Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Aggregation und Isomerisierung von Modellpeptiden in der Jet-Expansion am Beispiel kleiner sekundärer Amide

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

Thomas Forsting aus Nordhorn

Göttingen, 2020

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Martin A. Suhm Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie apl. Prof. Dr. Burkhard Geil Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Martin A. Suhm Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie Koreferent: apl. Prof. Dr. Burkhard Geil Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Dr. Sebastian Kruss Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie Prof. Dr. Ricardo Mata Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie Prof. Dr. Dirk Schwarzer Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie Prof. Dr. Dietmar Stalke Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

The first principle is that you must not fool yourself

—and you are the easiest person to fool.

R. P. FEYNMAN

Danksagung

Die Erstellung dieser Arbeit wurde durch vielfältige Hilfe und Unterstützung begleitet.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Martin Suhm für die exzellente Betreuung dieser Arbeit. Viele Stunden der Diskussion von Messergebnissen, Troubleshooting am *curry*-Jet oder dem Erklären spektroskopischer und thermodynamischer Zusammenhänge waren immer getragen von einer gefühlt unerschöpflichen Expertise, den richtigen Fragen, einem feinen Humor, viel Geduld und einer unermüdlichen Begeisterung für Naturwissenschaften.

Ich danke auch Prof. Dr. Burkhard Geil für die Übernahme der Zweitbetreuung und seine gute Hinführung in die Programmierung mit Python, von der ich an vielen Stellen während der Arbeit sehr profitiert habe. Den Mitgliedern der Prüfungskommission danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

In der langen Zeit in diesem Arbeitskreis wurde es nie langweilig und für eine stets kollegiale, sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bin ich allen Mitdoktorandinnen und -doktoranden des *AK Suhm* dankbar.

Mit Kathi Meyer ließ sich bei Tee und Wochenendarbeit sowohl Fachliches als auch Popmusikalisches bestens diskutieren. Unzählbare Kicker-Runden und gemütlichen Spieleabende wären ohne Kathi, Hannes, Sönke, Anja, Sebastian, Christoph und Philip nicht denkbar gewesen.

Ich danke Petra Lawecki für eine immer offene Tür und die Hilfe bei der Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

Ich danke Sönke Oswald (Masterarbeit), Beppo Hartwig (Bachelorarbeit) sowie Sven Meyer und Niklas Henning (Abteilungspraktikanten) für viele gute Ideen und wertvolle Erkenntnisse.

Eine experimentelle Arbeit mit apparativen Weiterentwicklungen wie diese benötigt technische Expertise, die für jedes Problem eine passende Lösung anbietet. Stellvertretend für die Arbeit der feinmechanischen und elektronischen Werkstätten des Instituts danke ich Herrn Hildebrandt, Herrn Meyer und Herrn Knorr.

Für das Korrekturlesen danke ich Sönke Oswald, Johanna Forsting, Katharina Meyer, Anja Poblotzki und meiner Mutter Elisabeth.

Ich danke meinen Schwiegereltern für die Unterstützung durch Kinderbetreuung, den ständig freien Schreibtisch und kulinarische Großtaten. In ganz besonderem Maße möchte ich mich für das Tragen durch die und Ertragen der Erstellung dieser Arbeit bei meiner Familie bedanken. Die ununterbrochene Unterstützung und beständige Ermutigung durch meine Frau Johanna hat die Fertigstellung neben dem Referendariat und dem Familienleben überhaupt erst möglich gemacht.

Für immer dankbar bin ich meinen Eltern, die mir das Studium der Chemie und damit auch die Promotion ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	1		
2	Gru	rundlagen			
	2.1	Nomenklatur von Amiden	7		
	2.2	Charakteristische Normalschwingungen sekundärer Amide	8		
	2.3	Dichtefunktionaltheorie: Das B3LYP-Funktional	11		
	2.4	Thermodynamik der Konformationsisomerie	12		
3	Exp	erimentelle und theoretische Methoden	15		
	3.1	Raman-Spektroskopie: Der <i>curry</i> -Jet	15		
		3.1.1 Aufbau und Funktionsweise	15		
		3.1.2 Heizbare Substanzzuführung	18		
		3.1.3 Anregungsoptik	21		
		3.1.4 Detektionsoptik und Datenaufnahme	24		
		3.1.5 Datenauswertung	26		
		3.1.6 Kalibrierung	29		
	3.2	FTIR-Spektroskopie: Der <i>filet</i> -Jet	30		
	3.3	Quantenchemische Rechnungen	30		
	3.4	Frequenzrechnungen und Raman-Aktivitäten	31		
	3.5	Verwendete Substanzen	33		
4	N-M	ethylacetamid	35		
	4.1	Schwingungsspektroskopie des Monomers	36		
	4.2	cis-/trans-Isomerisierung	47		
	4.3	Dimerisierung	52		
	4.4	Trimere und höhere Aggregate	65		
	4.5	Zusammenfassung und Diskussion	70		
5	N-Methylformamid 73				
	5.1	Schwingungsspektroskopie des Monomers	74		
	5.2	cis-/trans-Isomerisierung	85		
	5.3	Dimerisierung	89		
	5.4	Trimere und höhere Aggregate	99		
	5.5	Zusammenfassung und Diskussion	106		

6	N-PI	henylformamid	109			
	6.1	Struktur und Schwingungsspektroskopie des Monomers	109			
	6.2	cis-/trans-Isomerisierung	114			
	6.3	Dimerisierung	118			
	6.4	Trimerbildung	126			
	6.5	Zusammenfassung und Diskussion	128			
7	Läng	gerkettige Alkylamide	133			
8	gam	ma-Butyrolactam	139			
	8.1	Struktur und Isomerisierung	139			
	8.2	Schwingungsspektroskopie	142			
	8.3	Zusammenfassung und Diskussion	148			
9	Zusammenfassung und Ausblick 15					
•	9.1	Schwingungsspektroskopie und Isomerisierung	151			
	9.2	Molekülaggregate	154			
	9.3	Apparative Entwicklungen des <i>curry</i> –Jets	157			
۸	Aphong 15(
~		Publikationen	150			
	A 2	Verwendete Chemikalien	150			
	A 3	Imidazol	160			
	A 4	Komponenten des <i>curry</i> -Jets	163			
	A 5	Input-Zeilen der GAUSSIAN-Bechnungen	165			
	A.6	Spektrenverzeichnis	165			
	110	A 6.1 Raman–Spektren	165			
		A 6.2 FTIR–Spektren	171			
		A 6.3 NMR-Spektren	174			
	A.7	N-Methylacetamid	178			
		A.7.1 Ergänzende Abbildungen	178			
		A.7.2 Tabellenwerk	181			
	A.8	<i>N</i> -Methylformamid	191			
	A.9	<i>N</i> -Phenylformamid	196			
		A.9.1 Ergänzende Abbildungen	196			
		A.9.2 Tabellenwerk	196			
	A.10	gamma-Butvrolactam	198			
		A.10.1 Ergänzende Abbildungen	198			
		A.10.2 Tabellenwerk	198			
	A.11	Längerkettige Amide	202			
	A.12	Auswertskripte	204			

Literaturverzeichnis

vi

227

1 Einleitung

Die Stoffklasse der Amide spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle, zum Beispiel als Lösungsmittel für Farben und Lacke (Formamid) sowie Polymere (*N*,*N*-Dimethylformamid) und als Edukt in der Herstellung von Pharmazeutika (*N*-Phenylformamid) und Agrochemikalien (*N*-Methylacetamid) [1]. Eine besondere Bedeutung kommt den industriell gefertigten Polyamiden zu, die mit einer Jahresproduktion von 1.2 Mio. Tonnen¹⁾ zu Kunstfasern wie z. B. Nylon, Perlon und Kevlar weiterverarbeitet werden.

Essentiell für alle Lebensformen sind Polyamide jedoch in ihrer natürlichen Form als sogenannte Polypeptide (amidisch verknüpfte Aminosäuren), die der Grundbaustein aller Proteine sind. Hier ist die namensgebende Peptidbindung die kovalente Verbindung zweier benachbarter Aminosäuren und eine von drei typischen Bindungen im Proteingerüst (*backbone*) [3, S. 285– 295].

Die funktionelle Gruppe der Amide besteht aus zwei stark polaren Teilgruppen (C=O und N-H), die sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen. Hierbei fungiert die Carbonyl-Teilgruppe als Wasserstoffbrücken-Akzeptor und die Amino-Teilgruppe als Wasserstoffbrückendonor. Darüber hinaus weist die zentrale C-N-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter von ca. 40% auf [4, S. 81]. Dieser ist qualitativ leicht aus den mesomeren Grenzstrukturen ersichtlich (siehe Abb. 1-1). Die über die drei Zentren O-C-N delokalisierten π -Elektronen führen zu einer Bindungsordnung von 1.5 je Bindung und folglich zu einer planaren Struktur der gesamten Amidgruppe [5].



Abb. 1-1. Mesomere Grenzstrukturen der Amidbindung [5]. Die Indizes der Reste beziehen sich auf den C- und N-Terminus der Amidgruppe.

Die daraus resultierende gehinderte Drehung um die C–N-Bindung (Amid- oder Peptidbindung) führt bei monosubstituierten (sekundären) und unterschiedlich disubstituierten (tertiären) Amiden zu zwei unterscheidbaren Konformationsisomeren, die aufgrund der Planarität der Amidgruppe üblicherweise mit den C–C–N–C-Diederwinkeln von 0° (*cis*) und 180° (*trans*) vorliegen (Details zur Nomenklatur von Amiden finden sich in Abschnitt 2.1).

¹⁾Primärformen in Deutschland, 2018 [2].

Diese gehinderte Drehung spielt eine wichtige Rolle in der Faltung von Proteinen. Dabei ist die *trans*-Konformation aus sterischen Gründen energetisch bevorzugt. Sie macht ca. 99.7% der Peptidbindungen (ohne Prolinbeteiligung) in Proteinen aus [6]. Die dennoch vorkommende *cis*-Konformation findet sich vor allem (ca. 90%) am *N*-Terminus von Prolin²⁾, welche als einzige proteinogene Aminosäure eine Ringstruktur unter Beteiligung des Stickstoffatoms der Aminogruppe und des C_{α}-Atoms besitzt. Dadurch ist weder eine Drehung um die C_{α}-N-Bindung (Diederwinkel φ , siehe Abschnitt 2.1) möglich, noch ein Wasserstoffatom am N-Atom vorhanden. Prolin bildet also *N*-seitig tertiäre Peptide [7], deren *trans*-Konformation aufgrund der konstitutionellen Besonderheiten geringere sterische Vorteile bietet und somit der *cis*-Anteil gegenüber den anderen Peptidbindungen in Proteinen deutlich erhöht ist [8].

Die Kinetik der *cis-/trans*-Isomerisierung in Polypeptiden hat erheblichen Einfluss auf die Faltung von Proteinen [9] und die Wiederfaltung fehlerhaft gefalteter und damit potentiell pathogener Proteine [10]. Es sind inzwischen sogar eine Reihe von Enzymen bekannt, die die *cis-/trans*-Isomerisierung katalysieren, so z. B. das Chaperon DnaK [11]. Ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Proteinfaltung haben zwischenmolekulare Wechselwirkungen, vornehmlich in Form von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Peptidgruppen des Backbones, den Aminosäureresten und der wässrigen Umgebung [12–14].

Die Isomerisierung und die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eines Polypeptids sind also von großer biologischer Bedeutung. Chemisch gesehen führen Wasserstoffbrücken unter Beteiligung des Amino-Wasserstoffatoms zu einer Schwächung der kovalenten N–H-Bindung. Diese ist über eine typische Rotverschiebung und Intensitätszunahme der N–H-Bande im Schwingungsspektrum direkt erkennbar und eines von mehreren von der IUPAC³⁾ festgelegten Kriterien zur Validierung einer Wasserstoffbrückenbindung [15, 16]. Aber auch eine Veränderung der direkten chemischen Umgebung z. B. durch eine Konformationsänderung und eine damit einhergehende Änderung intramolekularer Wechselwirkungen wird durch eine veränderte Bandenposition im Schwingungsspektrum sichtbar (wie auch bei *trans*und *gauche*-Ethanol [17, 18]). Daher sind schwingungsspektroskopische Methoden, wie Infrarot- und Ramanspektroskopie, geeignete Verfahren, um diese Art von Wechselwirkungen zu untersuchen.

Allerdings ist eine spektroskopische Untersuchung von Oligopeptiden und insbesondere von Proteinen auf Grund ihrer Größe und Empfindlichkeit gegenüber Temperaturen und Umgebung (z. B. Lösungsmittel) schwierig. Daher haben sich kleine sekundäre Amide wie *N*-Methylacetamid (NMA) als kleinstmögliches Molekül mit Peptidbindung und *N*-Methylformamid (NMF) als kleinstes sekundäres Amid als Verbindungen zur Modellierung der Peptidbindung etabliert [19]. Sie sind unterschiedlichen spektroskopischen Methoden und rechenintensiven quantenmechanischen *ab initio*-Methoden zugänglicher. Die experimentellen Ergebnisse zu solchen Modellverbindungen können wieder zur Parametrisierung empirischer Rechenmethoden herangezogen werden, mit denen, aufgrund ihres deutlich geringeren Rechenaufwands, wiederum die

²⁾Diese Zahlen sind mit einer gewissen Vorsicht zu genießen, da diese Analysen automatisiert durchgeführt werden und solche "Refinement-Programme" z. B. alle nicht-prolyl *cis*-Konformere automatisch in ihre *trans*-Form überführen [7, S. 181].

³⁾International Union of Pure and Applied Chemistry

biologisch relevanten Peptide charakterisiert werden können.

Die Thermodynamik der *cis-/trans*-Isomerisierung und die intermolekularen Wechselwirkungen in Form von Clusterbildung für kleine sekundäre Amide als Peptidmodellverbindungen sind Gegenstand der aktuellen Forschung [20–22] und stehen in Form einer experimentellen Abschätzung der Enthalpiedifferenz zwischen *cis-* und *trans*-Konformeren für verschiedene sekundäre Amide und dem spektroskopischen Nachweis kleinster Molekülaggregate, wie Dimer und Trimer, im Zentrum dieser Arbeit.

Für einen schwingungsspektroskopischen Nachweis solcher Cluster bedarf es Bedingungen, unter denen die Bildung nennenswerter Mengen schwach gebundener Aggregate stattfindet. Außerdem müssen die, durch Druck und Temperatur in der Gasphase unter Standardbedingungen⁴⁾ hervorgerufenen, starken Signalverbreiterungen ebenso wie die, durch Umgebungseinflüsse verursachte, Verschiebung der Bandenposition im Schwingungsspektrum minimiert werden. Idealerweise wird daher bei niedrigen Drücken und tiefen Temperaturen gemessen. Damit die Substanz nicht kondensiert, sondern möglichst kleine Aggregate entstehen, wird bevorzugt eine der folgenden Nichtgleichgewichtsmethoden verwendet.

Etablierte Methoden für eine schwingungsspektroskopische Analyse kalter Moleküle und Cluster sind die Techniken Matrix-Isolation [23], Helium-Nanotröpfchen [24] und freie Jet-Expansion [25]. Sowohl die Methode der Helium-Nanotröpfchen als auch die der Matrix-Isolation leidet unter einer methodenbedingten Verschiebung der Banden im Vergleich zum Gasphasenspektrum, was durch unvermeidbare Wechselwirkungen zwischen den zu untersuchenden Molekülen und ihrer Umgebung (Inertgas-Matrix, überkritisches Helium) hervorgerufen wird. Dieser Effekt fällt für Helium-Nanotröpfchen-Experimente schwächer aus und beträgt nur einige cm⁻¹ [26], vergrößert sich aber für wasserstoffbrückengebundene Molekülaggregate, was als *Helium solvent shift* bekannt ist [27]. Die deutlich größeren Verschiebungen in der Matrix [28, 29], die in beide Richtungen ausfallen können, führen dazu, dass diese Technik für Untersuchungen, in denen eine gute Vergleichbarkeit von Theorie und Experiment benötigt wird (z. B. Benchmarking), nicht in Frage kommt [30].

Eine weitere Methode ist die freie Jet-Expansion, bei der die zu untersuchenden Substanz in einem großen Überschuss eines Trägergases (vornehmlich Helium) durch eine Düse in eine Vakuumkammer expandiert wird. Dies führt zu Beginn der Expansion zu einer schnellen adiabatischen Abkühlung der Substanz und somit zu kalten, isolierten Probemolekülen und Probemolekülaggregaten in der Trägergasatmosphäre. Die einzelnen Freiheitsgrade werden allerdings unterschiedlich effektiv gekühlt. So hat eine Messung an Stickstoff in Helium Translationstemperaturen von ca. 6 K und Rotationstemperaturen von ca. 20 K ergeben [31, 32]. Konformationstemperaturen von 100–120 K ergaben Messungen an Ethanol und Alkanen an derselben Apparatur [31–33].⁵⁾ Dabei sind die Wechselwirkungen mit dem Trägergas stark

⁴⁾vgl. Eintrag in IUPAC – Compendium of Chemical Terminology, 2. Auflage (the "Gold Book"). Zusammengestellt von A. D. McNaught und A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online Version (2019-) erstellt von S. J. Chalk. https://doi.org/10.1351/goldbook.S05910 (abgerufen: 02.04.2020).

⁵⁾Da in der freien Jet-Expansion Bedingungen weit jenseits eines thermodynamischen Gleichgewichts herrschen, können die Temperaturen der einzelnen Freiheitsgrade nur separat abgeschätzt werden und es kann keine thermodynamische Temperatur angegeben werden.

abhängig von der Wahl des Gases und für Helium minimal, aber z.B. für Argon nicht mehr vernachlässigbar, sobald es auf den Clustern zu kondensieren beginnt [33].

Durch die Bedingungen in einer solchen Jet-Expansion ist es bei einer hinreichend hohen Isomerisierungsbarriere (z. B. ca. 60 kJ·mol⁻¹ für NMA [34, 35]) möglich, das Präexpansions-Isomerenverhältnis einzufrieren und so mit einer Konformationsanalyse mittels *Van-'t-Hoff-Plot* den Enthalpieunterschied zwischen den Isomeren zu bestimmen.

Somit ist die Kombination aus freier Jet-Expansion [25] mit schwingungsspektroskopischen Messmethoden [36–38] eine gute Möglichkeit, sowohl die *cis-/trans*-Isomerisierung als auch die Clusterbildung zu untersuchen und bildet die Grundlage für alle experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit.

Insbesondere der Einsatz von IR-Spektroskopie zur Untersuchung von Peptiden ist schon seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts etabliert [39–42] und auch die Verwendung der Raman-Spektroskopie ist in der Analytik von Biomolekülen eine bekannte Methode [43]. Für eine Zuordnung der Banden in den gemessenen Spektren ist, neben vorhandenen Literaturwerten für ähnliche Verbindungen, in der Regel ein Vergleich mit quantenchemischen Frequenzrechnungen unabdingbar. Hierzu werden den experimentellen Ergebnissen dispersionskorrigierte quantenchemische DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Hybridfunktional gegenübergestellt.

Eine besondere Herausforderung liegt für sekundäre Amide im Nachweis eines *cis-cis*-Dimers in der Gasphase. Hierbei ist eine Clustergeometrie mit zwei intermolekularen N–H···O=C-Wasserstoffbrückenbindungen möglich und wurde in der Form in quantenchemischen Rechnungen für verschiedene Amide als stabilstes Dimer bestimmt [44, 45]. Es konnte jedoch für die genannten Modellverbindungen experimentell bisher nicht nachgewiesen werden. Da jedoch die zugrundeliegenden *cis*-Monomere im Allgemeinen weniger stabil als die entsprechenden *trans*-Konformere sind [46, S. 145] und damit das *cis-/trans*-Monomerverhältnis im Gleichgewicht weit auf der Seite der *trans*-Konformere liegt, ist der bisherige Nachweis vermutlich an der statistisch geringen Bildungswahrscheinlichkeit eines solchen Dimers gescheitert.

Zur Erhöhung des *cis*-Anteils sind verschiedene experimentelle Strategien bekannt. Dabei sind Techniken, wie z.B. der Einsatz von Lösungsmitteln [46, S. 151] oder die Veränderung des pH-Wertes [46, S. 152] für Gasphasenexperimente, ungeeignet. Andere Methoden, wie eine induzierte Isomerisierung mit UV-Laserpulsen [46, S. 161], sind mit einem apparativen Mehraufwand verbunden, der im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar ist. Eine weitere experimentelle Strategie zur Erhöhung des *cis*-Anteils ist die Verschiebung des Gleichgewichts über die Temperatur des Substanz-Trägergas-Gemisches vor der Expansion. Die Vor- und Nachteile dieses Ansatzes werden in dieser Arbeit diskutiert (siehe Abschnitt 3.1.2).

Allerdings zeigen Untersuchungen zu sterisch anspruchsvoll substituierten sekundären Amiden wie *N*-Phenylformamid (NPhF), dass der Anteil des *cis*-Konformers im Gleichgewicht bei Raumtemperatur hier deutlich höher liegt [47]. Die Substituenten der Amidgruppe haben also über sterische Effekte und intramolekulare Wechselwirkungen Einfluss auf den *cis-/trans*-Energieunterschied. Dieser Substituenteneinfluss auf den Energieunterschied und damit auf das Verhältnis zwischen *cis-* und *trans*-Konformer soll ebenfalls in dieser Arbeit experimentell und theoretisch bestimmt werden.

Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Untersuchung höherer Amid-Cluster bis hin zum Tetramer, deren energetisch bevorzugte Konformation in der Gasphase bisher aus Kristallstrukturexperimenten [48] und quantenchemischen Rechnungen [49, 50] als kettenförmig abgeleitet wurde. Mit dieser Annahme zur Struktur ergeben sich jedoch z. B. bei der Interpretation spektroskopischer Clustermessungen von NMA Widersprüche [51]. Zur Klärung der Inkonsistenzen zwischen Theorie und Experiment bedarf es einer systematischen Untersuchung beider Seiten. Denn neben den hinlänglich bekannten Fehlerquellen in Durchführung und Auswertung von Experimenten, können die gewählten Vereinfachungen in den quantenchemischen Rechnungen ebenfalls zu falschen Ergebnissen führen. Es muss also sowohl die Theorie das experimentelle Ergebnis korrekt vorhersagen als auch das Experiment den Rechnungen genügen [52]. Um zu überprüfen, ob eine Vorhersage zutrifft, bedarf es genauer und vor allem vergleichbarer Daten aus dem Experiment. Daher wird in dieser Arbeit durch ergänzende Messungen und quantenchemische Rechnungen nach weiteren Dimer-, Trimer- und in Einzelfällen auch Tetramerstrukturen gesucht, die eine konsistente Dateninterpretation ermöglichen. Hierbei soll vor allem die Möglichkeit einer Bildung von zyklischen Clustern überprüft werden, wie sie bereits als intramolekularer Wasserstoffbrückenring bei y-Peptiden mit drei Amidgruppen gefunden wurden [53].

