugelhalter mit Blick in Gasfließrichtung.

9.4 Der Kugelhalter

In Abb. 9.3 ist der im Folgenden „alt“ genannte Kugelhalter mit einer Molsiebku­gel zu sehen. Der „neue“ Kugelhalter wird im Anschluss diskutiert. Um eine Einschätzung von der Größe zu bekommen, sei der für die Abbildung angenommene Durchmesser der Molsiebku­gel von 4 mm genannt. Die Blickrichtung ist in Gasfließrichtung, auf der hinteren Seite folgt also die Düsenplatte. Der Kugelhalter besitzt vier Stege, die nach innen abgerundet sind und die Kugel tragen. Die Stege sind derart angeordnet, dass sie die Kugel in Gasfließrichtung vorn und hinten möglichst wenig verdecken, sodass die von vorn kommende und die von der Düsenplatte reflektierte IR-Laserstrahlung möglichst auf die Kugel und nicht auf die Stege trifft. Der Kugelhalter ist auf einer Quer­stange fixiert. Diese Quer­stange ist mit der Druckluftsteuerung zwischen zwei Positionen drehbar. Nach Bestrahlung durch den Laser wird der Halter nach vorn gekippt, sodass die Molsiebku­gel durch die Öffnung nach unten in den Abfallbehälter fallen kann. Nachdem der Halter wieder in die gezeigte Position zurückgedreht worden ist, kann durch die Öffnung oberhalb des Kugelhalters die nächste Molsiebku­gel aus dem Reservoir in den Halter gelangen und der Zyklus beginnt von Neuem.

In der gezeigten Darstellung wirkt die gesamte Anordnung von Kugelhalter, Kugel und der Verlängerung der Durchführung oberhalb von Kugel und Halter relativ eng. Tatsächlich musste jedoch festgestellt werden, dass Gaspulse in einigen Fällen die Kugel aus dem Halter reißen. Um die Stabilität der Kugel im Halter zu erhöhen, wurden optimierte Varianten erprobt. Die zwei in Gasfließrichtung hinteren Stege wurden um etwa 1 mm verlängert, sodass der Kippmechanismus gerade noch möglich ist. Damit wird auf der direkt dem Laserstrahl ausgesetzten Seite der Kugel keine zusätzliche Fläche verdeckt, was sich auf den Heizprozess auswirken könnte, und die Kugel liegt etwa auf gleicher Höhe, die für den Transport zum Abfallbehälter entscheidend ist. Weil der Weg in Richtung Düsenplatte besser versperrt ist, liegt die Kugel bei Gaspulsen stabiler im Halter. Es ist nach wie vor denkbar, dass Turbulenzen die Kugel in die entgegengesetzte Richtung aus dem Halter reißen. Grundsätzlich ist es problematischer, wenn eine Kugel vom Gaspuls zwischen Halter und Düsenplatte transportiert

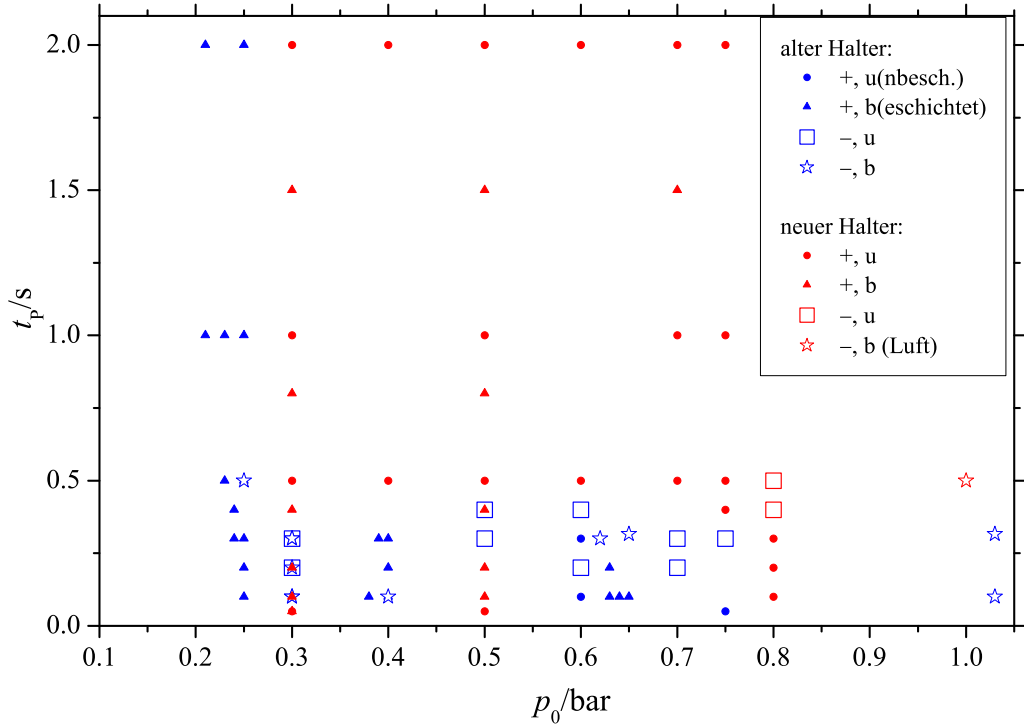


Abb. 9.4: Vergleich des Verhaltens von Molsiebkuugeln bei Gaspulsen in Abhängigkeit der Pulsdauer t_p und des Stagnationsdrucks im Reservoir p_0 unter Verwendung des alten Kugelhalters (blau) aus Abb. 9.3 und eines neuen Kugelhalters (rot) mit zwei verlängerten Stegen. +/– sowie ausgefüllte und leere Symbole kennzeichnen, dass die Kugel nach dem Gaspuls noch im Halter lag bzw. aus dem Halter gerissen wurde, u und b kennzeichnet unbeschichtete und mit Dodecanol beschichtete Molsiebkuugeln.

wird, da sie dort für den Rest des Experiments verbleibt. Auf der dem Laserstrahl zugewandten Seite ist allerdings die Einkerbung zum Abfallbehälter, sodass die meisten Kugeln in den Abfallbehälter gelangen, auch wenn sie in dieser Richtung aus dem Halter gerissen wurden.

Um die beiden Kugelhalter zu vergleichen, sind in Abb. 9.4 einige Testdurchläufe mit Gaspulsen in Abhängigkeit der Pulsdauer t_p und des Stagnationsdrucks p_0 graphisch dargestellt. Tests mit Molsiebkuugeln mit und ohne Beschichtung mit Dodecanol sind entsprechend markiert (b, u), der alte und der neue Kugelhalter sind farblich unterschieden. Ein erfolgreicher Puls, nach dem die Kugel unverändert im Halter lag, ist mit ausgefüllten Symbolen (in der Legende mit +) gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass mit dem alten Kugelhalter ein hinreichend stabiler Betrieb nur bei Reservoirdrücken bis zu 0.25 bar gelingt und die Fehlerhäufigkeit bei größeren Reservoirdrücken sprung-

haft auf möglicherweise rund 50 % ansteigt. Die Pulsdauer scheint im untersuchten Bereich kaum einen Einfluss darauf zu haben. Dies ist insofern plausibel, als die Turbulenzen und auch die Kraft auf die Kugel bei Beginn des Gaspulses am größten sein sollten, was durch den subjektiven Eindruck unterstützt wird, dass Kugeln entweder sofort oder gar nicht aus dem Halter gerissen werden. Für das Mitreißen der Kugel ist eine Mindestdauer des Pulses nötig, sodass im Grenzfall kleiner Pulsdauern durchaus eine Abhängigkeit erwartet wird.

Mit dem neuen Kugelhalter hingegen wird ein stabiler Betrieb bis zu 0.75 bar Stagnationsdruck gefunden, was als eine deutliche Verbesserung angesehen werden kann. Für alle im Folgenden gezeigten Vorversuche wurde jedoch der alte Kugelhalter verwendet, weil der neue Kugelhalter eine relativ junge Modifikation darstellt.

9.5 Eingrenzung der geeigneten Dampfdrücke

Ein wesentlicher Unterschied zur *Popcorn*-Düse ist, dass die Substanz auf den Kugeln nicht zwischen Überströmventilen gelagert wird. Der Grund für die derartige Konstruktion ist, dass von dem Laserstrahl verdampfte Substanz einen möglichst kurzen Weg zur Düse haben sollte, um Rekondensation zu minimieren. Die Substanz kann also im kalten Zustand ungehindert durch die Düsenschlitze diffundieren, wovon in geringerem Maß auch Substanz auf Kugeln im Molsiebreservoir betroffen ist. Es zeigt sich, dass 1-Decanol bei 20–25 °C im Molsiebreservoir innerhalb von etwa einer Stunde komplett von den Kugeln verdampft ist, während mit 1-Dodecanol beschichtete Kugeln auch nach einigen Stunden Lagerung im Kugelhalter noch eine hinreichende Menge Substanz tragen und sich daher für weitere Tests besser eignen. Der Dampfdruck von 1-Decanol liegt bei 25 °C bei etwa 1 Pa,^[206,207] der von 1-Dodecanol bei < 0.3 Pa.^[206] Da die *Falafel*-Düse letztlich auf schwer flüchtige Substanzen ausgelegt ist, scheinen die fehlenden Überströmventile keine wesentliche Einschränkung darzustellen.

In Abb. 9.5 ist eine detaillierte Analyse des Verdampfungsprozesses für 1-Decanol dargestellt. Die Spektren sind von oben nach unten zeitlich aufeinander folgend aufgenommen. Bei Spektrum A handelt es sich um ein Testspektrum, das im evakuierten Zustand mit je einer Minute Messzeit für Hintergrund und Probe aufgenommen wurde. Für die nachfolgenden Spektren sind lediglich Probespektren aufgenommen worden, das Hintergrund-Spektrum von A dient also für alle Spektren als Hintergrund. Vor der Aufnahme der Probespektren B wurden 10 mit 1-Decanol beschichtete Molsiebkugeln in das Molsiebreservoir gelegt, wofür belüftet werden musste. Danach wurde evakuiert und zügig ein erstes Probespektrum aufgenommen (B₀, 60 s Messzeit). Im Anschluss daran wurde ein weiteres Probespektrum (B₁, 30 s Messzeit) aufgenommen und nach etwa 30 s ein drittes (B₂). In der Nomenklatur bedeuten die Indizes also den

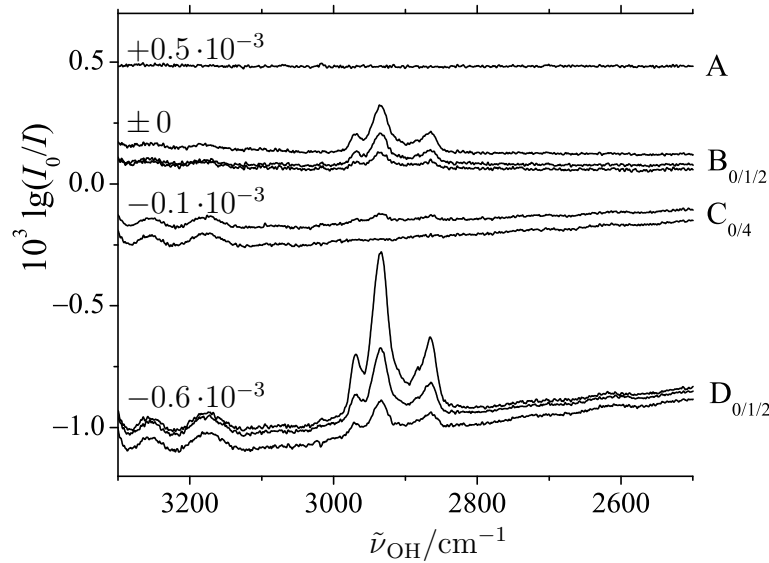


Abb. 9.5: Zur Verdampfung von auf Molsiebkuugeln aufgetragenem 1-Decanol. Angegeben sind vertikale Verschiebungen (links) der Spektrenblöcke A–D. Für Details zum Ablauf des Tests siehe Fließtext.

Beginn der Aufnahme des Probespektrums in Minuten, wobei das erste nach Evakuieren aufgenommene Spektrum den Index 0 trägt. Es wurde dann wieder belüftet, um zu ermitteln, inwiefern die Kugeln im Molsiebrezervoir noch Substanz trugen. Nach erneutem (etwas längerem) Evakuieren wurden die Probespektren des Blocks C aufgenommen (je 60 s Messzeit) und wieder belüftet. Vor Aufnahme von Block D wurden die 10 nach wie vor mit reichlich Decanol beschichteten Kugeln durch Betätigen des Dosiermechanismus zum Kugelhalter befördert, ohne jedoch Kugeln zum Abfallbehälter zu befördern, sodass alle 10 Kugeln im Bereich des Kugelhalters lagen.

Der wachsende zeitliche Abstand zwischen Probe und Hintergrund sorgt für zunehmend stärker ausgeprägte Artefakte in Form von Wellen und einer gekrümmten Basislinie. Die Wellen stehen vermutlich mit der Verwendung eines spektralen Filters in Zusammenhang. CH-Streckschwingungsbanden von 1-Decanol sind am Anfang der Messblöcke (Indexe 0) gut zu erkennen, fallen jedoch auf einer Zeitskala von Minuten wieder ab. Das Befördern der Kugeln in die Nähe der Düsen-schlitzte lässt die CH-Streckschwingungsbanden deutlich größer werden. Die räumliche Nähe erleichtert also erwartungsgemäß den Transport der beschichteten Substanz durch die Düsen-schlitzte.

Ein analoger Test wurde auch mit 1-Dodecanol durchgeführt (nicht gezeigt). Die beobachteten Banden erreichen wegen des geringeren Dampfdrucks von Dodecanol weniger als die halbe Intensität.

Tab. 9.2: Variablen zur Abschätzung der nötigen Strahlungsenergie (Gl. 9.1).

Variable	Bedeutung
c_p^{Kugel}	molare Wärmekapazität von Molekularsieb
C_p^{Kugel}	Wärmekapazität einer Molsiebkugel
f_{Strahl}	Anteil von Strahlung, die die Molsiebkugel trifft, an der gesamten Strahlung
f_{Abs}	Anteil von absorbierter Strahlung an der gesamten Strahlung, die die Molsiebkugel erreicht
f_{Erw}	Anteil von Kugel und Substanz, der tatsächlich erwärmt wird
n_{Subst}	Stoffmenge der Substanz auf der Molsiebkugel
ΔH_{Vap}	molare Enthalpie, die sämtlichen Phasenwechseln der Substanz Rechnung tragen soll
c_p^{Subst}	molare Wärmekapazität der Substanz auf der Kugel

9.6 Abschätzung der Strahlungsenergie

Um einen Eindruck davon zu bekommen, ob die Verdampfung von Substanz in vernünftiger zeitlicher Größenordnung erreichbar ist, sei eine notwendigerweise sehr grobe Abschätzung unternommen. Es wird auf eine benötigte Strahlungsenergie E_L hingearbeitet, die der Laser auszusenden hat. Die Bedeutungen aller im Folgenden diskutierten Variablen sind in Tab. 9.2 zusammengefasst.

Da es sich bei den zu untersuchenden Substanzen in der Regel um Feststoffe und selten um Flüssigkeiten handeln dürfte, weil der Schwerpunkt auf großen Molekülen liegen wird, muss die Substanz vom Laserstrahl erwärmt, gegebenenfalls geschmolzen und zuletzt verdampft werden. Für diese Prozesse wird daher eine Verdampfungsenthalpie ΔH_{Vap} benötigt, in der die Prozesse der Sublimation bzw. des Schmelzens und Verdampfens enthalten seien. Außerdem sei damit erfasst, dass die der Kugeloberfläche nahen Schichten der Substanz mit einer Adsorptionsenthalpie gebunden sind, was jedoch nur einen kleinen Anteil an Substanz betreffen sollte. Neben der Änderung des Aggregatzustandes muss auch die Erwärmung beachtet werden. Über eine mittlere Wärmekapazität der Substanz c_p^{Subst} kann die zur Erwärmung um ΔT nötige Enthalpie abgeschätzt werden. Für die zur Erwärmung der Stoffmenge n_{Subst} nötige Strahlungsenergie gilt also $E \propto n_{\text{Subst}} (\Delta H_{\text{Vap}} + c_p^{\text{Subst}} \Delta T)$.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass auch die Molsiebkugel von dem Laserstrahl erwärmt wird, womöglich stellt sie sogar den Primärabsorber der Laserstrahlung dar (s.o.). Der Einfachheit halber sei davon ausgegangen, dass die Kugel bis zum Verdampfen der Substanz um die gleiche Temperaturdifferenz erwärmt wird wie die Substanz selbst. Da der Verdampfungsprozess an dieser Stelle der interessierende Aspekt ist, ist

nicht relevant, inwiefern sich die Kugel nach Verdampfen des wesentlichen Anteils der Substanz weiter erwärmt. Während die Kugel noch Substanz trägt, sollte der Wärmeübergang von der Kugel zur Substanz hinreichend schnell erfolgen, sodass eine extrem höhere Temperatur der Kugel gegenüber der Substanz nicht sehr wahrscheinlich ist. Wenngleich die Molsiebkugeln zwar in einigen Tests mit direkter Bestrahlung durch den Laser zum Glühen gebracht wurden und danach schwarz verfärbt waren, wurde eine Änderung des Aggregatzustandes sinnvollerweise nie beobachtet. Die Wärmekapazität einer Molsiebkugel C_p^{Kugel} kann aus der Masse und Materialdaten abgeschätzt werden, wobei $E \propto C_p^{\text{Kugel}} \Delta T$ gilt.

Zuletzt müssen noch einige Aspekte beachtet werden, die im Grunde eine Effizienz oder Ausbeute einiger Prozesse betreffen. Diese Variablen haben also einen Wertebereich zwischen 0 und 1. Da ist zum einen die Frage nach dem Anteil an Strahlung f_{Strahl} , der tatsächlich auf die Molsiebkugel trifft. Da der Laserstrahl die Kugel möglichst vollständig ausleuchten soll, wird er nicht fokussiert, womit ein gewisser Anteil an Strahlung selbst bei perfekter Justierung die Kugel nicht treffen wird. Hinzu kommt, dass ein Teil der Kugeloberfläche vom Kugelhalter verdeckt wird, also stattdessen der Kugelhalter erwärmt wird. Um diesen Faktor auszugleichen, muss die Laserleistung erhöht werden, die nötige Strahlungsenergie ist also in erster Näherung antiproportional zu f_{Strahl} . Letzteres trifft auch auf f_{Abs} zu, das den Anteil an tatsächlich absorbiertes Strahlung gegenüber der gesamten, die Kugel erreichenden Strahlung angeben soll, letztendlich also ein Maß der Balance zwischen Absorption, Streuung und Reflektion darstellt. Bisher wurde angenommen, dass die gesamte Kugel und die gesamte Substanz von absorbiertes Strahlung erwärmt werden. Eine weitere Variable f_{Erw} wird also benötigt, um den Anteil von Kugel und Substanz zu erfassen, der von der absorbiertes Strahlung tatsächlich (vollständig) erwärmt wird. Die Stege des Kugelhalters schirmen beispielsweise einen kleinen Teil der Oberfläche ab und die der Düsenplatte zugewandte Seite der Kugel könnte ungleichmäßig bestrahlt werden, sodass kleine Bereiche weniger stark erwärmt werden. Damit wäre verbunden, dass nicht nur die Kugel, sondern auch die Substanz nicht vollständig erwärmt wird. f_{Erw} verringert die nötige Strahlungsenergie, es besteht also in erster Näherung Proportionalität. Dieser Effekt verliert vermutlich mit wachsender Bestrahlungsdauer (bei gleicher eingebrachter Strahlungsenergie) an Relevanz, weil dann mehr Zeit für Wärmeleitung und -übergang bleibt.

Insgesamt wird damit folgende Gl. 9.1 für die nötige Strahlungsenergie vom Laser E_L pro beschichteter Molsiebkugel erhalten:

$$E_L = \left(n_{\text{Subst}} \cdot \left(\Delta H_{\text{Vap}} + c_p^{\text{Subst}} \Delta T \right) + C_p^{\text{Kugel}} \Delta T \right) \cdot \frac{f_{\text{Erw}}}{f_{\text{Abs}} \cdot f_{\text{Strahl}}} \quad (9.1)$$

Die bisherige Betrachtung beinhaltet zwei weitere, wichtige Annahmen. Der Wärmeübergang von der Kugel auf den Kugelhalter ist vernachlässigt. Indirekt wird der Kugelhalter insofern durch f_{Strahl} beachtet, als ein gewisser Anteil der Strahlung den

Halter trifft. Deshalb wird der Kugelhalter durchaus selbst erwärmt, auch wenn vermutlich ein größerer Anteil an Strahlung reflektiert statt absorbiert wird. Ist dieser Prozess relevant, wird die benötigte Laserenergie größer als im Rahmen des Modells von Gl. 9.1 beachtet. Zudem wird der Verlust von Wärme an die Umgebung nicht beachtet, im Gasstrom wird dagegen der Stoffübergang sicher auch von reinem Wärmeübergang begleitet. Zumindest im Vakuum ist der Wärmeverlust über Restgas vernachlässigbar. Verlust über Wärmestrahlung dürfte erst wichtig werden, wenn die Kugel bereits am Glühen ist, also der wesentliche Teil an Substanz bereits verdampft ist. Auch dieser Aspekt erhöht die benötigte Laserenergie.

Für die Variablen von Gl. 9.1 gilt es nun, sinnvolle Abschätzungen zu gewinnen. Eine typische Molsiebku­gel hat eine Masse von etwa 0.04 g. Bei Molekularsieb handelt es sich um Aluminiumsilikate. In Korrespondenz mit dem Kundenservice der Fa. Carl Roth GmbH wurde bestätigt, dass die Zusammensetzung der Summenformel $\text{Me}_x^+[(\text{AlO}_2^-)_x(\text{SiO}_2)_x] \cdot y \text{H}_2\text{O}$ genügt. Als Metall Me^+ werden dabei Kalium-, Natrium-, oder Kalzium-Ionen (mit angepasster Summenformel) für Molekularsiebe mit 3, 4 oder 5 Å Porengröße verwendet. Es handelt sich jeweils um Zeolithe des Typs A. Zusätzlich kommen Ton-Binder zur Granulierung zum Einsatz. Die Hauptelemente sind also Aluminium, Silizium, Kalium und in größtem Anteil Sauerstoff, deren molekulare Massen jeweils etwa 27, 28, 39 und 16 g/mol sind. Eine plausible Abschätzung der mittleren molaren Masse (pro Atom) im Molsieb ist also 20 g/mol, wenn der Wasseranteil nicht allzu hoch ist. Über die Regel von Dulong-Petit, dass sich die Wärmekapazität (bei konstantem Druck) eines Festkörpers mit wachsender Temperatur von kleineren Werten aus an $c_p = 3R$ annähert, wobei R die Gaskonstante ist, kann die molare Wärmekapazität zu $20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ angenommen werden.^[208] Mit einer Masse von 0.04 g und einer mittleren molaren Masse von 20 g/mol ergibt sich eine Wärmekapazität einer typischen Molsiebku­gel zu $C_p^{\text{Kugel}} = 0.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Nun werden die Ausbeute-Variablen f_i abgeschätzt. Für f_{Strahl} als Anteil der die Kugel treffenden Strahlung an der Gesamtstrahlung wird ein Wert von 0.7 angenommen. Mit dem mittleren Strahldurchmesser von 7.5 mm (s.o.) verfehlt ein Teil der Strahlung die Kugel, aber die Reflektionsfläche an der Innenseite der Düsenplatte fokussiert einen Anteil zurück auf die Rückseite der Kugel. Da die Reflektionsfläche an der Rückseite eine sehr ähnliche Größe wie das Einkoppelfenster aufweist, ist ein wesentliches Verfehlen der Kugel und der Reflektionsfläche unwahrscheinlich, zumal das Glühen der Kugel zur Kontrolle diene. Verluste von Strahlung vor Eintritt in die *Falafel*-Düse sind gering einzuschätzen, weil nur zwei Spiegel und außer zur Justierung keine Blenden eingesetzt werden, und werden vernachlässigt. Der Anteil an absorbierter Strahlung f_{Abs} ist schwierig einzuschätzen. Das IR Spektrum von gemörserten Molsiebku­geln (Abb. A.10) legt nahe, dass bei der vorliegenden Schichtdicke nahezu vollständige Absorption in dem spektralen Bereich möglich ist. Streuung wirkt dem entgegen und ein Wert von 0.6 dient als erste Abschätzung. Die Effizienz bei der Erwärmung der Substanz und der Molsiebku­gel f_{Erw} wird insgesamt recht hoch ein-

geschätzt. Die Überlegungen zum Wärmeübergang von der Kugel auf die Substanz und zur Reflektion der Strahlung an der Innenseite der Düsenplatte sprechen dafür, dass die Kugel relativ vollständig erwärmt wird, sicherzustellen ist es allerdings nur schwer. Dennoch ist in den Tests der Bestrahlung von Substanz tragenden Kugeln keine Restsubstanz auf den Kugeln erkennbar gewesen. Ein sinnvoller Wert scheint daher bei 0.9 zu liegen.

Mit den genannten Abschätzungen wird für den Quotienten $f_{\text{Erw}}/(f_{\text{Abs}} \cdot f_{\text{Strahl}})$ ein Wert von etwa 2.1 erhalten. In dieser Abschätzung kann demnach etwa die Hälfte der Laserstrahlungsleistung zum relevanten Prozess (Erwärmung und Verdampfung) genutzt werden.

Hinsichtlich der Temperaturdifferenz ΔT scheint ein Wert von 250 K plausibel. Eine Differenz von etwa 150 K wäre mit dem *Popcorn-Jet* erreichbar, was durch den *Falafel-Jet* übertroffen werden sollte. Durch das Glühen der Kugeln kann von erreichten Temperaturen in der Größenordnung von 10^3 K^[208] ausgegangen werden, aber wie bereits erwähnt vermutlich erst nach dem Verdampfen der aufgetragenen Substanz.

Bisher sind Variablen diskutiert worden, die von der beschichteten Substanz weitgehend unabhängig sind. Nun folgen die Substanz-spezifischen am Beispiel des 1-Dodecanols. Anhand von Tab. A.9 kann davon ausgegangen werden, dass eine Molsieb-kugel rund 15 mg Substanz tragen kann, was bei einer molekularen Masse von 186 g/mol eine Stoffmenge $n_{\text{Subst}} = 0.081$ mmol bedeutet. Für ΔH_{vap} sei die Verdampfungsenthalpie (bei 298 K) von 90 kJ/mol verwendet,^[206,209] weil Dodecanol bei üblichen Umgebungstemperaturen durchaus in flüssiger Form auf den Kugeln vorliegen kann. Für die Wärmekapazität (gasförmigen Dodecanols) c_p^{Subst} wird ein mittlerer Wert von etwa $350 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ im Bereich zwischen 300 und 500 K verwendet.^[209]

Mit den genannten Daten wird etwa $E_L = 50$ J, also 25 J im Fall vollständiger Umsetzung von Strahlungsenergie in Kugel- und Substanzerwärmung, erhalten. Die 25 J teilen sich zu drei ähnlich großen Teilen in Erwärmung der Kugel und der Substanz sowie der Verdampfung der Substanz auf, sodass keiner der Prozesse vernachlässigbar scheint. Selbst bei einer Laserleistung von 50 W wäre die nötige Dauer der Bestrahlung immerhin 1 s, in der Größenordnung von 3 Scans im typischen *Popcorn-Jet*-Betrieb. Es muss allerdings erneut darauf hingewiesen werden, dass die Fehlerbalken in dieser Abschätzung durchaus groß sind. Grundsätzlich legt die Betrachtung jedoch nahe, dass mit dem IR-Laser die richtige Größenordnung an Strahlungsenergie eingebracht werden kann.

9.7 Vorversuche zur Laserverdampfung

Für erste Tests zur Bestrahlung beschichteter Molsieb-kugeln mit IR-Laserstrahlung wurden die Substanzen 1-Dodecanol und Decansäure ausgewählt. Zur Untersuchung

schien der CH-Streckschwingungsbereich in mehrerlei Hinsicht geeignet zu sein. Auf B97D/TZVP-Niveau wird in harmonischer Näherung über alle CH-Streckschwingungsmoden summiert für 1-Dodecanol eine IR Bandenstärke von 990 km/mol (all-trans Konformer) und für Decansäure 640 km/mol (tg-Konformer^[14]) vorhergesagt. Der Nachweis dieser Substanzen profitiert also von einer hohen IR Bandenstärke. Hinzu kommt, dass andere spektrale Bereiche stärker von Luftbestandteilen betroffen sind. Für die Testphase scheinen lange Wartezeiten zur Minimierung von H₂O- und CO₂-Banden hinderlich und Reste dieser Substanzen sind weitgehend irrelevant für die interessierenden Fragestellungen. Die Eignung von Dodecanol hinsichtlich des Dampfdrucks wurde bereits diskutiert. Bei 298 K scheint (feste) Decansäure einen etwas niedrigeren Dampfdruck zu haben als 1-Dodecanol,^[206,210] wobei auch ein Vergleich der Siedetemperaturen von Dodecanol (532 K^[207]) und Decansäure (541.8 K^[207]) nahe legt, dass Decansäure ähnlich geeignet ist. Hinzu kommt der Aspekt, dass mit Decansäure ein System getestet werden kann, das bei Umgebungstemperatur typischerweise in fester Form vorliegt (Schmelztemperatur 305.1 K^[207]), während Dodecanol bei vielen Tests flüssig war (Schmelztemperatur 297.9 K^[206]).

Popcorn-Jetspektren von 1-Dodecanol im CH-Streckschwingungsbereich sind im Anhang in Abb. A.11 zu finden, für Decansäure sei auf Ref. 14 verwiesen. Darin sind zwar keine *Popcorn*-Jetspektren von Decansäure im CH-Streckbereich enthalten, aber Spektren der flüssigen Phase und die zu erwartende, qualitative Ähnlichkeit der *Popcorn*-Jetspektren mit denen von Heptan-, Oktan-, und Nonansäure lässt eine Einschätzung zu.

Im Folgenden werden verschiedene Abläufe der trs-Methode (Kap. 2.2) vorgestellt, die im Rahmen verschiedener Makros ausgeführt werden. Ohne Gasstrom kamen die Makros JET_LaserHeat.mtx und JET_CALC_LaserHeat.mtx in unterschiedlichen Varianten zum Einsatz und mit Gasstrom JET_LaserHeatPuls.mtx und JET_CALC_LaserHeatPuls.mtx in unterschiedlichen Varianten. Sie stellen Erweiterungen der *Popcorn*-Makros (JET_POPCORN.mtx und JET_CALC.mtx) dar, die an den jeweiligen Ablauf der trs-Methoden angepasst wurden. Die Makros werden mit analogen Experimenten INSB4DSFRLaserHeat.xpm und INSB4DSFRLaserHeatPuls.xpm verknüpft, die schlicht Kopien der *Popcorn*-Experimente darstellen, rufen jedoch die entsprechenden trs-Methoden auf. In die Makros sind Sicherheitsabfragen eingearbeitet, sodass vor dem Starten des Messvorgangs (also vor dem Ausführen der trs-Methode) stets eine frische (beschichtete) Molsiebkuigel in den Kugelhalter transportiert und der erfolgreiche Vorgang bei angeschaltetem HeNe-Laser kontrolliert werden kann. Es wird nur der Code der komplexesten Makro- und trs-Variante gezeigt, worauf an der Stelle deren Verwendung verwiesen wird.

Zunächst gilt es, ohne Gasstrom einen Erwärmungseffekt in Form eines Anstiegs an Bandenintensität unter IR-Laserbestrahlung nachzuweisen. Dazu wird eine trs-Methode mit folgendem Ablauf erstellt (zu Abb. 9.6):

- Aufnahme von 50 Hintergrundinterferogrammen
- Signal zum Öffnen der Blende des IR-Lasers (Dauer etwa 0.9 s)
- Wartezeit (1000 ms)
- Aufnahme von Probeinterferogrammen p

Die Blende ist während der gesamten Zeit zur Aufnahme der Probeinterferogramme geöffnet, wofür eine Dauer von 330 ms für eine Scanperiode (aus Datenaufnahme und Spiegelrückbewegung) angenommen wird (Kap. 2.2). Von diesem Ablauf werden mehrere Wiederholungen durchgeführt. Für jede Wiederholung wird durch Betätigen des Dosiermechanismus eine frische, beschichtete Molsiebkugel in den Kugelhalter transportiert. Eine „Wiederholung“ ist also das Analogon zu einem „Puls“ im *Popcorn-Jet*-Betrieb und entspricht dem einmaligen Durchlaufen der trs-Methode.

Abb. 9.6 zeigt mit diesem Ablauf aufgenommene Probespektren. Die CH-Streckschwingungsbanden von 1-Dodecanol sind einzig im Spektrum c, bei dem als Blindprobe der Laser abgeschaltet war, nicht erkennbar. Bei höherer Laserleistung steigen auch die Bandenintensitäten. Die Bestrahlung mit IR-Laserstrahlung scheint also die Verdampfung von Dodecanol zu beschleunigen.

Die Tatsache, dass mindestens 10 Probeinterferogramme je Wiederholung aufgenommen wurden, der Laser die Kugel also mehr als 3 s lang bestrahlte, wirft die Frage auf, wie lange der Verdampfungsprozess andauert. Um einen detaillierteren Eindruck von dem zeitlichen Verlauf zu bekommen, wurde die trs-Methode (und die entsprechenden Makros) derart erweitert, dass mehrere Probeinterferogramm-Blöcke p_x aufgenommen werden. Der Ablauf der erweiterten trs-Methode ist der folgende (zu Abb. 9.7):

- Aufnahme von 50 Hintergrundinterferogrammen
- Signal zum Öffnen der Blende des IR-Lasers (0.9 s)
- Wartezeit (800 ms)
- Aufnahme von Probeinterferogramm-Blöcken p1 bis p5 (je 5 Interferogramme) und p6 bis p10 (je 10 Interferogramme)

Zu allen Probe-Blöcken p_x werden dann Probe-Absorbanzspektren p_{xm} bezogen auf die Hintergrundscans gebildet, die alle in Abb. 9.7 gezeigt sind. Es zeigt sich, dass Dodecanol-Banden durchaus schon in den ersten Probe-Blöcken (p_{1m} und p_{2m}) erkennbar sind, aber erst ab p_{3m} (also nach Bestrahlung während 10 Scanperioden abzüglich der kleinen Differenz von 0.1 s zwischen Wartezeit und Blendenöffnungs-dauer) die Grenz-Intensität erreichen, die über einen relativ langen Zeitraum konstant bleibt. Angesichts der obigen Abschätzung zur benötigten Laserenergie wäre

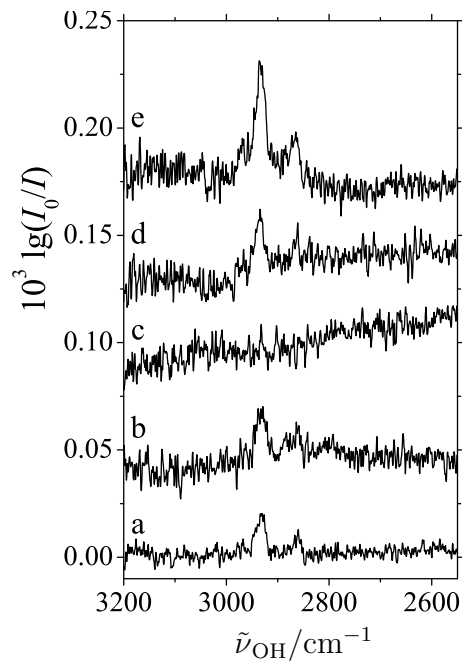


Abb. 9.6: Erste Tests zur Laserverdampfung mit 1-Dodecanol als Substanz. Laserleistungen sind bei a und b 8–9 W, bei c ist kein Laser verwendet, bei d 11 W und bei e 14 W. Bei a wurden 10 Wiederholungen durchgeführt, bei b–e nur 5. Je Wiederholung wurden 20 (a) bzw. 10 (b–e) Probeinterferogramme aufgenommen. Das niedrigere Rauschniveau in a ist also plausibel. Für weitere Details siehe Text.

durchaus plausibel, dass der Verdampfungsprozess über mehrere Sekunden andauert, was sich auch in der Anfangsverzögerung niederschlagen scheint. Allerdings beträgt die gesamte Messdauer vom Beginn der Aufnahme von p3- bis zum Ende von p10-Interferogrammen etwa 20 s, was für den reinen Verdampfungsprozess sehr lang erscheint. Grundsätzlich wird ohne Trägergas ein rein effusiver Austritt der Substanz durch die Düsenöffnung erwartet, der zeitlich stark gestreckt sein wird. Die plausibelste Erklärung ist, dass die Substanz zwar zügig von der Molsiebkuugel abdampft, danach jedoch auf den umgebenden Wänden kondensiert. Dann würde mit wachsender Mess- und Bestrahlungszeit der Prozess der Erwärmung in der Umgebung vom Kugelhalter, der eine erneute Verdampfung bewirken würde, relevanter. Dafür spricht auch, dass nach Testdurchläufen dieser Art insbesondere an der Innenseite der Düsenplatte Ablagerungen von Substanz (auch am Geruch erkennbar) zu beobachten waren.

Die Kondensation von verdampfter Substanz an Wänden wurde von vornherein als eine wahrscheinliche Komplikation eingeschätzt. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, den Bereich der Düsenplatte zusätzlich (elektrisch) zu beheizen. Sofern die

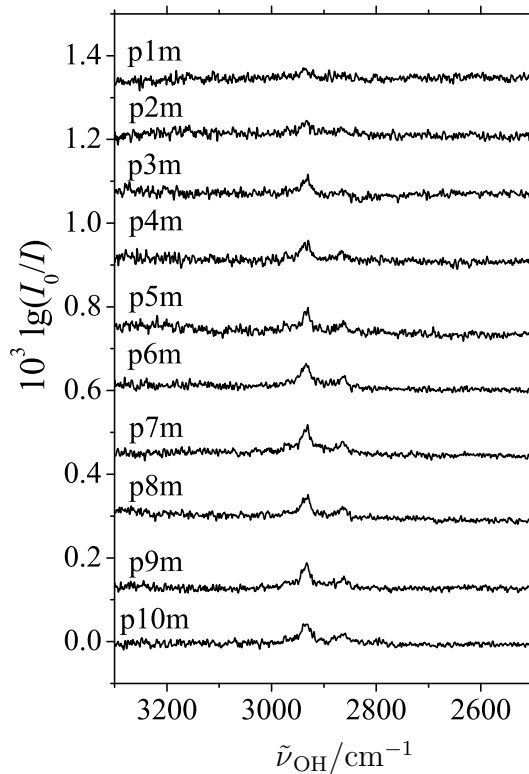


Abb. 9.7: Zur Verdampfungsgeschwindigkeit von auf einer Molsiebkuigel aufgetragenem 1-Dodecanol unter Bestrahlung mit 15 W IR-Laserstrahlung. Auch nach zehn aufeinander folgenden Blöcken aus Probe-Interferogrammen (p1m bis p5m je 5 Interferogramme, p6m bis p10m je 10 Interferogramme) während andauernder Bestrahlung wird noch 1-Dodecanol detektiert; Mittelung aus 5 Wiederholungen mit 5 beschichteten Kugeln.

Aufenthaltszeit der Kugel im Kugelhalter hinreichend kurz ist, bevor die Bestrahlung durch den Laser erfolgt, sollte eine erwärmte Düsenplatte kein Problem in der Hinsicht darstellen, dass die Substanz zu früh verdampft. Ferner ist ein Gasstrom nötig, der den Transport durch die Düse beschleunigt und gleichzeitig den Kondensationsvorgang unterdrückt, indem er eine hinreichend große Diffusionsbarriere darstellt. Verdampfte Moleküle würden also deutlich schneller Richtung Düsenschlitze transportiert, als sie zum Erreichen der Wände benötigen. Als Zusatzoption bietet sich das vorherige Erwärmen des Trägergases an. Dies hätte den Vorteil, dass der Bereich des Kugelhalters abgesehen von einer möglichen, langsamen Erwärmung mit wiederholten Gaspulsen weitgehend unbeeinflusst davon wäre.

Zunächst wurden erste Versuche mit Helium-Gasstrom durchgeführt. Es wurde mit folgendem Ablauf der trs-Methode gearbeitet (zu Abb. 9.8):

- Aufnahme von 25 Hintergrundinterferogrammen
- Signal zum Öffnen der Blende des IR-Lasers
- Aufnahme von 3 Vorscans (je 330 ms)
- Aufnahme von Probeinterferogramm-Blöcken p1 bis p6 (je 1 Interferogramm) mit Befehl zum Öffnen der Magnetventile vor jedem p_x
- Signal zum Schließen der Blende des IR-Lasers (blockiert den Laserstrahl innerhalb von etwa 0.1 s, s.o.)
- Aufnahme von Probeinterferogramm-Blöcken p7 bis p9 (je 1 Interferogramm) mit Befehl zum Öffnen der Magnetventile vor jedem p_x

Unter Einsatz des alten Kugelhalters musste der Reservoirdruck reduziert werden, um die Molsiebkerne nicht aus dem Kugelhalter zu schleudern. Entsprechend kurz wurde auch die Öffnungsdauer der Magnetventile gewählt (10 ms). Anhand der Vorscans (Abb. 9.8 a) ist erkennbar, dass hinreichend stabile Bedingungen erreicht wurden. Mit Beginn des Gasstroms sind negative Banden des Dodecanols erkennbar, die nach Blockieren des IR-Lasers weitgehend unverändert sind. Es muss bedacht werden, dass anhand von Abb. 9.7 eine Verzögerung vom Beginn der Bestrahlung bis zum ersten Nachweis der Banden belegt wurde. Die p1–p9-Spektren mit Gasstrom sind ungefähr im gleichen Zeitraum nach Beginn der Bestrahlung wie p1 und p2 der Abb. 9.7 aufgenommen worden. Allerdings würde der Gasstrom den Diffusionsweg zu den Wänden erschweren, weshalb durchaus die anfängliche Verdampfung von der Kugel und nicht die nachträgliche von den Wänden beobachtbar sein könnte. Die Spektren p7–p9 wurden daher ohne Laser aufgenommen, um eine Beurteilung des Verdampfungsprozesses nach der Bestrahlung zu ermöglichen. Anhand der Spektren ist dies aber nicht möglich, weil andere Einflüsse zu dominieren scheinen. Die plausibelste Erklärung der Effekte von Abb. 9.8 a–c ist, dass der Helium-Strom im Bereich hinter der Düse (im Bereich des kreuzenden IR-Strahls aus dem Spektrometer) das durch die Schlitzze diffundierte Dodecanol verdrängt, sodass die Probeinterferogramme bei geringerer Dodecanol-Konzentration aufgenommen werden, was sich in negativen Banden im Absorbanzspektrum äußert. Dazu passt, dass die absoluten Bandenintensitäten nur etwa halb so groß wie in Abb. 9.7 sind, bei der die Verdampfung durch IR-Laserbestrahlung beschleunigt wurde. Bei diesem Mechanismus wäre der Einfluss der Laserbestrahlung gering. Dementsprechend enthält die Abbildung als viertes Spektrum eine Blindprobe gänzlich ohne IR-Laser. Im Rahmen der zu erwartenden Signifikanz scheint die These bestätigt, weil ebenfalls negative Banden erkennbar sind.

Eine direkte Überprüfung des Modells der Dodecanolverdrängung mit Helium ist durch eine weitere Modifikation der trs-Methode möglich, wenn der Gasstrom schon

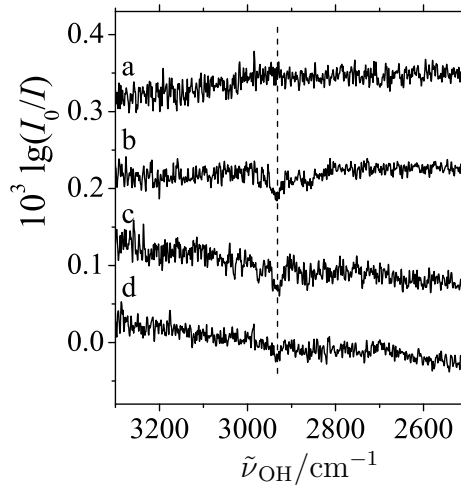


Abb. 9.8: Erste Tests zur Laserverdampfung von Dodecanol mit einem sanften Gasstrom, der Reservoirdruck (Helium) beträgt 0.25 bar, die Pulsdauer 10 ms, die Laserleistung 14 W, 5 Wiederholungen; a: Vorscans (Laser blockiert), b: Mittel aus p1 bis p6 (mit Laser), c: Mittel aus p7–p9 (Laser blockiert). Die gestrichelte Linie markiert die intensivste Bande von 1-Dodecanol im gezeigten Spektralbereich. Zum Vergleich ist Spektrum d gänzlich ohne Laser gezeigt (p1 bis p9 gemittelt, 3 Wiederholungen).

während der Aufnahme von Hintergrund-Interferogrammen aktiviert wird. Eine derartige trs-Methode hat folgenden Ablauf (zu Abb. 9.9):²

- Aufnahme von Vor-Hintergrundinterferogrammen (ohne Gas, Buchstabe k, 10 Interferogramme)
- Signal zum Öffnen der Magnetventile
- Aufnahme von Hintergrundinterferogrammen (mit Gas, Buchstabe l, 10 Interferogramme)
- Signal zum Öffnen der Blende des IR-Lasers
- Aufnahme der Vorscans (Buchstabe v, 3 Interferogramme)
- Aufnahme von Probeinterferogramm-Blöcken p1 bis p9 (je 1 bis 2 Interferogramme)

Das Makro berechnet dann Absorbanzspektren p1m bis p9m, vm, und km, wobei jeweils die l-Interferogramme als Bezug dienen. Die trs-Methode ist auch hinsichtlich der Dauer der Gaspulse neu. Die Magnetventile werden nun während der gesamten

²Diese trs-Methode und die dazu verwendeten Makros sind im Anhang A.5 gezeigt.

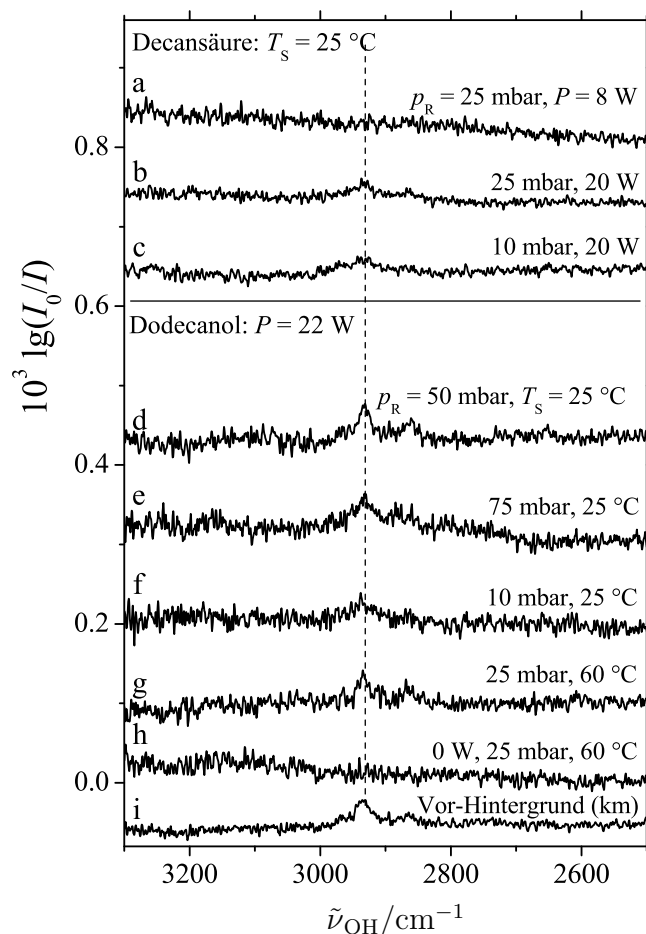


Abb. 9.9: Weitere Tests zur Laserverdampfung von Decansäure und Dodecanol mit einem sanften Gasstrom. a–h: Temperatur des Wellblechschlauchs T_S , die Laserleistung P und der Reservoir-Druck (Helium) p_R , Mittelung aller p1m bis p9m, jeweils 3 (a, d–h) bzw. 6 (b, c) Wiederholungen, bei e je 1 Interferogramm pro px , sonst je 2; i: Mittelung der km-Absorbanspektren (zu den Spektren d–h).

Messdauer offen gehalten, weshalb der Reservoir-Druck wiederum reduziert werden musste. Im gleichen Schritt wurde außerdem der Wellblechschlauch, der das Reservoir mit dem Magnetventil an der *Falafel*-Düse verbindet, mit einem einfachen Heizdraht der Fa. Horst umwickelt, sodass dieses kleine Volumen moderat erwärmt werden konnte.

In Abb. 9.9 sind einige Ergebnisse zusammengefasst. Grundsätzlich sind mit dieser trs-Methode positive Banden im CH-Bereich sowohl mit Decansäure als auch mit Dodecanol erkennbar. Im Fall von Decansäure scheint eine Laserleistung von 8 W noch

keinen großen Effekt zu haben und bei einer Leistung von 20 W ist kein signifikanter Unterschied bedingt durch die Reservoirdruckänderung zwischen 25 mbar und 10 mbar erkennbar. Auch mit Dodecanol ist der Einfluss des Reservoirdrucks zwischen 10 und 75 mbar allenfalls klein. Den Wellblechschlauch moderat zu erwärmen hat ebenfalls keinen Einfluss, was ein Vergleich der Spektren d–f mit g nahe legt. Sehr wohl ist die Bestrahlung durch den IR-Laser jedoch von Bedeutung, weil in h keine Bande erkennbar ist. Im Spektrum i (Absorbanzspektrum von Interferogrammen k bezogen auf l) sind jedoch auch positive Banden erkennbar, die eine ähnliche Intensität wie in den Spektren d–g erreichen. Die These, dass der Gasstrom Substanz in dem vom IR-Strahl aus dem Spektrometer durchkreuzten Bereich verdrängt, ist also nicht nur bestätigt, sondern insofern sogar quantifizierbar, als der Effekt in ähnlicher Größenordnung wie der unter den experimentellen Bedingungen von Abb. 9.9 erreichbare Effekt bedingt durch Erwärmung mit IR-Laserstrahlung ist.

Diese Ergebnisse bedürfen eines Kommentars im Vergleich zu Abb. 9.8, weil darin kein signifikanter Effekt der Laserbestrahlung belegt werden konnte. Die plausibelste Erklärung könnte die geringere Laserleistung von 14 W darstellen, womit sich die minimale Laserleistung für Effekte unter diesen Bedingungen auf den Bereich zwischen 14 und 22 W eingrenzen ließe.

Die absoluten Bandenintensitäten, die im Rahmen dieser Vorversuche mit Dodecanol und Decansäure erreicht werden konnten, liegen bei Peakhöhen der Absorbanz von $< 10^{-4}$. Wie bereits erwähnt, sind die summierten, berechneten Bandenstärken aller CH-Streckschwingungsbanden von Monomeren der beiden Substanzen etwa 990 bzw. 640 km/mol auf B97D-Niveau. Zum Vergleich sei auf die Jetspektren des Dimethylformamids (DMF, Kap. 7) im CH-Bereich in Abb. A.7 verwiesen. Im Spektrum d wird bei einer Substanztemperatur von 0 °C eine vergleichbare Bandenintensität erreicht, wobei für das Monomer von DMF auf B97D-Niveau eine gesamte CH-Streckschwingungsbandenstärke von 340 km/mol vorhergesagt wird. Angesichts der zwei- bis dreimal so kleinen Bandenstärke und der Tatsache, dass das Spektrum d eher am unteren Rand typischer Konzentrationen am *Popcorn*-Jet einzuordnen ist, wird klar, dass die Konzentrationen am *Falafel*-Jet noch deutlich erhöht werden müssen. Dies wird auch durch einen Vergleich mit Spektrum a aus Abb. A.11 unterstützt, in dem etwa doppelte Bandenhöhen von Dodecanol gegenüber den Vorversuchen am *Falafel*-Jet erreicht werden. Weil die Banden in den Jetspektren wegen der Kühlung eine geringere Halbwertsbreite aufweisen, fiel ein Vergleich der Bandenintegrale anstelle der -höhen in etwas abgeschwächter Form zu Ungunsten des *Falafel*-Jets aus.

9.8 Vergleich zu typischen Laser-Desorptions-Experimenten

Der folgende Vergleich basiert auf Angaben zu experimentellen Parametern aus den Ref. [211–220]. Der Ansatz des *Falafel*-Jets unterscheidet sich systematisch von der genannten Literatur in der Weise, dass die Verdampfung der Substanz innerhalb des Düsenkörpers geschieht und das Gemisch aus Trägergas und Substanz durch die Düsen-schlitzte expandiert wird, während der typische Aufbau Laser-Desorption in die Jetexpansion des Trägergases realisiert, nachdem die Öffnung passiert wurde.^[221] Die Wahl des *Falafel*-Jets liegt unter anderem darin begründet, dass der Abstand zwischen IR-Strahl aus dem Spektrometer und der Düsenplatte wie beim normalen *Popcorn*-Jet-Betrieb (Kap. 2.2) relativ klein gehalten wird um eine ausreichende Moleküldichte sicherzustellen, was eine andere Realisierung geometrisch erschweren würde. Dabei spielt sicherlich eine Rolle, dass mittels Massenspektrometrie (MS) und REMPI (Tab. 9.3) wesentlich geringere Substanzmengen nachgewiesen werden können, weshalb beim *Falafel*-Jet um mehrere Größenordnungen größere Mengen nötig sind. Die geringeren Substanzmengen beim Nachweis mittels MS/REMPI erleichtern auch die Präparation als dünne Schicht aufgetragen auf Keramik, während die Verwendung von erneuerbaren Pellets durchaus etwas größere Mengen ermöglicht. Um mehrere Größenordnungen unterscheiden sich außerdem die verwendeten Laser-Pulsdauern und die Strahlungsdichten. Die Strahlungsdichte am *Falafel*-Jet wurde folgendermaßen abgeschätzt: Ausgehend vom Strahldurchmesser des IR-Lasers von 7.5 mm (der den Abfall der Strahlungsintensität auf $1/e^2 \approx 14\%$ vom Strahlzentrum angibt^[202]) und dem Kugeldurchmesser von etwa 3.8 mm kann abgeschätzt werden, dass rund die Hälfte der Laserleistung die Seite der Kugel trifft, die der einfallenden Laserstrahlung zugewandt ist. Unter Vernachlässigung der Krümmung der Kugeloberfläche erhält man mit den bisher typischen etwa 20 W Laserleistung etwa 90 W/cm^2 . Dabei ist nicht beachtet, dass die der Düsenplatte zugewandte Seite der Kugel fokussierter Laserstrahlung ausgesetzt ist, was die Strahlungsdichte vergrößert.