Auch für das Amin Imidazol (Im) wird ein zyklisches Trimer mit drei N–H…N-Wasserstoffbrücken als stabilstes Trimer vorhergesagt [54]. Diese Vorhersage wurde in Folgestudien nicht weiter verfolgt [55]. Die inkonsistente Behandlung in der Literatur sowie die nicht eindeutig interpretierbaren FTIR-Spektren von Zischang [56] geben Anlass für eine ergänzende Ramanspektroskopische Untersuchung.⁶

Zuerst wird in dieser Arbeit die Isomerisierung und Aggregation für die Modellverbindungen NMA (siehe Kapitel 4) und NMF (siehe Kapitel 5) untersucht. Inwieweit der cis-Monomeranteil in der Jet-Expansion in Zusammenhang mit der spektroskopischen Nachweisbarkeit des cis-cis-Dimers steht sowie sterisch anspruchsvolle Substituenten zur Bildung signifikanter Mengen dieses Dimers führen, wird mit der Erweiterung der Experimente auf N-Phenylformamid (NPhF) untersucht. Der energetische Unterschied zwischen cis- und trans-Isomer wird für NMA, NMF und NPhF aus den Raman-Spektren einer Temperaturmessreihe mittels van 't-Hoff-Plot bestimmt. 2-Pyrrolidinon (γ -Butyrolactam, gBL) ist ein zyklisches Amid, das aufgrund des Fünfrings einerseits wenig Spannung aufweist und damit stabil ist und andererseits die Konformationseinschränkung so groß ist, dass ausschließlich cis-cis-Dimere gebildet werden können. Es kann daher als Anhaltspunkt für die gesuchte experimentelle Dimerbandenposition dienen. Ein Trend für größere sekundäre Amide bis hin zu N-Propylbutanamid (NPB) wird mit DFT-Rechnungen abgeschätzt. Darüber hinaus wird als Alternative zu kettenförmigen Clustern aus trans-Monomeren die Möglichkeit der Bildung zyklischer Trimere und Tetramere für NMA, NMF und NPhF untersucht. Hierfür werden ebenfalls Raman- und FTIR-Jet-Messungen sowie DFT-Rechnungen durchgeführt. Zudem wird jenseits der Stoffklasse der Amide auch die Clusterbildung des zyklischen Amins Imidazol (Im) in die Untersuchung [57] und die abschließende Diskussion mit einbezogen (siehe Kapitel 9).

⁶⁾Durchgeführt als ergänzendes Projekt zu dieser Arbeit: Forsting et al. [57].

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden zum Teil bereits im Vorfeld publiziert (siehe Abschnitt A.1 im Anhang).

2 Grundlagen

2.1 Nomenklatur von Amiden

Die Nomenklatur der Konformationsisomere sekundärer Amide erfolgt häufig gemäß der historischen *cis/trans*-Bezeichnung analog der IUPAC-IUB-Empfehlung zur Benennung von Peptiden [58]. Die Verwendung dieser Relativnomenklatur wird erst eindeutig durch den Bezug auf die Backbone-Reste R und R' der Peptidkette. *cis* bezieht sich hierbei auf einen R-C-N-R'-Diederwinkel ω von 0°, *trans* auf $\omega = 180^\circ$. Dennoch bleibt die *cis/trans*-Nomenklatur für Amide ohne zusätzliche Konventionen nicht eindeutig bei unterschiedlichen Substituenten.

Eine allgemein anwendbare und den aktuellen IUPAC-Empfehlungen entsprechende Variante ist die *E/Z*-Nomenklatur. Hierbei werden die vier Substituenten der zu betrachtenden Bindung nach den CIP-Regeln priorisiert (eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Dugave [59]) und es folgt eine eindeutige Nomenklatur, bei der die jeweils höchstpriorisierten Substituenten entweder "*entgegen*"-gesetzt (*E*) positioniert sind, oder sich *"zusammen"* (*Z*) auf einer Seite der Diederachse befinden.

Die ansonsten fehlende direkte Entsprechung zwischen beiden Nomenklaturen ist im Falle der Benennung von Peptidbindungen in Proteinen und sekundären Alkyl- und Arylamiden gegeben: $cis \cong E$ und $trans \cong Z$. Dennoch finden sich in der Literatur auch Fälle, in denen die Bezeichnung der Isomere genau entgegen gesetzt erfolgt [45, 60].

Die verschiedenen Nomenklaturen sind in Abb. 2-1 den entsprechenden Konformeren zugeordnet. In dieser Arbeit wird durchgehend die *cis/trans*-Nomenklatur für Peptide gemäß IUPAC-IUB verwendet.

Wenn es um die Stellung der C- und N-seitigen Alkylreste von Amiden geht, greift die *syn*-/*anti*-Nomenklatur der IUPAC. Während für die terminalen Methyltorsionen jeder Alkylkette nur zwei unterscheidbare Diederwinkel möglich sind: $0^{\circ} \stackrel{c}{=} syn$ (s) und $180^{\circ}(=60^{\circ}) \stackrel{c}{=} anti$ (a), muss für alle weiteren Torsionen der Alkylkette zusätzlich die Bezeichnung *gauche* (g) für den Diederwinkel 60° eingeführt werden. Als besonders relevant erweisen sich die zu ω benachbarten Diederwinkel, die in dieser Arbeit analog der Benennung der Winkel in Peptidketten und Proteinen gemäß IUPAC-IUB-Empfehlung [58] als φ (N-seitig) und ψ (C-seitig) bezeichnet werden. Hierbei wird sich immer auf die C–N-Amidbindung und den größten Alkylrest bezogen (siehe Abb. 2-1). Für längerkettige Alkylamide (wie z. B. in Abschnitt 7) werden die entlang der Kette auf φ und ψ folgenden Diederwinkel entsprechend mit $\varphi', \varphi'', \ldots$ und ψ', ψ'', \ldots bezeichnet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen für die Benennung der unterschiedlichen Konformere eines Amids lauten *t* für jedes *trans*- und *c* für jedes *cis*-Monomer, für die Bezeichnung



Abb. 2-1. Mögliche Konformere sekundärer Amide und deren Nomenklatur. Der Zusammenhang zwischen *cis-/trans*– und *E/Z*-Nomenklatur wird ebenso gezeigt, wie die drei wichtigsten Diederwinkel ω , φ und ψ . Die *syn-/anti*- und *gauche*-Stellungen von Alkylresten sind stellvertretend für φ als Newman-Projektionen dargestellt (es gilt: g = a für R = H).

von Clustern werden die Monomerbezeichnungen in Donor-Akzeptor-Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen zusammengesetzt, so dass zum Beispiel ein *cis-trans*-Heterodimer mit dem *trans*-Monomer als Wasserstoffbrückendonor die Abkürzung *tc* erhält. Typischer H-Brückendonor ist die N–H-Gruppe und als zwei mögliche Akzeptorstellen dienen in der Regel die freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffs.

Zur näheren Bezeichnung der Alkylrestkonformation werden als Indizes die Abkürzungen *s*, *g* und *a* der Diederwinkel in der Reihenfolge $\varphi', \varphi'', \dots, \psi', \psi'', \dots$ verwendet. Wenn in bestimmten Fällen eine ergänzende oder abweichende Bezeichnung benötigt wird, ist dies ebenda vermerkt.

2.2 Charakteristische Normalschwingungen sekundärer Amide

In den Schwingungsspektren von Amiden und Peptiden finden sich eine Reihe von charakteristischen Banden, deren zugehörige Normalmoden sich hauptsächlich aus den unterschiedlichen lokalen Moden der Amidgruppe zusammensetzen. Diese insgesamt neun Amidbanden werden in Schwingungen in der Ebene der NHCO-Gruppe (Amid A, B, I–IV) und aus der Ebene heraus (Amid V–VII) unterteilt [4]. Die ursprüngliche Beschreibung geht auf Randall *et al.* [61] zurück und wurde im Rahmen einer IR-Studie [62] gepaart mit einer einfachen Normalmodenanalyse [63] erstmalig für das Modellpeptid *N*-Methylacetamid zugeordnet und später durch weitere Normalmodenanalysen [40, 64, 65] bis hin zu *ab initio*-Rechnungen für das vollständige Molekül [66] grundsätzlich bestätigt [67].

Die Lage insbesondere der niederfrequenten Banden kann abhängig vom untersuchten Molekül, dessen Aggregatzustand und der verwendeten Messmethode deutlich variieren.

Amid A/B Die Amid A-Bande entspricht zu nahezu 100% lokalisierten N–H-Streckschwingung. Sie liegt als einzige Amidschwingung deutlich oberhalb von 3000 cm^{-1} und ist ein guter Indikator für Wasserstoffbrücken-gebundene Aggregate und Lösungsmitteleffekte [67]. Diese intermolekularen Wechselwirkungen führen zur Schwächung der N–H-Bindungsstärke und damit zu der typischen Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenzahlen im Spektrum. Daher reicht die Amid A-Bande von ca. 3500 cm⁻¹ für kleine isolierte Amide (z. B. *N*-Methylacetamid) im Jet [51] oder in der Argon- und Stickstoff-Matrix [68] bis 3300 cm⁻¹ bei Peptiden in wässriger Lösung [4, 40].

Die N–H-Bindung ist typischerweise besonders IR-aktiv und daher schwingungsspektroskopisch gut zugänglich. Die Amid A-Bande ist zudem sehr sensitiv für die Molekülkonformation und liegt für sekundäre *cis*-Amide bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als das *trans*-Konformer (für NMA in der N₂-Matrix [68]: $v_{NH}^c = v_{NH}^t - 40 \text{ cm}^{-1}$).

Für flüssige Amide sowie Amide und Peptide in Lösung findet sich bei ca. 3100 cm⁻¹ die sogenannte Amid B-Bande [69]. Diese ist eine durch Fermi-Resonanz mit der N–H-Streckschwingung verstärkte Bande aus Oberton- oder Kombinationsbanden im Amid I–III-Bereich, deren genauer Ursprung kontrovers diskutiert wird [19, 70, 71]. Für kleine Amide in der Gasphase wird die Amid A zu höheren Wellenzahlen verschoben und die Resonanz nimmt ab [72], so dass für Gasphasen- und Jet-Spektren die Amid B schwache [69] bis keine [51, 68, 72–74] Intensität zeigt.

Amid I Die Amid I-Bande ist die fast vollständig lokalisierte C=O-Streckschwingung mit einem geringen Anteil CN-Streck- und je nach Normalmodenanalyse einer NCO- [19] oder CCN-Deformationsschwingung [40]. Die Carbonylgruppe ist als Wasserstoffbrückenakzeptor mit den beiden freien Elektronenpaaren als mögliche Akzeptorstellen ursächlich für die hohe Sensitivität der C=O-Streckschwingung für zwischenmolekulare Wechselwirkungen [41, 42] bei gleichzeitig hoher IR-Aktvität. Die Bandenposition schwankt daher zwischen 1740 und 1600 cm⁻¹, abhängig vom Lösungsmittel und der erweiterten molekularen Umgebung und macht die Amid I zur Standardbande für die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Peptiden [41, 42, 75]. Eine quantitative Analyse der Amid I-Bandenform erlaubt sogar Vorhersagen über die Sekundärstruktur von kleinen Peptiden und Proteinen [40], wobei die Methode ihre Grenzen hat [76].

Auch wenn Studien zur Bandenposition und -intensität der Amid I in Abhängigkeit von den Aminosäureresten in Peptiden eine Konformationsempfindlichkeit feststellen [77], lassen sich *cis*-Konformere von *trans*-Isomeren mit der Amid I-Bande üblicherweise nicht unterscheiden, da die Verschiebung im Spektrum zu gering ist [4, S. 79].

Amid II Die Amid II-Bande setzt sich hauptsächlich aus der gegenphasigen Kombination von N–H-Deformations- und C–N-Streckschwingung zusammen [40] und liegt zwischen 1580 und 1500 cm⁻¹ [42, 78].¹⁾ Sie ist deutlich weniger konformationssensitiv als Amid I [42], erfährt aber durch den NH-Knickschwingungsanteil eine moderate Erhöhung der Frequenz (Blauverschiebung) bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [19]. Die Amid II ist in Ra-

¹⁾Der genaue Ursprung der Amid II-Bande wurde kontrovers diskutiert. Eine gute Zusammenfassung der frühen Diskussion liefert Bellamy [79].

manspektren von sekundären Amiden (mit der Ausnahme von *N*-Methylformamid) schwach bis gar nicht vorhanden [62, 69], kann aber mit UV-angeregter Präresonanz- und Resonanz-Raman-Spektroskopie verstärkt werden [80, 81]. Die grundsätzliche Beobachtung, dass diese Bande nicht bei sekundären Amiden in der *cis*-Konformation vorhanden ist [62, 70], konnte zumindest für *N*-Methylacetamid in wässriger Lösung widerlegt werden [82] (siehe hierzu auch Abschnitt 4).

Amid III Bei der Amid III-Bande handelt es sich vereinfacht um die Kombination von N–H-Deformations- und C–N-Streckschwingung in Phase [40]. Bei genauerer Betrachtung hat diese Bande eine durch die Kombination mit anderen lokalen Moden hervorgerufene komplizierte Substruktur aus mindestens drei Teilbanden [19, 42]. Die Position der Amid III ist stark struktur- und umgebungsbedingt und liegt zwischen 1340 und 1200 cm⁻¹ [42], dabei zeigt sich eine deutliche Beeinflussung durch den Diederwinkel ψ bei gleichzeitiger Unabhängigkeit von φ [43, 83]. Durch die gleichphasige Schwingung ist die Änderung des Dipolmoments nur gering und daher ist die Amid III-Bande nur schwach IR-aktiv, allerdings im Ramanspektrum gut sichtbar [41, 42].

Amid IV Die Amid IV-Bande ist mit einer Frequenz um die 600 cm⁻¹ die niederfrequenteste Amidbande in der Ebene. Sie setzt sich hauptsächlich aus der NCO-Knickschwingung (δ_{NCO}) und der C–C-Streckschwingung (v_{CC}) zusammen [40]. In der Arbeit zu *N*-Methylacetamid von Herrebout *et al.* [19] wird die Bande bei ca. 800 cm⁻¹, die bisher als v_{CC} bezeichnet wurde, ebenfalls als Amidbande eingeführt, da hier die C–N-Streckschwingung (v_{CN}) und auch δ_{NCO} beteiligt sind. Aufgrund der Ähnlichkeit werden die beiden Banden als Amid IVa (für die 800 cm⁻¹) und Amid IVb (für die 600 cm⁻¹) bezeichnet.

Amid V–VII Diese drei Banden sind die klassischen Amidbanden, deren zugehörigen Schwingungen aus der Ebene herausführen [4]. Sie sind sehr variabel in Position und Intensität mit Frequenzen zwischen 900 und 400 cm⁻¹ [4, 67, 84]. Die Amid V-Bande setzt sich hauptsächlich aus der N–H-Knickschwingung aus der Ebene (π_{NH}) und der C–N-Torsionsschwingung (τ_{CN}) zusammen und ist daher stark durch Wasserstoffbrückenbindungen und demnach durch die Peptid-Sekundärstruktur, genauso wie durch die Molekülkonformation in direkter Umgebung beeinflusst [40]. Damit lassen sich Bandenpositionen zwischen 725 cm⁻¹ für flüssiges [40] und 439 cm⁻¹ [68] für NMA in der Stickstoff-Matrix genauso erklären, wie die Einschätzung dieser Bande als wenig hilfreich zur Strukturaufklärung von Peptiden [67]. Die Amid V ist außerdem nur schwach Raman aktiv [62, 69] und wird daher für die Amide in dieser Arbeit nicht genauer diskutiert.

Gleiches gilt für Amid VI, die neben der C=O-Knickschwingung aus der Ebene (π_{CO}) ebenfalls anteilig (τ_{CN}) enthält und Amid VII, deren Zusammensetzung aus lokalen Moden in den verschiedenen PED-Rechnungen (*Potential Energy Distribution*) ganz unterschiedlich ausfallen [19, 40]. **Weitere Amidbanden** Neben den klassischen neun Amidbanden wurden eine Reihe weiterer Banden beschrieben, die hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung finden.

In UV-Resonanz-Raman-Spektren (UVRR) von sekundären Amiden wurde eine neue Bande bei ca. 1390 cm^{-1} nachgewiesen, die als *Amid S* bezeichnet wird [85, 86]. Der Ursprung dieser Bande ist nicht endgültig geklärt und unterliegt unterschiedlichen – teils kontroversen – Interpretationen[19, 42, 85–90]. Weiterhin werden von Herrebout *et al.* [19] die niederfrequenten Banden in *N*-Methylacetamid bei 276 cm⁻¹ und 170 cm⁻¹ als Amid VIII und Amid IX eingeführt, da beide Schwingungen in der sekundären Amidgruppe lokalisiert sind.

2.3 Dichtefunktionaltheorie: Das B3LYP-Funktional

Dichtefunktionaltheoretische (DFT) Methoden im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus [91, 92] liefern eine exakte Beschreibung des Elektronensystems unter Berücksichtigung der Elektronendichte. Hierbei werden alle nicht direkt-zugänglichen Teile der Gesamtenergie in einen Term namens Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} verschoben, für den es theoretisch ein eindeutiges Funktional für alle Systeme gibt.

Bei der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten DFT-Methode B3LYP (Becke 3-Parameter, Lee, Young, Parr) handelt es sich um eine Kombination des Becke 3-Parameter-Hybridfunktionals [93] mit dem GGA-Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr [94]. B3LYP ist ein Austausch-Korrelationsfunktional auf Basis der *Local Spin Density Approximation* (LSDA), in dem 20 % (Parameter a_0) der LSDA-Austauschenergie E_X^{LSDA} durch die exakte Austauschenergie einer Hartree-Fock-Rechnung E_X^{HF} ersetzt und mit dem Korrekturterm des Austauschfunktionals im Rahmen der *General Gradient Approximation* (GGA) nach Becke ΔE_X^{B88} [95] teilweise (Parameter a_X) ergänzt werden. Die LSDA-Korrelationsenergie E_C^{LSDA} wird anteilig (Parameter a_C) durch die Korrelationsenergie nach Lee, Yang und Parr [94] E_C^{LYP} ersetzt (siehe Gleichung 2-1) [96].

$$E_{\rm XC} = (1 - a_0)E_{\rm X}^{\rm LSDA} + a_0 E_{\rm X}^{\rm HF} + a_{\rm X}\Delta E_{\rm X}^{\rm B88} + (1 - a_{\rm C})E_{\rm C}^{\rm LSDA} + a_{\rm C}E_{\rm C}^{\rm LYP}$$
(2-1)

mit:
$$a_0 = 0.20, \quad a_X = 0.72, \quad a_C = 0.81$$
 (2-2)

B3LYP basiert nicht auf einer eindeutigen Beschreibung durch eine bestimmte Veröffentlichung, sondern ist vielmehr aufgrund der guten Ergebnisse für eine Vielzahl von Fragestellungen eine beliebte Kombination von Austausch- und Korrelationsfunktional geworden, die dadurch Einzug in alle gängigen QM-Programmpakete in Form eines explizit definierten Funktionals erhielt [97]. Dies führt zu einigen Besonderheiten: So existiert keine Parametrisierung für B3LYP, sondern die ursprünglich für das *Becke, 3-Parameter*-Hybridfunktional mit der Korrelationsenergie nach Perdew und Wang [98] (B3PW91) gefitteten Parameter wurden für B3LYP direkt übernommen. Außerdem ist die LSDA-Austauschenergie je nach Programmpaket unterschiedlich implementiert. Dabei basiert diese immer auf Vosko, Wilk und Nusair (VWM) [99], jedoch liefern diese in ihrer Arbeit unterschiedliche Beschreibungen für E_{C}^{LSDA} , so dass die Beschreibung der Korrelationsenergie von B3LYP-Rechnungen insbesondere in Gaussian nicht mit denen anderer Programme übereinstimmt.

Nahezu alle DFT-Methoden scheitern an der Beschreibung der r^{-6} -Abhängigkeit der Dispersionswechselwirkung vom Abstand r zweier Atome und neigen entweder zu Überschätzung der Bindungsstärke (LSDA) oder sind vollständig repulsiv (GGA) [100, 101]. Zur richtigen Beschreibung von großen Molekülen und Molekülaggregaten, bei denen van-der-Waals-Wechselwirkungen eine nennenswerte Rolle spielen, wurden daher verschiedene Ansätze zur Dispersionskorrektur vorgestellt [102, 103], von denen sich der empirische DFT-D-Ansatz von Grimme [104] in der dritten Version DFT-D3 als besonders vorteilhaft erwiesen hat [105]. Dabei wird die DFT-Energie um eine empirische Dispersionsenergie korrigiert. Diese Korrekturenergie beinhaltet die mit dem Atomabstand gewichteten Dispersionskoeffizienten für jedes Atompaar und eine Dämpfungsfunktion (Becke-Johnson-Damping, kurz: BJ), die für sehr kleine Atomabstände Singularitäten umgeht und mit einem *Cut-Off*-Radius eine Mehrfacheinbeziehung von Korrelationseffekten vermeidet [106].

Auch wenn das B3LYP-D3(BJ)-Funktional in einem frühen universellen Bechmarking mit experimentellen und theoretischen Datensätzen nur mittelmäßig abschneidet [107], haben andere Untersuchungen gezeigt, dass es generell gut geeignet ist, zwischenmolekulare Wechselwirkungen und die zugehörigen Schwingungsspektren zufriedenstellend zu beschreiben [108– 110].

2.4 Thermodynamik der Konformationsisomerie

Die Konformationsisomerie behandelt die Umwandlung eines Konformers durch Drehung um eine Bindung in ein anderes. Bei den beschriebenen Konformeren handelt es sich in der Regel um lokale Minima auf der Potentialhyperfläche des Moleküls, die durch die Veränderung von Diederwinkeln ineinander überführt werden können. Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Isomerisierung der Amidbindung, also die Drehung um den Diederwinkel ω mit den beiden, typischerweise als *cis*- und *trans*-Form bezeichneten, Konformeren des Amids.