9.9 Vorgewärmtes Trägergas

Weil sich angedeutet hat, dass die auf Molekularsieb-Kugeln aufgetragene Substanz zwar zum Verdampfen gebracht werden kann, dann aber an den umgebenden Wänden kondensiert, wurden Versuche mit vorgewärmtem Trägergas durchgeführt, um diesem Effekt und der Kühlung der verdampften Substanz durch den Gasstrom entgegenzuwirken. Um ein geeignetes Volumen eines beheizbaren Reservoirs abzuschätzen, wurde mit einer zu Abb. 2.2 (S. 12) analogen Vorgehensweise der Volumenstrom am *Falafel*-Jet abgeschätzt (nicht gezeigt). Dieses Vorgehen liefert bei Reservoir-Drücken zwischen 0.1 und 0.3 bar und einer Pulsdauer von 1 s einen Volumenstrom des Trä-

Tab. 9.3: Vergleich des *Falafel*-Jets mit typischen Laser-Desorptions-Experimenten. Die Literatur-Werte zur Laser-Pulsdauer, Strahlungsdichte und Substanzmasse pro Puls sind nur als grobe Größenordnungen zu interpretieren.

Parameter	Literatur ^[212-220]	<i>Falafel</i> -Jet
Probenform	Pellets (+ Graphit, + Farbstoff), dünne Schicht auf Keramik	Molekularsieb-Beschichtung
Detektion	MS, REMPI	FTIR
Laser (Wellenlänge)	KrF (248 nm), YAG (532 nm, 1064 nm), CO ₂ (10.6 μ m)	CO ₂ (10 \pm 1 μ m)
Laser-Pulsdauer	10 ⁻⁷ s	10 ⁰ s
Strahlungsdichte	> 10 ⁶ W/cm ²	10 ² W/cm ²
Substanzmasse/Puls	< 10 ⁻⁶ g	> 10 ⁻³ g

gergases von etwa 3 L/s, sehr ähnlich den für den *Popcorn*-Jet erhaltenen Werten bei größeren Reservoir-Drücken. Darauf basierend wurde ein beheizbares Gasreservoir mit einem Volumen von etwa 4.9 L provisorisch mit Isolierband und einem ausgehöhlten Styroporblock thermisch isoliert, wobei zur Erwärmung eine der Heizschalen des *Popcorn*-Jets inkl. Thermoelement und Heizregler verwendet wurde. Um die Erwärmungseffekte zu vergrößern, wurden einige Versuche mit Umgebungsluft durchgeführt, da die Wärmekapazität der wesentlichen Luftbestandteile größer als die von Helium ist. Bei einer Heizschalentemperatur von 180 °C konnte mit einem weiteren Thermoelement an verschiedenen Positionen im Reservoir abgeschätzt werden, dass bei Verwendung von Luft bei Umgebungsdruck im Mittel eine Temperatur von 60 bis 80 °C erreicht werden konnte. Dieses beheizbare Reservoir wird zwischen den Wellblechschlauch und das Magnetventil an der *Falafel*-Düse eingebracht (Abb. 9.1 und 9.2), der Nachschub an Trägergas aus dem üblichen Reservoir kann durch ein zusätzliches Ventil zugelassen oder blockiert werden. Zur Messung der Temperatur an verschiedenen Positionen in der *Falafel*-Düse (im Rohr, durch das der IR-Laserstrahl in Richtung Kugelhalter strahlt) wird ein Thermoelement verwendet.

Erste Tests wurden mit abgedichteter Düsenplatte und ohne Nachschub von Trägergas in das beheizbare Reservoir durchgeführt. Das vorgewärmte Gas strömt also in einem Puls in die *Falafel*-Düse. Dabei werden nur etwa 6 % des Gases in die Düse transportiert, berechnet aus dem zur Verfügung stehenden Volumen von etwa 0.3 L in der *Falafel*-Düse und dem Reservoirvolumen. Mit dem Thermoelement in der *Falafel*-Düse konnten auch bei langen Pulsdauern von bis zu 5 s (also vollständigem Druckausgleich) mit Helium oder mit Luft bei Drücken bis zu 1 atm nur Temperaturanstiege um etwa 1 °C gemessen werden, wenn das Thermoelement in der Nähe des Anschlusses des Magnetventils positioniert wurde. Wenn die Düse nicht abgedichtet ist, das Trägergas also durch die Düsenslitze in die Jetkammer entweichen kann, kann ein

größerer Anteil des Trägergases durch den Düsenkörper transportiert werden. Unter diesen Bedingungen konnten bei gleicher Position des Thermoelements mit Luft bei Umgebungsdruck und Pulsdauern von 1 s Temperaturanstiege um 2 °C gemessen werden. Mit Nachschub an Gas in das beheizte Reservoir während des Pulses sind es bis zu 2 °C mehr. Die Temperaturanstiege sind bereits um etwa die Hälfte kleiner, wenn das Thermoelement in der Düse um einige Zentimeter in Richtung Düsenplatte verschoben wird. Offensichtlich ist der Wärmeübergang vom Gas auf den metallischen Düsenkörper sehr schnell, sodass es schwierig scheint, im Bereich des Kugelhalters wesentlich erwärmtes Trägergas nur durch moderates Vorwärmen im Reservoir zu erhalten.

Eine grobe Abschätzung möglicher Effekte durch vorgewärmtes Trägergas sei vorgenommen. Dabei wird der zunächst als adiabatisch angenommene Prozess betrachtet, dass das Trägergas bei 1 bar erwärmt auf 70 °C im beheizbaren Reservoir in die *Falafel*-Düse expandiert, während die Düse in Richtung Jetkammer hinreichend abgedichtet ist. Der Hintergrunddruck im Düsenkörper liegt im evakuierten Zustand bei etwa 0.1 mbar, weshalb die Arbeit, die das Trägergas bei der Expansion in den Düsenkörper leistet, vernachlässigbar scheint. Eine signifikante Temperaturänderung bedingt durch den Joule-Thomson-Effekt scheint angesichts der Joule-Thomson-Koeffizienten von Helium (−0.061 K/bar), Stickstoff (0.27 K/bar) und Sauerstoff (0.31 K/bar) jeweils bei 1 bar und 298 K vernachlässigbar,^[222] zumal dann bei Luft und Helium gegenläufige Effekte erwartet würden und weil die Volumenvergrößerung (0.3 L) relativ zum Reservoirvolumen (4.9 L) und damit die Druckänderung nicht besonders groß ist. Es kann also nur zu einer transienten Abkühlung während gerichteter Bewegung kommen.

Bei 1 bar und 70 °C ist das beheizbare Reservoir mit etwa $n_{\text{He}} = 0.17$ mol Helium gefüllt. Helium hat eine molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen von $c_V \approx 3/2 \cdot R$. Gegenüber Helium bei etwa 20 °C ist also ein Wärmeüberschuss von $\Delta Q = n_{\text{He}} \cdot c_V \cdot \Delta T \approx 110$ J vorhanden, der nach Expansion in der Düse dann bei konstantem Volumen an die Umgebung abgegeben werden kann. Bei Luft sind es wegen der höheren Wärmekapazität von etwa $20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[207] rund 180 J. Bedenkt man, dass bei abgedichteter Düse nur 6 % des vorgeheizten Gases in die Düse gelangen, womit sich der Wärmeüberschuss der Luft in der Düse auf 11 J reduziert, ist durchaus plausibel, dass nur geringe Erwärmungseffekte beobachtet werden konnten. Bei nicht-abgedichteter Düse ist eine Temperaturänderung durch geleistete Arbeit oder den Joule-Thomson-Effekt vermutlich unverändert vernachlässigbar. Zwar kann dann eine größere Menge des vorgewärmten Trägergases durch den Düsenkörper transportiert werden, aber dem entgegen wirkt die transiente Abkühlung, die während der Temperaturmessung als (kleiner) Effekt erhalten bleibt, weil die gerichtete Bewegung des Trägergases durch die Düsenslitze fortgesetzt wird.

Was den Wärmeübergang vom Trägergas auf den metallischen Düsenkörper angeht, kann mit einem mittleren Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten α von in einem

Rohr turbulent strömender Luft über $dQ/dt = -\alpha A \Delta T$ eine sehr grobe Abschätzung gewonnen werden. Darin sind A die Kontaktfläche, die sich in der *Falafel*-Düse zu 2.5 dm^2 abschätzen lässt, dQ/dt die pro Zeit transportierte Wärmeenergie und ΔT die Temperaturdifferenz. Bei Luft erhält man mit einem mittleren Wärmeübergangskoeffizienten von $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[223] in dieser Abschätzung einen Wärmeübergang von -50 W . Dabei sei bemerkt, dass mit dem Wärmeübergang eine Verringerung der Temperaturdifferenz einhergeht, was den Übergang verlangsamt. Dennoch scheint auch mit Transport des gesamten, erwärmten Trägergases in den Düsenkörper nur ein deutlich abgeschwächter Erwärmungseffekt im Bereich des Kugelhalters erreichbar zu sein, und das auch nur auf der Zeitskala weniger Sekunden. Eine Erwärmung des Zufuhrkanals bzw. des Düsenkörpers erscheint aus demselben Grund also zielführender als eine Vor-erwärmung des Trägergases.

9.10 Einfluss von Fragmentierungsreaktionen

In Laser-Desorptions-Experimenten wird durchaus von Fragmentierungsreaktionen berichtet, wenn auch deutlich höhere Strahlungsdichten als am *Falafel*-Jet dabei angewandt werden.^[214, 224] Eine systematische Untersuchung dieser Möglichkeit scheint auch beim *Falafel*-Jet angebracht und interessant zu sein, zumal die Wechselwirkungszeiten mit dem Trägermaterial um viele Größenordnungen länger sind. Tatsächlich wird durch das Glühen der Molsieb-Kugeln unter IR-Laserbestrahlung nahegelegt, dass sehr hohe Temperaturen erreicht werden können, die nicht alle organischen Substanzen überstehen würden, sofern sie nicht vorher von der Kugel abgedampft sind. Zusätzlich zu diesem thermischen Mechanismus sind auch strahlungsinduzierte Reaktionen nach Mehrphotonenabsorption denkbar. In Sauerstoff-haltiger Umgebung wären Oxidationsreaktionen zu zahlreichen Produkten und letztendlich Wasser und Kohlenstoffdioxid zu erwarten (wenn C, O und H die einzigen beteiligten Elemente sind), allerdings ist dieser Reaktionskanal unter Helium-Atmosphäre nicht zugänglich.

Inspiziert durch solche Überlegungen entstand die verallgemeinerte Idee, bei gegebener Anzahl an Atomen nach der Anordnung des globalen Minimums zu suchen. Dieser Ansatz ist eng mit einem Aspekt aus Kap. 4 verknüpft, nämlich der Frage nach den relativen Stabilitäten des kovalent- und des Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimers des Glykolaldehyds. Das Beispiel des Glykolaldehyd-Dimers wurde im Rahmen eines Projektes zum „Forschungsorientierten Lehren und Lernen“ (FoLL) mit einer Gruppe aus zehn Studenten des dritten Fachsemesters in verallgemeinertem Rahmen bearbeitet. FoLL-Projekte werden koordiniert von der Hochschuldidaktik unter Verantwortung von Fr. Susanne Wimmelmann, sind Teil des Göttinger Campus Q PLUS Projekts und werden finanziell unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und das Niedersächsische Ministerium für Wissenschaft und Kultur (MWK), wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die Studenten haben in

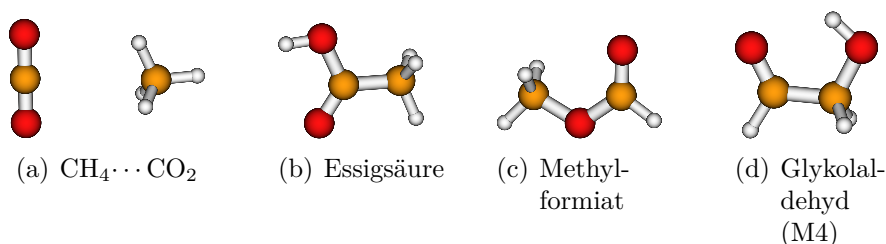


Abb. 9.10: Guinness-Moleküle zur Kohlenhydratformel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ mit $n = 2$ optimiert auf B2PLYP-D3BJ/TZVP-Niveau.

diesem Projekt mittels quantenchemischer Rechnungen und Literaturrecherche nach dem globalen Minimum von Molekülen, Molekülfragmenten und nicht-kovalent gebundenen Komplexen der Kohlenhydrat-Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ für $n = 1-4$ bei 0 K gesucht. Für solche stabilsten Atomanordnungen aus einem kovalent gebundenen Molekül bzw. Aggregaten aus kovalent gebundenen Molekülen wurde die Bezeichnung „Guinness-Molekül“ vorgeschlagen.^[225] Meine Rolle bei dem Projekt lag schwerpunktmäßig in der Betreuung von drei Zweier-Gruppen, die sich mit den quantenchemischen Rechnungen befassten. Während die Gruppen quantenchemische Rechnungen mit den Methoden B3LYP-D3BJ/def2-TZVP, B2PLYP-D3BJ/TZVP und MP2/AVTZ durchführten, stellten sich in der Vorbereitung der Publikation (Ref. 226) Schwächen dieser Methoden heraus, weshalb nach Systematisierung der Rohdaten der Gruppen und Vervollständigung der Konformerensuche zusätzlich CCSD(T)/AVTZ-Punktrechnungen sowie in Einzelfällen weitere Rechnungen auf weiteren Niveaus von mir durchgeführt wurden. Es zeigte sich, dass die Fehler der Methoden bei der Berechnung von Reaktionsenergien insgesamt deutlich größer waren als bei den isodesmischen Fragestellungen, die sonst im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.^[76] Mit dem CCSD(T)/AVTZ-Niveau konnte allerdings eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit thermochemischen Daten erreicht werden.

Als Beispiel sei der Fall $n = 2$ gezeigt. Die relevanten Aggregate und Moleküle sind in ihrer stabilsten Form in Abb. 9.10 gezeigt, eine Übersicht über berechnete Energien liefert Tab. 9.4. Während alle Kombinationen aus Methode und Basissatz eine vernünftige relative Energie für das Aggregat $\text{CO}_2 \cdots \text{CH}_4$ gegenüber den nicht wechselwirkenden Molekülen ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) vorhersagen, sind die Abweichungen bei anderen, durchgängig kovalent gebundenen Molekülen deutlich größer. Mit B3LYP-D3BJ/def2-TZVP-Nullpunktenergie können relative Energien auf CCSD(T)/AVTZ-Niveau sehr gut die experimentellen Werte treffen. Zwar wird die energetische Abfolge in diesem Beispiel auch auf B3LYP-D3-Niveau korrekt vorhergesagt, aber dabei liegt die Abweichung bei bis zu 15 kJ/mol.^[76] Die B2PLYP-D3BJ-Methode profitiert stark vom größeren Basissatz AVTZ, weshalb in den vorangegangenen Kapiteln das Niveau B2PLYP-D/TZVP mit Vorsicht interpretiert wurde. Eine weitere Vergrößerung des

Tab. 9.4: Energien der Guinness-Moleküle zur Kohlenhydratformel $C_nH_{2n}O_n$ mit $n = 2$, berechnete Energie ohne (E_e) und mit harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie auf B3LYP-D3BJ(/def2-TZVP)-Niveau (E_0) relativ zu nicht-wechselwirkenden CO_2 und CH_4 Molekülen ($CO_2 + CH_4$). Eine Nachkommastelle ist nur zum Methoden-Vergleich angegeben. Volle Geometrieoptimierungen wurden auf allen Niveaus außer mit der CCSD(T)-Methode durchgeführt. $\Delta_r H^{0K}$ sind aus thermochemischen Daten abgeleitete Reaktionsenthalpien mit $CO_2 + CH_4$ als Edukte.^[227] Alle Energien und Enthalpien in kJ/mol.

	Methode/Basissatz	E_e	E_0	$\Delta_r H^{0K}$
$CO_2 \cdots CH_4$	B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	-4	-2	
	B2PLYP-D3BJ/TZVP (/AVTZ)	-3 (-4)	-2	
	MP2/AVTZ (/AVQZ)	-4.8 (-4.4)	-3	
	CCSD(T)/AVTZ (/AVQZ ^a)	-4.8 (-4.4)	-3	
$CO_2 + CH_4$	(alle)	:= 0	:= 0	:= 0
Essigsäure	B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	39	53	
	B2PLYP-D3BJ/TZVP (/AVTZ)	43 (36)	57	
	MP2/AVTZ (/AVQZ)	35.5 (35.4)	49	
	CCSD(T)/AVTZ (/AVQZ ^a)	26.0 (26.2)	40	41 ^[228]
Methylform.	B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	104	118	
	B2PLYP-D3BJ/TZVP	109	124	
	MP2/AVTZ	108	122	
	CCSD(T)/AVTZ	95	110	111 ^b , 115 ^[228]
Glyk. (M4)	B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	155	167	
	B2PLYP-D3BJ/TZVP	161	173	
	MP2/AVTZ	154	166	
	CCSD(T)/AVTZ	139	151	

^a Punktrechnung an MP2/AVQZ-Geometrie
^b Details siehe Ref. 226

Basissatzes zu AVQZ bringt am Beispiel von Essigsäure zumindest auf MP2- und CCSD(T)-Niveau keine maßgebliche Änderung der relativen Energien, womit die Abweichung der MP2- von den CCSD(T)-Vorhersagen um etwa 10 kJ/mol vermutlich dominant Methoden-bedingt ist. Eine mögliche Ursache könnte dabei die Performance der MP2-Methode an einem der beiden Referenzmoleküle, CO_2 , sein.^[114]

Weil sich der Ansatz einer MP2/AVTZ-Geometrieoptimierung mit anschließender CCSD(T)/AVTZ-Einzelpunktrechnung bei den Molekülen mit Kohlenhydratformel bis $n = 4$ als deutlich zuverlässiger als das B3LYP-D3-Niveau herausgestellt hat, wird es auch auf das Dimer des Glykolaldehyds angewendet. Das auf B3LYP-D3-Niveau stabilste kovalente Dimer des Glykolaldehyds, $M^{Diox}4$ in der Nomenklatur von

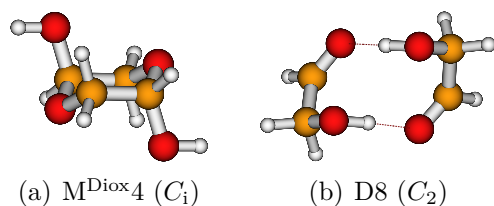


Abb. 9.11: Auf B3LYP-D3-Niveau stabilstes 1,4-Dihydroxydioxan-Konformer M^{Diox4} (a).^[43] Das stabilste, Wasserstoffbrücken-gebundene Dimer D8 ist zum Vergleich ebenfalls gezeigt (b, aus Abb. 4.1).

Tab. 9.5: Energie des auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau stabilsten 1,4-Dihydroxydioxan-Konformers M^{Diox4} (Ref. 43, Abb. 9.11) relativ zum stabilsten Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimer des Glykolaldehyds D8 mit (E_0) und ohne (E_e) Schwingungsnulppunktskorrektur in kJ/mol.

	B3LYP-D3		MP2	CCSD(T)
	E_e	E_0	E_e	E_e
M ^{Diox4}	-9	10	-51	-47

Ref. 43, ist in Abb. 9.11 gezeigt, seine berechnete Energie relativ zu D8 in Tab. 9.5. Im Unterschied zum B3LYP-D3- ist auf CCSD(T)/(AVTZ)-Niveau die kovalent gebundene Form elektronisch deutlich stabiler als D8, mit Schwingungsnulppunktsenergie auf B3LYP-D3-Niveau um etwa 30 kJ/mol. Gegenüber zwei nicht wechselwirkenden Monomeren M4 ist M^{Diox4} daher bei 0 K noch stärker bevorzugt, wobei M4 bei Raumtemperatur in der Gasphase entropisch gewinnt.

Kohlenhydrate mit geeignetem Dampfdruck könnten erste Anwendungen an einem deutlich optimierten *Falafel*-Jet darstellen. Inwiefern Fragmentierung zum globalen Minimum $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ realisiert würde, wäre dabei eine spannende Fragestellung. Im besonderen Fall Glykolaldehyd, der einen für den *Falafel*-Jet etwas zu hohen Dampfdruck hat,^[132] käme hinzu, inwiefern eine schnelle Laserverdampfung das chemisch gebundene Dimer in die Gasphase bringen könnte.

9.11 Herausforderungen

Die bisher geleisteten Vorarbeiten sind nicht mehr als ein erster Einstieg zu weiteren, umfangreichen Tests und Optimierungsschritten des *Falafel*-Jets. Essentiell für den weiteren Fortschritt wird sein, die Substanzkonzentration im Jet zu erhöhen. Zumindest durch Einsatz des neuen Kugelhalters ist der Weg zu höheren Reservoirdrücken geebnet. Vorarbeiten zum Vorwärmen des Trägergases sind vorgestellt und

unter diesen Umständen als nicht ausreichend wirksam identifiziert worden, weshalb die Erwärmung der Düsenplatte oder des Düsenkörpers als nächster Schritt geplant ist. Verschiedene weitere Aspekte sind erwähnenswert. Zum Einen ist bisher lediglich eine alternative Nutzung des Experiments im *Falafel*- oder im *Popcorn*-Jet-Betrieb möglich, womit nachteilig Umbaumaßnahmen mit Justierungsarbeiten bei jedem Wechsel zwischen beiden Varianten verbunden sind. Geplant ist daher, einen schnelleren Wechsel zwischen beiden Varianten zu ermöglichen, indem ein weiterer Zugang zum Puffervolumen und ein weiterer Ausgang des Spektrometers genutzt werden, sodass beide Düsen gleichzeitig in justiertem Zustand einsetzbar gehalten werden können. Desweiteren ist aus Gründen der Dichtigkeit die Umstellung von Druckluft auf rein elektrische Motoren zur Steuerung des Dosierstabs und des Kugelhalters geplant. Nützlich wäre außerdem eine Flexibilisierung der elektrischen Steuerung, sodass die einzelnen Schritte aus Betätigen des Dosiermechanismus und Kippen des Kugelhalters Richtung Abfallbehälter nicht mehr in einem festen Ablauf ausgeführt werden müssen. Längerfristig gilt es, sämtliche bisher zur visuellen Kontrolle aus Plexiglas gefertigten Bauteile zu ersetzen, weil Plexiglas relativ verschleißanfällig und aus Sicherheitsgründen bedenklich ist.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden schwerpunktmäßig Dimer-, aber auch Trimer- und Tetramer-Wechselwirkungspräferenzen von ausgewählten, strukturell vielseitigen Substanzen mittels Jetspektroskopie und umfangreicher quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Substanzen, in deren Aggregaten klassische Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, waren Glykolaldehyd (Kap. 4), 1-Indanol (Kap. 5), Isobutanol, Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol (Kap. 6). Substanzen ohne die Möglichkeit zur Ausbildung klassischer Wasserstoffbrücken waren *N,N*-Dimethylformamid und *N*-Methylformanilid (Kap. 7). Wertvolle Erkenntnisse konnten im Fall von 1-Indanol, Isobutanol und Cyclohexylmethanol auch zu den Monomeren gewonnen werden. Experimentell konnten bevorzugte Wasserstoffbrücken-Topologien mittels FTIR und Raman Jetspektroskopie anhand der spektralen Signatur im OH-Streckschwingungsbereich bei den Dimeren mit klassischen Wasserstoffbrücken oft schon überzeugend belegt werden, während ohne klassische Wasserstoffbrücken nur Aggregationstendenzen ableitbar waren. Die Zuordnung konkreter Strukturen gelang im Fall von Glykolaldehyd, 1-Indanol, Benzylalkohol und dem gemischten Dimer von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol zum Teil überzeugend, während zu Isobutanol, Cyclohexylmethanol und den Amiden lediglich plausible Kandidaten vorgeschlagen werden konnten. Eine getroffene Zuordnung konkreter Monomere und Aggregate basierte stets auf einem Vergleich mit umfangreichen quantenchemischen Rechnungen. Dafür kam insbesondere Dispersions-korrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT-D) für spektrale Vorhersagen zum Einsatz, während deren energetische Vorhersagen durch Vergleich zu korrelierten *ab initio* Methoden auf Plausibilität geprüft wurden, sofern es die Systemgröße zuließ. Hinsichtlich der Vorhersagequalität von harmonischen Wellenzahlen der O–H-Streckschwingungsmoden in Wasserstoffbrücken konnten bei unterschiedlichen Akzeptoren systematische Trends erkannt werden.

Besonderes Interesse galt London-Dispersionswechselwirkungen. Die Analyse von aus den Rohdaten der DFT-D-Rechnungen entnommenen, absoluten Werten der Dispersionskorrekturen ermöglichte eine qualitative Einschätzung, in welchem Maß unterschiedliche Aggregatstrukturen durch Dispersionswechselwirkungen stabilisiert wurden. Dabei waren die stabilsten Dimere des Benzylalkohols, des Glykolaldehyds und des 1-Indanols gleichzeitig relativ stark durch Dispersionswechselwirkungen stabilisiert, während bei Cyclohexylmethanol die Balance zwischen Dispersions- und Wasserstoffbrückenoptimierung unter den stabilsten Dimeren jeweils leicht zugunsten der einen oder anderen Seite verschoben war. Dies galt in stärkerem Maße für das gemischte Dimer zwischen Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol, bei dem spektrale

Indizien auf die Dispersions-optimierende Struktur hindeuteten, während quantenchemisch die Wasserstoffbrücken-optimierende Struktur als mindestens isoenergetisch vorhergesagt wurde.

Bei den Amid-*N,N*-Dimethylformamid und *N*-Methylformanilid konnte herausgearbeitet werden, dass die Stapelung der Amid-Gruppen nicht allein durch Dispersionswechselwirkungen zu besonders stabilen Dimeren führt. Während zweifache Stapelung in den Trimeren beider Substanzen vermutlich noch konkurrenzfähig ist, sind im Tetramer andere Motive bevorzugt. Besonders stabil scheint in beiden Amid-*S*₄-symmetrisches Tetramer zu sein, dessen vorhergesagtes Spektrum im Fall von Dimethylformamid gut zu den Jetspektren bei hoher Substanzkonzentration passt. Vorarbeiten zu einer umfangreichen Erweiterung des *Popcorn*-Jets motiviert durch im Laufe dieser Arbeit herausgearbeitete Grenzen desselbigen wurden ebenfalls kurz vorgestellt (Kap. 9).

In einem größeren Zusammenhang hat diese Arbeit wesentlich dazu beigetragen, die quantenchemische Behandlung mittels Dispersions-korrigierter DFT und korrelierter *ab initio* Methoden von für den Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe Suhm verhältnismäßig großen Systemen insbesondere mit Turbomole^[59] zu etablieren und wertvolle Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit dieser Ansätze für die dabei relevanten Fragestellungen zu liefern.^[15–17, 198, 226]

Die Projekte zu Glykolaldehyd, 1-Indanol sowie Isobutanol, Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol sind als relativ vollständig bearbeitet einzuschätzen.^[122, 149, 166] Verwandte Substanzen stellen grundsätzlich einen lohnenden Vergleich dar, wobei hier insbesondere zum Glykolaldehyd andere α -Hydroxycarbonylverbindungen zu nennen sind, die experimentell bereits untersucht,^[146] aber quantenchemisch nur sehr begrenzt analysiert wurden. Die Kapitel zu 1-Indanol und den semiflexiblen Alkoholen (Kap. 5 und 6) sind ebenfalls durch weitere Substanzen erweiterbar. Zu Kap. 6 könnten Raman Jetspektren des Benzylalkohol-Dimers die vorgeschlagene Zuordnung des symmetrischen, zweifach OH $\cdots\pi$ -gebundenen Dimers bestätigen. Besonders interessant wäre eine Mikrowellen- oder IR/UV-Studie zum gemischten Dimer aus Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol, um möglicherweise sogar beide stabilsten Dimere nachzuweisen. Im Fall der disubstituierten Amide können weitere experimentelle Untersuchungen durchaus noch substanzielle Beiträge liefern, wobei *N,N*-Dimethylformamid in dieser Hinsicht vielversprechender ist als *N*-Methylformanilid. Vermutlich ließen sich insbesondere anhand von Raman Jetspektren im Bereich zwischen 1800 und 800 cm⁻¹ sehr wertvolle komplementäre Informationen gewinnen, aber auch die weitere Untersuchung des CH-Streckschwingungsbereichs wäre eine lohnenswerte Option. Weitere Indizien zum *S*₄-symmetrischen Tetramer von *N,N*-Dimethylformamid zu gewinnen scheint nach jetzigem Stand durchaus möglich. Die Untersuchung weiterer, analoger Amide ist ebenfalls denkbar.

Der *Falafel*-Jet steht zweifellos erst am Anfang seiner Entwicklung, hat aber das

Potential, die aktuellen Grenzen hinsichtlich der Flüchtigkeit, Stabilität und Mischbarkeit von Aggregationspartnern deutlich zu verschieben.

Ein bewilligter Antrag zu einem neuen DFG-Schwerpunktprogramm^[201] gibt Raum zur weiteren Bearbeitung von Systemen, in denen Dispersionswechselwirkungen von Interesse sind. In diesem Rahmen wird auch der *Falafel-Jet* weiter bearbeitet und optimiert werden. Die spektroskopische und quantenchemische Bearbeitung von hinsichtlich des Dispersions-Einflusses fein abgestimmten Systemen wird nicht nur in der Arbeitsgruppe Suhm in den nächsten Jahren ein wesentlicher Forschungsgegenstand sein.

A Anhang

A.1 Experimentelles

Tab. A.1: Optikparameter und weitere Details zu verwendeten Einstellungen im Experiment INSB4DSFR.xpm. Im unteren Bereich sind Parameter der Fouriertransformation (FT) gezeigt, die in den Makros JET_POPCORN.mtx und JET_CALC.mtx verwendet werden. Unter Verwendung des Detektors MCT 2mm neu ist das Experiment MCT4DSFR.xpm mit sonst gleichen Einstellungen.

<i>Optik-Parameter</i>	
Quelle	Globar (MIR)
Strahlteiler	KBr
Detektor	InSb 2mm alt/neu
Spiegelgeschwindigkeit	80 kHz
Stabilis.-Verzögerung	2 s
Mess-Verzögerung	0 s
Auflösung	2 cm^{-1}
Messkanal	Hüllstrom / RESS
Apertur	4.0 mm
Schaltverstärkung	on
Verstärkung Fenster	300
Signal Verstärkung	auto
Referenz Verstärkung	auto
<i>Aufnahme-Parameter</i>	
Obere Wellenzahl	15799.83 cm^{-1}
Untere Wellenzahl	0 cm^{-1}
Tiefpassfilter	open
Akquisitionsmodus	Double-Sided Fast-Return (dsfr)
Korrelationsmodus	No
<i>FT-Parameter</i>	
Phasenkorrektur	Mertz
Zero Filling	4
Apodisierung	Norton-Beer, medium
Phasenauflösung	16 cm^{-1}

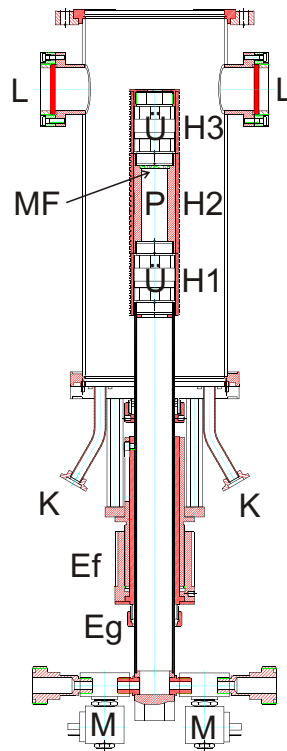


Abb. A.1: Technische Zeichnung der Düse des *Popcorn-Jets* (im eingebauten Zustand in der Jetkammer). Ef: Einstellschraube zur Feinjustierung des Abstandes zwischen Düse und IR-Strahl, Eg: Einstellschraube zur groben Justierung des Abstandes zwischen Düse und IR-Strahl, H: Heizschalen, K: Kabeldurchführungen, L: Linsenhalterung, M: Magnetventile, MF: Metallfritte, P: Probenkammer, Ü: Überströmventile.^[229]

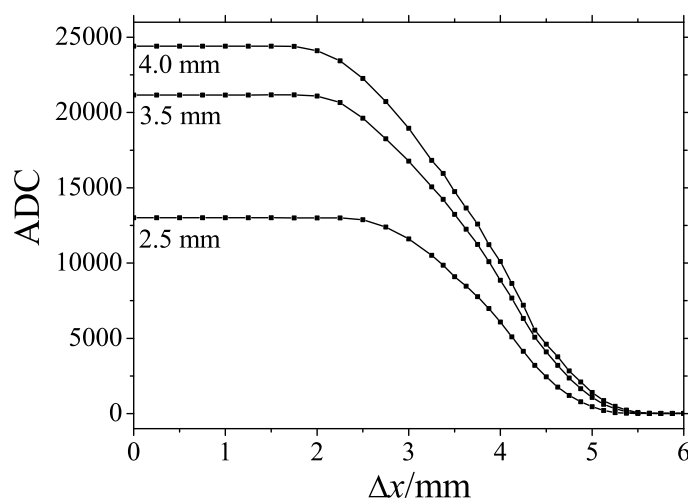


Abb. A.2: Verlauf des ADC Signals bei schrittweisem Blockieren des IR-Strahls durch die Düse bei drei verschiedenen Aperturblendendurchmessern in mm. Die relative Position Δx der Düse wird durch Drehen der Einstellschraube zur Feinjustierung (Ef in Abb. A.1) und deren Gewindesteigung von 1.5 mm (pro Umdrehung) ermittelt. Die Nullposition ist willkürlich bei großem Abstand zwischen Düse und IR-Strahl gewählt worden. Kleine Unregelmäßigkeiten (am besten bei einer Apertur von 4 mm an den Stellen $x \approx 3.3$ und 4.3 mm erkennbar) werden vermutlich von einer sprunghaften Änderung der Reflektion an der Düsenspitze oder von einem inhomogenen Strahlprofil verursacht.

Tab. A.2: Verwendete Chemikalien. Abkürzungen sind Reinheit (Reinh.), Hersteller (Herst.), Produktnummer (Prd.-Nr.), Sigma-Aldrich (Sig.-Al.), Alfa Aesar (Alfa A.), Carl Roth (Carl R.), Air Liquide (Air Liq.), Acros Organics (Acros O.). ^a In Korrespondenz mit dem Kundenservice stellte sich heraus, dass das Produkt für keine Reinheit zertifiziert ist, weshalb hier keine Angabe möglich ist.

Stoff	CAS	Reinh.	Herst.	Prd.-Nr.	LOT bzw. Charge	Details
Glykolaldehyd-Dimer	141-46-8	^a	Aldrich	G6805-5G	STBB2226V, S46832	
1-Indanol (rac)	6351-10-6	98.0 %	ABCR	AB131711	1190633	
(<i>R</i>)-1-Indanol	697-64-3	≥98 %	Fluka	56866	1237531 15106143	
(<i>S</i>)-1-Indanol	25501-32-0	99 %	Aldrich	328413-1G	1451860V	
Wasser	7732-18-5	≥99 %, (HPLC)	Fluka	56864	1304263 22908143	S:R ≥98:2 (von Fr. K. Otto)
Isobutanol	78-83-1	99.5 %	Acros O.	389390010	SHBC8214V	
Cyclohexylmethanol	100-49-2	99 %	Sig.-Al.	294829-100ML	10171255	
Benzylalkohol	100-51-6	99 %	Alfa A.	L06538	K26Y916	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	68-12-2	99.8+ %	Alfa A.	39117	PL001428DMF	
<i>N</i> -Methylformanilid	93-61-8	99 %	Aldrich	M46802-100G	STBC3485V	
1-Decanol	112-30-1	≈97 %	Fluka	30610	410645/1 21800	
1-Dodecanol	112-53-8	≥98.0 %	Aldrich	443816-500G	MKAA2384V	
Decansäure	334-48-5	≥98.0 %	Sigma	C1875-100G	BCBJ3973V	
Ethylacetamidoacetat	1906-82-7	98 %	Aldrich	E9604	S50743-229	
Molekularsieb (Typ 564)	1318-02-1		Carl R.	8487.2	500161292	3 Å, ø 1.6-2.5 mm
Molekularsieb (Typ 562C)	1318-02-1		Carl R.	P729.2	43893865	3 Å, ø 2.5-5.0 mm
Helium	7440-59-7	4.6	Linde			
Argon	7440-37-1	4.8	Air Liq.			
Stickstoff	7727-37-9	5.0	Air Liq.			
Kohlenstoffdioxid	124-38-9	4.5	Messer			

Despike-Makro:

Im Folgenden ist der Code des OPUS-Makros zum Entfernen von Interferogrammen mit Spikes aus der Mittelung abgebildet. Mit „REM“ beginnen Kommentarzeilen, die von OPUS ignoriert werden. Weil die Bearbeitung durch OPUS zeilenweise erfolgt, einzelne Zeilen aber zu lang sind, werden hier zusätzliche Zeilenumbrüche eingefügt, die am Ende der alten und Beginn der neuen Zeile mit ... markiert werden.

VARIABLES SECTION

```

STRING <Dateiliste1> = " ;
STRING <Datei> = " ;
*STRING <Verzeichnis> = " ;
STRING <Name1> = '?p.*' ;
NUMERIC <Zähler> = 0 ;
NUMERIC <Index> = 0 ;
FILE <$ResultFile 1> = Spec ;
STRING <Name2> = '?l.*' ;
STRING <Dateiliste2> = " ;
FILE <$backgroundfile1> = Spec ;
FILE <$DiffFile1> = Spec ;
BUTTON <gut> = Goto (gut) ;
BUTTON <schlecht> = Goto (schlecht) ;
NUMERIC <Scanzahl> = 0 ;
FILE <$ResultAv1> = Spec ;
FILE <$ResultAv2> = Spec ;
FILE <$ResultSum1> = Spec ;
FILE <$ResultSum2> = Spec ;
FILE <$ResultSumSave1> = Spec ;
FILE <$ResultSumSave2> = Spec ;
STRING <SaveName1> = '?_probe' ;
STRING <SaveName2> = '?_background' ;
FILE <$FinalResult> = Spec ;
STRING <SaveAbsorbanceName> = '?_pm' ;

```

```

BUTTON <nicht löschen> = Goto (nicht löschen);
BUTTON <löschen> = Goto (löschen);
STRING <OpusPath> = "";

PROGRAM SECTION

REM Mit diesem Makro wird der gesamte Bearbeitungsprozess von Mitteln über Fourier-Transformation ...
... und Absorbanz-Berechnung durchgeführt.
REM Es werden je zwei Interferogramme voneinander subtrahiert, um Spikes aufzufinden. ...
... Der Nutzer muss deren Qualität beurteilen, falls sie "schlecht" sind, werden sie aus dem Mittel entfernt!
UserDialog ('Alte Dateien löschen?', STANDARD, TEXT:'Dateien im Work-Ordner von OPUS löschen?' ...
... , BUTTON:'<löschen>', BUTTON:'<nicht löschen>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, ...
... BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
Label (löschen);
<OpusPath> = GetOpusPath ();
Delete ('<OpusPath>\WORK\*.');
Label (nicht löschen);
REM ----- BEGINN BEARBEITUNG -----
REM Verzeichnis und zwei Dateinamen werden in einem Dialog abgefragt. Der Dateiname muss Platzhalter ...
... (wildcards) enthalten.
REM Die geladenen Dateien werden in einer Schleife abgearbeitet
UserDialog ('Laden mehrerer Spektren', STANDARD, TEXT:'Welche Spektren"typen" (Probe, NachScan, ...
... Hintergrund) sollen verglichen werden?', EDIT:'<Verzeichnis>', TEXT:'Die Namen sollten ...
... mit .* enden', EDIT:'<Name1>', EDIT:'<Name2>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, ...
... BLANK, BLANK);
REM Mit der Funktion ScanPath wird der Inhalt eines Verzeichnisses in einem String Array zurückgegeben.
REM -----AVERAGING-----
<Dateiliste1> = ScanPath ('<Verzeichnis>\<Name1>');
[<$ResultAv1>:IgSm] = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Verzeichnis>',
QAN='<Name1>', QA0=2055, QFB="", QFC=""});
<Zähler> = GetArrayCount (<Dateiliste1>);
[<$ResultSum1>:IgSm] = Calculator ([<$ResultAv1>:Spec]<Zähler>, {FOR=' [<$ResultAv1>:Spec]*<Zähler>'});

```

```

Unload (<${ResultAv1}:IgSm], {});
UnDisplaySpectrum ([<${ResultSum1>:IgSm]);
<Dateiliste2> = ScanPath ('<Verzeichnis>\<Name2>');
[<${ResultAv2}:IgSm] = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Verzeichnis>',
QAN='<Name2>', QA0=2055, QFB=", QFC="});
[<${ResultSum2>:IgSm] = Calculator (<${ResultAv2}:Spec]<Zähler>, {FOR=' [<${ResultAv2}:Spec]*<Zähler>'});
Unload ([<${ResultAv2}:IgSm], {});
UnDisplaySpectrum ([<${ResultSum2}:IgSm]);
REM -----LOOP-ABFRAGE-----
REM Die Anzahl Array Elemente entspricht der Anzahl Dateien, die bei ScanPath gefunden wurden
REM Die Anzahl Dateien wird als Schleifenzähler verwendet
SetDisplayLimits (29000, -200, -0.0015, 0.0015);
StartLoop (<Zähler>, 0);
REM Die Dateien werden einzeln innerhalb der Schleife geladen
REM Die Load Funktion übergibt die geladenen Datei in der FILE Variablen <${ResultFile 1}>
<${ResultFile 1}> = Load (0, {DAP='<Verzeichnis>', DAF='<Dateiliste1> [<Index>]', ...
... INP='C:\OPUS_NT\METHODS', IFP='C:\OPUS_NT\METHODS', INM='DEFAULT.TXD', IFN='DEFAULT'});
<${backgroundfile1}> = Load (0, {DAP='<Verzeichnis>', DAF='<Dateiliste2> [<Index>]', ...
... INP='C:\OPUS_NT\METHODS', IFP='C:\OPUS_NT\METHODS', INM='DEFAULT.TXD', IFN='DEFAULT'});
REM Hier wird die Differenz der beiden soeben geladenen Interferogramme gebildet
[<${DiffFile1}:Spec] = Calculator ([<${ResultFile 1}:Spec] [<${backgroundfile1}:Spec], ...
... {FOR=' [<${ResultFile 1}:Spec]- [<${backgroundfile1}:Spec]'});
REM Die Interferogramme werden ausgeblendet
UnDisplaySpectrum ([<${ResultFile 1}:Spec]);
UnDisplaySpectrum ([<${backgroundfile1}:Spec]);
REM -----GUT/SCHLECHT-ABFRAGE-----NOCH INNERHALB DES LOOPS-----
REM Hier ist eine Abfrage: Wird "gut" angeklickt, bleiben Hintergrund- und Probespektrum geladen, ...
... wird "schlecht" angeklickt, werden sie entladen
UserDialog ('Qualität des (Differenz-)Interferogrammes', STANDARD, BUTTON:'<gut>', BUTTON:'<schlecht>', ...
... BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
Label (schlecht);
[<${ResultSum1>:IgSm] = Calculator ([<${ResultSum1>:IgSm] [<${ResultFile 1>:IgSm], ...

```

```

... FOR=' [<$ResultSum1>:IgSm]- [<$ResultFile 1>:IgSm] ');
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSum1>:Spec]);
[<$ResultSum2>:IgSm] = Calculator ([<$ResultSum2>:IgSm] [<$backgroundfile1>:IgSm], ...
... FOR=' [<$ResultSum2>:IgSm]- [<$backgroundfile1>:IgSm] ');
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSum2>:Spec]);
Goto (weiter);
Label (gut);
<Scanzahl> = <Scanzahl>+1;
Label (weiter);
Unload ([<$DiffFile1>:Spec], {});
Unload ([<$ResultFile 1>:IgSm], {});
Unload ([<$backgroundfile1>:Spec], {});
REM Der Arrayindex wird um eins erhöht
<Index> = <Index>+1;
EndLoop (0);
REM -----ENDE LOOP--> SPEICHERN-----
[<$ResultSum1>:IgSm] = Calculator ([<$ResultSum1>:IgSm] <Scanzahl>, {FOR=' [<$ResultSum1>:IgSm] / <Scanzahl>' });
[<$ResultSum2>:IgSm] = Calculator ([<$ResultSum2>:IgSm] <Scanzahl>, {FOR=' [<$ResultSum2>:IgSm] / <Scanzahl>' });
UserDialog ('Speichern der gemittelten Interferogramme', STANDARD, TEXT:'Namen bis zum . eingeben,
aber ohne selbigen! Scanzahl wird automatisch angefügt!', EDIT:'<SaveName1>', EDIT:'<SaveName2>', ...
... EDIT:'<SaveAbsorbanceName>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
SaveAs ([<$ResultSum1>:IgSm], {DAP='<OpusPath>\WORK\ ', OEX='0', SAN='<SaveName1>.<Scanzahl>', COF=0, ...
... IMP='E:\Programme\OPUS\METHODS', IFP='E:\Programme\OPUS\METHODS', IMM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', ...
... DPA=5, DPO=10, SEP=' ', YON='0', ADP='1'});
SaveAs ([<$ResultSum2>:IgSm], {DAP='<OpusPath>\WORK\ ', OEX='0', SAN='<SaveName2>.<Scanzahl>', COF=0, ...
... IMP='E:\Programme\OPUS\METHODS', IFP='E:\Programme\OPUS\METHODS', IMM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', ...
... DPA=5, DPO=10, SEP=' ', YON='0', ADP='1'});
REM ----- FFT und Absorbanz -----
Unload ([<$ResultSum1>:Spec], {});
Unload ([<$ResultSum2>:Spec], {});
[<$ResultSumSave1>:IgSm] = LoadFile ('<OpusPath>\WORK\<SaveName1>.<Scanzahl>', WARNING);
[<$ResultSumSave2>:IgSm] = LoadFile ('<OpusPath>\WORK\<SaveName2>.<Scanzahl>', WARNING);

```

```

FFT ([<$ResultSumSave1>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSX=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, ...
... FNL=0, FBW=1, FTT=16, FLR=0, FHR=32.000000, FTR=1.000000, FTE=100.000000, FTS=5000.000000, FZF='4', ...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
FFT ([<$ResultSumSave2>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSX=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, ...
... FNL=0, FBW=1, FTT=16, FLR=0, FHR=32.000000, FTR=1.000000, FTE=100.000000, FTS=5000.000000, FZF='4', ...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave1>:ScSm]);
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave2>:ScSm]);
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave1>:PhSm]);
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave2>:PhSm]);
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave1>:IgSm]);
UnDisplaySpectrum ([<$ResultSumSave2>:IgSm]);
[<$FinalResult>:AB] = Calculator ([<$ResultSumSave1>:Spec][<$ResultSumSave2>:Spec], ...
... {FOR='-lg([<$ResultSumSave1>:ScSm]/[<$ResultSumSave2>:ScSm])'});
SaveAs ([<$FinalResult>:AB], {DAP='<Verzeichnis>\Despike-Makro', OEX='0', ...
... SAN='<SaveAbsorbanceName>.<Scanzahl>', COF=0, INP='E:\Programme\OPUS\METHODS', ...
... IFP='E:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=10, SEP=' ', YON='0', ADP='1'});
Unload ([<$FinalResult>:Spec], {});
[<$FinalResult>:AB] = LoadFile ('<Verzeichnis>\Despike-Makro\<SaveAbsorbanceName>.<Scanzahl>', WARNING);
SetDisplayLimits (5000, 100, 0.1, -0.1);

PARAMETER SECTION
MPT=C:\Programme\OPUS\Macro;
MFN=JET007.MTX;
QA0=1;
QA2=0;
QAE=NO;
QAF=NO;
QAM=C:\Programme\OPUS\;
QAN=*. *;
QA0=0;

```

A.2 1-Indanol

Tab. A.3: Monomer- und Dimer-Nomenklatur von 1-Indanol im Vergleich

diese Arbeit und Ref. [149,150]	J. J. Lee Dissertation ^[42]	
	Abb.	Name
Monomere:		
1eq	6.28 a	STg-
2eq	6.28 f	STt
3eq	6.28 d	STg+
1ax	6.28 c	SG+g-
2ax	6.28 b	SG+t
3ax	6.28 e	SG+g+
Dimere:		
HomOII	<i>neu</i>	
HomOII'	6.30 a	(SG+g-)/(SG+t)- π (OH...OH... π)
HomIII (C_2)	<i>neu</i>	
HomOII''	<i>nicht enthalten</i>	
HomOV	6.30 d	(STg-)/(STg+) (OH...OH)
HomIII' (C_2)	6.30 b	(STg-) ₂ (2 \times (OH... π))
<i>nicht konkurrenzfähig</i>	6.30 c	(SG+g-)/(STg-) (OH...OH)
<i>nicht konkurrenzfähig</i>	6.30 e	(STg-) ₂ (OH... π)
HetOII	6.31 a	(SG+t)/(RTg+) (OH...OH... π)
HetOII'	6.31 b	(SG+g-)/(RG-g+)- π ((S)-OH...OH... π)
HetOII''	<i>nicht enthalten</i>	
HetIII (C_i)	6.31 c	(STg-)/(RTg+) (2 \times (OH... π))
<i>nicht konkurrenzfähig</i>	6.31 d-h	

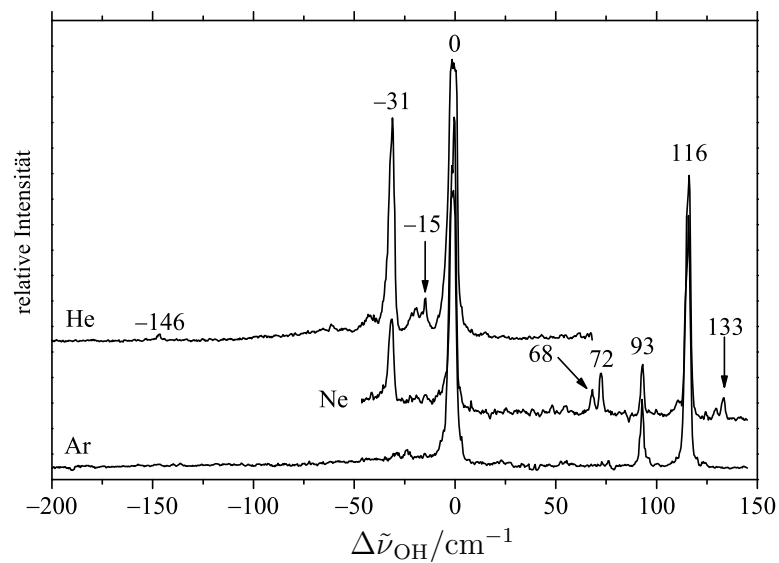


Abb. A.3: REMPI Spektren von Indanol-Monomeren mit verschiedenen Trägern. Dass sich das Spektrum mit Helium als Trägergas von dem aus Ref. 150 unterscheidet, liegt gemäß der Einschätzung von Dr. Anne Zehnacker an den hier ungewöhnlichen, wärmeren experimentellen Bedingungen, weshalb auch die Zuordnung der Spezies zur Bande bei -15 cm^{-1} zu einem weiteren Konformer gemäß Abb. A.4 unsicher ist.

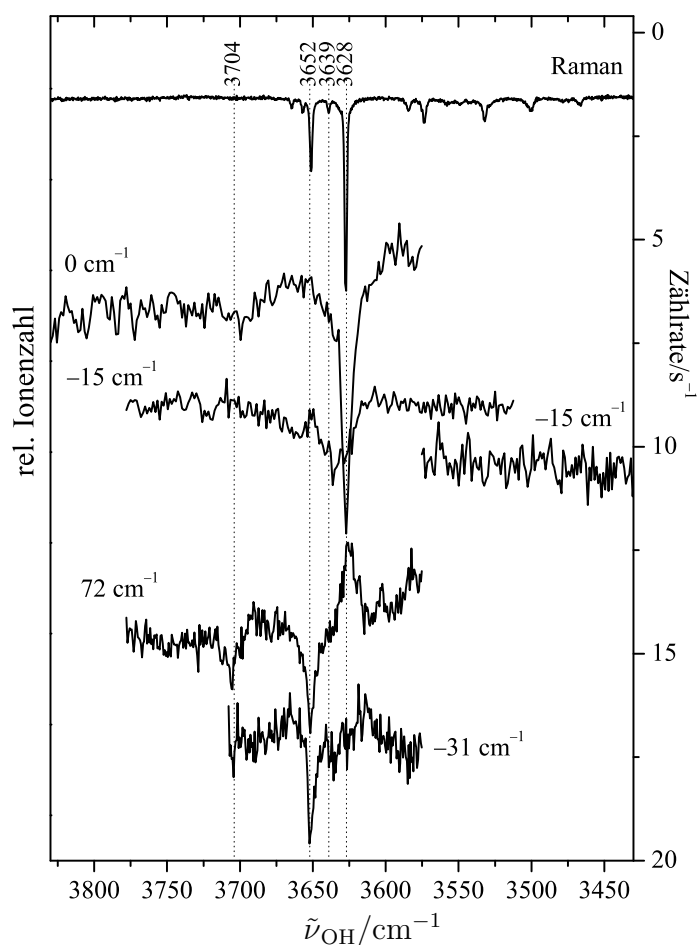


Abb. A.4: IR/UV Spektren zu verschiedenen REMPI-Banden (aus Abb. A.3) des Indanol-Monomers im Vergleich zu einem Raman Jetspektrum (rac, Substanz-/Düsentemperatur 80/100 °C, Düsenabstand 1.5 mm). Aus dem IR/UV Spektrum zur REMPI-Bande bei -15 cm^{-1} wurde die IR/UV-Bande bei 3636 cm^{-1} in Tab. 5.2 ermittelt. Das IR/UV Spektrum zur REMPI-Bande bei 72 cm^{-1} stellt die Quelle für die Aussage aus Ref. 150 dar, dass ein Konformer mit gleicher OH-Streckschwingungswellenzahl wie das zur REMPI-Bande bei -31 cm^{-1} existiert. Das breite Maximum bei etwa 3625 cm^{-1} im Spektrum zur REMPI-Bande bei 72 cm^{-1} wird vermutlich durch eine zufällige REMPI-Resonanz verursacht, nachdem Monomere durch Absorption des IR-Photons den ersten OH-Streckschwingungs-angeregten Vibrationszustand erreicht haben. Die Bande oberhalb von 3700 cm^{-1} ist vermutlich durch eine Oberton- oder Kombinationsbande verursacht.