Wenn die allgemeine Gleichgewichtsreaktion der Isomerisierung *trans*-Amid \rightleftharpoons *cis*-Amid lautet, dann lässt sich die freie molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^{\circ}$ über die Gleichgewichtskonstante *K* der Isomerisierungsreaktion ausdrücken:

$$\Delta_{\rm r}G^{\oplus} = -RT\ln K \tag{2-3}$$

Durch die unterschiedliche Molekülgeometrie haben zwei Konformere eines Moleküls häufig sich voneinander unterscheidende Schwingungsspektren, so dass im Gleichgewicht das Peakflächenverhältnis F gut separierter Banden bestimmt werden kann:

$$F = \frac{F_{cis}}{F_{trans}}$$
(2-4)

Dieses Verhältnis muss noch um die jeweiligen differentiellen Streuquerschnitte σ' korrigiert werden, um das Besetzungverhältnis N_{cis}/N_{trans} zu erhalten, welches *K* entspricht [35]:

$$K = \frac{\sigma'_{trans}}{\sigma'_{cis}} \cdot F = \exp\left[-\frac{\Delta_{\rm r} G^{\oplus}}{RT_{\rm K}}\right]$$
(2-5)

Die linearisierte Form von Gleichung 2-5 lautet:

$$\ln K = \ln F + \ln \left[\frac{\sigma'_{trans}}{\sigma'_{cis}}\right] = -\frac{\Delta_{\rm r} G^{\ominus}}{R} \cdot \frac{1}{T_{\rm K}}$$
(2-6)

Unter der Annahme, dass die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^{\oplus}$ und die Standardentropie S^{\oplus} im untersuchten Temperaturbereich konstant sind, kann $\Delta_r H^{\oplus}$ mit Hilfe der Van-'t-Hoff-Beziehung in der ersten Ulich'schen Näherung (Gleichung 2-7) abgeschätzt werden [111]. Sie ergibt sich aus der partiellen ersten Ableitung von Gleichung 2-6.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{p} = \frac{\Delta_{r} H^{\diamond}}{RT^{2}} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right)_{p} = -\frac{\Delta_{r} H^{\diamond}}{R}$$
(2-7)

Anschaulich handelt sich hierbei um die Steigung einer linearen Auftragung von $\ln K$ über 1/*T*. Aus Gleichung 2-6 wird offensichtlich, dass die Streuquerschnitte nicht die Steigung und somit die Enthalpiebestimmung beeinflussen, sondern sich nur im Y-Achsenabschnitt der Auftragung niederschlagen. Daher kann zur Enthalpiebestimmung mittels Van 't-Hoff-Plots direkt das Peakflächenverhältnis *F* als Auftragung von $\ln F$ über 1/*T* verwendet werden. Folglich beruhen die bestimmten Enthalpien auf rein experimentellen Ergebnissen.

Für die Auftragung des Van' t-Hoff-Plots ergibt sich der Fehlerbalken in *y*-Richtung, $\Delta \ln K$, unter Vernachlässigung möglicher Unsicherheiten in der Streuquerschnittsbestimmung nur aus der Abschätzung der Fehlergrenzen in der Bestimmung der Peakflächen F_{cis} und F_{trans} und ist somit äquivalent zu $\Delta \ln F$:

$$\Delta \ln K \equiv \Delta \ln F = \left| \frac{\partial \ln F}{\partial F} \cdot \Delta F \right| = \frac{\Delta F}{F}$$
(2-8)

mit:

$$\Delta K \equiv \Delta F = \left| \frac{\partial F}{\partial F_{cis}} \cdot \Delta F_{cis} \right| + \left| \frac{\partial F}{\partial F_{trans}} \cdot \Delta F_{trans} \right| = \left| \frac{\Delta F_{cis}}{F_{trans}} \right| + \left| \frac{\Delta F_{trans} \cdot F_{cis}}{F_{trans}^2} \right|$$
(2-9)

3 Experimentelle und theoretische Methoden

3.1 Raman-Spektroskopie: Der curry-Jet

3.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Der Prototyp des *curry*-Jets wurde ursprünglich von P. Zielke [18] entworfen und gebaut und von T. Wassermann maßgeblich weiterentwickelt [31]. Weitere Ergänzungen stammen von N. Lüttschwager (erste heizbare Substanzzuführung) [32], K. Otto (neue Kammer aus Edelstahl, Prototyp eines verbesserten heizbaren Sättigers, erste IR-Raman-Doppelresonanz-Experimente mit Optisch-Parametrischem Oszillator (OPO)) [112] und S. Bocklitz (OPO-Optimierung, Käfighalterung für Optiken) [113].

Der Gesamtaufbau des *curry*-Jets ist in Abb. 3-1 dargestellt.¹⁾

In der Apparatur wird eine Substanz in einem inerten Trägergas durch eine Düse kontinuierlich expandiert. Diese Expansion wird in definiertem Abstand $d_{\rm D}$ mittels Dauerstrichlaser (532 nm, 20 W oder 25 W) bestrahlt, das Streulicht in 90°-Streugeometrie mit einem Kamera-Normalobjektiv (f = 50 mm, f/1.2) kollimiert, nach Verlassen der Kammer mit einer achromatischen Sammellinse ($f = 350 \text{ mm}, \emptyset = 50 \text{ mm}$) über einen Monochromator (f = 1000 mm;f/8.7, 1200 Linien/mm Gitter) spektral getrennt und mit einer CCD-Kamera (1340 × 400 px; -120° C) detektiert.

Der Stoffmengenanteil x_{sub} in der expandierten Gasmischung wird über das Partialdruckverhältnis von Substanz und Trägergas in einem thermostatisierten Sättigersystem gesteuert. Als Einflussparameter dienen hier der Druck des Trägergases p_{sat} und der Dampfdruck der Substanz p_{sub} , welcher über die Sättigertemperatur ϑ_{sat} eingestellt wird.

Das Gasgemisch wird in ein Edelstahlreservoir (4.7 L, max. 25 °C) geleitet und von dort durch eine Schlitzdüse ($4.0 \times 0.15 \text{ mm}^2$) in die Kammer expandiert. Der Stagnationsdruck p_s im Reservoir wird mit einem über einen Druckmesskopf gesteuertes Magnetventil eingestellt. Dies führt zu einem quasi-kontinuierlichen Betrieb des Sättigers, so dass der tatsächliche Partialdruck der Substanz unterhalb ihres Dampfdrucks liegt, da sich bei annährend kontinuierlicher Durchströmung mit dem Trägergas der Dampfdruck nicht vollständig einstellen kann.

Für einen konstanten Hintergrunddruck p_{BG} in der Vakuumkammer von ca. 10^{-2} mbar (ca. 1 mbar während der Expansion) sorgt ein Pumpstand mit zwei Wälzkolbenpumpen (max. 560 m³/h und max. 270 m³/h) und einer Drehschieberpumpe (max. 100 m³/h) als Vorpumpe.

¹⁾Teile des Setups wurden im Rahmen dieser Arbeit modifiziert oder ersetzt. Für eine genaue Rekonstruktion, welche Daten mit welchen Konfigurationen aufgenommen wurden, siehe Tab. A-6 in Anhang A.6.1



Abb. 3-1. Schematischer Aufbau des *curry*-Jets (BP: Bypass, BS: Strahlfänger, D: Düse, F: Fenster, KF: Kantenfilter, L: Linse, M: Laserspiegel, MV: Magnetventil, P: Druckmesskopf, O: Objektiv, S: Sättiger, PH: Pinhole). **Teilabbildung:** Streugeometrie mit den Richtungspfeilen der senkrechten (\perp) und parallelen (\parallel) Polarisation zur Streuebene σ_{xz} vom eingestrahlten Laser (Index i) und dem Streulicht (Index s). (veröffentlicht unter: *Forsting, Thomas; Suhm, Martin (2019): Curry-Jet SETUP: figshare. Dataset.* (DOI: 10.6084/m9.figshare.6395840.v1), publiziert unter der CC BY 4.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/])

Für eine Überschall-Jet-Expansion wird eine Düse mit einer Öffnung größer als die mittlere freie Weglänge der Trägergasmoleküle zur effektiven Kühlung der Expansion durch anfängliche Kollisionen benötigt und es muss der Hintergrunddruck der Kammer mindestens halb so so groß wie der Stagnationsdruck in der Düse sein, um die Dichte der Expansion und damit die lokale Schallgeschwindigkeit unter die Expansionsgeschwindigkeit (*Zone of Silence*) abzusenken [32, 114]. Im Überschall befinden sich die Moleküle nicht mehr im thermischen Gleichgewicht und haben somit auch keine allgemeine Temperatur mehr. Lokale Boltzmann-Verteilungen in der Besetzung von Schwingungs- und Rotationsniveaus sowie Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilungen parallel und quer zur Expansionsrichtung erlauben die Definition von unabhängigen Temperaturen für die Translation, die Vibration und die Rotation des Moleküls [115].

Die Verwendung einer mit der zu untersuchenden Substanz dotierten Edelgasexpansion führt zu einer sehr effektiven Kühlung dieser Jet-Expansion, da auf Grund des Überschusses und der nicht vorhandenen inneren Freiheitsgrade der Edelgasatome nahezu jede Kollision von Analytmolekülen und Trägergas zur Kühlung insbesondere der Translation führt, die im Idealfall in der *Zone of Silence* bei 0K liegt und einer uniformen Molekülbewegung ohne zwischenmolekulare Wechselwirkung entspricht. Tatsächlich wurde für einen mit N₂-dotierten (1%) He-Molekularstrahl im *curry*-Jet die Translationstemperatur zu ca. 6K bestimmt, während die Rotationstemperatur mit ca. 20K leicht darüber liegt [31]. Die Kühlung von Schwingungsfreiheitsgraden im Überschall-Jet ist deutlich weniger effektiv und liefert Temperaturen zwischen 120K [31, 33] bis hin zur Temperatur der Düse. Für Konformationsänderungen ist eine Relaxation der Zustände abhängig von der Höhe der Isomerisierungsbarriere, so dass für hohe Barrierenenergien das Besetzungsverhältnis unter Expansionsbedingungen "eingefroren" werden kann [116].

Für alle *curry*-Jet-Messungen in dieser Arbeit wurde Helium als Trägergas verwendet. Schwere Edelgase führen zwar zu einer besseren Kühlung, allerdings ist Neon auf Grund der Weltmarktpreise nicht realistisch einsetzbar und Argon sowie schwerere Edelgase neigen zur Clusterbildung mit der zu untersuchenden Substanz [33].

Der optimale Abstand des Lasers zur Düse im *curry*-Jet hängt von den gewählten Expansionsbedingungen ab. Je größer der gewählte Düsenabstand bei ansonsten gleichen Messbedingungen ist, desto mehr größere Cluster sind in der Expansion gebildet und können gemessen werden. Gleichzeitig sinkt die absolute Konzentration im Messbereich schnell ab. Die Überschall-Expansion ist in Propagationsrichtung durch die normale Stoßfront mit warmem Hintergrundgas begrenzt. Für die vorliegende Düsenkonfiguration wurde von Wassermann *et al.* [108] die Lage der normalen Stoßfront für die Expansion mit Helium auf einen Düsenabstand von $d_D \ge$ 5 mm bestimmt. Der tatsächlich sinnvolle Düsenabstand liegt allerdings im Bereich von $d_D =$ 1–3 mm, da für kleinere Abstände des Lasers zur Düse das durch die Düsenspitze hervorgerufene Streulicht zu groß wird und für über 3 mm die Dichte der Expansion zu gering für den Raman-spektroskopischen Nachweis ist.

Für optimale Messbedingungen müssen die Anregungsoptik, die Düse und die Streulichtsammeloptik justiert werden. Dies geschieht über Mikroaktuatoren (Mindestschrittweite: < $0.5 \,\mu$ m), mit denen die Düse in x/z-Richtung und das Objektiv in alle drei Raumrichtungen verstellt werden können. Zur Bestimmung des Düsenabstandes d_D zum Laser wird die absolute y-Position der Düse mit einem hochpräzisen Aktuator (Mindestschrittweite: $0.1 \,\mu$ m, Auflösung: $0.035 \,\mu$ m) eingestellt und über eine Neon-Emissionslampe am Pinhole (**PH**) auf das Objektiv justiert [31].

Details zu den Spezifikationen der verwendeten Geräte sowie technischen und optischen Bauteile finden sich im Anhang in Tab. A-3.

3.1.2 Heizbare Substanzzuführung

Eine große Beschränkung des *curry*-Jets in seiner oben beschriebenen Standardausführung liegt in der Limitierung der Sättigertemperatur. Da alle Komponenten nach dem Sättigersystem nicht temperierbar sind, muss der Sättiger unterhalb der Raumtemperatur betrieben werden, um ungewollte Kondensation der Substanz in Schläuchen, im Reservoir und vor allem an der Düse zu vermeiden. Dies schließt schwerflüchtige Substanzen mit niedrigem Dampfdruck von der Untersuchung aus.

Daher wurde zur Raman-spektroskopischen Untersuchung von Alkanen [117] von N. Lüttschwager ein erster passiv geheizter Prototyp eines heizbaren Sättigersystems mit heizbarer Substanzführung und Düse entwickelt und durch eine zweite aktiv-geheizte Version ersetzt [32]. Die damit einhergehenden Probleme und eine Weiterentwicklung des Systems beschreibt K. Otto [112]. Die von ihr entwickelte dritte Version brachte viele Vorteile, erwies sich jedoch als weiterhin problematisch: Es war nur schwer möglich die Substanzkonzentration während einer Messung konstant zu halten. Insbesondere in der Nähe des Schmelzpunkts gab es immer wieder Rekristallisierung an lokal kälteren Stellen (vor allem unterhalb der Fritte). Außerdem griffen reaktivere Stoffe wie z. B. Amide den Messingkern des Sättigers an. Zudem war die Temperatur der Düsenzuleitung auf Grund des verwendeten 4/2-X-Kugelhahns auf maximal 80°C beschränkt, was unterhalb der Möglichkeiten des Sättigers liegt und für einige der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zu gering ist.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Weiterentwicklung des heizbaren Sättigersystems löst die oben beschriebenen Probleme zufriedenstellend, erfolgte allerdings graduell, so dass nicht alle hier vorgestellten Ergebnisse mit den gleichen Systemkomponenten gemessen wurden (siehe Tab. A-6 in Anhang A.6.1). Die konstantesten Messergebnisse für verschiedene Sättigertemperaturen wurden erreicht, wenn der *curry*-Jet auch in den Heizphasen kontinuierlich weiterbetrieben wurde und die Scans aus dem Übergangsbereich zwischen Start- und Zieltemperatur in der Auswertung einzeln selektiert wurden.

Diese vierte Version des heizbaren Systems übernimmt grundlegende Elemente seiner Vorgängerversionen, wie die heizbare Düse, die Sättigergeometrie der Version 3 und die Positionierung im Gesamtsystem. Hauptveränderung stellt der neue Sättiger (siehe Abb. 3-2) dar, der nun komplett aus Edelstahl gefertigt ist. Er verfügt zusätzlich über einen Einlassstutzen zur Substanzzuführung (B), einen Auslass- (C) sowie einen Belüftungssstutzen (A). Außerdem sind alle Ein- und Auslässe nun mit Kugelhähnen verschließbar.



Abb. 3-2. Skizze des heizbaren Sättigers (Version 4). Edelstahlgehäuse mit zylindrischem Edelstahlkern. (Trägergaszuleitung (IN), Ausgang zur Düse (OUT), Belüftungsstutzen (A), Einfüllstutzen für Substanzen (B), Ablasshahn (C), Edelstahlfritten unter der Substanz (D) und am Ausgang (E), Viton[®]-Ringe (*))

Das Totvolumen unterhalb der Fritte wurde reduziert und die Heizleistung deutlich gedrosselt, um ein lokales Überheizen auszuschließen, denn das Thermoelement des PID-Reglers wurde nun im Sättigerboden befestigt, so dass auf den nominell kältesten Punkt des Sättigers geregelt wird. Der Substanzauslass im Deckel des neuen Sättigers wurde mit einer Edelstahlfritte (E) ausgestattet, um eine Mitnahme von Substanztröpfchen oder -partikeln im Gasstrom zu vermeiden. Damit die Substanz nicht am Deckel kondensiert, wurde hier eine Heizpatrone mit gesonderter PID-Regelung eingelassen. Zusätzlich zu den Veränderungen am Sättiger wurde der verbaute x-Hahn (siehe K.Otto [112]) am Verteiler des Bypasses **BP3** durch zwei 3/2-Kugelhähne (Swagelok) ersetzt. Ein durch Fehlbedienung der Hähne nun möglicher ungewollter Rückschlag der Substanz in Richtung Reservoir könnte das Magnetventil **MV2** beschädigen. Daher wurde zur Sicherheit ein Rückstoßventil **RV** (SS-6C-MM-1/3, Swagelok) dazwischen eingebaut.

Mit diesen Anderungen ist das Temperaturlimit des Sättigersystems nun von den verwendeten Gummidichtungen (Viton Extreme ETP (Vi982), Dupont/ C. O. Gehrkens) im Sättiger und der Düse abhängig und erhöht sich dadurch auf 230 °C. Es wurde zudem die Nutzung von PID-Reglern zur Temperaturregelung auf die gesamte Substanzzuführung ausgeweitet. Die Flexschläuche am Sättiger wurden durch eine Edelstahlverrohrung ersetzt, um die Ablagerung sehr schwerflüchtiger Substanzen in den Schlauchfalten zu vermeiden.

Alle Varianten des heizbaren Sättigers platzieren diesen hinter dem Reservoir, da dieses nicht heizbar ist. Das führt dazu, dass der Trägergas-Partialdruck gleich dem Stagnationsdruck ist $(p_{sat} = p_s)$. Damit geht ein unabhängiger Messparameter verloren, da nun eine Veränderung des Stagnationsdrucks immer auch eine Änderung der Substanzkonzentration c_{sub} nach sich zieht (dabei führt eine Absenkung von p_s zu einer Erhöhung von c_{sub}).

Das heizbare System besteht aus fünf Segmenten und kann in zwei Teile unterteilt werden (siehe Abb. 3-3):

- a) Die Zuleitung verläuft vom Verteiler zum Sättiger (I, 60 cm). Sie dient zum Vorheizen des Trägergases und entspricht zusammen mit der inneren Wendel des Sättigers (256 cm) einer Vorheizstrecke von ca. 316 cm.
- b) Die Rückleitung verläuft vom Sättiger zum Verteiler (II, 43 cm), weiter über die Verbindung vom Verteiler zum heizbaren Magnetventil MV3 (III) und vom Magnetventil bis zur Kammerdurchführung DF (IV, 91 cm inklusive III und MV3), sowie innerhalb der Kammer über die Verbindung von der Durchführung zur Düse (V, 81 cm). Zusammen mit dem Sättiger (29 cm), der Durchführung (11 cm) und dem Düsenkörper (10 cm) ergibt dies eine Heizstrecke von 265 cm.

Jedes Segment I–V verfügt über ein eigenes Thermoelement mit PID-Regler (Eurotherm 3216, Schneider Electric oder E6C, RS Components). Im regulären Messbetrieb wurde die Temperatur der Vorheizstrecke und des Sättigers auf die gewünschte Sättigertemperatur ϑ_{sat} und die Temperaturen des Sättigerdeckels ϑ_D und der Heizstrecke samt Düse ϑ_H mindestens 10°C über der des Sättigers eingestellt, um eine Kondensation der Substanz in der Apparatur zu verhindern.



Abb. 3-3. Schematische Darstellung der heizbaren Zuleitung des *curry*-Jets. Die Segmente I–V sind separat heizbar. (MV: Magnetventil; S2: heizbarer Sättiger; DF: Kammerdurchführung; blau: nicht heizbar; orange: Vorheizstrecke; rot: Heizstrecke)

3.1.3 Anregungsoptik

Zur Anregung wurde ein frequenz-verdoppelter Nd:YVO₄-DPSS-Dauerstrichlaser bei 532 nm mit einer maximalen Leistung $P_{\rm L} \leq 25$ W eingesetzt.²⁾ Dieser wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von S. Bocklitz [113] neu beschafft und wird daher im Folgenden genauer beschrieben und charakterisiert.

Grundsätzlich kann kohärente Laserstrahlung in sehr guter Näherung mit der Gaußschen Strahlenoptik beschrieben werden. Ein Gaußstrahl ist eine Lösung der paraxialen Helmholtzgleichung, dessen optische Intensität *I* dem Quadrat seiner komplexen Amplitude entspricht. Diese Intensität $I(\rho, z)$ (mit der radialen Position $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$) ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung *z* normalverteilt (Gl. 3-1) [118].

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \cdot \exp\left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right]$$
(3-1)

Für $\rho = w(z)$ nimmt die radiale Intensität auf das $1/e^2$ -fache ab, was als Strahlradius definiert ist. An der Strahltaille bei z = 0 wird der Taillenradius als $w_0 \equiv w(z = 0)$ definiert.

In Ausbreitungsrichtung verbreitert sich der Strahl ausgehend von z = 0 mit dem Divergenzwinkel θ_0 , so dass entlang der *z*-Achse ein Lorentz-verteiltes Intensitätsprofil mit einem Maximum I_0 in der Strahltaille bei z = 0 erhalten wird. Als Rayleighlänge z_0 eines Gaußstrahls wird genau die Entfernung von der Strahltaille bezeichnet, bei der die Intensität entlang der *z*-Achse auf $\frac{1}{2} \cdot I_0$ abgefallen ist. Gleichzeitig hat sich der Strahl auf das $\sqrt{2}$ -fache des Taillenradius aufgeweitet.

Der Radius eines Gaußstrahls an beliebiger *z*-Position w(z) ist abhängig von seinem Taillenradius w_0 , seiner Rayleighlänge z_0 und der Wellenlänge λ gemäß Gleichung 3-2 [118].

²⁾Es wurden tatsächlich zwei baugleiche Spectra-Physics Milennia eV Laser mit Maximalleistungen von 20 W und 25 W verwendet. Siehe dazu auch Tabellen A-3 und A-6 im Anhang.

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$$
 (3-2)

$$z_0 = \frac{w_0^2 \pi}{\lambda} \tag{3-3}$$

Der emittierte Laserstrahl weist laut Hersteller einen Durchmesser von $2w_0 = 2.3 \text{ mm} \pm 10\%$ bei einer Divergenz von $2\theta_0 < 0.5 \text{ mrad} \pm 10\%$ auf. Dies entspricht gemäß Gleichung 3-3 einer Rayleighlänge von $z_0 = 7.81 \text{ m}$. Im *curry*-Jet wird der Laser mit zwei Spiegeln **M** umgelenkt und tritt durch das Fenster **F1** in die Messkammer ein (vgl. 3-1). An der Stelle z = 1 m, und damit innerhalb der Rayleighlänge ($z < z_0$), wird der Strahl mit einer Linse (**L1**, f = 50 mm) fokussiert. Die resultierende bildseitige Brennweite f' einer Linse ist wellenlängenabhängig und wird vom Hersteller mit f' = 54.6 mm für $\lambda = 546 \text{ nm}$ angegeben und hier in Gleichung 3-5 näherungsweise eingesetzt.