Tab. A.4: Harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen (ω_{OH} in cm^{-1}) mit IR Bandenstärken (I_{OH} in kmol^{-1}) und differentiellen Raman Streuquerschnitten (σ'_{OH} in $10^{-36} \text{m}^2 \text{sr}^{-1}$) von Dimeren, Trimeren und Tetrameren von Indanol.

	B3LYP-D3			B97-D		
	ω_{OH}	I_{OH}	σ'_{OH}	ω_{OH}	I_{OH}	σ'_{OH}
1eq	3770	16	66	3707	9	78
HomOII	3713	176	84	3651	158	115
	3660	158	103	3580	160	120
HomOII'	3755	86	68	3683	97	95
	3592	286	83	3461	318	106
HomOII''	3747	111	71	3668	130	102
	3622	284	95	3519	287	132
HomOF	3796	38	163	3739	25	189
	3630	320	110	3516	344	134
HomIII (C_2)	3740	300	2	3684	245	2
	3737	2	281	3680	1	271
HomIII' (C_2)	3722	321	10	3651	253	20
	3718	7	334	3649	12	403
HetOII	3735	137	113	3677	121	135
	3614	260	95	3504	277	113
HetOII'	3726	119	71	3654	117	88
	3605	254	88	3483	290	111
HetOII''	3719	126	78	3646	136	110
	3630	209	97	3530	214	121
HetIII (C_i)	3720	317	0	3654	305	0
	3717	0	338	3651	0	439
HomOOII	3724	330	216	3680	305	263
	3534	565	55	3426	489	52
	3487	540	248	3366	700	353
HomOOII'	3729	167	94	3663	170	98
	3542	591	68	3422	667	94
	3492	427	175	3362	456	228
HomOOO (C_3)	3558	628	50	3480	626	63
	3558	627	51	3480	626	63
	3511	0	251	3429	0	323
HomOOOO (C_2)				3349	36	525
				3329	2663	10
				3289	1088	7
				3228	3	749

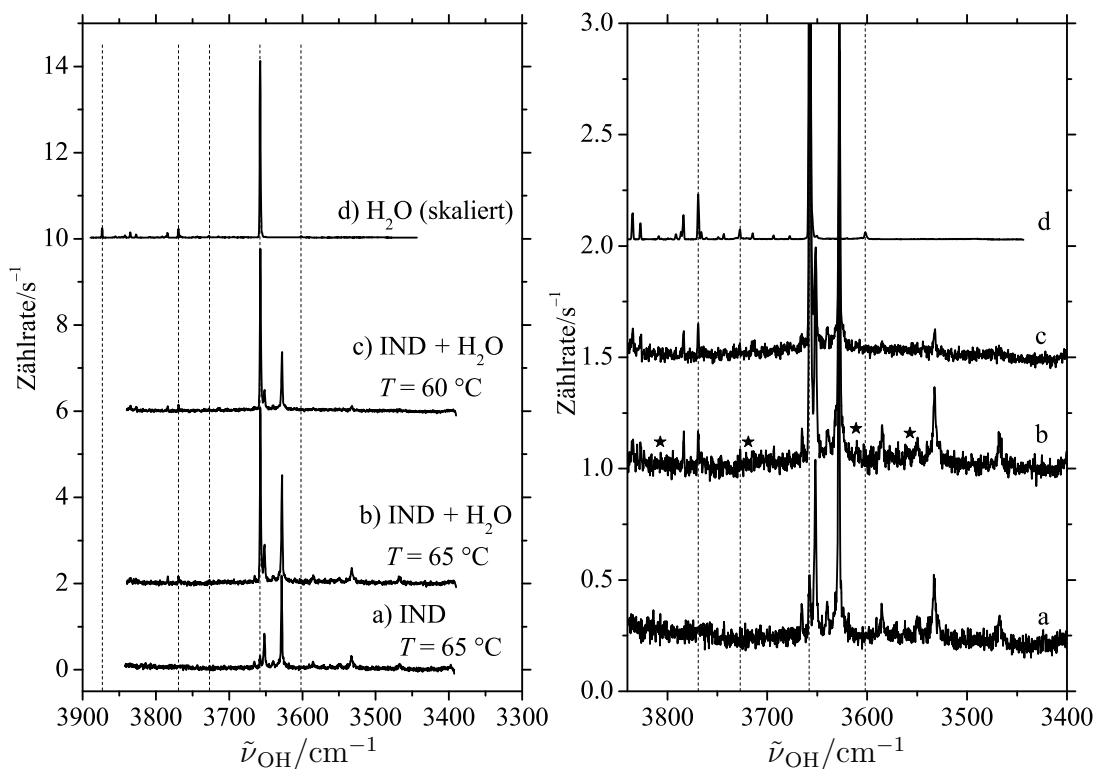


Abb. A.5: Raman Jetspektren einer Koexpansion von Indanol (IND) und Wasser (H₂O) im Vergleich zu Spektren der Reinsubstanzen (a, d), T sind Substanztemperaturen, die Düsentemperatur beträgt einheitlich 100 °C, ein reines Wasser Raman Jetspektrum (d, Sättiger-/Düsentemperatur 10/120 °C) ist auf ähnlichen Wassergehalt skaliert; Trägergas ist in allen Fällen Helium. Im rechten Teil wurde die Skalierung optimiert um auch kleine Banden erkennen zu können. Mit senkrechten, gestrichelten Linien sind die wichtigsten Wasserbanden markiert, mit Sternen die aus Ref. 150 entnommenen Banden des Indanol-Wasser-Komplexes.

A.3 Semiflexible Alkohole

Tab. A.5: Monomere von Isobutanol; Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnulldpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, harmonische Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$. $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ist die experimentelle (anharmoonische) Wellenzahl in cm^{-1} .

Methode		Konformer				
		Gt	Gg	Gg'	Tt	Tg
B3LYP-D3/def2-TZVP	E_e	0.8	0.3	0.0	2.3	1.1
	E_0	0.4	0.3	0.0	2.2	1.3
B3LYP-D3/AVTZ	E_e	0.3	0.2	0.0	2.0	1.3
	E_0	0.1	0.2	0.0	2.0	1.6
B2PLYP-D/TZVP	E_e	1.1	0.1	0.0	2.4	0.8
	E_0	0.4	0.2	0.0	2.0	1.0
MP2/VTZ	E_e	0.3	0.7	0.0	1.2	1.2
MP2/AVTZ	E_e	0.0	0.8	0.6	1.5	2.0
	E_0	0.0	1.0	0.7	1.7	2.5
MP2+ Δ CCSD(T)	E_e	0.0	0.3	0.1	1.5	1.5
+ZPC(MP2/AVTZ)	E_0	0.0	0.5	0.2	1.8	1.9
+ZPC(B3LYP-D3/def2-TZVP)	E_0	0.0	0.6	0.4	1.7	2.0
experimentell	E_0^{anh}	0.0				
B3LYP-D3/def2-TZVP	ω_{OH}	3814	3808	3791	3819	3806
	I_{OH}	28	21	20	31	20
	σ'_{OH}	130	56	72	118	54
B3LYP-D3/AVTZ	ω_{OH}	3828	3822	3807	3833	3820
	I_{OH}	33	24	24	35	23
B2PLYP-D/TZVP	ω_{OH}	3853	3846	3831	3858	3842
	I_{OH}	29	20	21	32	20
	σ'_{OH}	118	50	64	109	49
MP2/AVTZ ^a	ω_{OH}	3846	3846	3836	3851	3843
	I_{OH}	40	29	33	42	29
experimentell	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	3682	3670	3659		

Tab. A.6: Monomere von Cyclohexylmethanol; Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, harmonische Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol und differentielle Raman Streuquerschnitte σ'_{OH} in $10^{-36} \text{ m}^2/\text{sr}$. $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ist die experimentelle (anharmonische) Wellenzahl in cm^{-1} .

Methode		Konformer				
		Gt	Gg	Gg'	Tt	Tg
B3LYP-D3/def2-TZVP	E_e	0.8	0.0	0.0	1.9	0.8
	E_0	0.4	0.0	0.0	1.7	0.9
B3LYP-D3/AVTZ	E_e	0.3	0.0	0.1	1.7	1.2
	E_0	0.1	0.0	0.1	1.7	1.3
B2PLYP-D/TZVP	E_e	1.1	0.0	0.2	2.2	0.7
	E_0	0.4	0.0	0.0	1.8	1.0
MP2/VTZ	E_e	0.4	0.4	0.0	0.9	0.9
	E_0	0.1	0.4	0.0	0.9	1.1
MP2/AVTZ	E_e	0.0	0.4	0.5	1.2	1.7
	E_0	0.0	0.7	0.6	1.3	2.1
MP2+ Δ CCSD(T) +ZPC(MP2/AVTZ)	E_e	0.0	0.0	0.1	1.3	1.2
	E_0	0.0	0.3	0.2	1.5	1.6
+ZPC(B3LYP-D3/def2-TZVP) experimentell	E_0	0.0	0.3	0.4	1.4	1.6
	E_0^{anh}	0.0				
B3LYP-D3/def2-TZVP	ω_{OH}	3814	3808	3791	3819	3806
	I_{OH}	29	20	20	32	19
	σ'_{OH}	158	52	70	140	49
B3LYP-D3/AVTZ	ω_{OH}	3828	3822	3807	3832	3821
	I_{OH}	33	22	23	36	21
B2PLYP-D/TZVP	ω_{OH}	3852	3846	3830	3856	3844
	I_{OH}	30	19	21	32	18
MP2/VTZ	ω_{OH}	3866	3866	3852	3868	3864
	I_{OH}	40	27	30	43	27
MP2/AVTZ	ω_{OH}	3845	3845	3835	3848	3843
	I_{OH}	41	27	32	43	27
experimentell	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	3680	3668	3657		

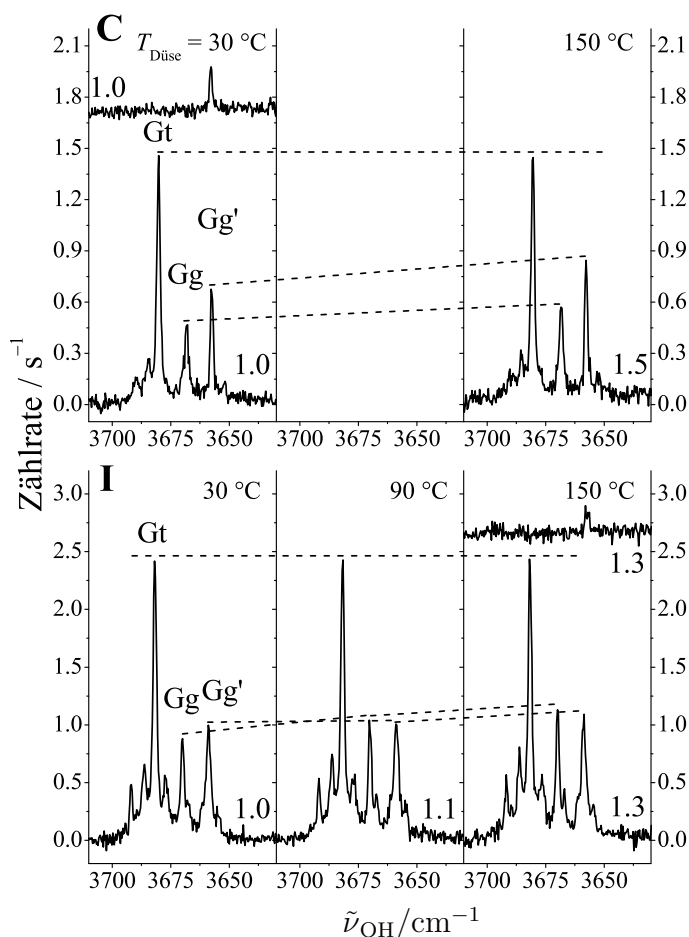


Abb. A.6: Raman Jetspektren von Cyclohexylmethanol **C** (oben, 20°C Sättigertemperatur) und Isobutanol **I** (unten, -20°C Sättigertemperatur) bei 1 mm Düsenabstand mit vorläufiger Konformerenzuordnung unter wachsender Düsentemperatur $T_{\text{Düse}}$ von links nach rechts, skaliert auf gleiche Höhe der Gt-Bande (Skalierungsfaktoren sind angegeben). Gestrichelte Linien verbinden gleiche Banden, um die Entwicklung mit wachsendem Düsenabstand hervorzuheben. Ein Spektrum bei einer Düsentemperatur von 90°C wurde von Cyclohexylmethanol nicht aufgenommen. Zum Vergleich sind am jeweils gleichen Messtag aufgenommene Hintergrund-Spektren gezeigt, um das Maß der Wasserverunreinigung einschätzen zu können.

Tab. A.7: B2PLYP-D-Rechnungen zu Dimeren von Benzylalkohol; relative Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, Dissoziationsenergien D in Klammern, harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol .

		Hom-OII	Het-III	Hom-III	Hom-OV	Het-OV
B2PLYP-D	$(D_e) E_e$	(52) 0.0	6.7	5.9	2.3	4.6
	$(D_0) E_0$	(48) 0.6	0.0	3.2	1.2	0.5
B2PLYP-D	$\omega_{\text{OH},1}$	3781	3809	3793	3820	3822
	$I_{\text{OH},1}$	106	332	304	31	32
	$\omega_{\text{OH},2}$	3654	3805	3790	3621	3648
	$I_{\text{OH},2}$	235	0	1	356	300

Tab. A.8: B2PLYP-D-Rechnungen zum gemischten Dimer von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol; relative Energien ohne (E_e) und mit (E_0) harmonischer Schwingungsnullpunktsenergie relativ zum jeweils stabilsten Konformer (fettgedruckt) in kJ/mol, Dissoziationsenergien in Klammern, harmonische OH-Streckschwingungswellenzahlen ω_{OH} in cm^{-1} , IR Bandenstärken I_{OH} in km/mol .

Methode		Het-Tg	Hom-Tg	Het-Gg'	Het-Gg	Hom-Gg
B2PLYP-D	E_e	(55) 0.0	2.6	2.9	2.0	2.9
	E_0	(51) 0.0	1.9	4.7	1.4	2.5
B2PLYP-D	$\omega_{\text{OH},1}$	3786	3792	3765	3852	3847
	$I_{\text{OH},1}$	119	100	153	28	28
	$\omega_{\text{OH},2}$	3642	3656	3642	3646	3646
	$I_{\text{OH},2}$	292	318	263	425	418

A.4 N,N-disubstituierte Amide

Matlab-Skript zur Simulation Gauss-verbreiterter Spektren:

Zunächst werden einige Gleichungen hergeleitet, die dann im folgenden Skript verwendet werden.

Ausgangspunkt ist die normierte Dichtefunktion der Normalverteilung,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{A.1})$$

mit σ als Standardabweichung und μ als Erwartungswert. Das Skript arbeitet mit einer Konstante $k = \frac{1}{2\sigma^2}$, womit sich durch Einsetzen in Gl. A.1 folgende Gleichung ergibt:

$$f(x) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} \exp[-k(x-\mu)^2]. \quad (\text{A.2})$$

Benötigt wird die volle Breite Δx bei halber Höhe des Maximums. Das Maximum liegt an der Stelle $x_{\max} = \mu$ mit $f(x_{\max}) = \sqrt{\frac{k}{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$, wobei der Exponentialterm den Wert 1 annimmt. $1/2 f(x_{\max})$ wird erreicht, indem

$$\frac{1}{2} = \exp[-k(x-\mu)^2] \quad (\text{A.3})$$

wird. Durch Termumformung erhält man die zwei Lösungen:

$$x_{1,2} = \mu \pm \sqrt{\frac{\ln(2)}{k}}. \quad (\text{A.4})$$

Die volle Halbwertsbreite (FWHM) Δx ist dann

$$\Delta x = |x_1 - x_2| = 2\sqrt{\frac{\ln(2)}{k}} = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)}, \quad (\text{A.5})$$

womit bei gewünschter FWHM Δx die Konstante k gemäß folgender Gleichung zu berechnen ist:

$$k = \left(\frac{2}{\Delta x}\right)^2 \ln(2). \quad (\text{A.6})$$

Im Fall einer einzelnen Schwingung mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ und der IR Bandenstärke I_1 gilt für das Gauss-verbreiterte Spektrum $I(\tilde{\nu})$ in Analogie zu Gl. A.2:

$$I(\tilde{\nu}) \propto I_1 \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi}} \exp[-k(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)^2]. \quad (\text{A.7})$$

Im Fall von n Schwingungsfreiheitsgraden muss über alle einzelnen Moden i summiert werden. Um zusätzlich eine Boltzmann-Gewichtung zu ermöglichen, wird zu jeder Mode i die zugehörige relative Konformerenergie E_i benötigt. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht genutzt, die relativen Energien werden also stets als 0 kJ/mol gesetzt. Es wird also von folgendem Ansatz ausgegangen:

$$I(\tilde{\nu}) \propto \sum_{i=1}^n I_i \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi}} \exp[-k(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2] \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right]. \quad (\text{A.8})$$

Weil die Bearbeitung durch MATLAB zeilenweise erfolgt, einzelne Zeilen aber zu lang sind, werden im folgenden Code zusätzliche Zeilenumbrüche eingefügt, die am Ende der alten und Beginn der neuen Zeile mit ... markiert werden. Sämtliche Zeichen hinter % werden ignoriert und sind als Kommentarzeilen zu interpretieren.

```
% Skript zur Erstellung eines Gauss-verbreiterten Strichspektrums.
% Das Skript erwartet eine .dat-Datei mit Kopfzeile und 3 Spalten,
% die nacheinander die relative Energie in kJ/mol, Wellenzahl und
% Bandenstärke der (OH-)Vib enthalten.
% Die Ausgabe besteht aus einem ASCII .out-File mit selbem Namen.

% Abfrage der Parameter
prompt = {'Name .dat-file (ohne Endung)', 'T in K', 'FWHM in cm^{-1}', ...
... 'maximale Wellenzahl in ^{-1}', 'minimale Wellenzahl in ^{-1}'};
dlg_title = 'Parameter';
num_lines = 1;
def = {'', '150', '3.5', '3950', '3450'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,def);
%---- Bilden des Dateinamens .dat
file = answer{1}
input = sprintf('%s.dat\n',file);
input = cellstr(input);
input = char(input);
%--- Einlesen der Datei
A = importdata(input);
vars = fieldnames(A);
for i = 1:length(vars);
assignin('base', vars{i},A.(vars{i}));
end
% Umwandlung Strings in Zahlen
T = str2double(answer{2});
FWHM = str2double(answer{3});
numax = str2double(answer{4});
numin = str2double(answer{5});
% ----- Konstanten -----
```

```
R=8.31451; % J/mol/K
e=2.71828182846; % Eulersche Zahl
% -----
k=(2/FWHM)^2*log(2)/log(e);
% Spalten als Variablen definieren
N=size(data,1); % bestimmt die Zeilenzahl von data
E=data(1:N,1); % kJ/mol
n1=data(1:N,2); % cm-1
I1=data(1:N,3); % km/mol
%
nu = [numin:0.5:numax]';
K=length(nu);
Iges=zeros(1,K)';
for j=1:N
Iges=Iges+exp(-1000*E(j,1)/R/T)*I1(j,1)*(k/pi)^(1/2)*...
...exp(-k*(n1(j,1)-nu).^2);
end
% Erstellung eines Kontrollplots zur Ansicht und Plausibilitätsprüfung
% durch den Nutzer
plot(nu,Iges);
xlabel('wavenumber/cm-1')
ylabel('relative intensity')
title('Kontrollplot SpekSim')
M=[nu Iges];
%--- Exportieren
output = sprintf('%s.out\n',file)
output = cellstr(output)
output = char(output)
dlmwrite(output,M,'\t')

clc % clear command window
clearvars % löscht alle Variablen außer denen hinter -except
```

zusätzliche Spektren

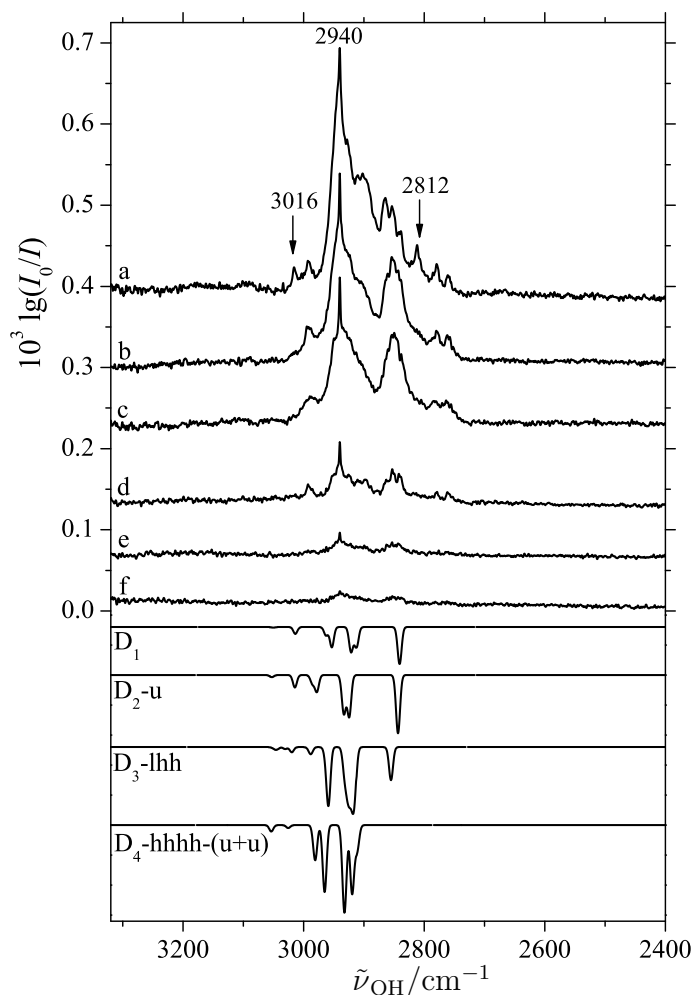


Abb. A.7: Im oberen Teil sind FTIR Jetspektren von DMF in Helium im CH-Streckschwingungsbereich gezeigt. Dabei sind a–c Probe-, erster und zweiter Nachscan bei einer Substanztemperatur von 35 °C, d–f bei einer Sättiger-temperatur von 0 °C. Im unteren Bereich sind mit invertierter Ordinate Spektrenvorhersagen auf B3LYP-D3-Niveau für die wichtigsten Spezies von DMF, wobei die harmonischen Wellenzahlen mit einem Faktor 0.97 skaliert wurden, sodass für das Monomer eine vernünftige Übereinstimmung erreicht wird. Pfeile markieren mögliche Aggregatbanden mit deren Wellenzahlen in cm^{-1} im Probespektrum a. Zur Einschätzung sei die IR Bandenstärke von 88 km/mol der (O)C–H-Streckschwingung (mit der kleinsten Wellenzahl im gezeigten Bereich) im Monomer D_1 genannt (vgl. Abb. A.8).

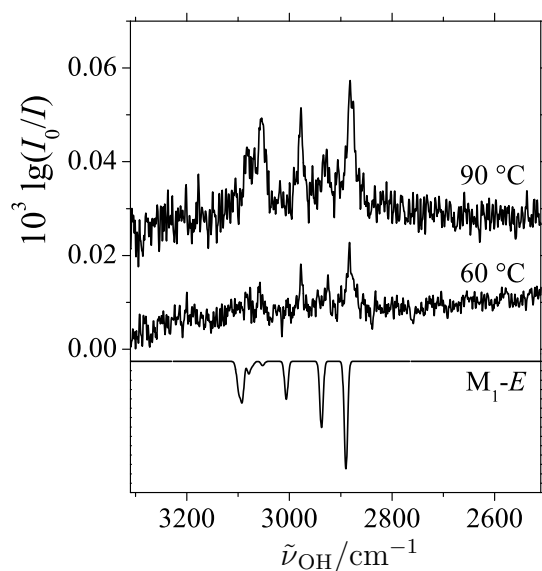


Abb. A.8: Im oberen Teil sind FTIR Jetspektren von MFAN in Helium bei angegebenen Substanztemperaturen im CH-Streckschwingungsbereich gezeigt. Im unteren Bereich ist mit invertierter Ordinate die Spektrenvorhersage auf B3LYP-D3-Niveau für das stabilste Monomer von MFAN, wobei die harmonischen Wellenzahlen wie bei DMF (Abb. A.7) mit einem Faktor 0.97 skaliert wurden, sodass eine vernünftige Übereinstimmung erreicht wird. Zur Einschätzung sei die IR Bandenstärke von 49 km/mol der (O)C–H-Streckschwingung (mit der kleinsten Wellenzahl im gezeigten Bereich) im Monomer genannt (vgl. Abb. A.7).

A.5 Vorarbeiten zum *Falafel*-Jet

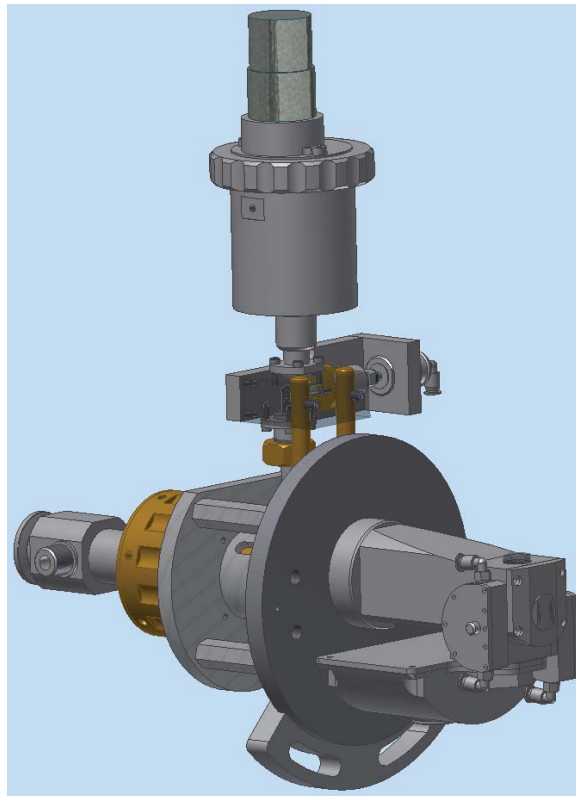


Abb. A.9: Dreidimensionale Darstellung der *Falafel*-Düse.