Der Strahlradius im bildseitigen Fokus einer dünnen Linse, w'_0 , hängt im Allgemeinen über den Vergrößerungsfaktor *M* mit w_0 zusammen [118]:

$$w_0' = M \cdot w_0 \tag{3-4}$$

$$M = \frac{f'}{\sqrt{(z - f')^2 + z_0^2}}$$
(3-5)

Der Vergrößerungsfaktor ist über Gleichung 3-5 definiert und beträgt $M = 6.9 \cdot 10^{-3}$. Daraus ergibt sich ein Strahldurchmesser im fokussierten Laserstrahl von $2w'_0 = 16 \,\mu$ m.

Die Leistung eines Laserstrahls *P* ist die Integration der Intensität über eine Kreisfläche in der (x, y)-Ebene mit unendlich großem Radius $\rho \rightarrow \infty$:

$$P = \int_{0}^{\infty} I(\rho, z) 2\pi \rho \,\mathrm{d}\rho = \frac{I_0}{2} \cdot \pi w_0^2$$
(3-6)

Die Laserspiegel haben laut Hersteller jeweils eine Reflektivität R = 99.8%, das Einkoppelfenster und die Fokuslinse jeweils R < 0.5%. Unter der näherungsweisen Annahme, dass für die Transmission T = 1 - R gilt, ergibt sich nach dem Passieren aller vier Komponenten eine reduzierte Laserleistung P_{red} von $98.6\% \cdot P_{\text{L}} = 24.65$ W. Gleichung 3-6 ergibt für die Intensität im Laserfokus: $I'_0 = 245 \text{ GW} \cdot \text{m}^{-2}$ und für den unfokussierten Strahl mit voller Laserleistung P_{L} = 25 W: $I_0 = 12.0$ MW $\cdot \text{m}^{-2}$ und ist somit mehrere Größenordnungen unterhalb der Zerstörschwelle der Beschichtungen auf den optischen Komponenten (vgl. hierzu die entsprechenden Angaben in Tab. A-3). Somit können die bisherigen optischen Komponenten ohne Einschränkung auch mit dem neuen Laser verwendet werden.

Die Emissionswellenlänge λ_L des *Millennia eV*-Lasers ist von Herstellerseite mit 532 nm eher ungenau³) angegeben und muss daher gesondert kalibriert werden (siehe Abschnitt 3.1.6). Ab-

 $^{^{3)}}$ Bei einem Größtfehlerannahme von ± 0.5 nm entspräche dies einer Ungenauigkeit von $\pm (2 \cdot 10^1)$ cm $^{-1}$

bildung 3-4 zeigt die Laserlinie als Rayleighlinie in Luft bei $P_{\rm L} = 25$ W, die im *curry*-Jet bei unterschiedlichen Eintrittspaltöffnungen des Monochromators gemessen wurde und ergibt $\lambda_{\rm L} = 532.259$ nm (10 μ m Eintrittsspalt, entspricht 18787.8 cm⁻¹). Die Messungenauigkeit entspricht dabei mindestens der spektralen Breite eines Pixels von $d_{\rm px} = 0.53$ cm⁻¹ $\cong 0.015$ nm.



Abb. 3-4. Spektrum der Rayleighstreuung an Luft bei 25 W Laserleistung und unterschiedlichen Öffnungsweiten d_{Spalt} des Monochromators mit instrumentell gewichteten Fits an die Gaußfunktion $y = y_0 + A \exp\left[\frac{-(x-x_0)^2}{2w^2}\right]$. Die vertikalen Linien entsprechen der Breite eines CCD-Pixels von $d_{\text{px}} = 0.53 \text{ cm}^{-1} \stackrel{\frown}{=} 0.015 \text{ nm}$.

Die Emissionswellenlänge ist dabei abhängig von Temperaturschwankungen und der eingestellten Laserleistung P_L . Daher ist eine konstante Kühlung des Laserkopfes mittels externem Kühler (Thermorack 401, Solid State) auf 20 °C ebenso wichtig, wie eine Bestimmung von λ_L bei der gleichen Laserleistung, wie die der zugehörigen Messungen. Der Zusammenhang zwischen P_L und λ_L ist in Abbildung 3-5 dargestellt und zeigt, dass die Wellenlänge des emittierten Strahls für $P_L < 10$ W abnimmt.

Auch wenn die Laserwellenlänge über einen kurzen Messzeitraum konstant bleibt, wurden langfristige Schwankungen in einem Bereich von 532.242–532.285 nm ($\Delta\lambda_{\rm L} = 0.043$ nm, entspricht $\Delta\tilde{v} = 1.4$ cm⁻¹) festgestellt, so dass für die einzelnen Messserien diese jeweils neu bestimmt wurde.

Für die Bewertung der Bandenintensitäten im Raman-Spektrum spielt die Polarisationsrichtung des Lasers in Zusammenhang mit der Streugeometrie des Setups (siehe Teilabbildung in Abb. 3-1) und dem Depolarisationsgrad einer Raman-aktiven Normalschwingung eine große Rolle. Der Strahl des Millennia eV-Lasers ist vertikal polarisiert (\perp_1 , 100:1 laut Hersteller) und verläuft entlang der *z*-Achse des *curry*-Jets. Die Aufnahme der Streulichtes erfolgt in 90°-Streugeometrie entlang der *x*-Achse. Daraus ergibt sich die *xz*-Ebene als Streuebene und die Definition für die senkrechte (\perp) und parallele (\parallel) Polarisation des Lasers (Index 1) und der Streustrahlung (Index s). Details hierzu und zum Raman-Streuquerschnitt im *curry*-Jet finden



Abb. 3-5. Abhängigkeit der Emissionswellenlänge λ_{L} des *Millennia eV 25 W*-Lasers von der eingestellten Laserleistung P_{L} (mit entsprechender Wellenzahlskala).

sich im Abschnitt 3.4.

3.1.4 Detektionsoptik und Datenaufnahme

Die Datenaufnahme erfolgte für Molekülschwingungen im Stokes-Bereich, also in einem Gesamtmessbereich zwischen der Laserwellenlänge $\lambda_L \approx 532 \text{ nm}$ und $\approx 654 \text{ nm}$, was Molekülschwingungen bis hin zu 3550 cm⁻¹(N–H-Streckschwingungen) entspricht. Dabei ist der Messbereich eines Spektrums durch die Breite des Detektors und die Auflösung des Monochromators begrenzt und beträgt ca. 20 nm. Für den gesamten Messbereich weist das verwendete CCD-Array laut Hersteller eine Quantenausbeute von 95–97% (bei 25°C) auf und fällt bei einer Betriebstemperatur von -120° deutlich geringer aus. Die Quantenausbeute des CCD-Arrays kann jedoch für das Messfenster eines Spektrums als annähernd konstant angenommen werden.

Durch die Verwendung eines Langpass-Kantenfilters **KF** (REFUS532-25 USLR, LOT-Quantum Design) zur effektiven Unterdrückung der Rayleighstreuung beginnt aufgrund der endlichen Flanke der tatsächliche Messbereich erst bei ≈ 534 nm (T > 90%), was einer Stokes-Verschiebung von ≈ 70 cm⁻¹ entspricht.

Die spektrale Auflösung wird von apparativer Seite durch das Auflösungsvermögen und die Größe des Eintrittspalts d_{Spalt} des Monochromators, die Pixelgröße des Detektors und die Linienbreite des Lasers begrenzt. Sie hängt außerdem vom Grad der Ausleuchtung des verwendeten Gitters ab. Dieser ist maximal, wenn die Einkoppeloptik der *f*-Zahl des Monochromators entspricht. Bei der Verwendung eines Objektivs mit einer Brennweite von f = 50 mm bei einer Blendenzahl von f/1.2 hat der kollimierte Strahl einen Durchmesser von 42 mm. Die verwendete Fokuslinse entspricht mit f = 350 mm einer Blendenzahl von f/8.3, was dem Monochromator mator mit f/8.7 nahe kommt.

Die Auflösung eines Gitter-Spektrometers ist über das Rayleigh-Kriterium definiert [119], wird hier jedoch als die minimal-darstellbare Halbwertsbreite (FWHM) einer natürlich schmalen Spektrallinie festgelegt. Dessen theoretische Auflösung von 0.01 nm (bei einem Eintrittsspalt von 10 μ m) wird jedoch nicht erreicht. Der Monochromator wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgehend mit einem Eintrittspalt $d_{\text{Spalt}} = 75 \,\mu$ m betrieben, was erfahrungsgemäß einen guten Kompromiss zwischen Auflösung und Lichtmenge darstellt [112].

Die spektrale Breite $d\tilde{v}$ eines Detektorpixels ergibt sich zu $d\tilde{v} = \frac{d\lambda}{\lambda^2} = 0.53 \,\mathrm{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge $\lambda_{MC} = 532 \,\mathrm{nm}^{.4}$ Mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 2.16(2) cm⁻¹ bei einer Spaltbreite von 75 µm im Vergleich zu 1.40(3) cm⁻¹ bei 10 µm (siehe Abb. 3-4) ist die Auflösung der *curry*-Jet-Spektren durch den Eintrittsspalt des Monochromators begrenzt und es wird für die Stokes-Verschiebungen $\Delta \tilde{v}_s$ aller Ergebnisse dieser Arbeit eine Standardabweichung von:

$$\sigma(\Delta \tilde{v}_{\rm s}) = \frac{\rm FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} = 0.917\,\rm cm^{-1} \approx 1\,\rm cm^{-1}$$

angenommen.

Für die Datenaufnahme wurde eine "PyLoN 400 B"-Kamera (Princeton Instruments) mit 1340 Pixel breitem und 400 Pixel hohem rückseitig-beleuchtetem CCD-Array verwendet. Mit einer Pixelgröße von $20 \,\mu$ m ergibt sich so eine absolute Arrayfläche von $26.8 \times 8.0 \,\text{mm}$. CCD-Detektoren haben typischerweise drei Rausch-Quellen: Das Ausleserauschen, das abhängig von der Ausleserate ist und hier mit 3 e^- @ 100 kHz angegeben wird, das Dunkelrauschen, welches laut Hersteller 0.3 $e^-/\text{px/h}$ bei einer Detektortemperatur von -120° C beträgt und das natürliche Schrotrauschen was der durch die Quantisierung hervorgerufene statistische Leistungsschwankung des Photonenflusses und der unkorrelierten Erzeugung von Photoelektronen im Detektor Rechnung trägt [120]. Bei gegebener Messzeit ist dabei das Rauschen für niedrige Detektortemperaturen und kleine Ausleseraten minimal.

Für das Spektrum sind nur die Intensitäten entlang der horizontalen Detektordimension relevant, aber durch die vollständige vertikale Ausleuchtung des Detektors kann durch die Summation des gesamten Signals jeder Pixelspalte (Full-Vertical-Binning, FVB) die Intensität des Spektrums deutlich erhöht werden ohne die Anzahl der Auslesevorgänge zu verändern, so dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ebenfalls deutlich verbessert wird. Der 16 bit Analog-Digital-Wandler (ADC) der Kamera wird mit einer Ausleserate von 100 kHz bei einem Signalverstärkungsfaktor (Gain) von 3 betrieben und die Software *WinSpec/32* in der Version 2.6.23.0 zur Datenaufnahme verwendet.

Die Intensität des gemessenen Signals (Zählereignisse pro Pixelspalte) unterliegt systematischen Schwankungen, die durch die Justage der Strahlengänge sowie den Verschmutzungsgrad und die Wellenlängenabhängigkeit verschiedener Komponenten hervorgerufenen werden. Die Leistungsschwankung und damit auch die Schwankung der auf die Probe eingestrahlten Intensität I_i des 25 W-Lasers ist von Herstellerseite mit $\pm 1\%$ (aufgewärmt, über 2 h gemessen) angegeben. Dieser Effekt betrifft alle Intensitäten eines Spektrums gleichermaßen und reduziert sich mit längerer Integrationsdauer pro Spektrum.

⁴⁾Die Abschätzung erfolgt aus der linearen Regression eines exemplarischen Kr-Kalibrierspektrums zur Rayleighlinien-Bestimmung.

Für die Intensität des gestreuten Signals I_s ist außerdem eine Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute des CCD-Detektors genauso wie die aller optischen Bauteile im Strahlengang (Gitter und Spiegel des Monochromators, achromatische Linse, Fenster und Objektiv) zu betrachten. Im Messbereich von 532 nm bis ca. 654 nm hat diese für den Detektor laut Datenblatt des Herstellers einen Effekt von einigen Prozent, so dass Peakintensitäten über einen weiten Spektralbereich nicht quantitativ vergleichbar sind, da keine Eichmessungen vorliegen. Für die Breite des Messbereichs einer Messung von ca. 20 nm kann diese Abhängigkeit aber vernachlässigt werden.

Ebenfalls abhängig von der Wellenlänge ist die polarisationsabhängige Sensitivität des Monochromatorgitters. Das Verhältnis von senkrecht zu parallel zur Streuebene polarisierten Lichtes $(I(\perp_s)/I(\parallel_s))$ wurde für das gleiche Setup mit dem Kamera-Vorgängermodell Spec-10 von Lüttschwager [32] zu ≈ 1.5 für eine Stokes-Verschiebung $\Delta \tilde{v}_s$ von 0 cm⁻¹ bis zu ≈ 2.25 für $\Delta \tilde{v}_s \approx$ 3500 cm⁻¹ bestimmt und kann für die *k*-te Normalmode näherungsweise mit folgender Geradengleichung angenähert werden [113]:

$$\Theta(\tilde{\mathbf{v}}_k) = \frac{I(\perp_s)}{I(\parallel_s)} = 1.5 + (2 \cdot 10^{-4}) \operatorname{cm} \cdot \tilde{\mathbf{v}}_k$$
(3-7)

Die Kompensation dieses Effektes erfolgt durch die Anpassung der theoretischen Raman-Streuquerschnitte σ (siehe Abschnitt 3.4).

Die genannten Fehlerquellen sind klein, verglichen mit dem Intensitätsverlust durch die über eine längere Messdauer sukzessive Verschmutzung der optischen Komponenten in der Messkammer⁵⁾ und die regelmäßig notwendige Justage der Komponenten (bedingt durch Reinigung der Optiken und Anpassung an eine thermische Dejustierung durch das Heizsystem).

Auch wenn aus den absoluten Signalintensitäten, anders als in der FTIR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.2), keine physikalisch sinnvolle Größe abgeleitet werden kann, so liefert der Vergleich relativer Intensitäten von Banden (unter Berücksichtigung des jeweiligen Streuquerschnitts) innerhalb eines Spektrums und auf eine Bande normierte Intensitäten unterschiedlicher Spektren durchaus sinnvolle Ergebnisse.

3.1.5 Datenauswertung

CCD-Detektoren sind sehr sensitiv für hochenergetische Strahlung, die entweder aus lokalen radioaktiven Zerfällen oder Elementarteilchen (größtenteils Myonen [121]) kosmischen Ursprungs besteht und daher auch als "Cosmic Rays" bezeichnet wird [122]. Diese erzeugt zeitlich und räumlich zufällig verteilte sehr schmalbandige, intensive Signale, sogenannte *Spikes*. Für eine sinnvolle Datenauswertung müssen diese entweder verhindert werden, was allerdings nur bedingt möglich ist, oder nachträglich eliminiert werden. Dazu gibt es unterschiedliche Ansätze, wobei in der Raman-Spektroskopie insbesondere räumliche und zeitliche Filtermethoden verbreitet sind. Erstere beruhen auf der Annahme, dass Spikes schmal gegenüber Messsignalen sind und daher mit Glättungsalgorithmen [123–125] entfernt werden können.

⁵⁾Die Zeitskala der Verschmutzung hängt von der zu untersuchenden Substanz ab und schwankt zwischen 1–2 h für schwerflüchtige Substanzen bis hin zur Vernachlässigbarkeit für Leichtflüchtiges.

Die zeitliche Filterung vergleicht mehrere Einzelspektren und detektiert zufällig auftretende Spikes als Werte, die einem oberen Grenzwert aus statistischem Rauschen und konstant auftretendem Messsignal überschreiten. Dies wird z. B. in den Algorithmen der *Robusten Summation (RS)* [126] und des *Upper-Bound Spectrum (UBS)* [127] und Varianten für große Datensätze unterschiedlicher Daten [128] und Einzelspektren[129, 130] (*"Multitrack-Comparison*": jede Pixelreihe des Einzelspektrums wird als gesondertes Spektrum behandelt) angewendet.

Beide Ansätze haben Vor- und Nachteile, die im Detail bei Hill [131], Cappel *et al.* [132] und Li und Dai [133] diskutiert werden.

An der *curry*-Jet-Apparatur enthält bei Belichtungszeiten oberhalb ca. einer Minute jedes Spektrum mindestens einen Spike, bei einer typischen Messzeit von 300 s sind im Schnitt 17 ± 6 Spikes mit einer Breite von 2–4 Pixeln pro Einzelspektrum enthalten, was bei 1340 Pixeln bedeutet, dass ungefähr 3.8 % der Pixelspalten mit Spikes belegt sind. Für Spikes auf demselben Pixel zweier aufeinanderfolgenden Einzelspektren liegt die Wahrscheinlichkeit damit bei 0.14 %. Für Messzeiten jenseits der 10 Minuten sind Spektren, die zum größten Teil Spikes enthalten, wahrscheinlich.

Die vom Kamerahersteller zur Verfügung gestellte Auswertesoftware *WinSpec* bietet die nicht näher erläuterte Möglichkeiten des *"Spatial-"* und *"Temporal Cosmic Ray Removal"*. Tests dieser implementierten Spike-Entfernung ergaben aber kein zufriedenstellendes Ergebnis. Es wurde daher auf das Matlab-Skript *"gui_despike"* [32] von N. Lüttschwager zurückgegriffen. Der Algorithmus vergleicht dabei die Werte eines Pixels über den Verlauf mehrerer Einzelmessungen. Spikes werden hierbei durch einen Grenzwert oberhalb vom Mittelwert einer Pixelreihe definiert und sukzessive reduziert. Die Nachteile dieser Methode sind die willkürlich wählbaren Werte für den Grenzwert und die Anzahl der Iterationen, und somit die Beurteilung des Endergebnisses durch visuelle Einschätzung des Experimentators.

Als Alternative wird hier ein Algorithmus namens *finning* vorgestellt, der zusammen mit weiteren Funktionen⁶⁾ Bestandteil der *Curry()*-Klasse des Python-Moduls *madras* ist (für den vollständigen Quelltext und weitere Erklärungen, siehe Anhang A.12).

Für die Spektren des *curry*-Jets können einzelne Signale (insbesondere der Edelgas-Emissionslinien in den Kalibriermessungen) in Intensität und Bandbreite nicht von Spikes unterschieden werden, so dass die räumlichen Filtermethoden nicht in Frage kommen. Die (innerhalb der in Abschnitt 3.1.4 diskutierten Schwankungen) stationären Messbedingungen der kontinuierlichen Expansion erlauben eine Verwendung des Prinzips des Pixel-weisen Vergleichs der Einzelspektren.

Bei der *finning*-Methode handelt es sich um eine Vereinfachung der *RS*-Methode von Takeuchi *et al.* [126] und der *UBS*-Methode von Zhang *et al.* [127], wobei auf die Vorskalierung der Spektren untereinander genauso verzichtet wird wie auf die explizite Definition des Ausleserauschens. Außerdem werden in Anbetracht der finalen Mittelung aller Spektren die mit Spikes kontaminierten Datenpunkte nicht durch Nachbar- oder Mittelwerte ersetzt.

⁶⁾Als weitere Funktionen stehen neben der Edelgas-Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.6) auch der bisherige Despike-Algorithmus zur Verfügung. Weiterhin ist ein direkter Import der binären *.SPE-Dateien von WinSpec möglich. Details finden sich in Anhang A.12.

Es gibt bei dieser Methode also für jede Pixelreihe einen einzigen Grenzwert gw, der die Signalintensität eines Pixels, sobald er oberhalb von gw liegt, als Spike einschätzt und sich selbst optimiert.



Abb. 3-6. Schema des *Curry.finning()*-Algorithmus. Jede Zeile *i* der Datenmatrix $D_{k,n}$ aus *n* Einzelspektren eines Detektors mit *k* horizontalen Pixeln wird als *Tr* nach Spikes in Form von Signalen größer dem Grenzwert *gw* durchsucht. Jeder Treffer wird durch den aktuellen Median der Zeile (*mTr*) ersetzt und das entsprechende Element in einem Kontrollvektor durch 0 gekennzeichnet. Anschließend werden alle Spikes eliminiert (*Trx*) und der gewichtete Mittelwert (*mTrx*, siehe Gl. 3-8) ist *i*-tes Element der ($k \times 1$)-Ergebnismatrix.

Die *Curry.finning()*-Methode ist in Abbildung 3-6 schematisch dargestellt. Dabei wird die Datenmatrix $D_{k,n}$ einer Messung mit einem einzeiligen Detektor (durch FVB) mit *k* horizontalen Pixeln und *n* Einzelspektren eingelesen. Diese Matrix wird nun Reihe für Reihe (*i*) nach Spikes durchsucht. Der aktuelle Höchstwert der Reihe *Tr* wird jetzt so lange durch den aktuellen Median von *Tr* (*mTr*) ersetzt, bis kein Wert von *Tr* mehr oberhalb des Grenzwertes *gw* liegt. Dieser definiert sich als Summe aus dem Median⁷⁾ (*mTr*) und der Standardabweichung (*sTr*) von *Tr*. Die Standardabweichung kann vom Nutzer um einen Faktor *var* korrigiert werden, um unterschiedliche Konfidenzintervalle abzudecken (Standard: $var = 2.0 \Rightarrow^{8)}$ Konfidenzintervall: $\approx 95\%$ bei weißem Rauschen). Für jeden eliminierten Wert in *Tr*, also jeden gefundenen Spike, wird in einem Kontrollvektor *chkTr* das entsprechene Element von 1 auf 0 geändert. Durch abschließende elementweise Multiplikation von *Tr* mit *chkTr* ergibt sich der korrigierte Reihenvektor *Trx*, dessen Mittelwert nach Gleichung 3-8 das *i*-te Element der (*k* × 1)-Ergebnismatrix ergibt.

$$\frac{\sum_{n} Trx}{\sum_{n} chkTr}$$
(3-8)

Der Algorithmus erzeugt also für jeden Wert mTrx(k) der Ergebnismatrix abhängig von der Anzahl der gefundenen Spikes einen Mittelwert aus unterschiedlich vielen Einzelspektren. Dies ist aber mindestens so legitim wie der Ersatz eines Spikes durch den Mittelwert der beiden Werte der benachbarten Einzelspektren in den Methoden RS und UBS sowie im Vorläuferalgorithmus *despike*. Hier erfolgt jede Mittelwertbildung zwar formal aus der gleichen Zahl an Einzelspektren, aber einzelne Werte erfahren eine erhöhte Gewichtung nur auf Grund der Nach-

⁷⁾Die Summe von Median und Standardabweichung ist statistisch wenig sinnvoll, allerdings konvergiert der Algorithmus unter Verwendung des Medians schneller und ist robuster im Fall von Spikes an der gleichen Position in zwei oder mehr aufeinander folgenden Einzelspektren.

⁸⁾Für kritische Fälle (z. B. wenige Einzelspektren) hat sich var = 1.0 bewährt.
barschaft zu einem Spike.

Für eine erfolgreiche Verwendung von *Curry.finning()* für die Auswertung von *curry*-Jet-Spektren hat sich eine Mindestzahl von 6 Einzelspektren und eine Höchstmesszeit von 10 Minuten pro Spektrum als sinnvoll erwiesen.

3.1.6 Kalibrierung der Messungen

Für die Umrechnung der relativen Signalposition (als Spaltennummer des Detektors in Pixel (px)) in die entsprechende Raman-Verschiebung ist eine Kalibrierung der gegenwärtigen Monochromatorstellung ebenso notwendig wie die genaue Bestimmung der Rayleighwellenlänge $\lambda_{\rm R}$. Der Monochromator zeigt zwar eine Wellenlänge $\lambda_{\rm MC}$ an, welche sich auf den Austrittsspalt des Monochromators bezieht und in der Bedienungsanleitung mit einer Genauigkeit von 0.05 nm mit einer Reproduzierbarkeit von 0.01 nm angegeben wird. Durch die Benutzung eines CCD-Flächendetektors statt des Austrittsspalts lässt $\lambda_{\rm MC}$ jedoch keine Aussage über die spektrale Zuordnung der Kamerapixel zu und hat als Zentralwellenlänge (ZWL) im Experiment lediglich orientierenden Charakter. Daher wird mittels Edelgas-Emissionslampen (Neon und Krypton, Oriel Instruments) kalibriert, die einen Satz genau definierter und scharfer Emissionslinien⁹⁾ im gesamten Messbereich haben. Die Zuordnung der Linien erfolgt an den tabellierten Werten der NIST Atomic Spectra Database [134]. Der Zusammenhang zwischen der Detektorposition und der Wellenlänge λ ist nicht linear und kann sehr gut mit einem Polynom 2. Ordnung angenähert werden. Für diesen Fit sind in jedem Messbereichsausschnitt ausreichend viele Linien vorhanden.

Zur Berechnung der Raman-Verschiebung (in dieser Arbeit ausschließlich die Stokes-Verschiebung $\Delta \tilde{v}_s$) wird zusätzlich zur Wellenzahl \tilde{v} der Signale im Spektrum auch die Energie des Anregungslasers benötigt. Da alle Messungen unter atmosphärischen Bedingungen im Monochromator stattfinden, muss bei der Berechnung der Energie die Dispersion der Luft $n(\lambda)$ berücksichtigt werden (Gl. 3-9). Diese ist allerdings nicht-linear von der Wellenlänge abhängig und somit in jedem Messbereich anders. Die in der NIST Atomic Spectra Database dokumentierten Kalibrierlinien in Luft sind aus den entsprechenden Vakuumlinien mit einer empirischen Fünfparameter-Gleichung [135] berechnet. Da in der Raman-Spektroskopie nur Energien relativ zum Anregungslaser gemessen werden, kann also unter konsequenter Verwendung der Vakuumlinien für die Kalibrierung des Messbereichs als auch der Laserwellenlänge auf eine Dispersionskorrektur verzichtet werden.

$$\lambda = \frac{c_0}{n(\lambda)} \frac{1}{\tilde{\nu}} \tag{3-9}$$

mit: c₀: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum; n: Brechungsindex des Mediums

Die Kalibrierung erfolgt an jedem Messtag und nach jeder Modifikation am Laser und am Monochromator.

⁹⁾Die spektrale Breite der Emissionslinien werden bei Otto [112] ausführlich diskutiert.

3.2 FTIR-Spektroskopie: Der filet-Jet

Neben den schwerpunktmäßig durchgeführten Raman-Messungen wurden in einigen Fällen (siehe 4.3) auch Infrarot-Spektren aufgenommen. Dazu wurde der *filet*-Jet ("fine but lengthy") verwendet, ein FTIR-Jet-Spektrometer, dessen besonders gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis aus dem langen Absorptionsweg und den eingesetzten Filtern resultiert. Die Substanzzuführung ist am *filet*-Jet nur über kühlbare Sättiger möglich, wodurch die Sättigertemperatur nach oben hin durch die Raumtemperatur limitiert ist, um Substanzkondensation in den Zuleitungen und im Reservoir zu vermeiden. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers und dessen Spezifikationen findet sich bei Suhm und Kollipost [37], Kollipost [136] und Heger [137].

Die FTIR-Spektren liefern mit der Absorbanz eine Größe die nach Lambert-Beer proportional zur Substanzkonzentration ist. Daher sind die Peakintensitäten der Spektren ein direktes Maß für die Substanzkonzentration.

Alle Messungen wurden mit Helium als Trägergas durchgeführt.

Für die Aufnahme von Gasphasenspektren lässt sich die Messkammer über einen Bypass mit dem Substanzgemisch bis zu einem bestimmten Hintergrunddruck befüllen und die Puffervolumina mitsamt der Vakuumpumpen von der Kammer trennen.

Die Datenauswertung erfolgte mit der Software OPUS (Vers. 7.0.129, Bruker Optik GmbH).

3.3 Quantenchemische Rechnungen

Die Auswertung der gemessenen Spektren wird durch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen unterstützt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für alle Moleküle und deren Aggregate bis hin zum Tetramer Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen auf unterschiedlichen quantenchemischen Rechenniveaus durchgeführt. Die Auswahl der Methode erfolgte unter Abwägung von rechnerischer Genauigkeit und zeitlichem Rechenaufwand. Maßgebend war hier immer das größte System, zu dem Vergleiche hergestellt werden sollen.

Für alle Systeme wurden mindestens Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen in doppelt-harmonischer Näherung mit dem B3LYP-Hybridfunktional durchgeführt. Diese wurden im Einzelfall durch störungstheoretische MP2-Rechnungen [138, 139] und anharmonische VPT2-Rechnungen [140–142] ergänzt. Die B3LYP-Rechnungen wurden sowohl mit als auch ohne Dispersionskorrektur mit der DFT-D3-Methode nach Grimme *et al.* [105] mit der Dämpfungsfunktion von Becke und Johnson [106] durchgeführt. Der Unterschied ist in Abschnitt 2.3 erläutert und die Auswirkungen der Dispersionskorrektur werden ausführlich in Abschnitt 4.4 diskutiert.

Als Basissätze dienen zum einen die Karlsruher def2XZVP (mit X = T, Q) der Ahlrichs-Gruppe [143] und die korrelations-konsistenten Dunning-Basissätze [144, 145] cc-pVXZ (mit X = T, Q, 5) mit optionalen diffusen Funktionen (aug) [146].

Alle Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm GAUSSIAN 09, Revision E.01 [147] durchgeführt. Geometrieoptimierungen erfolgten mit den Konvergenzkriterien der Option "tight" (in einzelnen Fällen wurden die Optionen "fopt" oder "verytight" verwendet) und für

alle DFT-Rechnungen wurde das Integrationsgitter "SuperFine" gewählt. Die Suche nach möglichen stabilen Konformationsisomeren erfolgte durch relaxierte Scans ("modredundant") der Potentialhyperfläche entlang der Drehung um die entsprechenden Diederwinkel des Moleküls.

Frequenzen für deuterierte Moleküle und freie Enthalpien wurden mit dem GAUSSIAN-eigenen Skript *freqchk* bestimmt. In GAUSSIAN ist die Grimme'sche Dispersionskorrektur als Option "GD3BJ" für den Parameter *empiricaldispersion* implementiert und wird im Folgenden als *DFT-D3(BJ)* bezeichnet.

Bei jeder quantenchemischen Rechnung, die nicht im vollständigen Basissatz (CBS) durchgeführt wird, tritt der sogenannte Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) auf, der durch die Mitnutzung der Basisfunktionen benachbarter Atome den eigenen Basissatz vergrößert und dadurch zu einer Verzerrung der Potentialhyperfläche führt [148]. Für DFT-Methoden ist der BSSE nicht so groß wie für MP2-Methoden und in verschiedenen wasserstoffbrückengebundenen Komplexen beträgt dessen Anteil an der auf B3LYP/double- ζ -Niveau berechneten Bindungsenergie weniger als 1 kJ·mol⁻¹ [149]. Da Methoden zur BSSE-Korrektur wie die häufig verwendete Counterpoise-Korrektur (CP) nach Boys und Bernardi [150] unterschiedlich bewertet werden [148, 149] und der BSSE kleiner als die anzunehmende Unsicherheit der DFT-Rechnung ist, wird auf eine BSSE-Korrektur in dieser Arbeit verzichtet (siehe auch [151]).

In dieser Arbeit wird zur Dispersionskorrektur durchgehend die DFT-D3-Methode von Grimme *et al.* [105] mit der Dämpfungsfunktion von Becke und Johnson [106] verwendet, die in GAUSSIAN als Option "GD3BJ" für den Parameter *empiricaldispersion* implementiert ist und im Folgenden als *DFT-D3(BJ)* bezeichnet wird. Die verwendeten *input*-Zeilen in den GAUSSIAN *job files* finden sich im Anhang A.5 in Tab. A-4.

3.4 Von der Raman-Aktivität zum Streuquerschnitt

Für die Zuordnung von Banden in Schwingungsspektren sind theoretische Frequenzen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen ein gutes Hilfsmittel. In GAUSSIAN ist einerseits die Berechnung von Kraftkonstanten (und über die reduzierte Masse Frequenzen), Infrarot-Intensitäten und Raman-Aktivitäten auf Basis einer doppelt-harmonischen Näherung möglich. Diese beinhaltet sowohl die mechanische Harmonizität als linearen Zusammenhang zwischen Kraftkonstante und Auslenkung (Hooke'sches Gesetz) als auch die elektronische Harmonizität als lineare Abhängigkeit der Änderung des Dipolmoments mit dem elektrischen Feld. Andererseits gibt es die Möglichkeit anharmonische Frequenzen und IR-Intensitäten mit dem störungstheoretischen VPT2-Ansatz zu berechnen.

Die theoretische Raman-Aktivität A_k der *k*-ten Normalmode berechnet GAUSSIAN aus den Invarianten α'_k (Änderung der mittleren Polarisierbarkeit) und γ'_k (anisotrope Änderung) des Polarisierbarkeitstensors gemäß Gleichung 3-10.

$$A_k = \underbrace{45\alpha_k^{\prime 2} + 4\gamma_k^2}_{\perp_s} + \underbrace{3\gamma_k^{\prime 2}}_{\parallel_s}$$
(3-10)

Die tatsächliche Intensität I'_k der differentiellen Streustrahlung¹⁰⁾ der Bande k im Raman-Spektrum ist unter nicht-resonanten Bedingungen linear abhängig von der Konzentration c_k , der Intensität des Anregungslasers I_0 , dem differentiellen Streuquerschnitt σ'_k und einer instrumentellen Proportionalitätskonstante a:[18, 31]

$$I'_k = a' \cdot \sigma'_k \cdot c_k \cdot I_0 \tag{3-11}$$

Für den *curry*-Jet ist *a*' nicht bekannt, so dass eine absolute Bandenintensität nicht berechnet werden kann. Dennoch ist aus Gleichung 3-11 ersichtlich, dass das Verhältnis der Intensitäten zweier isolierter Banden in einem Spektrum um die jeweiligen Streuquerschnitte korrigiert über die Konzentration ein Maß für das Besetzungsverhältnis der zugrundeliegenden Schwingungszustände ist.

Der differentielle Streuquerschnitt ist proportional zur theoretischen Raman-Aktivität und abhängig von der Streugeometrie des Aufbaus (siehe Abb. 3-1) und für den *curry*-Jet bei Wassermann [31] ausführlich hergeleitet. Für jede nicht-entartete Normalschwingung k gilt für σ'_k :

$$\sigma_k' = \frac{2\pi^2 h}{45c\tilde{v}_k} \cdot \frac{\left(\tilde{v}_0 - \tilde{v}_k\right)^3 \tilde{v}_0}{1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{v}_k}{kT}\right)} \cdot A$$
(3-12)

Für die im Rahmen der hier durchgeführten Messungen vorliegenden hohen Wellenzahlen bei niedrigen Temperaturen der einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade in der Expansion ($hc\tilde{v}_k \gg kT$) gilt näherungsweise $1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{v}_k}{kT}\right) \approx 1$, weswegen Gleichung 3-12 in folgender Vereinfachung angewendet wird (vgl. [31]):

$$\sigma_k' = \frac{2\pi^2 h}{45c\tilde{v}_k} \cdot \left(\tilde{v}_0 - \tilde{v}_k\right)^3 \tilde{v}_0 \cdot A \tag{3-13}$$

Außerdem wird das Depolarisationsverhältnis δ_k für linear polarisiertes Licht angegeben, was für die Streugeometrie des *curry*-Jets entsprechend Gleichung 3-14 mit den Tensorinvarianten zusammenhängt.

$$\delta_k = \frac{I(\|_{\rm s})}{I(\perp_{\rm s})} = \frac{\frac{3\gamma_k^2}{45}}{\frac{45\alpha_k^2 + 4\gamma_k^2}{45}} = \frac{3\gamma_k^2}{45\alpha_k^{\prime 2} + 4\gamma_k^2} \le 0.75$$
(3-14)

Wie in Abschnitt 3.1.4 erwähnt, ist das Gitter des Monochromators gemäß Gleichung 3-7 um $\Theta(\tilde{v})$ sensitiver für \perp_s als für \parallel_s . Für eine Vergleichbarkeit der theoretischen Streuquerschnitte mit den gemessenen Bandenintensitäten wird eine korrigierte Ramanaktivität A_k^{corr} wie folgt berechnet:[113]

$$A_k^{\text{corr}} = 45\alpha_k^{\prime 2} + 4\gamma_k^{\prime 2} + \frac{3\gamma_k^{\prime 2}}{\Theta(\tilde{v}_k)}$$
(3-15)

Da GAUSSIAN nicht die Tensorinvarianten ausgibt, wird A_k^{corr} mit den Gleichungen 3-15,3-10 und 3-14 nur in Abhängigkeit von A_k , δ_k und $\Theta(\tilde{\nu}_k)$ berechnet:

¹⁰⁾"Differentiell" bedeutet hier, dass die Größe auf den Einheitsraumwinkel bezogen ist.

$$A_{k}^{\text{corr}} = A + \frac{\delta_{k}}{1 + \delta_{k}} \left(\frac{1}{\Theta(\tilde{\nu}_{k})} - 1 \right) \cdot A \quad \leq A \tag{3-16}$$

Die korrigierte Raman-Aktivität ist somit immer kleiner als *A* und nur für total-symmetrische Schwingungen mit $\delta_k = 0$ gilt: $A_k^{\text{corr}} = A_k$.

3.5 Verwendete Substanzen

In dieser Arbeit wurden Messungen mit den aliphatischen sekundären Amiden *N*-Methylformamid (NMF) und *N*-Methylacetamid (NMA), sowie dem zyklischen γ -Butyrolactam (gBL, auch: 2-Pyrrolidon) und dem aromatischen *N*-Phenylformamid (NPhF, auch: Formanilid) durchgeführt. Zudem wurde das aromatische, heterocyclische Amin Imidazol (Im) untersucht. Die grundlegenden Daten und einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Substanzen sind in Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1. Grundlegende Daten und physikalische Eigenschaften der verwendeten Substanzen *N*-Methylformamid (NMF), *N*-Methylacetamid (NMA), γ -Butyrolactam (gBL, auch: 2-Pyrrolidon) und *N*-Phenylformamid (NPhF, auch: Formanilid). Mit *M*: Molmasse, ϑ_m : Schmelzpunkt, ϑ_b : Siedepunkt, p_{vap} : Dampfdruck und H_{vap} : Verdampfungsenthalpie

Substanz	Summenformel	M ^a / g mol ⁻¹	$\vartheta_m{}^a$ / °C	$\vartheta_b{}^a$ / $^\circ C$	$p_{\sf vap}$ / mmHg	H _{vap} / kJ mol ⁻¹
NMF	C_2H_5NO	59.07	-3.8	199.5	0.253 (25°C) ^b	56.19
NMA	C ₃ H ₇ NO	73.09	28	205	0.44 (23 °C) ^c	59.4 ^d
gBL	C ₄ H ₇ NO	85.11	25	251	0.00949 (25 °C) ^b	56.7 ^e
NPhF	C ₇ H ₇ NO	121.14	46	271	0.0035 (25 °C) ^b	—
lm	$C_3H_4N_2$	68.08	90.5	257	0.002 (20 °C) ^f	_

^a Lide [152]; ^b Daubert und Danner [153]; ^c Yaws [154, S. 186]; ^d Riddick *et al.* [155]; ^e Ullmann *et al.* [156, Bd. A22, S. 437]; ^f Kim *et al.* [157] (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/795; 28.06.2018)

Die genannten Chemikalien wurden nach der Lieferung ohne weitere Aufreinigung verwendet. Weitere Details zu den Chemikalien befinden sich in Anhang A.2 in Tab. A-1. Die angegebenen Reinheiten entsprechen den Herstellerangaben. Da einige der Substanzen schon seit längerer Zeit im Chemikalienbestand des Arbeitskreises vorhanden sind, wurde die Reinheit dieser Substanzen mittels H-NMR-Spektroskopie überprüft. Die Ergebnisse sind in Anhang A.6.3 zusammengefasst.

4 N-Methylacetamid

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden teilweise bereits veröffentlicht in:

T. Forsting, H. C. Gottschalk, B. Hartwig, M. Mons, M. A. Suhm, *Correcting the record: the dimers and trimers of trans-N-methylacetamide*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19 (17), 10727–10737.

N-Methylacetamid ist mit je einer Methylgruppe am Stickstoff als auch am Kohlenstoff der N(H) - C = O-Amidgruppe das kleinste Molekül mit einer Peptideinheit, wenn die beiden Methyl-C-Atome als C_{α} interpretiert werden und gilt in der Forschung als die Standard-Modellverbindung für die Peptidbindung[84]. Dabei stehen intermolekulare Wechselwirkungen, Lösungsmitteleinflüsse und die Isomerisierung entlang der partiellen C–N-Doppelbindung im Fokus.

Es wurde, analog zu den Peptidketten in Proteinen [158], von den zwei möglichen Konformationen durch die gehinderte Isomerisierung *trans*-NMA als die energetisch günstigste angenommen [69]. Dies wurde später sowohl experimentell durch die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie [159–163], Elektronenbeugung in der Gasphase [164, 165] als auch mittels Röntgenstrukturanalyse [166, 167] und Neutronenbeugungsexperimenten [48] am Kristall bestätigt.

Die Konformation des gesamten Moleküls wird neben dem Diederwinkel ω auch durch die beiden Ramachandranwinkel φ und ψ , also die Stellung der Wasserstoffatome der beiden endständigen Methylgruppen festgelegt. Diese können dabei jeweils in *anti*- oder *syn*-Stellung zur C=N-Amidbindung sein, so dass insgesamt die acht Konformere t_{aa} , t_{as} , t_{sa} , t_{ss} , sowie c_{aa} , c_{as} , c_{sa} , c_{ss} möglich sind (siehe Abschnitt 2.1 für die Nomenklatur).

Unter der Annahme, dass *syn*- und *anti*-Stellung Minima darstellen, ist der Winkel zwischen zwei benachbarten Minima 60° und das Potential der beiden Methylrotation sechszählig. Die Methylrotation ist dabei, anders als für die *cis-/trans*-Isomerisierung, nicht durch eine partielle Doppelbindung gehindert, so dass diese mit Barrieren¹⁾ von 0.95 kJ·mol⁻¹ (N-seitig) und 0.88 kJ·mol⁻¹ (C-seitig) [169] für *trans*-NMA um zwei Größenordnungen niedriger liegen. Für *c*-NMA ist keine entsprechende Barriere bekannt. Experimentelle Aussagen zur Methylgruppenstellung in der Minimumstruktur liefern lediglich die Elektronenbeugungsexperimente von Kitano *et al.* [165], deren Daten sich am besten an das *t*_{aa}-Konformer fitten lassen und die Kristallstrukturmessungen von Hagler *et al.* [167], die das *t*_{as}-Konformer finden.

Die Frage nach der Methylgruppenorientierung ist hauptsächlich Gegenstand in der theoretischen Literatur und für *trans*-NMA finden sich quer durch alle gängigen theoretischen Metho-

¹⁾Sehr hohe Barrieren von 7–8 kJ·mol⁻¹ mitsamt falscher Zuordnung der Methyltorsion als Amid VII-Schwingung finden sich bei Fillaux und Tomkinson [168].

den alle vier Isomere wieder, wobei t_{as} das gemeinhin favorisierte Konformer ist. Anders bei *cis*-NMA, für das nahezu einhellig c_{aa} als das energetisch günstigste Konformer gefunden wurde.²⁾

Die in dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen zur Struktur von NMA auf B3LYP-D3(BJ)/augccpVTZNiveau³⁾ ergeben t_{as} und t_{ss} mit einem vernachlässigbaren Energieunterschied von 0.05 kJ·mol⁻¹ (elektronisch; 0.49 kJ·mol⁻¹ nullpunktskorrigiert) für *trans*-NMA und c_{aa} als einzige Struktur ohne imaginäre Frequenzen in der harmonischen Frequenzrechnung für *cis*-NMA (für Molekülstrukturen, siehe Abb. 4-1; Details zu den Rechnungen finden sich in Tab. A-11 im Anhang A.7.2).



Abb. 4-1. Die drei Minimumstrukturen von NMA nach Geometrieoptimierung und Punktrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau ($E_{el}(t_{as}) = E_{el}(t_{ss}) - 0.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = E_{el}(c_{aa}) - 8.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Durch das sehr flache Torsionspotential der Methylgruppen können zugrunde gelegte Näherungen der gewählten Methode oder der intramolekulare BSSE so groß sein, dass das gefundene Minimum darauf zurückzuführen ist und keine physikalische Ursache hat [170]. Die Frage nach den echten *cis*- und *trans*-Minimumstrukturen von NMA unter Einbeziehung der Methylgruppenstellung lässt sich also nur mit hinreichend genauen und damit aufwendigen Rechnungen klären und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

4.1 Schwingungsspektroskopie des Monomers

NMA wird seit den ersten IR-Experimenten von Mizushima *et al.* [69] schwingungsspektroskopisch erforscht. Dabei ist es nicht nur zur experimentellen Bestimmung des *cis-/trans*-Enthalpieunterschieds interessant, neben dem vorherrschenden *trans*-NMA auch das *cis*-Konformer spektroskopisch nachzuweisen.