Tab. A.9: Mittlere Masse m der Beschichtung von Kugeln unterschiedlichen Materials und ähnlicher Größe mit Ethylacetamidoacetat.

	m/mg
Edelstahl (gesandstrahlt)	3
Edelstahl (poliert)	3
Siliziumnitrid ^[230]	3
Zirkonoxid ^[230]	4
Aluminiumoxid ^[230]	4
Duranit [®] -Kugeln ^[231] (Aluminiumoxid)	3
Molekularsieb (Typ 562C, Tab. A.2)	14

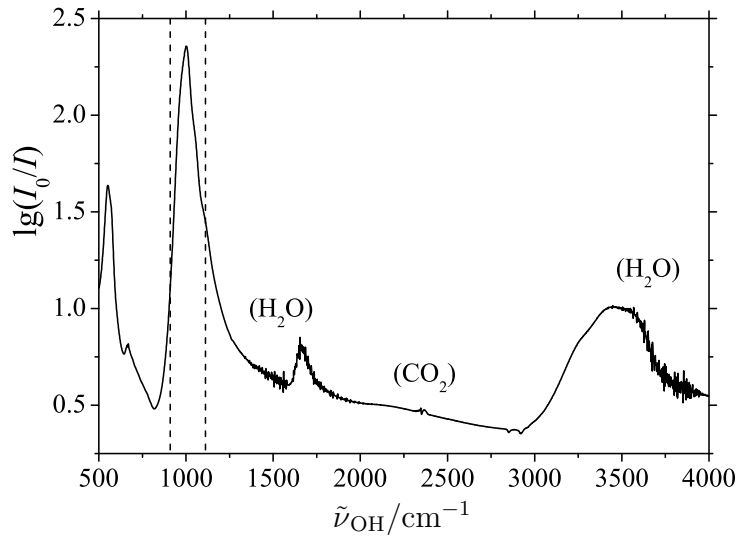


Abb. A.10: FTIR Spektrum gemörserter Molsiebkugeln in Form eines KBr-Presslings, aufgenommen mit einem Vertex 70 der Fa. Bruker. Mit gestrichelten Linien sind die Wellenzahlen markiert, die zu Strahlung mit Wellenlängen von 9 und 11 μm gehören.

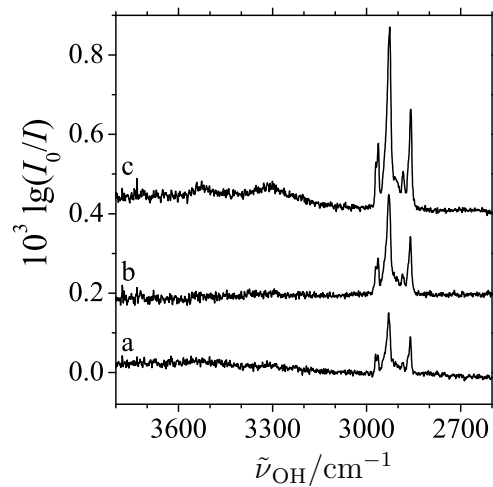


Abb. A.11: FTIR Jetspektren von 1-Dodecanol in Helium im CH- und OH-Streckschwingungsbereich mit wachsender Konzentration von a nach c. Das Maximum der intensivsten Bande im CH-Streckbereich liegt bei 2930 (a) bzw. 2926 cm^{-1} (c). Die Substanztemperatur beträgt 100 bis $120\text{ }^\circ\text{C}$, wobei wegen Konzentrationsschwankungen die Mittelung unabhängig von der Temperatur orientiert an ähnlichen Bandenstärken durchgeführt wurde. Um 3300 und 3500 cm^{-1} sind bei höchster Konzentration breite Aggregatbanden erkennbar.

JET_LaserHeatPuls.mtx

Im Folgenden ist der Code des Makros JET_LaserHeatPuls.mtx abgebildet. Weil die Bearbeitung durch OPUS zeilenweise erfolgt, einzelne Zeilen aber zu lang sind, werden hier zusätzliche Zeilenumbrüche eingefügt, die am Ende der alten und Beginn der neuen Zeile mit ... markiert werden.

VARIABLES SECTION

```
*STRING <Pfad f. Experiment> = 'C:\Programme\OPUS\PopcornJet\XPM\';
*STRING <Pfad f. Datei> = 'D:\jaltnoe\Kugelspucker\Test\130710\MakroTest';
*STRING <Experiment> = 'INSB4DSFRLaserHeatPuls';
*STRING <Dateiname> = 'MakroTest-02';
*NUMERIC <Wiederholungen> = 3.0000000000000000;
*STRING <Messpause> = '00:00:10';
*STRING <Probenname> = "";
*STRING <Probenform> = 'InSb 2mm neu, F2, 4 mm, ADC 25900, KBr-Strahlteiler, Spiegelgeschwindigkeit ...
... 80 kHz, Resolution 2 cm-1';
STRING <Leerkanal> = "";
STRING <Puls1Probe> = "";
FILE <$ResultFile 1> = IgSm/Multiple, Trace/Multiple;
STRING <Block> = "";
FILE <Background> = IgSm/Multiple;
FILE <$ResultFile 2> = Spec;
STRING <MACROPATH> = 'C:\Programme\OPUS\PopcornJet\';
*STRING <AverageMacro> = 'JET_CALC_LaserHeatPuls';
NUMERIC <Scanzähler> = 0; NUMERIC <Scanzähler> = 0;
STRING <Puls1Nach1> = "";
STRING <Puls1Nach2> = "";
STRING <Puls2Probe> = "";
STRING <Puls2Nach1> = "";
STRING <Puls2Nach2> = "";
STRING <Puls3Probe> = "";
STRING <Puls3Nach1> = "";
```



```

STRING <Puls3Nach2> = ";
STRING <VorScan> = ";
STRING <VorLeer> = ";

PROGRAM SECTION

UserDialog ('Jet-Messung', STANDARD, EDIT:'<Pfad f. Experiment>', EDIT:'<Experiment>',...
... EDIT:'<Pfad f. Datei>', EDIT:'<Dateiname>', BLANK, BLANK, EDIT:'<Wiederholungen>', EDIT:'<Messpause>',...
... EDIT:'<Probenname>', EDIT:'<Probenform>', BLANK, EDIT:'<AverageMacro>', BLANK, BLANK);
<Block> = '<Dateiname>i.000';
<VorLeer> = '<Dateiname>k.000';
<Leerkanal> = '<Dateiname>l.000';
<VorScan> = '<Dateiname>v.000';
<Puls1Probe> = '<Dateiname>p1.000';
<Puls1Nach1> = '<Dateiname>p2.000';
<Puls1Nach2> = '<Dateiname>p3.000';
<Puls2Probe> = '<Dateiname>p4.000';
<Puls2Nach1> = '<Dateiname>p5.000';
<Puls2Nach2> = '<Dateiname>p6.000';
<Puls3Probe> = '<Dateiname>p7.000';
<Puls3Nach1> = '<Dateiname>p8.000';
<Puls3Nach2> = '<Dateiname>p9.000';
<Scanzähler> = <Wiederholungen>;
StartLoop (<Wiederholungen>, 0);
UserDialog ('Sicherheitsabfrage', STANDARD, TEXT:'Kugel positioniert?', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK,
BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
<$ResultFile 1> = MeasureRapidTRS (0, {EXP='<Experiment>', XPP='<Pfad f. Experiment>', NAM='<Block>',...
... PTH='<Pfad f. Datei>', SFM='<Probenform>', SNM='<Probenname>'});
PostrunExtract ([<$ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=0, ENE=0, ECO=1,...
... XTP='<Pfad f. Datei>', XTN='<VorLeer>', XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<$ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=1, ENE=1, ECO=1,...
... XTP='<Pfad f. Datei>', XTN='<Leerkanal>', XTI=0, EAB=0, ELF=0});

```

```

PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=2, ENE=2, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<VorScan>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=3, ENE=3, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls1Probe>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=4, ENE=4, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls1Nach1>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=5, ENE=5, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls1Nach2>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=6, ENE=6, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls2Probe>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=7, ENE=7, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls2Nach1>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=8, ENE=8, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls2Nach2>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=9, ENE=9, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls3Probe>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=10, ENE=10, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls3Nach1>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
PostrunExtract ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {EXS=0, EXE=2, ENT=11, ENE=11, ECO=1,...
... XTP=<Pfad f. Datei>, XTN=<Puls3Nach2>, XTI=0, EAB=0, ELF=0});
Unload ([<ResultFile 1>:IgSm/Multiple], {});
<Scanzähler>=<Scanzähler>-1;
Message ('noch <Scanzähler> von <Wiederholungen> Scans', ON_SCREEN, <Messpause>);
EndLoop (0);
<MACROPATH> = GetMacroPath ();
CallMacro ('<MACROPATH>\<AverageMacro>.MTX', {'<Dateiname>', '<Pfad f. Datei>'}, {});
Message ('Messung beendet', ON_SCREEN, NO_TIMEOUT);
<Scanzähler>=<Wiederholungen>;

PARAMETER SECTION

QA0=1;

```

```

QA2=0;
QAE=NO;
QAF=NO;
QAM=C:\Programme\OPUS\;
QAN=*. *;
QA0=0;
MPT=C:\Programme\OPUS\Macro;

```

JET_CALC_LaserHeatPuls.mtx

Im Folgenden ist der Code des Makros JET_CALC_LaserHeatPuls.mtx abgebildet, das von JET_LaserHeatPuls.mtx aufgerufen wird. Weil die Bearbeitung durch OPUS zeilenweise erfolgt, einzelne Zeilen aber zu lang sind, werden hier zusätzliche Zeilenbrüche eingefügt, die am Ende der alten und Beginn der neuen Zeile mit ... markiert werden.

In der „VARIABLES SECTION“ und der „PROGRAM SECTION“ sind Zeilen für p2 bis p8 ausgeblendet, weil sie analog zu den gezeigten Bearbeitungszeilen für p1 und p9 sind, was entsprechend markiert ist.

VARIABLES SECTION

```

STRING <Pfad f. Datei> = ";
STRING <Dateiname> = ";
FILE <ResultAv_1> = IgSm, ScSm;
NUMERIC <Counter> = 0;
STRING <Dateiliste> = ";
FILE <$ResultFile 1> = Spec;
FILE <ResultAv_p1> = IgSm, ScSm;
(analog p2 bis p8)
FILE <ResultAv_p9> = IgSm, ScSm;
FILE <ResultProbe1 A> = TR, AB;
(analog p2 bis p8)
FILE <ResultProbe9 A> = TR, AB;
FILE <$ResultProbe1 B> = Spec;
(analog p2 bis p8)
FILE <$ResultProbe9 B> = Spec;

```

```

FILE <$ResultProbe1 C> = Spec;
(analog p2 bis p8)
FILE <$ResultProbe9 C> = Spec;
FILE <$ResultVor C> = Spec;
FILE <$ResultVor B> = Spec;
FILE <ResultVor A> = TR, AB;
FILE <ResultAv_v> = IgSm, ScSm;
FILE <ResultAv_k> = IgSm, ScSm;
FILE <ResultVorLeer A> = TR, AB;
FILE <$ResultVorLeer B> = Spec;
FILE <$ResultVorLeer C> = Spec;

PROGRAM SECTION

UserDialog ('Jet_Mitteln 1', STANDARD, EDIT:'<Dateiname>', EDIT:'<Pfad f. Datei>', BLANK, BLANK, ...
... BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
<Dateiiliste> = ScanPath ('<Pfad f. Datei>\<Dateiname>l.*');
<Counter> = GetArrayCount (<Dateiiliste>);
<ResultAv_k> = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Pfad f. Datei>', ...
... QAN='<Dateiname>k.*', QA0=2055, QFB=", QFC="});
<ResultAv_l> = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Pfad f. Datei>', ...
... QAN='<Dateiname>l.*', QA0=2055, QFB=", QFC="});
<ResultAv_v> = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Pfad f. Datei>', ...
... QAN='<Dateiname>v.*', QA0=2055, QFB=", QFC="});
<ResultAv_p1> = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Pfad f. Datei>', ...
... QAN='<Dateiname>p1.*', QA0=2055, QFB=", QFC="});
(analog p2 bis p8)
<ResultAv_p9> = Average (0, 0, 0, {QA0=1, QA2=0, QAE='NO', QAF='NO', QAL='FIL', QAM='<Pfad f. Datei>', ...
... QAN='<Dateiname>p9.*', QA0=2055, QFB=", QFC="});
FFT ([<ResultAv_k>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FNE=0.800000, FNC=100.000000, FNL=0, ...
... FBW=1, FTT=0, FLR=0, FHR=0.000000, FTR=1.000000, FTE=0.000000, FTS=15800.000000, FZF='4', ...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});

```

```

FFT (<ResultAv_1>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSY=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, FNL=0,...
... FBW=1, FTT=0, FLR=0, FHR=0.000000, FTR=1.000000, FTE=0.000000, FTS=15800.000000, FZF='4',...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
FFT (<ResultAv_v>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSY=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, FNL=0,...
... FBW=1, FTT=0, FLR=0, FHR=0.000000, FTR=1.000000, FTE=0.000000, FTS=15800.000000, FZF='4',...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
FFT (<ResultAv_p1>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSY=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, FNL=0,...
... FBW=1, FTT=0, FLR=0, FHR=0.000000, FTR=1.000000, FTE=0.000000, FTS=15800.000000, FZF='4',...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
(analog p2 bis p8)
FFT (<ResultAv_p9>:IgSm], 0, {FPP=0, FSM='AL', FSR=0, FSY=256, FNE=0.800000, FNC=100.000000, FNL=0,...
... FBW=1, FTT=0, FLR=0, FHR=0.000000, FTR=1.000000, FTE=0.000000, FTS=15800.000000, FZF='4',...
... FTA='NBM', FHZ='ML'});
[<ResultVorLeer A>:TR] = Calculator ([<ResultAv_k>:ScSm] [<ResultAv_l>:ScSm],...
... {FOR=' [<ResultAv_k>:ScSm]/ [<ResultAv_l>:ScSm] '});
[<ResultVor A>:TR] = Calculator ([<ResultAv_v>:ScSm] [<ResultAv_l>:ScSm],...
... {FOR=' [<ResultAv_v>:ScSm]/ [<ResultAv_l>:ScSm] '});
[<ResultProbe1 A>:TR] = Calculator ([<ResultAv_p1>:ScSm] [<ResultAv_l>:ScSm],...
... {FOR=' [<ResultAv_p1>:ScSm]/ [<ResultAv_l>:ScSm] '});
(analog p2 bis p8)
[<ResultProbe9 A>:TR] = Calculator ([<ResultAv_p9>:ScSm] [<ResultAv_l>:ScSm],...
... {FOR=' [<ResultAv_p9>:ScSm]/ [<ResultAv_l>:ScSm] '});
ABTR ([<ResultVorLeer A>:TR], {CCM=3});
ABTR ([<ResultVor A>:TR], {CCM=3});
ABTR ([<ResultProbe1 A>:TR], {CCM=3});
(analog p2 bis p8)
ABTR ([<ResultProbe9 A>:TR], {CCM=3});
<$ResultVorLeer B> = SaveAs ([<ResultVorLeer A>:AB], {DAP='<Pfad f. Datei>', OEX='0',...
... SAN='<Dateiname>km.<Counter>', COF=0, INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', ...
...IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=5, SEP=',', YON='0', ADP='1'});
<$ResultVor B> = SaveAs ([<ResultVor A>:AB], {DAP='<Pfad f. Datei>', OEX='0',...
... SAN='<Dateiname>vm.<Counter>', COF=0, INP='C:\Programme\OPUS\METHODS',...

```

```

... IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=5, SEP=',', YON='0', ADP='1'});
<$ResultProbe1 B> = SaveAs ([<ResultProbe1 A>:AB], {DAP='<Pfad f. Datei>', OEX='0', ...
... SAN='<Dateiname>p1m.<Counter>', COF=0, INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', ...
... IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=5, SEP=',', YON='0', ADP='1'});
(analog p2 bis p8)
<$ResultProbe9 B> = SaveAs ([<ResultProbe9 A>:AB], {DAP='<Pfad f. Datei>', OEX='0', ...
... SAN='<Dateiname>p9m.<Counter>', COF=0, INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', ...
... IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=5, SEP=',', YON='0', ADP='1'});
Unload ([<ResultAv_1>], {});
Unload ([<ResultVorLeer A>:TR][<ResultAv_k>], {});
Unload ([<ResultVor A>:TR][<ResultAv_v>], {});
Unload ([<ResultProbe1 A>:TR][<ResultAv_p1>], {});
(analog p2 bis p8)
Unload ([<ResultProbe9 A>:TR][<ResultAv_p9>], {});
<$ResultVorLeer C> = Load (0, {COF=0, DAP='<Pfad f. Datei>', DAF='<Dateiname>km.<Counter>', DBT=0, ...
... INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', ...
... QD1=10000, QD2=1, XC0=1, YC0=2, LB0='SNM CMM NPT', LB6='|| Load 1 | RunMacro 1 | ');
<$ResultVor C> = Load (0, {COF=0, DAP='<Pfad f. Datei>', DAF='<Dateiname>vm.<Counter>', DBT=0, ...
... INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', ...
... QD1=10000, QD2=1, XC0=1, YC0=2, LB0='SNM CMM NPT', LB6='|| Load 1 | RunMacro 1 | ');
(analog p2 bis p8)
<$ResultProbe9 C> = Load (0, {COF=0, DAP='<Pfad f. Datei>', DAF='<Dateiname>p9m.<Counter>', DBT=0, ...
... INP='C:\Programme\OPUS\METHODS', IFP='C:\Programme\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', ...
... QD1=10000, QD2=1, XC0=1, YC0=2, LB0='SNM CMM NPT', LB6='|| Load 1 | RunMacro 1 | ');

PARAMETER SECTION

QA0=0;
QAN=*. *;

```

```
QAM=C:\Programme\OPUS\  
QAF=NO;  
QAE=NO;  
QA2=0;  
QA0=1;  
MPT=C:\Programme\OPUS\Macro;
```

trs-Methode zum Makro JET_LaserHeatPuls.mtx

Mit „Comment“ beginnen Kommentarzeilen, die ignoriert werden. Wiederum sind Zeilen für p2 bis p8 ausgeblendet, weil sie analog zu den gezeigten Bearbeitungszeilen für p1 und p9 sind, was entsprechend markiert ist.

```
Comment "Definierter Ausgangszustand"  
Set output low 0  
Set output low 1  
Set output low 2  
Set output low 3  
Wait 100
```

```
Comment "Messung Hintergrund ohne Gas"  
Set buffer 1  
Start loop 1  
Measure 10  
End loop
```

```
Comment "Öffnen der Magnetventile"  
Set output high 3  
Set output low 3
```

```
Comment "Messung Hintergrund mit Gas"  
Set buffer 2  
Start loop 1  
Measure 10  
End loop
```

```
Comment "VorScan,Warten auf Blende 990 ms (Output 1)"  
Set output high 1  
Set buffer 3  
Start loop 1  
Measure 3  
End loop
```

```
Comment "Messung Probe 1"  
Set buffer 4  
Start loop 1  
Measure 1  
End loop
```

(analog p2 bis p8)

```
Comment "Messung Probe 9"
```



```
Set buffer 12  
Start loop 1  
Measure 1  
End loop
```

```
    Set output low 0  
Set output low 1  
Set output low 2  
Set output low 3
```


Spektrverzeichnis

Hier sind die Dateinamen aller relevanten Spektren gezeigt. In den meisten Fällen enthalten die Dateinamen mehr oder weniger systematisch Informationen über alle wichtige Details.

Als Beispiel zu *Curry*-Jetspektren dient der folgende Dateiname:

121024_02+03_R-Ind_50C_He_1p8bar_658p1nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mmum_D70C_mittel.DPT

Das Aufnahmedatum ist der 24.10.2012; die Spektrennummern 02 und 03 dieses Tages; *R*-Indanol ist die Substanz; die Substanztemperatur beträgt 50 °C; der Trägergasvordruck von Helium 1.8 bar; die eingestellte Wellenlänge am Monochromator 658.1 nm; der Stagnationsdruck im Reservoir 0.7 bar; die Zeit, auf die die Zählrate skaliert wurde, ist 1 s; der Düsenabstand beträgt 1.5 mm; die Spaltbreite am Monochromator 75 µm; die Düsentemperatur 70 °C. Als Beispiel zu *Popcorn*-Jetspektren dient der folgende Dateiname:

DMF_CH_Sat0C_DüseRT_20111216_a-i_pm.450

Es handelt sich um ein Jetspektrum von Dimethylformamid; der CH-Streckschwingungsbereich ist untersucht, der Glassättiger findet Verwendung mit einer Temperatur von 0 °C, die Düsen Spitze hatte Umgebungstemperatur, gemittelt wurden die Spektren a bis i vom 16.12.2011; es handelt sich um ein Probe-Jetspektrum; es sind 450 Gaspulse gemittelt. Bei Einsatz der Hochtemperaturdüse wird zusätzlich HT und ihre Temperatur angegeben. Sollte das Datum nicht enthalten sein, ist es in Klammern ergänzt.

Bei *Falafel*-Spektren ist die Mittelung in den Rohdaten leider uneinheitlich in der Interpretation der Zahl nach dem Punkt. Sie gibt entweder die Anzahl an Wiederholungen oder die Anzahl an Interferogrammen an, was entsprechend markiert ist.

Tab. A.10: Spektrenverzeichnis

Abb.	Details
2.3 a	Leer_CO_70C_verzögert_g_000weg_pm.19, Leer_CO_70C_verzögert_gpm.20, Leer_CO_70C_verzögert_gp.017 (120126)
2.3 b	Leer_CO_70C_verzögert_k_09weg_pm.19, Leer_CO_70C_verzögert_kpm.20, Leer_CO_70C_verzögert_kp.009 (120126)
2.3 c	Leer_CO_70C_nicht-verzögert_h_11weg_pm.19, Leer_CO_70C_nicht-verzögert_hpm.20; Leer_CO_70C_nicht-verzögert_hp.011 (120126)
2.3 d	Leer_CO_70C_nicht-verzögert_j_13+17+18+19weg_pm.16; Leer_CO_70C_nicht-verzögert_j_13+17+19weg_pm.17; Leer_CO_70C_nicht-verzögert_jp.018 (120126)
4.2 a	GlycA_70C_NH_15bar_p_08-Apr-2010-def.150
4.2 b	GlycA_80C_NH_15bar_p_19-Apr-2010-b_20-Apr-2010-abde.250
4.2 c	GlycA_90C_NH_15bar_p_19-Apr-2010-b_07-Jun-2010-adei.150
4.2 d	GlycA_Jun-2010_Ar_65-70C_1-15bar_p-n1.725
4.3	3 mm: 110808_f-110805_a-110704_05-GA_85C_He_1p8bar_650p0nm_1s_3mm_75mm_110C_mittel.DPT
4.3	2 mm: 110817_efg_GA_85C_He_1p8bar_650p0nm_ps0p7bar_1s_2mm_75mm_110C_mittel.DPT
4.3	1 mm: 110805_b_110817_d_GA_85C_He_1p8bar_650p0nm_1s_1mm_75mm_110C_mittel.DPT
4.3	IR(He): Mittelung aus Abb. 4.2 b und c
4.4	Raman: Abb. 4.3 3 mm
4.4	IR: Abb. 4.2 b
5.2 a	racINO_100C_HT_200C_OH_15bar_01-Sep-gh-02-Sep-bcd-05-Sep-djk-06-Sep-2011-ij.500 (von Dr. J. Lee)
5.2 b	racINO_100C_HT_150C_OH_15bar_01-Sep-2011-abcd-14-Sep-2011-bcegh.400 (von Dr. J. Lee)
5.2 c	racINO_100C_NH_15bar_11-Jun-2010-deghi.300 (von Dr. J. Lee)
5.2 d	INO_90C_NH_15bar_14-Jun-2010-bcdefi.300 (von Dr. J. Lee)
5.3 a	121024_02+03_R-Ind_50C_He_1p8bar_658p1nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D70C_mittel.DPT
5.3 b	121025_04_R-Ind_Teff60C_He_1p9bar_653p8nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel.DPT
5.3 c	121025_02+03_R-Ind_75C_He_1p9bar_653p8nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel.DPT
5.3 d	121122_02_S-Ind_95C_He_1p9bar_650p8nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel.DPT
5.4	a-c: REMPI Spektren von Dr. Anne Zehnacker

Fortsetzung auf nachfolgender Seite

Tab. A.10 – Fortsetzung Spektrenverzeichnis

Abb.	Details
5.5	a-d: IR/UV Spektren von Dr. Anne Zehnacker; FTIR Spektren: c und d aus Abb. 5.2
5.6	Raman, rac: 121121_03-05+07-08_Ind_Teff95C_He_1p9bar_650p8nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mum_D110C_mittel.DPT
5.6	IR, rac: Abb. 5.2 c
5.6	Raman, en: 121122_02_S-Ind_95C_He_1p9bar_650p8nm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mum_D100C_mittel.DPT
5.6	IR, en: Abb. 5.2 d
5.9	Raman: Abb. 5.3 d
5.9	IR: Abb. 5.2 d
6.3 a	CHM_OH_He_50C_c-h_pm.271 (130312)
6.3 b	CHM_OH_He_60C_b-g_pm.133 (130314)
6.3 c	CHM_OH_He_70C_HT100C-d-l_HT125-b,f,g,j-n_pm.120 (130415)
6.3 d	CHM_OH_He_70C_HT150C_c-i_pm.104 (130409)
6.3 e	IBu_OH_He+Ar_Sat10C_HTRTC_b,c,e,i_pm.150 (130502)
6.3 f	IBu_OH_He_Sat10C_HT30C_b-d,i_pm.125 (130424)
6.3 g	IBu_OH_He_Sat10C_HT50C_c,e_pm.85 (130423)
6.3 h	IBu_OH_He_Sat10C_HT70C_b-h_pm.250 (130423)
6.4 C	1 mm: 130806_04_CHM_20C_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.4 C	2 mm: 130806_05_CHM_20C_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_2mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.4 C	3 mm: 130806_06_CHM_20C_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_3mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.4 I	1 mm: 130731_05_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.4 I	2 mm: 130731_06_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_2mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.4 I	3 mm: 130731_07_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_3mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.5	3 mm: 130731_07_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_3mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.5	2 mm: 130731_06_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_2mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.5	1 mm: 130731_05_IBu_0C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mum_D30C_mittel.dat
6.5	IR: f in Abb. 6.3
6.7 a	BzOH_OH_He_60C_c-i_pm.265 (130321)
6.7 b	BzOH_OH_He_70C_c-h_pm.283 (130322)