Dies gelang in Lösung bereits 1956 durch Russell und Thompson [171]. Sie fanden in IR-Spektren von NMA in Tetrachlormethan (CCl₄) zwei Banden im Amid A-Bereich, die sie *trans*und *cis*-NMA zugeordnet haben, was einem *cis*-Anteil von 5 % entspricht. Die ersten ¹H-NMR-Spektren [159] und ¹⁵N-NMR-Spektren [172] zeigen, genauso wie Röntgen-Messungen im Kristall [48, 166], einen Anteil von 0 % *cis*-NMA. Spätere Arbeiten weisen *cis*-Anteile von 1.5– 7 % in Wasser [160, 162, 173] und 2.1–2.9 % in CDCl₃ [162, 163, 173] auf. In der Stick-

²⁾Anstatt an dieser Stelle alle theoretischen Arbeiten zu NMA zu zitieren, sind diese mit den jeweiligen Konformeren in der Spalte "Konf." in den Tabellen 4-2, 4-5, 4-7 der folgenden Abschnitte und A-14 im Anhang zu finden.

³⁾Vorteile und Limitierungen der Methode werden in Abschnitt 2.3 diskutiert.

stoffmatrix [68] zeigen sich für eine Düsentemperatur von 770 K ca. 22 % *cis*-NMA.⁴⁾ Jüngere Untersuchungen in FTIR-Jet-Experimenten zeigen jedoch keine Spuren von *cis*-NMA [51], was aber auch am schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Spektren liegen kann.



Abb. 4-2. Jet-Raman-Übersichtsspektrum vom NMA-Monomer mit Amidbandenzuordnung. Die Spektren in jeder Teilabbildung stammen aus unabhängig voneinander aufgenommenen Messungen der gleichen Messreihe mit vergleichbar guter Justage, so dass die Signalintensität zwischen den Abbildungen grundsätzlich vergleichbar ist. (Details zu den Messungen befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1.)

Die erstmalig im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raman-Jet-Messungen von NMA liefern unter "clusterfreien" Messbedingungen⁵⁾ das Übersichtsspektrum in Abb. 4-2. Es zeigt die drei für die Amidbanden A, I–III und IV relevanten Spektralbereiche.

Amid A Der Amid A-Bereich reicht für NMA von etwas über 3500 cm^{-1} im Jet und in der Gasphase bis 3300 cm^{-1} für die Flüssigkeit (siehe Tab. 4-1). In diesem Bereich zeigt das Raman-Spektrum eine starke Bande bei 3508 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 3469 cm^{-1} . Die in Tab. 4-1 aufgeführten Literaturwerte für die *trans*-Amid A-Bande (*t*-AmA) von 3510 cm^{-1} im Jet und 3509 cm^{-1} in der Gasphase sind in sehr guter Übereinstimmung mit der intensiven Bande. Auch IR-Messungen in unterschiedlichen Matrizen von $3495-3507 \text{ cm}^{-1}$ stützen diese Zuordnung. Für *cis*-NMA wurden in der N₂-Matrix 3458 cm^{-1} gemessen. In den Daten von Fillaux und Lozé [74] finden sich Banden bei 3455 und 3460 cm^{-1} , die die Autoren allerdings nicht dem *cis*-Konformer zuordnen. Der in der Gasphase gemessene Wert von 3435 cm^{-1} [72] sollte kritisch betrachtet werden, da die zugrunde liegenden Spektren zwei sehr breite und

⁴⁾Die Zuordnung einiger Peaks in N₂- und Ar-Matrixmessungen zum *cis*-Konformer von Fillaux und Lozé [74] sind im groben Widerspruch zu Ataka *et al.* [68] und theoretischen Vorhersagen[174] und wohl eher auf Matrixeffekte zurückzuführen.

⁵⁾Clusterfreie (bzw. clusterarme) Spektren werden am *curry*-Jet u. a. mit kleinen Düsenabständen und hohen Düsentemperaturen erreicht (siehe Abschnitt 3.1.1).

überlappende Signale für die *t*-AmA- und *c*-AmA-Bande aufweisen.

Der Stickstoff-Matrix-Wert von Ataka *et. al.* liegt mit 11 cm^{-1} unterhalb dem hier gemessenen Wert der sehr schwachen Bande, was eine nahezu gleiche Verschiebung wie bei der *trans*-Amid A ist. Diese konstante Rotverschiebung kann auf Matrixeffekte [28] zurückgeführt werden und wird ausführlich von Albrecht [175] besprochen. Somit lässt sich die Bande bei 3469 cm⁻¹ als Amid A des *cis*-Konformers zuordnen.

Tab. 4-1. Vergleich experimenteller Positionen der Amid A-Bande von *trans-* (\tilde{v}_{A}^{t}) und *cis*-NMA (\tilde{v}_{A}^{c}) und weitere Banden oberhalb von 3050 cm⁻¹ (Alle Angaben in cm⁻¹; zusätzliche Bandenzuweisungen in runden Klammern; vorläufige Zuordnungen in eckigen Klammern).

in Rammerny.			
Methode	\tilde{v}_{A}^{t}	$ ilde{v}^c_{A}$	weitere Banden
Jet-Expansion:			
Raman ^a	3508	3469	3504, 3501, [3486]
FTIR ^a	3508	[3470]	3425 (2v _{CO})
FTIR [51]	3510	-	-
Matrix:			
N ₂ – IR [68]	3498	3458	_
N ₂ – IR [74]	3495	3460 ^b	3490, 3472
Ar – IR [74]	3507	3455 ^b	3503, 3500
<i>para</i> -H ₂ – IR [176]	3501	-	-
Gasphase:			
FTIR ^a	3509, 3494	-	3425 (2v _{CO})
IR [73]	3501, 3489	-	-
FTIR [72]	3490	3435	-
Resonanz-Raman [177]	-	-	3440 (2 <i>v</i> _{CO})
Lösung:			
CCl ₄ – IR [171]	3472	3440	-
CCl ₄ – IR [178]	3470	-	-
CCl ₄ – IR [179]	3471	-	-
CCl ₄ – IR [180]	3480	-	-
H ₂ O + CCl ₄ – FTIR [181]	3475	3431	-
DMSO – ATR-FTIR [182]	3290	-	3099 (Amid B)
Flüssigkeit:			
IR [69]	3300	-	3100 (Amid B)
FTIR [183]	3308	-	-
Raman [69]	3308	-	-
Raman [19]	3323	_	3080 (Amid B)

^a: aus dieser Arbeit; ^b: In der Originalveröffentlichung wurde fälschlicherweise eine andere Bande dem *cis*-Konformer zugeordnet

Das Detailspektrum des Amid A-Bereichs in Abb. 4-3 stellt den Spektren der Jet-Raman-Messungen bei zwei unterschiedlichen Düsentemperaturen die berechneten Bandenpositionen aus einer doppelt-harmonischen Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau gegenüber. Es offenbart eine Substruktur der *trans*-Amid A-Bande (*t*-AmA) aus drei Peaks bei 3508, 3504 und 3501 cm⁻¹ und die harmonischen Wellenzahlen sind so skaliert, dass die höchstfrequente Normalmode des t_{as} -Konformers auf die *t*-AmA-Fundamentale bei 3508 cm⁻¹ fällt. Die Rechnung zeigt, dass die Mode zu 100 % in der N–H-Streckschwingung lokalisiert ist (siehe auch die graphische Darstellung der Normalmoden in den Molekülstrukturen in Abb. 4-3), weswegen sie auch als v_{NH}^t bezeichnet wird.

Mit dieser Skalierung ergibt sich für das caa-Konformer eine sehr gute Übereinstimmung



Abb. 4-3. *curry*-Jet-Detailspektrum vom NMA-Monomer im Amid A-Bereich bei $\vartheta_{\rm H} = 130 \,^{\circ}{\rm C}$ (unten, blau) und 190 $\,^{\circ}{\rm C}$ (oben, rot), normiert auf die *trans*-Monomerfundamentale. Darunter befinden sich Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierte Normalmoden. Eine Skalierung der harmonischen Wellenzahl um 0.959 bezieht die theoretische Linie von *t*-NMA auf $v_{\rm NH}^t$. (Details zu den Messungen befinden sich im FTIR-Spektrenverzeichnis in Tab. A-8 in Anhang A.6.2; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-15 in Anhang A.7.2.)

der gerechneten und skalierten Bandenposition der v_{NH}^c von 3467 cm⁻¹ mit der vermuteten *c*-AmA-Bande im Raman-Spektrum. Der berechnete Streuquerschnitt ist dabei 1.25 mal so groß wie der der *trans*-Bande, was die spektroskopische Sichtbarkeit begünstigt (siehe Tab. A-15 in Anhang A.7.2).

Der Blick auf quantenchemische Frequenzrechnungen für das isolierte NMA-Molekül in der Literatur (siehe Tab. 4-2) zeigt ein uneinheitliches Bild. Erwartungsgemäß liegen unskalierte Frequenzen aller doppelt-harmonischen Methoden oberhalb der gemessenen Werte und sollten in erster Näherung um das doppelte der diagonalen Anharmonizität $(-2x_{1,1})$ bezüglich der experimentellen Bandenposition verschoben sein. Eine grobe Abschätzung der Anharmonizität der NH-Streckschwingung für trans-NMA liefert der Vergleich von den Bandenpositionen des ersten Obertons bei 6800 cm⁻¹ [184] und der Fundamentalen bei 3471 cm⁻¹ [171, 178] in verdünnter CCl₄-Lösung. Dies ergibt für die anharmonische Verschiebung: $2x_{1,1} = -142 \text{ cm}^{-1}$. Die Spanne der Abweichungen der harmonischen Rechnungen vom experimentellen Wert ist jedoch sehr groß und reicht von +(35–182) cm⁻¹ für die $v_{\rm NH}^t$ und +(50–169) cm⁻¹ für die $v_{\rm NH}^c$. Dabei reproduzieren die B3LYP-Methoden mit einer Verschiebung von 130–149 cm⁻¹ die abgeschätzte experimentelle Anharmonizität am besten. Die DFT-Frequenzrechnungen mit PW91-Anteil liegen am nächsten an den experimentellen Werten, was ein Indiz für eine schlechte harmonische Methode ist. Dies bestätigt sich beim Blick auf die Differenz zwischen trans- und *cis*-Frequenzen (Δ_{c-t} , in Tab. 4-2), wo der experimentelle Unterschied von 39 cm⁻¹ im Raman-Jet-Spektrum nur um maximal 15 cm^{-1} verfehlt wird, dies allerdings eben mit der PW91_{XC}/6-31+G*-Rechnung.

Die mit anharmonischen Methoden berechneten Frequenzen ergeben ein zweigeteiltes Bild.

Während jene auf MP2-Basis nach wie vor zu hohe Frequenzen für $v_{\rm NH}^t$ liefern (allerdings mit maximal 36 cm⁻¹ deutlich näher am Experiment liegend), liegen die Ergebnisse der DFTbasierten Methoden 29–42 cm⁻¹ unterhalb des experimentellen Wertes von 3508 cm⁻¹. Prinzipiell liegt mit der cc-VSCF auf MP2-Grundlage [185] die beste anharmonische Rechnung mit einer Differenz von 15 cm⁻¹ immer noch deutlich oberhalb der *t*-AmA-Bande. Es sind keine anharmonischen Werte für *cis*-NMA bekannt, was zumindest für die eigenen VPT2-Rechnungen auf imaginäre Frequenzen für alle möglichen *cis*-Konformere zurückzuführen ist.

Tab. 4-2. Harmonische und anharmonische Wellenzahlen der NH-Streckschwingung von *trans*- (\tilde{v}_{NH}^t) und *cis*-NMA (\tilde{v}_{NH}^c) mit unterschiedlichen quantenmechanischen Methoden (Auswahl – Eine umfassende Übersicht liefert Tab. A-12 im Tabellenwerk A.7.2 im Anhang). Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen. Zum Vergleich sind zusätzlich die experimentellen Werte der Raman- und FTIR-Jet-Messung angegeben. Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode	$ ilde{v}_{NH}^t$	$ ilde{v}^c_{NH}$	Δ_{c-t}	weitere Banden	Konf.
doppelt-harmonisch:					
HF/6-31G* ^b [66, 174]	3510	3471	-39	_	t _{as} / c _{aa}
MP2/aVTZ [186]	3690	3638	-52	-	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP/6-31+G* [181]	3643	3603	-40	-	$t_{ m sa}$ / $c_{ m ss}$
B3LYP/6-311++G** [183]	3644	-	-	-	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	3638	3605	-33	-	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	3657	3616	-41	-	t _{as} / c _{aa}
BPW91/6-31G(d,p) [187]	3576	3544	-32	-	t _{ss} / c _{aa}
PW91 _{XC} /6-31+G* [188]	3543	3519	-24	-	$t_{ m ss}$ / $c_{ m aa}$
anharmonisch: ^d					
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI [189]	3479 [3643]	_	-	_	t _{as} /
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2 [189]	3466 [3643]	-	_	-	t _{as} /
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	3478 [3650]	-	-	3436 (2v _{CO})	t _{ss} /
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF ^c [185]	3523 [3751]	-	-	-	t _{as} /
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF [190]	3542 [3752]	-	-	-	_/_
MP2/aVTZ(part. 3MR-PES) + VCI [191]	3544 [3705]	-	-	-	t _{as} /
experimentell: ^e					
Jet-Messungen ^a	3508	3469	-39	3425 (2v _{CO})	_/_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Werte skaliert; ^c: später korrigiert durch [190]; ^d: harmonische Werte in eckigen Klammern; ^e: siehe auch Tab. 4-1.

lab. 4-1

Bei genauerer Betrachtung der Substruktur der *trans*-Amid A-Bande fällt auf, dass die Signale bei 3504 und 3501 cm⁻¹ mit zunehmender Temperatur (vom unteren zum oberen Spektrum) gegenüber dem Peak bei 3508 cm⁻¹ an Intensität zunehmen und der mittlere Peak den höchstfrequenten sogar übersteigt. Dabei kann es sich um heiße Banden handeln, bei denen die Anregung der N–H-Strecknormalmode in Kombination mit thermisch angeregten niederfrequenten Moden erfolgt. Damit diese im Spektrum separat erkennbar sind, müssen sie von der Fundamentalen eine hinreichende Verschiebung aufweisen. Diese Verschiebung ist ein Ausdruck der Anharmonizität und entspricht dem nicht-diagonalen Kopplungselement x_{ij} der zugrunde liegenden Normalmoden v_i (Fundamentale) und v_j (angeregte niederfrequente Mode) [192]. Durch anharmonische Frequenzrechnungen lässt sich eine solche Anharmonizität abschätzen.

Die in Tabelle 4-3 aufgeführten Ergebnisse einer anharmonischen VPT2-Rechnung (siehe Abschnitt 3.3) auf B3LYP-D3(BJ)/VTZ-Niveau für das t_{ss} -Konformer⁶⁾ liefert eine konsistente Er-

⁶⁾Wie aus Tab. A-11 im Anhang A.7.2 ersichtlich, ist dies das einzige trans-Konformer, was ausschließlich nicht-

klärung für die Substruktur der Amid A-Bande. Demnach handelt es sich bei dem 3508 cm⁻¹-Signal um die N–H-Streckfundamentale (v_{NH}^t oder v_1). Der Peak bei 3504 cm⁻¹ liegt um 4 cm⁻¹ rotverschoben zur Fundamentalen, was in guter Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten $x_{1,30}$ und $x_{1,28}$ mit –4.8 respektive –4.5 cm⁻¹ ist und einer Kombination der v_1 mit der thermisch angeregten niedrigsten (v_{30}) bzw. drittniedrigsten Mode (v_{28}) entspricht. Die gleiche Verschiebung für die zwei resultierenden unabhängigen heißen Banden ($v_1 + v_{30}$) – v_{30} und ($v_1 + v_{28}$) – v_{28} erklärt auch die Möglichkeit, dass der Peak bei 3504 cm⁻¹ die Intensität der N–H-Streck-Fundamentalen übersteigt.

Tab. 4-3. Experimentelle und theoretische anharmonische Konstanten $x_{i,j}^{exp}$ und $x_{i,j}^{VPT2}$ für die Amid A-Bande von *trans-N*-Methylacetamid aus dem Jet-Ramanspektrum in Abb. 4-3 und ausgewählten niederfrequenten Normalmoden *j* basierend auf dem Vergleich mit VPT2-Rechnungen des t_{ss} -Konformers (B3LYP-D3(BJ)/VTZ). Zusätzlich sind die berechneten harmonischen und anharmonischen Wellenzahlen \tilde{v}_j^{harm} bzw. \tilde{v}_j^{VPT2} der niederfrequenten Normalmode *j* angegeben. Die Auswahl beinhaltet nur die niederfrequentesten Normalmoden *j* mit $x_{1,j}^{VPT2} > 1 \text{ cm}^{-1}$. Die Symmetrierassen aller angegebenen *j* bezüglich einer C_s -Molekülsymmetrie ist A'' (aus der Molekülebene), während i = 1 A'-symmetrisch ist (in der Ebene).

i	<i>j</i> (Sym.)	$ ilde{v}_j^{ ext{harm}}/ ext{cm}^{-1}$	$\tilde{v}_j^{\rm VPT2}/{\rm cm}^{-1}$	$x_{i,j}^{\rm VPT2}/{\rm cm}^{-1}$	$x_{i,j}^{\exp}/\mathrm{cm}^{-1}$
1	30 (<i>A</i> ″)	56	23	-4.8	-4
1	28 (A'')	166	165	-4.5	-4
1	25	446	433	-18.7	-22
1	2×30 (A'')	112	42	-9.6	-7
1	2×28 (A'')	332	331	-9.0	-7

Der 3501 cm^{-1} -Peak weist mit -7 cm^{-1} eine ungefähr doppelt so große Verschiebung zur Fundamentalen auf wie das 3504 cm^{-1} -Signal, was eine Interpretation als heiße Bande mit den Obertönen der in der ersten heißen Bande involvierten niederfrequenten Moden nahelegt. Die theoretische Verschiebung für Oberton-Kombinationsbanden liegt bei $2x_{1,j}^{\text{VPT2}}$, also bei -9.6respektive -9.0 cm^{-1} . Damit wird die Verschiebung in der Rechnung leicht überschätzt kann aber aufgrund der involvierten Näherungen in der anharmonischen Rechnung und der Messunsicherheit des Experiments (siehe 3.1.4) generell als gute Übereinstimmung gesehen werden. Auch hier ist der im Spektrum sichtbare Peak eine Überlappung der Signale beider Übergänge. Eine gute Möglichkeit zur Abschätzung der Validität der Zuordnung ist ein Vergleich der Düsentemperatur mit der aus dem Bandenintensitätsverhältnis berechneten Boltzmann-Temperatur. Auf Grund der besprochenen Überlappung in beiden heißen Banden lässt sich in diesem Fall die Intensität nicht sinnvoll abschätzen.

Die bisher nicht erwähnten niederfrequenten Moden v_{26} , v_{27} und v_{29} sind bei den experimentellen Bedingungen nach Boltzmann ebenfalls thermisch angeregt und sollten ebenso zu sichtbaren heißen Banden führen. Die Kopplungskonstanten $2x_{1,j}^{VPT2}$ aus der VPT2-Rechnung ergeben aber eine maximale Verschiebung von $+0.3 \text{ cm}^{-1}$, weswegen sie im Spektrum nicht als separate Banden aufgelöst werden können.

Eine andere mögliche Ursache für die Bandenstruktur ist eine Tunnelaufspaltung, die durch die niedrige Höhe der V_3 -Potentiale der Methylrotoren hervorgerufen wird. Dies ergibt für jedes Potential eine Aufspaltung in ein A-Energieniveau und zwei entartete E-Niveaus, die durch Kopplung weiter aufspalten [169]. Die Energieunterschiede der Niveaus sind bisher noch nicht

imaginäre Frequenzen liefert.

bekannt, allerdings liefert die Entartung des E-Niveaus ebenfalls eine gute Erklärung für die Übersteigung der Intensität der Fundamentalen durch die Bande bei $3504 \,\mathrm{cm}^{-1}$ im heißen Spektrum.

Amid I–III Im mittleren Bildteil des Übersichtsspektrums (Abb. 4-2) ist mit dem Bereich von 1800–1150 cm⁻¹ die Amid I–III-Region abgebildet. Sie weist neben einigen kleinen Banden und einer sehr breiten Bande bei 1440 cm⁻¹ vor allem eine starke und vergleichsweise schmale Bande bei 1720 cm⁻¹ und zwei kleinere Banden bei 1258 cm⁻¹ und 1168 cm⁻¹ auf. Außerdem ist die sehr Raman-aktive Sauerstoffschwingung⁷ bei 1556 cm⁻¹ zu erkennen, was eine unabhängige Bestätigung der Kalibrierung ermöglicht [193].

Tab. 4-4. Vergleich experimenteller Werte $\tilde{v}_{I}, \tilde{v}_{II}, \tilde{v}_{II}$ der Amid I–III-Banden von *trans*-NMA und *cis*-NMA (in Klammern) und CH-Gerüstschwingungen zwischen 1800 und 1100 cm⁻¹. Alle Angaben in cm⁻¹. (Eine umfassende Liste findet sich in Tab. A-9 im Tabellenwerk A.7.2 im Anhang.)

Methode	ν _l	$\tilde{v}_{ }$	$\tilde{v}_{ }$	weitere Banden
Jet-Expansion:				
Raman ^a	1720	_	1258	1440vb, 1369, 1178, 1168
FTIR ^a	1720	1534	1258	1490, 1475, 1451, 1423, 1370
FTIR [51]	1722	-	_	-
IRMPD + VUV ^c [194]	1707	1519	1248	1478, 1415, 1364
Matrix:				
N ₂ – IR [68]	1707	1511 (1485)	1266 (1325)	1445, 1432, 1419, 1370, 1168
N ₂ – IR [74]	1706 [195]	1524, 1511	1265	-
Ar – IR [74]	1708 [195]	1523	1264	-
<i>para</i> -H ₂ – IR [176]	1710	1513	1261	1473, 1449, 1444, 1430, 1420, 1369
Gasphase:				
FTIR ^a	1730, 1715	-	1254	1534, 1493, 1372
FTIR [73]	1731, 1713	1497	1257	1426, 1377
FTIR [72]	1731, 1713	1535, 1500	1256, 1247	-
FTIR [78]	1731, 1714	1499	1255	-
UVRR [177]	1728	1500	1259	_

^a: aus dieser Arbeit.