Fortsetzung auf nachfolgender Seite

Tab. A.10 – Fortsetzung Spektrenverzeichnis

Abb.	Details
6.7 c	BzOH_OH_He_75C_b-h_pm.310 (130327)
6.7 d	BzOH_OH_He_85C_HT150C_d-l_pm.130 (130412)
6.9 a	a aus Abb. 6.3
6.9 b	BzOH+CHM_OH_He_70C_d-g_pm.182 (130404)
6.9 c	BzOH+CHM_OH_He_65C_a-h,r-q_pm.365 (130328)
6.9 d	b aus Abb. 6.7
6.11	Abb. 6.7 b, Abb. 6.9 b, Abb. 6.3 a, Abb. 6.3 fgh (Mittelung)
7.1 a	DMF_Filet_CO_m20C_pm.200 (<i>Filet</i> -Jet, 21-12-2011, F. Kollipost)
7.1 b	DMF_Filet_CO_m10C_pm.100 (<i>Filet</i> -Jet, 21-12-2011, F. Kollipost)
7.1 c	DMF_CO_Sat0C_DüseRT_20111213-a-f_pm.350
7.1 d	DMF_CO_Sat10C_DüseRT_20111212_a-c_pm.150
7.1 e	DMF_CO_25C_20111209-ab_pm.98
7.1 f	DMF_CO_35C_20111209-cd_pm.100
7.1 g	DMF_CO_50C_20111220-ab_pm.100
7.1 h	DMF_CO_50C_20111220-ab_n1m.100
7.1 i	DMF_CO_50C_20111220-ab_n2m.100
7.5	Abb. 7.1 b, Abb. 7.1 e, Abb. 7.1 g
7.7 a	MEAN_CO_60C_120117-gij_120118-bcdef_pm.225
7.7 b	MEAN_CO_80C_120119-b-i_pm.266
7.7 c	MEAN_CO_90C_120120-a-h_pm.227
7.7 d	MEAN_CO_110C_120206-cde_pm.150
7.7 e	MEAN_CO_He_120C_140903-5+6pvm_140904-3+5pvm_pvm.148
7.8 a1	MEAN_CO_90C_120120-a-h_n1m.375
7.8 b2	MEAN_CO_110C_120206-cde_n2m.150
7.8 b1	MEAN_CO_110C_120206-cde_n1m.150
7.8 c2	MEAN_CO_He_120C_140903-5+6_140904-3-5_n2vm.200
7.8 c1	MEAN_CO_He_120C_140903-5+6n1vm_140904-3+5n1vm_n1vm.147

Fortsetzung auf nachfolgender Seite

Tab. A.10 – Fortsetzung Spektrenverzeichnis

Abb.	Details
7.8 d	Abb. 7.7 d
7.12	Abb. 7.7 a, c und d
9.5	A: 121023_leer_07.0
9.5	B _{0/1/2} : 121023_mitZehnKugelnDecanol_01.0 / [...]_02.0 / [...]_03.0
9.5	C _{0/4} : 121023_mitZehnKugelnDecanol_07.0 / [...]_09.0
9.5	D _{0/1/2} : 121023_mitZehnKugelnDecanol_10.0 / [...]_11.0 / [...]_12.0
9.6 a	Dodecanol01pm.10 (2012-11-12, 10 Wiederholungen)
9.6 b	Dodecanol02pm.5 (2012-11-12, 5 Wiederholungen)
9.6 c	Dodecanol03blindpm.5 (2012-11-12, 5 Wiederholungen)
9.6 d	Dodecanol04pm.5 (2012-11-12, 5 Wiederholungen)
9.6 e	Dodecanol05pm.5 (2012-11-12, 5 Wiederholungen)
9.7	121115-Dodecanol-01pxm.5 (5 Wiederholungen)
9.8 a	130611_Test09_mitLaser_TRS-2vm.5 (5 Wiederholungen)
9.8 b	130611_Test09_mitLaser_TRS-2_p1-6m.30 (insgesamt 30 p1- bis p6-Interferogramme)
9.8 c	130611_Test09_mitLaser_TRS-2_p7-9m.15 (insgesamt 15 p7- bis p9-Interferogramme)
9.8 d	130611_Test07_ohneLaser_TRS-2p1-9m.27 (insgesamt 27 px-Interferogramme)
9.9	a-c: 130717_01_Puls_pm.54, 130717_02+03_Puls_pm.108, 130717_04+05_Puls_pm.108 (54 bzw. 108 p-Interferogramme)
9.9	d-h: 130711_LaserHeatPuls_01_pm.54, [...]_02-pm.27, [...]_03-pm.54, [...]_04-pm.54, [...]_05-pm.54 (27 bzw. 54 p-Interf.)
9.9	i: 130711_LaserHeatPuls_01-05_km.45 (45 v-Interferogramme)
A.3	He: 2012-03-22 Spektrum Nr. 3
A.3	Ne: 2012-03-15 Spektrum Nr. 0
A.3	Ar: 2012-03-23 Spektrum Nr. 8
A.4	Raman: 121018_07_Ind_80C_He_1p8bar_658p1mm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mum_D100C_mittel.DPT
A.4	0: 2012-03-15 Spektren Nr. 3-6, Neon
A.4	-15 (Bereich größerer Wellenzahlen) : 2012-03-22 Spektren Nr. 9-18, Helium

Fortsetzung auf nachfolgender Seite

Tab. A.10 – Fortsetzung Spektrverzeichnis

Abb.	Details
A.4	-15 (Bereich kleinerer Wellenzahlen) : 2012-03-22 Spektren Nr. 19-24, Helium
A.4	72: 2012-03-15 Spektren Nr. 17-23, Neon
A.4	-31: 2012-03-15 Spektrum Nr. 16, Neon
A.5 a	121025_01_R-Ind_Teff65C_He_1p9bar_658p1mm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel.DPT
A.5 b	121029_04b_R-Ind_65C_H2O_2C_mHelzu4verd_He_1p5bar (...)
	(...)_653p8mm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel_30-37_39-41.DPT
A.5 c	121029_04a_R-Ind_Teff60C_H2O_2C_mHelzu4verd_He_1p5bar (...)
	(...)_653p8mm_ps_0p7_1s_1p5mm_75mm_D100C_mittel_1-29_38_42.DPT
A.5 d	120926_g_H2O_10C_He_1p8bar_660p1mm_ps_0p7_1s_2mm_75mm_D120C_mittel.DPT (von Fr. K. Otto)
A.6 C	30 °C: 130806_08_CHM_20C_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D30C_mittel.dat
A.6 C	30 °C, Bgd.: 130806_02_He_RT_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D30C_mittel.dat
A.6 C	150 °C: 130806_11_CHM_20C_He_1p9bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D150C_mittel.dat
A.6 I	30 °C: 130731_11_IBu_m20C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D30C_mittel.dat
A.6 I	90 °C: 130731_12_IBu_m20C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D90C_mittel.dat
A.6 I	150 °C: 130731_13_IBu_m20C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D150C_mittel.dat
A.6 I	150 °C, Bgd.: 130731_14_He_m20C_He_1p8bar_657p0nm_ps_0p7_100s_1mm_75mm_D150C_mittel.dat
A.7 a	DMF_CH_35-50C_20111219a-d_pm.200
A.7 b	DMF_CH_35-50C_20111219a-d_n1m.200
A.7 c	DMF_CH_35-50C_20111219a-d_n2m.200
A.7 d	DMF_CH_Sat0C_DüseRT_20111216_a-i_pm.450
A.7 e	DMF_CH_Sat0C_DüseRT_20111216_a-i_n1m.450
A.7 f	DMF_CH_Sat0C_DüseRT_20111216_a-i_n2m.450
A.8	90 °C: MFAN_CH_90C_120127-a-e_pm.193
A.8	60 °C: MFAN_CH_60C_120131-a-h_120201-a-h_pm.750
A.10	MolSieve.0 (2014-06-27, je 64 Scans Probe und Hintergrund, Vertex 70)
A.11 a	C12OH_CH_He_140918_100C_03-06_pvm.125
A.11 b	C12OH_CH_He_140917_100C_04-06_110C_01_pvm.100

Fortsetzung auf nachfolgender Seite

Tab. A.10 – Fortsetzung Spektrenverzeichnis

Abb.	Details
A.11 c	C12OH_CH_He_140917_120C_02-04_pvm.75

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der untersuchten Substanzen	2
2.1	Schematischer Aufbau des <i>Popcorn</i> -Jets mit Hochtemperaturdüse	8
2.2	Zur Bestimmung der Gasmenge pro Puls am <i>Popcorn</i> -Jet	12
2.3	Zum Einfluss von Störsignalen in <i>Popcorn</i> -Jetspektren	16
3.1	Beispiel-Dimere von Methanol und Cyclohexylmethanol.	33
4.1	Dimere des Glykolaldehyds	36
4.2	FTIR Jetspektren von Glykolaldehyd	40
4.3	Raman Jetspektren von Glykolaldehyd	41
4.4	Strichspektren der wichtigsten Glykolaldehyd-Dimere im Vergleich zu Jetspektren	43
5.1	Monomere des Indanols.	48
5.2	FTIR Jetspektren von Indanol	52
5.3	Raman Jetspektren von Indanol	53
5.4	REMPE Spektren von Dimeren und Trimeren des 1-Indanols	58
5.5	IR/UV Spektren von Dimeren und Trimeren des 1-Indanols	59
5.6	Vergleich der Raman und FTIR Jetspektren von 1-Indanol	61
5.7	Stabilste Dimere von 1-Indanol	63
5.8	Ausgewählte Trimere und Tetramere von Indanol	66
5.9	Strichspektren im Vergleich zu experimentellen Spektren von Indanol	67
6.1	Schematische Darstellung des Konzepts hinter dem Vergleich unterschiedlich substituierter Methanole	72
6.2	Monomere von Cyclohexylmethanol	73
6.3	FTIR Jetspektren von Cyclohexylmethanol und Isobutanol	77
6.4	Raman Jetspektren von Cyclohexylmethanol und Isobutanol	78
6.5	Vergleich des Dimerbereichs in Raman und FTIR Jetspektren von Isobutanol	82
6.6	Dimere von Isobutanol und Cyclohexylmethanol	84
6.7	FTIR Jetspektren von Benzylalkohol	90
6.8	Dimere von Benzylalkohol	91

6.9	Vergleich der FTIR Jetspektren von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol mit denen der Mischung beider Substanzen	94
6.10	Gemischte Dimere von Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol	95
6.11	Strichspektren der Dimere von Cyclohexylmethanol, Benzylalkohol, deren Gemisch und Isobutanol	98
7.1	FTIR Jetspektren von Dimethylformamid	102
7.2	Dimere von Dimethylformamid	106
7.3	Trimere von Dimethylformamid	108
7.4	Tetramere von Dimethylformamid	111
7.5	Simulierte Spektren im Vergleich zu ausgewählten Jetspektren von Dimethylformamid	113
7.6	Monomere von Methylformanilid	119
7.7	FTIR Jetspektren von Methylformanilid: Probespektren	121
7.8	FTIR Jetspektren von Methylformanilid: Probespektren und Nachspektren	123
7.9	Dimere von Methylformanilid	124
7.10	Trimere und Tetramere von Methylformanilid	127
7.11	Simulierte IR Spektren verschiedener Aggregate von MFAN	130
7.12	Vergleich von Jetspektren mit simulierten IR Spektren des Methylformanilids	132
7.13	Dissoziationsenergien und Dispersionsgewinne stabilster Aggregate von DMF und MFAN in Abhängigkeit der Größe	134
7.14	Dimere von <i>N</i> -Methylformamid	135
8.1	Zum Einfluss der D3-Korrektur auf Geometrien optimierter Dimere	144
9.1	Querschnittsansicht der <i>Falafel</i> -Düse	149
9.2	Schematischer Aufbau des <i>Falafel</i> -Jets	150
9.3	Der alte Kugelhalter	155
9.4	Alter und neuer Kugelhalter im Vergleich	156
9.5	Decanol Verdampfungstest	158
9.6	Erste Tests zur Laserverdampfung	165
9.7	Tests zur Laserverdampfung: Zeitentwicklung	166
9.8	Erste Tests zur Laserverdampfung mit Gasstrom	168
9.9	Weitere Tests zur Laserverdampfung mit Gasstrom	169
9.10	Guinness-Moleküle zur Kohlenhydratformel mit $n = 2$	175
9.11	Kovalentes Dimer des Glykolaldehyds	177
A.1	Technische Zeichnung der Düse des <i>Popcorn</i> -Jets	184
A.2	Zur Breite des IR-Strahls am <i>Popcorn</i> -Jet	185
A.3	REMPI Spektren der Monomere von Indanol	193
A.4	IR/UV Spektren der Monomere von Indanol	194

A.5 Raman Jetspektren einer Koexpansion von Indanol und Wasser	196
A.6 Weitere Raman Jetspektren von Cyclohexylmethanol und Isobutanol .	199
A.7 FTIR Jetspektren des CH-Streckschwingungsbereichs von DMF	204
A.8 FTIR Jetspektren des CH-Streckschwingungsbereichs von MFAN . . .	205
A.9 3D-Darstellung der <i>Falafel</i> -Düse.	206
A.10 FTIR Spektrum eines KBr-Presslings gemörserter Molsiebkugeln	207
A.11 FTIR Jetspektren von 1-Dodecanol	207

Tabellenverzeichnis

3.1	Abkürzungen für quantenchemische Methoden	23
3.2	Zur Größe der verwendeten Basissätze	27
3.3	Dispersionskorrekturen D2, D3 und D3BJ im Vergleich	34
4.1	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren des Glykolaldehyds	38
4.2	Ausgewählte Schwingungen im Glykolaldehyd-Monomer	42
5.1	Quantenchemische Rechnungen zu Monomeren des 1-Indanols	49
5.2	Bandenübersicht in Jetspektren von Indanol mit Zuordnungen	51
5.3	Monomerbanden von 1-Indanol und 1-Propanol im Vergleich	54
5.4	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren von 1-Indanol	65
5.5	Vergleich von quantenchemischen Methoden am Beispiel der Dimere von Indanol	69
6.1	Quantenchemische Rechnungen zu Monomeren von Isobutanol und Cyclohexylmethanol	74
6.2	Banden in Jetspektren von Isobutanol, Benzylalkohol und Cyclohexylmethanol	75
6.3	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren von Cyclohexylmethanol und Isobutanol	85
6.4	Zur Stabilität der Isobutanol- und Cyclohexylmethanol-Dimere	87
6.5	BSSE-Analyse in Cyclohexylmethanol- und Isobutanol-Dimeren	88
6.6	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren von Benzylalkohol	92
6.7	Quantenchemische Rechnungen zu gemischten Dimeren von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol	96
7.1	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren von Dimethylformamid	107
7.2	Quantenchemische Rechnungen zu Trimeren von Dimethylformamid	109
7.3	Quantenchemische Rechnungen zu Tetrameren von Dimethylformamid	112
7.4	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren von Methylformanilid	126
7.5	Quantenchemische Rechnungen zu Trimeren und Tetrameren von Methylformanilid	128
7.6	Quantenchemische Rechnungen zu Dimeren verschiedener Formamide	136

8.1	Berechnete und experimentelle Wellenzahlen von OH-Streckschwingungen in Monomeren im Vergleich	141
8.2	OH-Streckschwingungswellenzahlen auf B3LYP-D3-Niveau im Vergleich	142
8.3	Einfluss der Dispersionskorrektur auf berechnete Dissoziationsenergien .	145
9.1	Größenverteilung einer Probe von 950 g Molsiebkuugeln	154
9.2	Variablen zur Abschätzung der Strahlungsenergie	159
9.3	Vergleich des <i>Falafel</i> -Jets mit typischen Laser-Desorptions-Experimenten.	172
9.4	Energien der Guinness-Moleküle zur Kohlenhydratformel mit $n = 2$. .	176
9.5	Stabilstes kovalentes und nicht-kovalentes Dimer von Glykolaldehyd im Vergleich	177
A.1	<i>Popcorn</i> -Jet Optikparameter	183
A.2	Verwendete Chemikalien	186
A.3	Monomer- und Dimer-Nomenklatur von 1-Indanol im Vergleich	192
A.4	Berechnete Wellenzahlen von OH-Streckschwingungen in Aggregaten von Indanol	195
A.5	Detaillierte Rechnungen zu Isobutanol-Monomeren	197
A.6	Detaillierte Rechnungen zu Cyclohexylmethanol-Monomeren	198
A.7	B2PLYP-D-Rechnungen zu Dimeren von Benzylalkohol	200
A.8	B2PLYP-D-Rechnungen zum gemischten Dimer von Cyclohexylmethanol und Benzylalkohol	200
A.9	Beschichtungsexperiment mit verschiedenen Kugeln	206
A.10	Spektrenverzeichnis	220

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [2] J. Černý, P. Hobza, Non-covalent interactions in biomacromolecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5291–5303.
- [3] M. A. Suhm, F. Kollipost, Femtosecond single-mole infrared spectroscopy of molecular clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10702–10721.
- [4] M. A. Suhm, Hydrogen Bond Dynamics in Alcohol Clusters, *Adv. Chem. Phys.* **2009**, *142*, 1–57.
- [5] S. Kristyán, P. Pulay, Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces?, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175–180.
- [6] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [7] J. Klimeš, A. Michaelides, Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- [8] S. Grimme, Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [9] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [10] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [11] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [12] M. Mons, E. G. Robertson, J. P. Simons, Intra- and Intermolecular π -Type Hydrogen Bonding in Aryl Alcohols: UV and IR-UV Ion Dip Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1430–1437.

- [13] N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, The Last Globally Stable Extended Alkane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463–466.
- [14] F. Dietrich, Masterarbeit, *Beeinflussung des Carbonsäuremotivs durch Dispersionswechselwirkungen*, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [15] A. Poblitzki, Masterarbeit, *Regioselektivität der intermolekularen Wasserstoffbrücke in gemischten Dimeren unter Einfluss von Dispersionswechselwirkungen*, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [16] M. Heger, J. Altnöder, A. Poblitzki, M. A. Suhm, To π or not to π - how does methanol dock onto anisole?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13045–13052.
- [17] H. Gottschalk, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **vorauss. 2015**.
- [18] M. Albrecht, Dissertation, *Biologisch relevante Wasserstoffbrückensysteme im Überschallstrahl: Steuerung der Aggregation durch Substitution*, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [19] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [20] P. A. Kollman, L. C. Allen, The theory of the hydrogen bond, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 282–303.
- [21] B. Kojić-Prolić, K. Molčanov, The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories, *Acta Chim. Slov.* **2008**, *55*, 692–708.
- [22] P. Gilli, G. Gilli, Hydrogen bond models and theories: The dual hydrogen bond model and its consequences, *J. Mol. Struct.* **2010**, *972*, 2–10.
- [23] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, An empirical correlation between stretching vibration redshift and hydrogen bond length, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2699–2702.
- [24] J. Demaison, M. Herman, J. Lievin, The equilibrium OH bond length, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26*, 391–420.
- [25] A. V. Iogansen, Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *55*, 1585–1612.

-
- [26] O. F. Hagen, Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 101–116.
- [27] B. M. Smirnov, Model of Clusterization in Free Jet Expansion, *Phys. Scr.* **1994**, *50*, 364–367.
- [28] E. L. Knuth, Size correlations for condensation clusters produced in free-jet expansions, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9125–9132.
- [29] G. M. McClelland, K. L. Saenger, J. J. Valentini, D. R. Herschbach, Vibrational and rotational relaxation of iodine in seeded supersonic beams, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 947–959.
- [30] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson, H. S. Gutowsky, Relaxation of conformers and isomers in seeded supersonic jets of inert gases, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3142–3150.
- [31] M. Schäfer, A. Bauder, Vibrationally excited states in a pulsed jet observed by Fourier transform microwave spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 355–362.
- [32] J. Koperski, E. S. Fry, Molecules in the cold environment of a supersonic free-jet beam: from spectroscopy of neutral-neutral interactions to a test of Bell's inequality, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, *39*, S1125–S1150.
- [33] O. F. Hagen, W. Obert, Cluster formation in expanding supersonic jets. Effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1793–1802.
- [34] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139–145.
- [35] J. M. Hayes, Analytical spectroscopy in supersonic expansions, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 745–760.
- [36] M. D. Morse, Supersonic Beam Sources, in: *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Bd. 29B, Academic Press, Inc., **1996**, S. 21–47.
- [37] M. Herman, R. Georges, M. Hepp, D. Hurtmans, High resolution Fourier transform spectroscopy of jet-cooled molecules, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 277–325.
- [38] T. Häber, U. Schmitt, M. A. Suhm, FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5573–5582.

- [39] D. M. Lubman, C. T. Rettner, R. N. Zare, How Isolated Are Molecules in a Molecular Beam?, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1129–1135.
- [40] U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden, G. Meijer, Cold collisions catalyse conformational conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3786–3789.
- [41] J. Zischang, J. J. Lee, M. A. Suhm, Communication: Where does the first water molecule go in imidazole?, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 061102.
- [42] J. J. Lee, Dissertation, *Adaptive Aggregation über starke Wasserstoffbrücken in der Gasphase*, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- [43] J. Altnöder, Diplomarbeit, *Konkurrierende Wasserstoffbrücken in Glykolaldehyd*, Georg-August-Universität Göttingen, **2010**.
- [44] S. Oswald, Bachelorarbeit, *Aromatische und aliphatische Sechsringe in Wasserstoffbrückenkonkurrenz*, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [45] S. Abraham, Dissertation, *Schwingungsspektroskopie nah- und überkritischer Lösungsmittel*, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [46] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, B. G. Teubner Stuttgart · Leipzig, **1998**.
- [47] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [48] ORIEL INSTRUMENTS, Introduction to FT-IR spectroscopy, www.pi2.uni-stuttgart.de/official/g.denninger/EXP_SS2004/PDF/ftir_introduction.pdf und <http://www.newport.com/Introduction-to-FTIR-Spectroscopy/405840/1033/content.aspx>, zuletzt abgerufen am 06.03.2015.
- [49] S. Hesse, Dissertation, *Schwache Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen: Strukturelle Vielfalt und ihre schwingungsspektroskopischen Auswirkungen*, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [50] N. Lüttschwager, Dissertation, *Raman spectroscopy of conformational rearrangements at low temperatures: Folding and stretching of alkanes in supersonic jets*, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [51] T. N. Wassermann, Dissertation, *Umgebungseinflüsse auf die C–C- und C–O-Torsionsdynamik in Molekülen und Molekülaggagaten: Schwingungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen*, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.

- [52] K. E. Otto, Dissertation, *Raman-Spektroskopie kleiner Moleküle und Molekülaggregate im Überschallstrahl nach thermischer Anregung*, Georg-August-Universität Göttingen, **2015**.
- [53] National Institute of Standards and Technology, Editor P. J. Linstrom, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [54] MATLAB, Version 7.9.0.529 (R2009b), The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, **2011**.
- [55] P. Zielke, Dissertation, *Ramanstreuung am Überschallstrahl: Wasserstoffbrückendynamik aus neuer Perspektive*, Georg-August-Universität Göttingen, **2006**.
- [56] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **Gaussian 09 Revision A.02**, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2009**.
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **Gaussian 09 Revision D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2013**.

- [58] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: the program system TURBOMOLE, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [59] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, Turbomole, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [60] M. Nedić, T. N. Wassermann, R. W. Larsen, M. A. Suhm, A combined Raman- and infrared jet study of mixed methanol-water and ethanol-water clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14050–14063.
- [61] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Ltd, **2007**.
- [62] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, State of the Art in Counterpoise Theory, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873–1885.
- [63] H. Kruse, S. Grimme, A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101.
- [64] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243–252.
- [65] S. F. Boys, F. Bernardi, Calculation of small molecule interactions by differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [66] J. P. Perdew, K. Schmidt, Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conference Proceedings* **2001**, *577*, 1–20.
- [67] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554–8560.
- [68] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- [69] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [70] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

- [71] Y. Zhao, D. G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [72] T. Schwabe, S. Grimme, Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397–3406.
- [73] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [74] L. Goerigk, S. Grimme, Double-hybrid density functionals, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 576–600.
- [75] L. Goerigk, S. Grimme, Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals–Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetic, and Noncovalent Interactions, *J. Chem. Theory Comp.* **2011**, *7*, 291–309.
- [76] L. Goerigk, S. Grimme, A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.
- [77] C. Møller, M. S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [78] M. Pitoňák, T. Janowski, P. Neogrady, P. Pulay, P. Hobza, Convergence of the CCSD(T) correction term for the stacked complex methyl adenine-methyl thiamine: comparison with lower-cost alternatives, *J. Chem. Theory Comp.* **2009**, *5*, 1761–1766.
- [79] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545–560.
- [80] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Many-Body Perturbation Theory, Coupled-Pair Many-Electron Theory, and the Importance of Quadruple Excitations for the Correlation Problem, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 561–581.
- [81] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968–5975.

- [82] J. Řezáč, P. Hobza, Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the „Gold Standard,“ CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit?, *J. Chem. Theory Comp.* **2014**, *9*, 2151–2155.
- [83] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Selfconsistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [84] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [85] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [86] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [87] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis set of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [88] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [89] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [90] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 158–163.
- [91] V. Barone, Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014108.
- [92] TURBOMOLE, *Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations, USER'S MANUAL*, **2013**, TURBOMOLE Version 6.5.
- [93] F. Kollipost, A. V. Domanskaya, M. A. Suhm, Microscopic Roots of Alcohol-Ketone Demixing: Infrared Spectroscopy of Methanol-Acetone Clusters, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *119*, 2225–2232.

- [94] J. J. Lee, S. Höfener, W. Klopper, T. N. Wassermann, M. A. Suhm, Origin of the Argon Nanocoating Shift in the OH Stretching Fundamental of *n*-Propanol: A Combined Experimental and Quantum Chemical Study, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10929–10938.
- [95] M. Heger, M. A. Suhm, R. A. Mata, Communication: Towards the binding energy and vibrational red shift of the simplest organic hydrogen bond: Harmonic constraints for methanol dimer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 101105.
- [96] R. Eisenschitz, F. London, Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften, *Z. Physik* **1930**, *60*, 491–527.
- [97] F. London, Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte, *Z. Physik* **1930**, *63*, 245–279.
- [98] F. London, The general theory of molecular forces, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8–26.
- [99] H. B. G. Casimir, D. Polder, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 360–372.
- [100] B. M. Axilrod, E. Teller, Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 299–300.
- [101] B. M. Axilrod, Triple-Dipole Interaction. I. Theory, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 719–724.
- [102] M. Alonso, T. Woller, F. J. Martín-Martínez, J. Contreras-García, P. Geerlings, F. D. Proft, Understanding the Fundamental Role of π/π , σ/σ , and σ/π Dispersion Interactions in Shaping Carbon-Based Materials, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4931–4941.
- [103] K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, How Different Are Aromatic π Interactions from Aliphatic π Interactions and Non- π Stacking Interactions?, *J. Chem. Theory Comp.* **2011**, *7*, 3471–3477.
- [104] S. Grimme, Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [105] T. Janowski, P. Pulay, High accuracy benchmark calculation on the benzene dimer potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 27–32.
- [106] E. C. Lee, D. Kim, P. Jeurečka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, Understanding of Assembly Phenomena by Aromatic–Aromatic Interactions: Benzene Dimer and the Substituted Systems, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3446–3457.