Der Vergleich mit den Literaturwerten in Tab. 4-4 erklärt die 1720 cm⁻¹-Bande als Amid I, mit -2 cm⁻¹ Differenz zum FTIR-Jet und den bereits in gleicher Höhe für die Amid A gefundenen Unterschied von +10-14 cm⁻¹ zu den Matrix-Daten. Die leichte Abweichung kann ihre Ursache sowohl in der um 80 °C niedrigeren Düsentemperatur oder dem schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der *popcorn*-Jet-Spektren in [51] haben. In der Gasphase zeigt die Amid I eine Rotations-Substruktur mit P- und R-Zweig, was in manchen Quellen als Doppelpeak mit zwei Wellenzahlen angegeben wird (siehe Tab. 4-4). Die Gasphasen-IR-Daten in der Literatur sind somit ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Raman-Jet-Messung.

Im Bereich knapp oberhalb von 1500 cm⁻¹, wo sich in den IR-Spektren im Jet und in der Matrix die Amid II-Bande befindet, ist im Ramanspektrum keine Bande vorhanden, was zur generell schwachen Raman-Intensität der Amid II Übergänge passt (siehe dazu auch Abschnitt 2.2). Lediglich im elektronisch angeregten Zustand von UV-Resonanz-Raman-Experimenten (UVRR) ist der Nachweis der Amid II möglich [177].

⁷⁾Hervorgerufen durch den Restluftanteil in der Vakuumkammer und dem expandierten Gasgemisch.

Die Amid III befindet sich bei 1258 cm^{-1} mit einer Schulter auf der niederfrequenten Seite. Die Position stimmt mit den Gasphasen- und Matrixdaten in der Literatur (siehe Tab. 4-4) gut überein. Dabei liegen die Matrixwerte $3-8 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb und die Gasphasenwerte zwischen $+1 \text{ und } -4 \text{ cm}^{-1}$ bezogen auf die Raman-Jet-Position.



Abb. 4-4. *curry*-Jet-Spektrum vom NMA-Monomer im Amid I–III-Bereich bei 130 °C. Darunter Strichspektren ausgewählter Normalmoden des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierte Normalmoden. Eine Skalierung der harmonischen Wellenzahl um 0.99 bezieht die berechnete v_{CO}^{t} -Bandenposition auf das Maximum der experimentellen AmI-Bande. (Details zu den Messungen befinden sich im FTIR-Spektrenverzeichnis in Tab. A-8 in Anhang A.6.2; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-15 in Anhang A.7.2.)

Das Detailspektrum in Abb. 4-4 liefert wieder den Vergleich mit den skalierten Daten der B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnung. Hier wird eine leichte Schulter der AmI-Bande auf der hochfrequenten Seite erkennbar, die sich mit einem Blick auf die theoretischen Bandenposition als c-AmI-Bande erklären ließe. Es ist in der experimentellen Literatur aber keine Messung zur c-AmI bekannt, weswegen die Zuordnung hier nicht experimentell bestätigt werden kann. Die theoretische Literatur (siehe Tab. 4-5) findet die AmI des cis-Konformers auch immer zwischen 3-7 cm⁻¹ oberhalb vom *trans*-Konformer (nur die skalierten HF-Daten von Mirkin et. al. zeigen einen viel größeren Unterschied). Für die Bewertung der harmonischen t-AmI-Frequenzen hilft, wie bereits bei der Amid A-Bande, der Blick auf die Anharmonizität der zugrundeliegenden Schwingung. Mit Hilfe des Obertons wurde die diagonale Kopplungskonstante der CO-Streckschwingung von *t*-NMA in der Wasserstoff-Matrix zu -8.5(2) cm⁻¹ bestimmt [176]. Eine gute harmonische Rechnung würde folglich eine Wellenzahl für die v_{CO}^t ca. 17 cm⁻¹ oberhalb der gemessenen Bandenposition bei 1720 cm⁻¹ vorhersagen, was exakt dem Wert der B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung dieser Arbeit entspricht. Außerdem liefern auch die MP2/aVTZ- [186] und der BPW91-Rechnungen [187] sehr gute Werte. Wie bereits für die Amid A, ist die PW91_{XC}-Rechnung [188], hier gemeinsam mit einer MP2/VTZ-Rechnung [186], die am stärksten abweichende Methode (siehe Tab. 4-5).

Allgemein liegen die absoluten Bandenposition der t-AmI aus anharmonischen VCI- und

Tab. 4-5. Harmonische und anharmonische Wellenzahlen $\tilde{v}_{I}, \tilde{v}_{II}, \tilde{v}_{II}$ der Amid I–III Normalmoden von *trans*-NMA und *cis*-NMA (in Klammern), berechnet mit unterschiedlichen Methoden (Auswahl – Eine umfassende Übersicht liefert Tab. A-13 im Tabellenwerk A.7.2 im Anhang.). Zum Vergleich sind zusätzlich die experimentellen Werte der Raman- und FTIR-Jet-Messung angegeben. Die den Berechnungen zugrundeliegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen. Alle Angaben in cm⁻¹; *cis*-Konformere in runden Klammern.

Methode / Basissatz	\tilde{v}_{I}	$\tilde{v}_{ }$	$\tilde{v}_{ }$	Konf.
doppelt-harmonisch:				
HF/6-31G* ^d [66, 174]	1700 (1717)	1512 (1481)	1266	$t_{\rm as}/c_{\rm aa}$
MP2/VTZ [186]	1770 (1777)	1578 (1545)	1284	t _{ss} /c _{aa}
MP2/aVTZ [186]	1740 (1750)	1559 (1544)	1289	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	1749 (1755)	1563 (1523)	1273 (1349)	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	1737 (1744)	1543 (1523)	1280 (1347)	t _{as} /c _{aa}
BPW91/6-31G(d,p) [187]	1736 (1741)	1522 (1493)	1231 (1308?)	t _{ss} /c _{aa}
PW91 _{XC} /6-31+G* [188]	1706 (1709)	1528 (1496)	1244 (1322)	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
anharmonisch: ^e				
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI [189]	1725 [1751]	1537 [1560]	1272 [1292]	t _{as}
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2 [189]	1725 [1751]	1505 [1560]	1256 [1292]	tas
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	1727 [1755]	1511 [1563]	1245 [1272]	t _{ss}
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF [185] ^c	1751 [1780]	1547 [1584]	1283 [1309]	t _{as}
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF [190]	1749 [1749]	1536 [1585]	1284 [1310]	
MP2/aVTZ(part. 3MR-PES) + VCI [191]	1727	1519 [1561]	1253 [1290]	t _{as}
experimentell: ^f				
Jet-Messungen ^a	1720	1534	1258	_/_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: diffusere d-Polarisationsfunktionen im Basissatz (0.8 ist Standard);

^c: später korrigiert durch [190]; ^d: skalierte Wellenzahlen; ^e: harmonische Werte in eckigen Klammern; ^f: siehe auch Tab. 4-4.

VPT2-Rechnungen nur 5–7 cm⁻¹ über dem experimentellen Wert von 1720 cm⁻¹, was einer sehr guten Übereinstimmung entspricht. Dahingegen liefern die cc-VSCF-Rechnungen Werte, die genauso stark vom Messwert abweichen, wie die Rechnungen in doppelt-harmonischer Näherung. Letztendlich findet sich im Detailspektrum auch unter Einbeziehung der Theorie kein Signal, das sich alleine dem *cis*-Konformer zuordnen lässt.

Die Theorie liefert hier zumindest die Erklärung für das Nichtvorhandensein der Amid II-Bande im Raman-Spektrum, denn die zugrunde liegende Normalmode besteht hauptsächlich aus der N–H-Deformationsschwingung, die die Polarisierbarkeit kaum verändert und zu einem minimalen Streuquerschnitt führt (siehe Modenbild und Strichspektrum in Abb. 4-4 und Tab. A-15 in Anhang A.7.2).

Bei allen anderen Banden handelt es sich um Gerüstschwingungen insbesondere der Methylgruppen, die hier nicht näher betrachtet werden.

Amid IV Unterhalb von 1000 cm^{-1} , in dem häufig als "Fingerprint" bezeichneten Bereich eines Schwingungsspektrums, finden sich die verbliebenen Amid-Banden IV–IX [19], wobei das vorliegende Detailspektrum zweier Raman-Jet-Messungen bei unterschiedlichen Düsentemperaturen (Abb. 4-5) nur bis 500 cm^{-1} reicht und hauptsächlich die Amid IV-Banden erkennen lässt. Es finden sich neben einem schwachen Multiplett bei ca. 980 cm^{-1} und weiteren kleineren Peaks eine sehr intensive Bande bei 870 cm^{-1} und eine etwas breitere ebenfalls starke Bande bei 622 cm^{-1} . Die drittstärkste Bande ist ein schwaches Signal bei 799 cm⁻¹.

Die Zuordnung der Banden erfolgt vor dem Hintergrund, dass den beiden verwandten Nor-



Abb. 4-5. *curry*-Jet-Spektren vom NMA-Monomer im sogenannten Fingerprintbereich bei 130 °C (unten, blau) und 190 °C (oben, rot), normiert auf die *t*-AmIVa-Bande bei 870 cm⁻¹. Darunter Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*-(Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierten Normalmoden. Die Wellenzahlskalierung ist die gleiche wie in Abb. 4-4. (Details zu den Messungen befinden sich im FTIR-Spektrenverzeichnis in Tab. A-8 in Anhang A.6.2; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-15 in Anhang A.7.2.)

malmoden Amid IVa und IVb im *trans*-Konformer nur eine Amid IV-Mode im *cis*-NMA gegenüber steht [19] und beruht hauptsächlich auf dem Vergleich mit der experimentellen Literatur in Tab. 4-6. Dabei entspricht die intensivste Bande der Amid IVa, was mit der bereits erwähnten Differenz in guter Übereinstimmung mit den N₂-Matrixdaten [68] ist. Die Gasphasenmessungen ergeben allerdings deutlich kleinere Werte. In Lösung ist die AmIVa generell um $11-16 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben.

Für die zweitstärkste Bande im Raman-Spektrum gibt es eine breite Übereinstimmung mit der Amid IVb bei einer maximalen Abweichung von 4 cm^{-1} sowohl in der Gasphase als auch in der Matrix. Selbst in Lösung ist der maximale Unterschied bei $+10 \text{ cm}^{-1}$.

Die UVRR-Messung in wässriger Lösung [82] ist die einzig bekannte Arbeit mit einer Bandenposition für die AmIV-Bande von *cis*-NMA. Deren Peak bei 822 cm^{-1} wäre eine mögliche Erklärung für die drittstärkste Bande bei 799 cm⁻¹ im Raman-Spektrum.

unitassenue Liste initiet sich in Tab. A-Tu	III Tabelleriwerk A.7.2		y.)
Methode	\tilde{v}_{IVa}^{t}	$ ilde{v}^c_{IV}$	$ ilde{v}_{IVb}^t$
Jet – Raman ^a	870	799	622
N ₂ -Matrix – IR ^b [68]	857	-	619
Gasphase – FTIR	812 [73], 805 [62]	-	626 [73]
Gasphase – Resonanz-Raman [177]	-	-	626
Lösung (in CCl ₄) – IR [62]	881	-	627
Lösung (in H ₂ O) – UVRR [81]	881	-	628
Lösung (in H ₂ O) – UVRR	886 [82]	822 [82]	632 [35]
Lösung (in H ₂ O) – IR-Raman [88]	883	_	632

Tab. 4-6. Vergleich ausgewählter experimenteller Werte \tilde{v}_{IV} der Amid IV-Banden von *trans*- und *cis*-NMA. Alle Angaben in cm⁻¹. (Eine umfassende Liste findet sich in Tab. A-10 im Tabellenwerk A.7.2 im Anhang.)

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Amidbanden neuzugeordnet durch [19]

Die knappe experimentelle Datenlage macht die Einbeziehung der Theorie zur Interpretation der Bande notwendig. Dabei bestätigen sowohl die B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen (siehe Strichspektrum in Abb. 4-5 und Daten in Tab. 4-7) mit einer *c*-AmIV-Bandenposition bei 805 cm^{-1} (skaliert: 797 cm⁻¹) als auch die HF-Rechnungen von Mirkin *et. al.* [66, 174] mit 798 cm⁻¹ diese Zuordnung.

Damit wäre dies die erste Messung der *c*-AmIV-Bande im Jet und die AmIV mit den deutlich separierten *trans-* und *cis-*Banden nach der AmA ein zweiter möglicher Kandidat für eine Bestimmung der Enthalpiedifferenz (siehe Abschnitt 4.2).

Tab. 4-7. Vergleich harmonischer und anharmonischer Wellenzahlen \tilde{v}_{IV} der Amid IV Normalmoden von *trans*-NMA (\tilde{v}^{r}) und *cis*-NMA (\tilde{v}^{c}), berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen. (Eine umfassende Übersicht liefert Tab. A-10 im Tabellenwerk A.7.2 im Anhang.)

Methode	\tilde{v}_{IVa}^t	$ ilde{v}^c_{IV}$	\tilde{v}_{IVb}^t	Konf.
doppelt-harmonisch:				
HF/6-31G* [66, 174]	861 ^c	798 ^c	649, 639 ^{c,d}	t _{as} /c _{aa}
MP2/aVTZ [186]	881	823	629	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP/6-311++G** [183]	867	_	622	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	869	806	624	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	874	805	625	t _{as} /c _{aa}
PW91 _{XC} /6-31+G* [188]	849	-	607	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
anharmonisch: ^f				
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI [189]	869 [879]	_	619 [623]	t _{as} /–
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2 [189]	861 [879]	_	614 [623]	$t_{as}/-$
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	847	_	618	t _{ss} /–
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF [185] ^d	891 [890]	_	636 [624]	$t_{as}/-$
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF [190]	883 [890]	_	715 [624]	_/_
MP2/aVTZ(part. 2MR-PES) + VCI [191]	886 [883]	-	633 [630]	$t_{as}/-$
experimentell: ^g				
Jet – Raman ^a	870	799	622	_/_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Amidbanden neu zugeordnet durch [19]; ^c: Werte skaliert; ^d: nicht eindeutig aus PED; ^e: später korrigiert durch

[190]; ^f: harmonische Werte in eckigen Klammern; ^g: siehe auch Tab. 4-6.

4.2 cis-/trans-lsomerisierung

Der Enthalpieunterschied von *cis*- und *trans*-NMA wird je nach experimenteller Technik auf 7.1 bis $15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in wässriger Lösung [82, 161, 196] und auf $9.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in einer Düsenexpansion mit N₂ als Trägergas und Düsentemperaturen zwischen Raumtemperatur und 770 K [68] bestimmt. Theoretisch berechnete Enthalpieunterschiede liegen je nach Methode und Basissatz zwischen 8.2 und $12.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Matrixwert ist. Eine Übersicht der diskutierten Werte findet sich in Tabelle A-14.

Aufgrund der partiellen Doppelbindung unterliegt die *cis-/trans*-Isomerisierung einer sehr hohen Aktivierungsbarriere, die für flüssiges NMA auf 59 kJ·mol⁻¹ [34] und NMA in wässriger Lösung auf 58(4) kJ·mol⁻¹ [35] in Raman-Experimenten oder in Lösung mit verschiedenen NMR-Techniken [161, 196] zu 95–98 kJ·mol⁻¹ bestimmt wurde. Die vereinfachte Beschreibung der *cis-/trans*-Isomerisierung als zweizähliges C–N-Torsionspotential⁸⁾ wird in verschiedenen theoretischen Arbeiten auf die Analyse der vollständigen Potentialhyperfläche ausgeweitet und es werden zwei Reaktionspfade mit je einem Übergangszustand beschrieben, deren Energieunterschiede zum globalen Minimum zuerst auf MP2/6-31G*(MP4#/6-31G*)-Niveau [198] zu 70.4(69.7) kJ·mol⁻¹ und 88.7(87.4) kJ·mol⁻¹ berechnet und später durch MP2/6-31G*-Rechnungen [199] mit leicht veränderten Startkonformationen und B3LYP/6-331++G-Rechnungen [20] bestätigt wurden.⁹⁾ (siehe Tabelle A-14).

Durch die hohe Isomerisierungsbarriere kann das *cis*-Konformer sowohl im Jet als auch in der Matrix fast gar nicht relaxieren und das Konformerenverhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht bei Expansionsbedingungen kann nährungsweise als eingefroren betrachtet werden [116, 204]. Dies erklärt einerseits die Sichtbarkeit im Jet-Spektrum und ermöglicht andererseits durch die Veränderung der Düsentemperatur im *curry*-Jet eine Bestimmung der *cis-/trans*-Enthalpiedifferenz mittels Van-'t-Hoff-Plot ohne störende Einflüsse wie z. B. Lösungsmittel oder Aggregation.

Zur Bestimmung der Enthalpiedifferenz von *cis*- und *trans*-NMA wurden *curry*-Jet-Spektren im NH-Streckbereich bei unterschiedlichen $T_{\rm H}$ aufgenommen. Die Temperatur vor der Expansion, $T_{\rm H}^{10)}$ kann aus den genannten Gründen als Konformationstemperatur $T_{\rm K}$ in Gleichung 2-5 eingesetzt werden. In Abbildung 4-6 sind Raman-Jetspektren mit von (a) nach (e) zunehmenden Temperaturen dargestellt und eine Abnahme des *trans*-Bandenintegrals mit zunehmender Temperatur bedeutet eine Verschiebung des *cis-/trans*-Verhältnisses hin zum *cis*-Konformer. Dabei wurden Expansionsbedingungen gewählt, die die Bildung von Clustern ausschließen, da die Clusterbildung die Monomerpopulationen möglicherweise unterschiedlich stark entvölkert (siehe Abschnitt 3.1.1) und somit *K* verändert. Die *cis*- und *trans*-Banden mit berücksichtigt werden.

Die lineare Anpassung der Gerade $y = a + b \cdot x$ an eine Auftragung von $\ln K$ über 1/T (Van-'t-

⁸⁾siehe Miyazawa [4]. Einen umfassenden Überblick zu den frühen Arbeiten zur cis-/trans-Isomerisierung von NMA liefern Hallam und Jones [197].

⁹⁾siehe hierzu auch: [200, 201]

 $^{^{10)}}T_{\rm H}$ ist die eingestellte Temperatur der heizbaren Zuleitungen und der Düse (siehe hierzu auch Abschnitt 3.1.2).

Methode	Bedingungen	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1a}$	ΔH / kJ·mol ⁻¹	ΔE_{A} / kJ·mol ⁻¹
Raman – Jet ^b	$\theta_{\rm H} = 388.15 - 483.15 {\rm K}$	12.7 (388.15)	8±2	_
Raman [34]	flüssig	-	_	58.6
NMR [161]	in 1,2-Dichlorethan	11.7±1.5 (333.15)	12±15	95
NMR [161]	in H ₂ O	10.4±2.5 (333.15)	14±15	97
2D-NMR [196]	in H ₂ O / 293–313 K	10.2 (293)	15.3	_
2D-NMR [196]	in DMSO / 293–313 K	11.4 (293)	1.8	98±11
2D-NMR [196]	in Aceton / 293–313 K	7.1 (293)	7.1	_
IR-Matrix [68]	N ₂ / T _{Düse} = 298–770 K	_	9.6	_
UVRR [35]	in H ₂ O	10.9±1.7 (n.a.)	-	57.7±3.3
UVRR [82]	in H ₂ O	_	7.1±0.8	_

Tab. 4-8. E	Experimentelle und	theoretische	Energieu	Interschiede	zwischen	<i>cis</i> - un	d trans-NMA,	sowie	Isomerisierung	s-
barrieren.	(Eine umfassende l	Jbersicht liefe	rt Tab. A	-14 im Tabell	enwerk A.	7.2 im /	Anhang.)			

ΔE / kJ·mol ⁻¹ g	ΔG / kJ·mol ^{-1a}	ΔH / kJ·mol ⁻¹	ΔE_{A} / kJ·mol ^{-1 f}	Konf.
10.3	-	_	_	t _{as} j / c _{aa}
10.6	9.4 (298.15)	12.9	68.4 / 87.2 ^e	n.a.
11.0	17.2 (298.15)	8.2	70.0 / 88.3 ^e	n.a.
11.8	18.8 (298.15)	9.0	-	t _{as}
9.3	10.6 (298)	8.9	70.4 / 88.7 ^e	t _{sa} / c _{aa}
9.4 [10.4]	15.4 (298)	9.3	69.5 / 87.8 ^e	t _{as} / c _{aa}
9.5	16.0 (298.15)	12.6	-	t _{as}
9.3	10.6 (298)	9.0	69.7 / 87.4 ^e	t _{sa} / c _{aa}
10.4	9.2 (298.15)	12.6	-	t _{as}
9.6	-	-	78.2 / 91.6 ^e	t _{as}
8.7 [9.2]	10.9 (388.15)	8.4 ^h	-	t _{ss} / c _{aa}
8.8 [9.0]	6.4 (388.15)	8.5 ^k	-	t _{as} / c _{aa}
[10.7]	-	-	-	t _{as}
	$\frac{\Delta E \ / \ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1 \ \text{g}}}{10.3}$ 10.6 11.0 11.8 9.3 9.4 [10.4] 9.5 9.3 10.4 9.6 8.7 [9.2] 8.8 [9.0] [10.7]	$\begin{array}{c c} \Delta E \ / \ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1 \ g} & \Delta G \ / \ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1 \ a} \\ \hline 10.3 & - \\ 10.6 & 9.4 \ (298.15) \\ 11.0 & 17.2 \ (298.15) \\ 11.8 & 18.8 \ (298.15) \\ 9.3 & 10.6 \ (298) \\ 9.4 \ [10.4] & 15.4 \ (298) \\ 9.5 & 16.0 \ (298.15) \\ 9.3 & 10.6 \ (298) \\ 10.4 & 9.2 \ (298.15) \\ 9.6 & - \\ 8.7 \ [9.2] & 10.9 \ (388.15) \\ 8.8 \ [9.0] & 6.4 \ (388.15) \\ [10.7] & - \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

n. a.: nicht angegeben; UVRR: UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie; ^a: (Temperatur in K); ^b: aus dieser Arbeit; ^c: freie Enthalpie ΔG (Temperatur in K)); ^d: Counterpoise-Korrektur (CP) [150]; ^e: zwei mögliche Übergangszustände; ^f: Barriere bezogen auf *trans*-NMA; ^g: elektronische [nullpunktskorrigierte] Energieunterschiede; ^h: Mittelwert der ΔH -Werte der Frequenzrechnungen im Temperaturbereich 388.15–483.15 K; ⁱ: Geometrie MP2/aVDZ optimiert; ^j: *trans*-Konformer in [66]; ^k: Aus Van 't-Hoff-Plot auf Basis der berechneten ΔG -Werte im Temperaturbereich 388.15–483.15 K.