- [107] O. A. Zikhol, O. V. Shishkin, K. A. Lyssenko, J. Leszczynski, Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 144104.
- [108] S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, Toward a More Complete Understanding of Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6133–6147.
- [109] R. Sedlak, T. Janowski, M. Pitoňák, J. Řezáč, P. Pulay, P. Hobza, Accuracy of Quantum Chemical Methods for Large Noncovalent Complexes, *J. Chem. Theory Comp.* **2013**, *9*, 3364–3374.
- [110] J. M. L. Martin, What Can We Learn about Dispersion from the Conformer Surface of *n*-Pentane?, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3118–3132.
- [111] T. Janowski, P. Pulay, A benchmark comparison of σ/σ and π/π dispersion: the dimers of naphthalene and decalin, and coronene and perhydrocoronene, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17520–17525.
- [112] A. A. Fokin, D. Gerbig, P. R. Schreiner, σ/σ - and π/π -interactions are equally important: multilayered graphanes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20036–20039.
- [113] M. Piacenza, S. Grimme, Van der Waals Interactions in Aromatic Systems: Structure and Energetics of Dimers and Trimers of Pyridine, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1554–1558.
- [114] S. Grimme, Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [115] S. Grimme, L. Goerigk, R. F. Fink, Spin-component-scaled electron correlation methods, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 886–906.
- [116] P. Hobza, J. Šponer, T. Reschel, Density functional theory and molecular clusters, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1315–1325.
- [117] A. Koide, A new expansion for dispersion forces and its application, *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.* **1976**, *9*, 3173–3183.
- [118] G. Jansen, Symmetry-Adapted Perturbation Theory Based on Density Functional Theory for Noncovalent Interactions, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 127–144.
- [119] S. Tsuzuki, A. Fujii, Nature and physical origin of the CH/ π interaction: significant difference from conventional hydrogen bonds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584–2594.

-
- [120] R. W. Larsen, P. Zielke, M. A. Suhm, Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: a combined IR and Raman isotopomer study, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194307.
- [121] L. Goerigk, H. Kruse, S. Grimme, Benchmarking Density Functional Methods against the S66 and S66x8 Datasets for Non-Covalent Interactions, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3421–3433.
- [122] J. Altnöder, J. J. Lee, K. E. Otto, M. A. Suhm, Molecular recognition in glycolaldehyde, the simplest sugar: two isolated hydrogen bonds win over one cooperative pair, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 267–275.
- [123] J. M. Hollis, F. J. Lovas, P. R. Jewell, Interstellar glycolaldehyde: the first sugar, *Astrophys. J.* **2000**, *540*, L107–L110.
- [124] J. K. Jørgensen, C. Favre, S. Bisschop, T. L. Bourke, E. F. van Dishoeck, M. Schmalzl, Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA, *Astrophys. J. Lett.* **2012**, *757*, L4.
- [125] H. Michelsen, P. Klaboe, Spectroscopic studies of glycolaldehyde, *J. Mol. Struct.* **1969**, *4*, 293–302.
- [126] Y. Kobayashi, H. Takahara, H. Takahashi, K. Higasi, Infrared and Raman studies of the structure of crystalline glycolaldehyde, *J. Mol. Struct.* **1976**, *32*, 235–246.
- [127] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier, T. D. Märk, Electron impact ionization of glycolaldehyde, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 171–176.
- [128] H. H. Jensen, H. Møllendal, E. W. Nilssen, An ab initio study of internal hydrogen bonding and conformational properties of glycolaldehyde, *J. Mol. Struct.* **1976**, *30*, 145–149.
- [129] A. Aspiala, J. Murto, P. Stén, IR-induced conformer interconversion processes of glycolaldehyde in low-temperature matrices, and ab initio calculations on the energetics and vibrational frequencies of the conformers, *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 399–412.
- [130] M. L. Senent, Ab initio study of the torsional spectrum of glycolaldehyde, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6286–6293.
- [131] Y. Fan, L. P. Leong, R. P. A. Bettens, The conformers of hydroxyacetaldehyde, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5081–5085.

- [132] M. Petitjean, E. Reyès-Pérez, D. Pérez, P. Mirabel, S. L. Calvé, Vapor pressure measurements of hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone in the temperature range (273 to 356) K, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 852–855.
- [133] M. Jetzki, D. Luckhaus, R. Signorell, Fermi resonance and conformation in glycolaldehyde particles, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 915–924.
- [134] J.-R. Aviles-Moreno, J. Demaison, T. R. Huet, Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: the Glycolaldehyde-Water Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10467–10473.
- [135] C. Emmeluth, V. Dyczmons, T. Kinzel, P. Botschwina, M. A. Suhm, M. Yáñez, Combined jet relaxation and quantum chemical study of the pairing preferences of ethanol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 991–997.
- [136] T. N. Wassermann, M. A. Suhm, Ethanol Monomers and Dimers Revisited: A Raman Study of Conformational Preferences and Argon Nanocoating Effects, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8223–8233.
- [137] F. Kollipost, K. Papendorf, Y.-F. Lee, Y.-P. Lee, M. A. Suhm, Alcohol dimers - how much diagonal OH anharmonicity?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15948–15956.
- [138] J. Guan, Y. Hu, M. Xie, E. R. Bernstein, Weak carbonyl-methyl intermolecular interactions in acetone clusters explored by IR plus VUV spectroscopy, *Chem. Phys.* **2012**, *405*, 117–123.
- [139] W. Chin, M. Chevalier, R. Thon, R. Pollet, J. Ceponkus, C. Crépin, Photochemistry of glycolaldehyde in cryogenic matrices, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 224319.
- [140] J. Wang, Ab initio-based all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of a sugar molecule, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 31.
- [141] J. Ceponkus, W. Chin, M. Chevalier, M. Broquier, A. Limongi, C. Crépin, Infrared study of glycolaldehyde isolated in parahydrogen matrix, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094502.
- [142] E. A. Bleda, I. Yavuz, Z. Altun, C. Trindle, Computational Thermochemistry of Glycolaldehyde, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1147–1154.
- [143] S. L. Widicus Weaver, R. A. H. Butler, B. J. Drouin, D. T. Petkie, K. A. Dyl, F. C. De Lucia, G. A. Blake, Millimeter-wave and vibrational state assignments for the rotational spectrum of glycolaldehyde, *Astrophys. J. Supplement Series* **2005**, *158*, 188–192.

- [144] K.-M. Marstokk, H. Møllendal, Microwave spectra of isotopic glycolaldehydes, substitution structure, intramolecular hydrogen bond and dipole moment, *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 259–270.
- [145] A. Sharma, I. Reva, R. Fausto, S. Hesse, Z. Xue, M. A. Suhm, S. K. Nayak, R. Sathishkumar, R. Pal, T. N. G. Row, Conformation-Changing Aggregation in Hydroxyacetone: A Combined Low-Temperature FTIR, Jet, and Crystallographic Study, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20194–20207.
- [146] N. Borho, Dissertation, *Chirale Erkennung in Molekülclustern: Maßgeschneiderte Aggregation von α -Hydroxyestern*, Georg-August-Universität Göttingen, **2004**.
- [147] A. A. Al-Saadi, M. Wagner, J. Laane, Spectroscopic and computational studies on the intramolecular hydrogen bonding of 2-indanol, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12292–12297.
- [148] A. Das, K. K. Mahato, S. S. Panja, T. Chakraborty, Conformations of indan and 2-indanol: a combined study by UV laser spectroscopy and quantum chemistry calculation, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2523–2530.
- [149] J. Altnöder, A. Bouchet, J. J. Lee, K. E. Otto, M. A. Suhm, A. Zehnacker-Rentien, Chirality-dependent balance between hydrogen bonding and London dispersion in isolated (\pm)-1-indanol clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10167.
- [150] A. Bouchet, J. Altnöder, M. Broquier, A. Zehnacker, IR-UV spectroscopy of jet-cooled 1-indanol: Restriction of the conformational space by hydration, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1076*, 344–351.
- [151] B. Brutschy, The Structure of Microsolvated Benzene Derivatives and the Role of Aromatic Substituents, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3891–3920.
- [152] T. S. Zwier, Laser spectroscopy of Jet-Cooled Biomolecules and Their Water-Containing Clusters: Water Bridges and Molecular Conformation, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8827–8839.
- [153] B. Velino, P. Ottaviani, W. Caminati, A. Giardini, A. Paladini, Conformational landscapes and free-jet rotational spectrum of indan-1-ol, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 565–568.
- [154] K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, N. Guchhait, S. S. Panja, T. Chakraborty, Fluorescence spectroscopy of jet-cooled chiral (\pm)-indan-1-ol and its cluster with (\pm)-methyl- and ethyl-lactate, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174305.

- [155] N. Mori, S. Kasuya, H. Miyazaki, T. Takezawa, Preferred Orientation and π -Bonding of the Hydroxyl Group in 1,2-Benzocycloalken-3-ols, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1423–1426.
- [156] K. Hanaya, S. Onodera, Y. Ikegami, H. Kudo, K. Shimaya, The Hydrogen-stretching absorptions and conformations of tetralin-1-ol, chroman-4-ol, thiochroman-4-ol, and indan-1-ol derivatives, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1981**, 944–947.
- [157] W. R. Jackson, C. H. McMullen, Intramolecular Hydrogen Bonds in Some Arene-Metal Carbonyl Compounds, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1170–1174.
- [158] D. Scuderi, A. Paladini, M. Satta, D. Catone, S. Piccirillo, M. Speranza, A. G. Guidoni, Chiral aggregates of indan-1-ol with secondary alcohols and water: Laser spectroscopy in supersonic beams, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4999–5003.
- [159] J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, Basis Set Dependence of Vibrational Raman and Raman Optical Activity Intensities, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3323–3334.
- [160] T. N. Wassermann, M. A. Suhm, P. Roubin, S. Coussan, Isomerization around C–C and C–O bonds in 1-propanol: Collisional relaxation in supersonic jets and selective IR photo-isomerization in cryogenic matrices, *J. Mol. Struct.* **2012**, *1025*, 20–32.
- [161] A. Zehnacker, M. A. Suhm, Chirality recognition between neutral molecules in the gas phase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6970–6992.
- [162] W. Hückel, F. Mössner, Die optischen Antipoden des α -Indanols, ihr Schmelzen und Erstarren im Gemisch und ihr dielektrisches Verhalten in Lösung, *Annalen der Chemie* **1960**, *637*, 57–72.
- [163] R. Stosch, M. M. Welzel, S. Bauerecker, H. K. Cammenga, Simulation of calorimetric melting processes - a useful tool for enantiomeric purity determination, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *312*, 285–295.
- [164] P. Zielke, M. A. Suhm, Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2826–2830.
- [165] R. Wugt Larsen, M. A. Suhm, The benefits of alteration and alkylation: large amplitude hydrogen bond librational modes of alcohol trimers and tetramers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8152–8157.

- [166] J. Altnöder, S. Oswald, M. A. Suhm, Phenyl- vs Cyclohexyl-Substitution in Methanol: Implications for the OH Conformation and for Dispersion-Affected Aggregation from Vibrational Spectra in Supersonic Jets, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3266–3279.
- [167] S. Xu, Y. Liu, J. Xie, G. Sha, C. Zhang, The $\Delta v = 3, 4$, and 5 Vibrational Overtones and Conformations of the Hydroxyl Group of Isobutyl Alcohol, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6048–6053.
- [168] K. N. Houk, J. E. Eksterowicz, Y.-D. Wu, C. D. Fuglesang, D. B. Mitchell, Conformational Preferences of the O–C–C Unit in Acyclic and Cyclic Systems. The Exo-Deoxoanomeric Effect and Related Phenomena, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4170–4177.
- [169] M. A. Czarnecki, D. Wojtków, K. Haufa, Rotational Isomerism of Butanols: Infrared, Near-Infrared and DFT Study, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 294–299.
- [170] B. J. Miller, H. G. Kjaergaard, K. Hattori, S. Ishiuchi, M. Fujii, The most stable conformer of benzyl alcohol, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 21–26.
- [171] C. E. H. Dessent, W. D. Geppert, S. Ullrich, K. Müller-Dethlefs, Ionization-Induced Conformational Changes: REMPI and ZEKE Spectroscopy of Salicyl and Benzyl Alcohol, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 375–384.
- [172] N. Guchhait, T. Ebata, N. Mikami, Discrimination of Rotamers of Aryl Alcohol Homologues by Infrared-Ultraviolet Double-Resonance Spectroscopy in a Supersonic Jet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5705–5711.
- [173] N. Guchhait, T. Ebata, N. Mikami, Structures of hydrogen-bonded clusters of benzyl alcohol with water investigated by infrared-ultraviolet double resonance spectroscopy in supersonic jet, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8438–8447.
- [174] K. Utzat, A. A. Restrepo, R. K. Bohn, H. H. Michels, Conformational Studies of Benzyl Alcohol and Benzyl Fluoride, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*, 964–972.
- [175] K. A. Utzat, R. K. Bohn, J. A. Montgomery, Jr., H. H. Michels, W. Caminati, Rotational Spectrum, Tunneling Motions and Potential Barriers of Benzyl Alcohol, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6913–6916.
- [176] W. H. James III, C. W. Müller, E. G. Buchanan, M. G. D. Nix, L. Guo, L. Roskop, M. S. Gordon, L. V. Slipchenko, S. H. Gellman, T. S. Zwier, Intramolecular Amid Stacking and Its Competition with Hydrogen Bonding in a Small Foldamer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14243–14245.

- [177] W. H. James, III, E. G. Buchanan, L. Guo, S. H. Gellman, T. S. Zwier, Competition between Amide Stacking and Intramolecular H Bonds in γ -Peptide Derivatives: Controlling Nearest-Neighbor Preferences, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11960–11970.
- [178] X. Zhou, J. A. Krauser, D. R. Tate, A. S. VanBurren, J. A. Clark, P. R. Moody, R. Liu, Theoretical Study of the Structure and Vibrational Spectrum of *N,N*-Dimethylformamide, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16822–16827.
- [179] G. Schultz, I. Hargittai, Molecular Structure of *N,N*-Dimethylformamide from Gas-Phase Electron Diffraction, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4966–4969.
- [180] H. Borrmann, I. Persson, M. Sandström, C. M. V. Stålhandske, The crystal and liquid structures of *N,N*-dimethylthioformamide and *N,N*-dimethylformamide showing a stronger hydrogen bonding effect for C–H \cdots S than for C–H \cdots O, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, *2*, 393–402.
- [181] S. Scheiner, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years, Chapter 29 – The CH \cdots O hydrogen bond: A historical account*, Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim und G. E. Scuseria, Elsevier B.V., **2005**.
- [182] R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon, B. P. Hay, How Strong Is the C $^{\alpha}$ –H \cdots O=C Hydrogen Bond?, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4750–4755.
- [183] M. B. Shundalau, P. S. Chybirai, A. I. Komyak, A. P. Zazhogin, M. A. Ksenofontov, D. S. Umreiko, Modeling of structures and calculation of IR vibrational spectra of *N,N*-dimethylformamide dimers by density functional theory, *J. Appl. Spectrosc.* **2011**, *78*, 326–336.
- [184] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, On the Accuracy of DFT for Describing Hydrogen Bonds: Dependence on the Bond Directionality, *J. Chem. Phys. A* **2004**, *108*, 5692–5698.
- [185] T. C. Jao, I. Scott, D. Steele, The Vibrational Spectra of Amides—Dimethyl Formamide, *J. Mol. Spec.* **1982**, *92*, 1–17.
- [186] D. Steele, A. Quatermain, The vibrational spectra of amides—II. The force field and isotopic shifts of *N,N*-dimethyl formamide, *Spectrochimica Acta* **1987**, *43A*, 781–789.
- [187] C. M. V. Stålhandske, J. Mink, M. Sandström, I. Pápai, P. Johansson, Vibrational spectroscopic and force field studies of *N,N*-dimethylthioformamide, *N,N*-dimethylformamide, their deuterated analogues and bis(*N,N*-dimethylthioformamide)mercury(II) perchlorate, *Vib. Spectrosc.* **1997**, *14*, 207–227.

- [188] A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall, *CIS-TRANS* isomerism in *N*-methyl and *N*-ethylformanilide, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 1825–1829.
- [189] V. P. Manea, K. J. Wilson, J. R. Cable, Conformations and Relative Stabilities of the *Cis* and *Trans* Isomers in a Series of Isolated *N*-Phenylamides, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 2033–2039.
- [190] V. Arjunan, R. Santhanam, T. Rani, H. Rosi, S. Mohan, Conformational, Vibrational, NMR and DFT studies of *N*-methylanilid, *Spectrochim. Acta A* **2013**, *104*, 182–196.
- [191] M. Albrecht, C. A. Rice, M. A. Suhm, Elementary Peptide Motifs in the Gas Phase: FTIR Aggregation Study of Formamide, Acetamide, *N*-Methylformamide, and *N*-Methylacetamide, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7530–7542.
- [192] R. Crespo-Otero, A. Mardykov, E. Sanchez-Garcia, W. Sander, M. Barbatti, Photo-stability of peptide-bond aggregates: *N*-methylformamide dimers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18877–18887.
- [193] U. Adhikari, S. Scheiner, Preferred Configurations of Peptide–Peptide Interactions, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 489–496.
- [194] M. Malathi, R. Sabesan, S. Krishnan, IR carbonyl band intensity studies in *N,N*-dimethyl formamide and *N,N*-dimethyl acetamide on complex formation with phenols, *Curr. Sci.* **2004**, *86*, 838–842.
- [195] T. B. Adler, N. Borho, M. Reiher, M. A. Suhm, Chirality-Induced Switch in Hydrogen-Bond Topology: Tetrameric Methyl Lactate Clusters in the Gas Phase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3440–3445.
- [196] K. E. Otto, Z. Xue, P. Zielke, M. A. Suhm, The Raman spectrum of isolated water clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9849–9858.
- [197] W. H. James III, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, S. H. Gellman, T. S. Zwier, Evolution of Amide Stacking in Larger γ -Peptides: Triamide H-bonded Cycles, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13783–13798.
- [198] R. Medel, M. Heger, M. A. Suhm, Molecular Docking via Olefinic OH $\cdots\pi$ Interactions: A Bulky Alkene Model System and Its Cooperativity, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1723–1730.
- [199] T. Yasuda, S. Ikawa, Intramolecular hydrogen bonding and molecular conformation, Part 5 Gas-phase infrared measurements of some hydroxyketones and methoxyalcohols, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1869–1874.

- [200] J. Zischang, Dissertation, *Strukturdynamik wasserhaltiger Aggregate in Überschallexpansionen*, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [201] Deutsche Forschungsgemeinschaft, Schwerpunktprogramm, *Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry* (SPP 1807).
- [202] Edinburgh Instruments Ltd., Research Park, Riccarton, Currie, Edinburgh EH14 4AP, *Instruction Manual for the FIRL 100*, **1995**.
- [203] C. Emmeluth, Dissertation, *Donor-/Akzeptorisomerie in wasserstoffbrückengebundenen Dimeren*, Georg-August-Universität Göttingen, **2004**.
- [204] H. Foster, High power CO₂ lasers—a review, *Optics and Laser Technology* **1972**, *4*, 121–128.
- [205] J. J. Lee, M. Albrecht, C. A. Rice, M. A. Suhm, A. Stamm, M. Zimmer, M. Gerhards, Adaptive Aggregation of Peptide Model Systems, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 7050–7063.
- [206] D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz, Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols: Experimental results and values predicted by the ERAS-model, *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *192*, 187–207.
- [207] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg.: David R. Lide, 78. Aufl., CRC Press LLC, **1997**.
- [208] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York · Oxford, **2000**.
- [209] Ch. Svensson, Enthalpies of vaporization of 1-decanol and 1-dodecanol and their influence on the CH₂-increment for the enthalpies of formation, *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 593–596.
- [210] C. D. Cappa, E. R. Lovejoy, A. R. Ravishankara, Evaporation Rates and Vapor Pressures of the Even-Numbered C₈–C₁₈ Monocarboxylic Acids, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3959–3964.
- [211] H. v. Weyssenhoff, H. L. Selzle, E. W. Schlag, Laser-Desorbed Large Molecules in a Supersonic Jet, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40a*, 674–676.
- [212] J. R. Cable, M. J. Tubergen, D. H. Levy, Electronic Spectroscopy of Small Tryptophan Peptides in Supersonic Molecular Beams, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7349–7355.
- [213] L. Li, D. M. Lubman, Resonant Two-photon Ionization for the Identification of Thermal Decomposition Products in the Laser Desorption of Small Peptides, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1989**, *3*, 12–16.

- [214] L. Li, D. M. Lubman, Resonance enhanced multiphoton ionization of nucleosides by using pulsed-laser desorption in supersonic beam mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *88*, 197–210.
- [215] G. Meijer, M. S. de Vries, H. E. Hunziker, H. R. Wendt, Laser Desorption Jet-Cooling of Organic Molecules, *Appl. Phys. B* **1990**, *51*, 395–403.
- [216] M. J. Dale, A. C. Jones, P. R. R. Langridge-Smith, Laser Desorption Laser Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Dyes, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 793–801.
- [217] H. Saigusa, A. Tomioka, T. Katayama, E. Iwase, A matrix-free laser desorption method for production of nucleobase clusters and their hydrates, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 119–125.
- [218] H. Saigusa, Excited-state dynamics of isolated nucleic acid bases and their clusters, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **2006**, *7*, 197–210.
- [219] M. Taherkhani, M. Riese, M. BenYezzar, K. Müller-Dethlefs, A novel experimental system of high stability and lifetime for the laser-desorption of biomolecules, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 063101.
- [220] Y. Shimozono, K. Yamada, S. Ishiuchi, K. Tsukiyama, M. Fujii, Revised conformational assignments and conformational evolution of tyrosine by laser desorption on supersonic jet laser spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5163–5175.
- [221] M. A. Duncan, Invited Review Article: Laser vaporization cluster sources, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 041101.
- [222] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, **1996**.
- [223] G. Emid, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [224] R. C. Beavis, J. Lindner, J. Grotemeyer, E. W. Schlag, Sample-matrix effects in infrared laser neutral desorption, multiphoton-ionization mass spectrometry, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 310–314.
- [225] M. A. Suhm, Guinness Molecules: Identifying Lowest-Energy Structures, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1714–1715.
- [226] J. Altnöder, K. Krüger, D. Borodin, L. Reuter, D. Rohleder, F. Hecker, R. A. Schulz, X. T. Nguyen, H. Preiß, M. Eckhoff, M. Levien, M. A. Suhm, The Guinness Molecules for the Carbohydrate Formula, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1116–1133.

- [227] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *NIST JANAF Thermochemical Tables 1985*, NIST, Gaithersburg, <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, **1986**.
- [228] B. Ruscic, aktualisierte Werte aus der Active Thermochemical Tables (ATcT) basierend auf Version 1.110/1.112 vom „Thermochemical Network“ (2012/2013); verfügbar auf ATcT.anl.gov.
- [229] V. Meyer, Technische Zeichnung des *Popcorn*-Jet Düsenaufbaus, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität, Göttingen.
- [230] Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Fr. Michaela Gerweler der Fa. mg technical ceramics e.K.
- [231] Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Fa. Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH & co. KG.

Publikationen und Curriculum Vitae

Publikationen

Folgende Publikationen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

- Jonas Altnöder, Juhyon J. Lee, Katharina E. Otto, Martin A. Suhm;
Molecular recognition in glycolaldehyde, the simplest sugar: two isolated hydrogen bonds win over one cooperative pair, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 269–275, DOI: 10.1002/open.201200031 (Ref. 122)
- Jonas Altnöder, Aude Bouchet, Juhyon J. Lee, Katharina E. Otto, Martin A. Suhm, Anne Zehnacker-Rentien;
Chirality-dependent balance between hydrogen bonding and London dispersion in isolated (\pm)-1-indanol clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10167–10180, DOI: 10.1039/c3cp50708d (Ref. 149)
- Jonas Altnöder, Sönke Oswald, Martin A. Suhm;
Phenyl- vs Cyclohexyl-Substitution in Methanol: Implications for the OH Conformation and for Dispersion-Affected Aggregation from Vibrational Spectra in Supersonic Jets, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3266–3279, DOI: 10.1021/jp501763b (Ref. 166)
- Jonas Altnöder, Kerstin Krüger, Dmitriy Borodin, Lennart Reuter, Darius Rohleder, Fabian Hecker, Roland A. Schulz, Xuan T. Nguyen, Helen Preiß, Marco Eckhoff, Marcel Levien, Martin A. Suhm;
The Guinness Molecules for the Carbohydrate Formula, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1116–1133, DOI: 10.1002/tcr.201402059 (Ref. 226)
- Aude Bouchet, Jonas Altnöder, M. Broquier, Anne Zehnacker;
IR-UV spectroscopy of jet-cooled 1-indanol: Restriction of the conformational space by hydration, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1076*, 344–351, DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.07.061 (Ref. 150)
- Matthias Heger, Jonas Altnöder, Anja Poblitzki, Martin A. Suhm;
To π or not to π - how does methanol dock onto anisole?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13045–13052, DOI: 10.1039/c5cp01545f (Ref. 16)

Betreute Arbeiten

Folgende Abschlussarbeiten und Projekte wurden betreut:

- Fabian Dietrich, Masterarbeit, *Beeinflussung des Carbonsäuremotivs durch Dispersionswechselwirkungen*, **2012-2013** (Ref. 14).
- Sönke Oswald, Bachelorarbeit, *Aromatische und aliphatische Sechsringe in Wasserstoffbrückenkonkurrenz*, **2013** (Ref. 44).
- Projekt zum „Forschungsorientierten Lehren und Lernen“ (FoLL VI), *Das stabilste „Kohlenhydrat“ mit 1, 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen*, **2013-2014**.
- Anja Poblotzki, Masterarbeit, *Regioselektivität der intermolekularen Wasserstoffbrücke in gemischten Dimeren unter Einfluss von Dispersionswechselwirkungen*, **2014** (Ref. 15).

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Nachname	Altnöder
Vorname	Jonas
Geburtstag	01. Nov. 1985
Geburtsort	Rotenburg an der Fulda
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Ausbildung

1992–1996	Grundschule Albert-Schweitzer-Schule, Rotenburg
1996–2005	Jakob-Grimm-Schule, Rotenburg
06/2005	Allgemeine Hochschulreife, Jakob-Grimm-Schule
07/2005–03/2006	Zivildienst im Ökologischen Schullandheim und Tagungshaus Licherode
04/2006–03/2008	Grundstudium Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
04/2008–03/2010	Hauptstudium Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
04/2010–10/2010	Diplomarbeit zum Thema „Konkurrierende Was- serstoffbrücken in Glykolaldehyd“ (Prof. M. A. Suhm), Georg-August-Universität Göttingen
12/2010	Diplom Chemie
03/2011–05/2015	Promotion Chemie, „Untersuchungen zum Einfluss von London-Dispersionswechselwirkungen auf die Molekülaggregation“ (Prof. M. A. Suhm), Georg- August-Universität Göttingen
03/2012	Dreiwöchiger Forschungsaufenthalt am Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) der Université Paris-Sud in der Arbeitsgruppe von Dr. Anne Zehnacker

Göttingen, den 22. Juni 2015