Abb. 4-6. Temperaturmessreihe von NMA im NH-Streckbereich. Die Temperaturen vor der Expansion, $\vartheta_{\rm H}/^{\circ}$ C, betragen von (a) nach (d): 115, 150, 170, 210. Die Spektren sind auf $v_{\rm NH}^c$ bei 3469 cm⁻¹ normiert (Details zu den Messungen finden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1; eine auf $v_{\rm NH}^t$ normierte Darstellung der gleichen Spektren befindet sich in Abb. A-8 im Anhang A.6.1).

Hoff-Plot) ist in Abbildung 4-7 dargestellt und liefert gemäß Gleichung 2-7 als Steigung:

$$b = -\frac{\Delta_{\rm r} H_{\rm exp}^{\oplus}}{R} = (9.2 \pm 1.6) \cdot 10^2 \,{\rm K}$$

Daraus ergibt sich ein Enthalpieunterschied von:

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm exp}^{\oplus} = 8(2) \ \frac{\rm kJ}{\rm mol}$$

Aus Gleichung 2-5 ist offensichtlich, dass die Steigung einer Auftragung von $\ln K$ gegen 1/T unabhängig vom Streuquerschnittsverhältnis ist, so dass die ermittelten Enthalpien aus dem Van-'t-Hoff-Plot rein experimentelle Werte sind. Zum Vergleich beträgt die theoretische Standardenthalpiedifferenz der Konformere (siehe Abb. 4-7):

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm theo}^{\oplus} = 8.506(7) \ \frac{\rm kJ}{\rm mol}$$

Die Berechnung erfolgte mit Gleichung 2-3 und den mit Hilfe des Gaussian-Tools "freqchk" aus harmonischen Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau erhaltenen freien Enthalpien für die jeweiligen Temperaturen.



Abb. 4-7. Van-'t-Hoff-Plots für die *cis-/trans*-Isomerisierung von NMA. Unten: Auftragung nach Gleichung 2-7 aus den Intensitätsverhältnissen *F* der nicht-normierten Amid A-Banden in Abb. A-8 und den aus B3LYP-D3(BJ)/aVTZ berechneten Streuquerschnitten σ' (siehe auch GI. 2-5). Die Fehler-gewichtete lineare Anpassung ergibt für die Steigung $b = -(9.2 \pm 1.6) \cdot 10^2$ K.

Mitte: Analoge Auftragung mit den Intensitätsverhältnissen der Amid IVa-Banden in Abb. 4-8. Die Fehler-gewichtete lineare Anpassung ergibt für die Steigung $b = -(1.34 \pm 0.84) \cdot 10^3$ K.

Die Fehlerbalken entsprechen einer angenommenen Messunsicherheit von $\pm 1 \text{ K}$ für T_{H} und 10% für die integrierten Bandenintensitäten.

Oben: Auf Grundlage der mit dem Gaussiantool "freqchk" für die jeweiligen Temperaturen bestimmten freien Enthalpien aus harmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Steigung der linearen Anpassung: $b = -1.0230(8) \cdot 10^3$ K.

Für diese Art der Bestimmung der Enthalpiedifferenz der beiden Konformere kommen prinzipiell alle intensiven, vollständig separierten *cis/trans*-Bandenpaare in Frage, so lange diese in einem Spektrum aufgenommen wurden, um die Auswirkung einer unterschiedlichen Justage auf die relative Signalstärke auszuschließen (siehe Abschnitt 3.1.1). Auch wenn die theoretischen Streuquerschnitte um die Polarisationssensitivität der Detektion (vgl. Abschnitt 3.4) korrigiert sind, ist diese sehr rudimentär und das Depolarisationsverhältnis der verglichenen Banden sollte daher möglichst ähnlich sein. Dies ist nach den B3LYP-Rechnungen sowohl für die Amid A- als auch für die Amid IV-Bande von *cis*- und *trans*-NMA gegeben (siehe Tabellen A-15 und A-19). Die Auswertung für die Amid A-Banden ist durch die hohe Population niedriger Energieniveaus und die damit verbundenen heißen Banden schwierig, so dass als Alternative $\Delta_r H^{\oplus}$ mit Hilfe der Amid IVa-Bande bestimmt werden soll. Diese ist ebenfalls sehr intensiv, gut separiert und zusätzlich frei von spektral verschobenen heißen Übergängen.

Hierfür wurden *curry*-Jet-Spektren bei vier unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen und analog ausgewertet. Die Spektren der Temperaturreihe sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Der zugehörige Van-'t-Hoff-Plot findet sich in Abbildung 4-7. Er liefert für die Standardreaktionsenthalpie der Isomerisierung:

$$\Delta_{\rm r} H^{\oplus} = (11 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Damit weichen die aus den Raman-Spektren ermittelten Enthalpieunterschiede innerhalb ihrer sehr großen Fehlerintervalle voneinander ab. Hier ist vor allem die Integration der *cis*-Banden problematisch, da sich diese kaum aus dem Rauschen der Basislinie hervorheben. Der Vergleich mit den Literaturwerten in Tab. A-14 zeigt allerdings, dass sich beide Werte um ca. $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von dem N₂-Matrixwert [68] unterscheiden. Alle weiteren Experimente sind mit flüssigem NMA oder NMA in Lösung durchgeführt worden und der gemessene Enthalpieunterschied variiert zwischen 7.1 und $15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.¹¹⁾ Damit liegen die Werte dieser Arbeit innerhalb der experimentellen Literaturwerte. Die theoretischen Studien in Tab. A-14 liefern elektronische Energieunterschiede im Bereich von $8-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Enthalpiedifferenzen zwischen 9 und $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei die in dieser Arbeit verwendete B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung mit $8.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ am unteren Ende des Bereichs liegt. Es handelt sich allerdings auch um die einzige Rechnung mit Dispersionskorrektur.

¹¹⁾Der Enthalpieunterschied von 1.8 kJ·mol⁻¹ in DMSO aus [196] ist ungewöhnlich niedrig und sollte nur unter Vorbehalt verwendet werden.



Abb. 4-8. Temperaturmessreihe von NMA im Bereich 1000–700 cm⁻¹. Die Temperaturen vor der Expansion, $\vartheta_{\rm H}/^{\circ}$ C, betragen von (a) nach (d): 130, 150, 170, 190. Die Spektren sind normiert auf $v_{\rm IVa}^c$ bei 799 cm⁻¹ (Details zu den Messungen befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1).

4.3 Dimerisierung

Die Aggregation sekundärer Amide ist ein verbreitetes Modell zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N–H····O=C, die in der Proteinfaltung hauptverantwortlich für die Ausbildung der Sekundärstruktur sind [76]. Eine solche Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amidgruppen verlängert auf der Donorseite die N–H-Bindung und auf der Akzeptorseite die C=O-Bindung im Molekül. Dies hat Auswirkungen auf die Schwingungsfrequenz der entsprechenden lokalen Moden, wobei eine Wasserstoffbrücke in der Regel N–H- und C=O-Streckschwingungen zu niedrigeren Frequenzen verschiebt (Rotverschiebung) und für Normalmoden mit N–H- oder C=O-Knickschwingungsanteil zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen (Blauverschiebung) auftritt [205]. Daher ist Schwingungsspektroskopie grundsätzlich sehr sensitiv für Wasserstoffbrückenbindungen, und es gibt schon eine Reihe von experimentellen Arbeiten zur Aggregation von NMA, wie z. B. IR-Spektren der Amid I-Bande in Argonund N₂-Matrizen [195], Raman- und FTIR-Daten von NMA als Flüssigkeit und in Acetonitrild₃-Lösung [206], IR-Experimente im NH-Streck-Obertonbereich in Lösung [184], sowie eine umfangreiche Studie mit FTIR- und Ramanspektren in der Flüssigkeit und im Festkörper [19].

Die verwendeten Techniken unterliegen allerdings ihren ganz eigenen Limitierungen, so sind inerte Matrizen von Matrix-Effekten [28] betroffen und Gasphasenspektroskopie leidet unter thermischer Verbreiterung und niedrigen Dimerkonzentrationen, während in Lösung Lösemittel und thermische Effekte überwiegen, die in kondensierter Phase dann vollständig dominieren [180, 207–210].

Eine gute Alternative stellt die Jet-Spektroskopie dar [211]. Von den zwei bisher bekannten Arbeiten im Jet ist die erste eine FTIR-Studie der Amid A- und Amid I-Bande [51], während die zweite IR-Multiphotonen-Dissoziation mit VUV-Ionisierung (IRMPD) im Amid I–III-Bereich kombiniert [194]. Beide Arbeiten liefern Bandenpositionen für das Dimer und das Trimer (siehe hierzu Abschnitt 4.4), unterliegen aber auch Einschränkungen. Die FTIR-Studie leidet unter einem schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SRV), weswegen die Bandenzuweisung insbesondere für das Trimer unter Vorbehalt erfolgte und auf der Basis von theoretischen Arbeiten von M. Mons *et. al.* in Frage gestellt wurde.¹²⁾ Die IRMPD-Studie ist an sich universell einsetzbar und hat ein besseres SRV und eine höhere Auflösung [194, 212]. Sie weist allerdings eine Reihe von Schwächen auf, wobei die größte Unzulänglichkeit in einer finalen Spektreninterpretation liegt, die ohne den Ausschluss möglicher Fehlerquellen oder zumindest deren Diskussion auskommt (siehe unten).

Die beschriebenen Nachteile vorhandener Jet-Experimente sind die Motivation für eine erneute schwingungsspektroskopische Untersuchung der NMA-Aggregation im Jet, wobei dieses Mal mit dem *filet*-Jet eine FTIR-Jet-Apparatur mit deutlich besserem SRV (siehe Abschnitt 3.2) und mit dem *curry*-Jet eine komplementäre Messmethode zur Verfügung stehen.

Abbildung 4-9 zeigt die neu mit dem *filet*-Jet aufgenommenen Spektren in der Amid I–III-Region mit einem Gasphasenspektrum (oben) und einem Jet-Spektrum (unten). Die Amid I-Bande in der Gasphase hat die bereits diskutierte Rotationsstruktur mit P- und R-Zweig und die Maxi-

¹²⁾Durch persönliche Mitteilung an M. A. Suhm, weitere Ausführungen hierzu in [212].



Abb. 4-9. FTIR-Spektren von NMA in der Gasphase (oben) und im Jet (unten) in der Amid I–III-Region. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/]; Die zugrunde liegenden Messbedingungen der beiden Spektren befinden sich als Datensätze A und B im FTIR-Spektrenverzeichnis in Tab. A-8 in Anhang A.6.2)

ma der beiden Zweige stimmen bis auf 1 cm⁻¹ für den R-Zweig und 2 cm⁻¹ für den P-Zweig mit der Literatur überein (siehe Tabelle 4-4 im vorangegangenen Abschnitt). Der Vergleich mit dem Jet-Spektrum zeigt, dass hier die Rotationsstruktur zusammenfällt, was in Einklang mit einer im Jet typischerweise sehr niedrigen Rotationstemperatur ist (ca. 10 K [136]). Die Position der $v_{\rm I}^t$ im Jet liegt mit 1720 cm⁻¹ um 2 cm⁻¹ niedriger als in der alten Jet-Studie. In Anbetracht der nicht ganz symmetrischen Struktur (vergleiche hierzu auch die Diskussion der Amid A-Bande in Abschnitt 4.1) und einer Halbwertsbreite von ca. 7 cm⁻¹[212] ist die Übereinstimmung der beiden FTIR-Jetspektren im Rahmen der Messgenauigkeit gegeben. Der Vergleich mit der Amid I-Bandenposition der IRMPD-Arbeit zeigt, dass diese mit 1707 cm⁻¹ um 13 cm⁻¹ (\approx 1%) niedriger liegt [194]. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einem Kalibrierungsfehler (ausführlich diskutiert in [212]).

Für alle weiteren Banden werden diese von der Gasphasenmessung zum Jet-Spektrum hin ebenfalls deutlich schmaler. Dies legt sogar eine Substruktur der Amid II-Bande offen, deren sehr breites Signal sich zu einem Peakpaar bei 1534 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} entwickelt: eine Aufspaltung, die bisher weder experimentell beobachtet und explizit diskutiert wird¹³) noch im Rahmen anharmonischer Frequenzrechnungen [185, 189–191] erfasst wurde. Die Ausbildung einer Fermi-Resonanz wäre durchaus eine mögliche Ursache. Hierfür sprechen sowohl die Arbeit von Dellepiane *et al.* [213], die im Amid II-Bereich von festem NMA eine Fermi-Resonanz findet, sowie die anharmonische VPT2-Rechnung zum t_{ss} -NMA (siehe Abschnitt 4.1), in der eine ganze Reihe von möglichen Resonanzpartnern gefunden werden, die diese Theorie bestätigen. Allerdings lassen sich die Moleküleigenschaften im Festkörper nicht eins zu eins auf die in der Jet-Expansion übertragen und die Aussagekraft der Rechnung ist aufgrund der niederfrequen-

¹³⁾Yatsyna *et al.* [194] finden eine Bande bei 1478 cm⁻¹, die aber den Methyldeformationsschwingungen zugeordnet wird, was das hohe Bandenintegral im IR-Spektrum nur durch eine Fermi-Resonanz mit der Amid II erklären könnte.

ten Methyltorsionen, die grundsätzlich problematisch für VPT2-Rechnungen sind [29, 214], ist begrenzt. Daher steht die Zuordnung als Fermi-Paar trotz guter Indizien unter Vorbehalt.

Die kleine Bande im Jet-Spektrum bei 1695 cm^{-1} ist um -25 cm^{-1} bezüglich des Monomers verschoben und es könnte sich hierbei um eine Dimerbande handeln. Diese Annahme wird durch Matrixmessungen gestützt, die in N₂ genau die gleiche und in Argon mit -22 cm^{-1} nahezu die gleiche Verschiebung aufweisen. Zudem liegt diese Bande in der Nähe einer breiteren Bande bei 1690 cm^{-1} in den wesentlich höher konzentrierten Jet-Spektren von Albrecht *et al.* [51], die neben dem Dimer wahrscheinlich signifikante Beiträge des Trimers enthält.

Eine genauere Zuordnung ermöglicht ein direkter Vergleich mit Raman-Jet-Spektren (Abb. 4-10). Die abgebildeten Spektren sind aus einer Messreihe mit nach unten hin zunehmender Düsentemperatur bei möglichst konstanter Konzentration im Trägergas und auf die *trans*-Monomerbande bei 1720 cm⁻¹ skaliert.

Eine zunehmende Düsentemperatur reduziert die Cluster in der Expansion, so dass der Anteil der Aggregate von unten nach oben zunimmt. Da die Methode nicht größenselektiv ist, sind neben dem Dimer auch immer höhere Cluster zu finden. Eine erste Zuordnung erfolgt über die relative Zunahme, wobei in einem auf das Monomersignal normierten Spektrum die zuerst gebildeten, wachsenden Banden dem Dimer zuzuordnen sind.

Auf der niederfrequenten Seite der Amid I entstehen eine ganze Reihe von Banden im Raman-Spektrum, wobei die zwei nächsten bei 1705 cm⁻¹ und 1695 cm⁻¹ vergleichsweise schmal sind und die zweite ihre Entsprechung im FTIR-Jet-Spektrum in der vermuteten Dimerbande hat. Die andere Bande hat ein ähnliches Wachstumsverhalten mit sinkender Düsentemperatur, so dass es sich hierbei um die zweite (ungebundene) C=O-Streckschwingung handeln könnte. Allerdings fehlt eine Erklärung für die asymmetrische Bandenform der 1695 cm⁻¹-Bande, die mit abnehmender Düsentemperatur auf der niederfrequenten Seite stärker zunimmt als an der höherfrequenten. Auch der kleine Peak bei 1683 cm⁻¹ zeigt das gleiche Wachstum wie die anderen beiden und müsste daher ebenfalls ein Dimersignal sein.

Da die Amid II-Bande erwartungsgemäß fehlt (siehe Abschnitte 2.2 und 4.1), liegt der Blick nun auf der Amid III-Bande, für die sich ein komplett umgekehrtes Bild im Vergleich zur Amid I ergibt. Hier liegt ebenfalls eine clusterbedingte Bandenentstehung mit sinkender Düsentemperatur vor, allerdings sind hier alle Banden zu höheren Frequenzen verschoben. Wenn man beachtet, welche lokalen Moden der Amid III-Normalmode zugrunde liegen (siehe Abschnitt 2.2), dann ist diese Blauverschiebung einleuchtend. Auch hier würde der Blick auf die Entwicklung der Bandengröße eine Dimerzuordnung für die vom Monomer aus gesehen nächst höhere neue Bande bei 1271 cm⁻¹ ermöglichen.

Für eine sichere Zuordnung ist das Raman-Spektrum der Amid I–III-Region zu unübersichtlich, so dass im Folgenden erst einmal der Amid A-Bereich ausgewertet wird. In Abbildung 4-11 sind daher drei FTIR-Jet-Spektren mit von unten nach oben zunehmender NMA-Konzentration (oberstes Panel) einer, auf die *t*-AmA-Bande skalierte, Raman-Jet-Spektrenserie mit der angesprochenen Variation der Düsentemperatur gegenüber gestellt.

Die FTIR-Spektren zeigen bei etwas über 3500 cm⁻¹ eine starke Bande mit untypischer Form. Hier lassen sich zwei Einzelpeaks bei 3508 und 3506 cm⁻¹ erkennen. Ersterer lässt sich im Ver-



Abb. 4-10. Vergleich von Raman- (unten, von (a) bis (e) mit abnehmender Düsentemperatur) und FTIR-Jet-Spektren(oben) der Amid I–III-Region von NMA in He mit Strichspektren skalierter harmonischer Frequenzen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die gestrichelten Linien setzten ausgewählte Banden in Bezug zu den Linien im Strichspektrum. Einige Banden werden dem Monomer (*t*), Dimer (*tt*), Trimer (*ttt*) oder Tetramer (*tttt*) von *trans*-NMA zugeordnet. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/]; Details zu den Messungen der Spektren (a) bis (e) befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1 und das FTIR-Spektrum entspricht dem Datensatz B1 in Tab. A-8 in Anhang A.6.2; Details zu den Frequenzrechnungen finden sich in Tab. A-16 in Anhang A.7.2.)



Abb. 4-11. Vergleich von Raman- (unten, von (a) nach (h) mit abnehmender Düsentemperatur) und FTIR-Jet-Spektren (oben, mit von (i) nach (k) zunehmender Konzentration) der Amid A-Region von NMA in He mit Strichspektren skalierter harmonischer Frequenzen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die gestrichelten Linien setzten ausgewählte Banden in Bezug zu den Linien im Strichspektrum. Einige Banden werden dem Monomer (*t*), Dimer (*tt*) und Trimer (*ttt*) von *trans*-NMA und dem Monomer (*c*) von *cis*-NMA zugeordnet. Weiterhin ist der Oberton der C=O-Streck-schwingung des *trans*-Monomers ($t_{2C=O}$) markiert. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter CC BY 3.0 [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/]; Details zu den Messungen der Spektren (a) bis (h) befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1 und die Spektren (i), (j) und (k) entsprechen den Datensätzen C, D bzw. E in Tab. A-8 in Anhang A.6.2; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-15 in Anhang A.7.2.)

gleich mit dem in Abschnitt 4.1 diskutierten Ramanspektrum der *trans*-Amid A des Monomers zuordnen. Die Intensität der niedrigeren übersteigt mit zunehmender Temperatur¹⁴⁾ die der Fundamentalen; ein Verhalten, was bereits im Monomer für das als heiße Bande bezeichnete Signal bei 3506 cm⁻¹ beobachtet wurde. Dieser Unterschied kann seine Ursache in der freien NH-Streckschwingung aufkommender Cluster haben.

Der Blick zu niedrigeren Frequenzen offenbart zwei Peaks bei 3395 und 3365 cm⁻¹, die beide gleichzeitig mit zunehmender Konzentration größer werden, wobei die höherfrequente Bande schneller wächst. In den Raman-Spektren finden sich beide Banden an nahezu der gleichen Position wieder $(1-2 \text{ cm}^{-1} \text{ Unterschied}, \text{ siehe Tab. 4-1})$. Beide Banden liegen auch im FTIR-Jet bei Albrecht *et. al.* vor und werden dort allerdings dem Dimer bzw. Trimer zugeordnet. Dagegen spricht die simultane Entstehung, die im Ramanspektrum noch offensichtlicher ist und eine Interpretation der 3365 cm⁻¹-Bande als Trimersignal ausschließt. Beide Banden müssten daher ihren Ursprung zumindest teilweise im Dimer haben.

Zunächst kann eine Beteiligung von *cis*-NMA in Form von gemischten *cis-trans*-Dimeren oder eines *cis-cis*-Dimers als Ursache für die Dimerbanden von vornherein statistisch ausgeschlossen werden, wenn die sehr schwache *cis*-Amid A im Ramanspektrum und das Fehlen im FTIR-Spektrum betrachtet wird.¹⁵⁾ An dieser Stelle sei angemerkt, dass die scheinbare Abnahme des *cis*-Monomerpeaks in den Raman-Spektren mit zunehmender Clusterbildung in erster Linie nicht auf die Bildung von Clustern zurückzuführen ist, sondern es sich hierbei vorwiegend um die thermodynamische Verschiebung des Konformerenverhältnisses durch die Änderung der Düsentemperatur handelt, was bereits in Abschnitt 4.2 zur Bestimmung des *cis-/trans*-Energieunterschieds verwendet wurde.

Eine weitere mögliche Interpretation dieser Banden wäre eine Fermi-Resonanz mit dem Oberton der C=O-Streckschwingung, der in der Gasphase bei 3440 cm^{-1} gemessen wurde [177] und damit in der Nähe der Banden liegt, was eine genaue Überprüfung der Oberton-Bandenposition im Jet nötig macht. Die Lage des Obertons kann über die Fundamentale bei $1720(3) \text{ cm}^{-1}$ in Kombination mit einer diagonalen Anharmonizitätskonstante [176] von $-8.5(2) \text{ cm}^{-1}$ zu $3423(10) \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Das höchstkonzentrierte FTIR-Spektrum in Abb. 4-11 zeigt eine sehr schwache und breite Bande bei 3425 cm^{-1} , die sich mit der berechneten Position deckt und daher dem CO-Streck-Oberton des *trans*-Monomers zugewiesen wird. Diese Wellenzahl dürfte eine gute Abschätzung für den Oberton der freien CO-Streck-schwingung im *trans-trans*-Dimer (*tt*) sein und liegt zu hoch, um für eine Fermi-Resonanz mit der N–H-Streckschwingung des H-Brückendonors in Frage zu kommen.

Es gibt allerdings auch die Möglichkeit einer Fermi-Resonanz durch die Wasserstoffbrückenbindung hindurch [215], also zwischen der N–H-Streckschwingung des Donors und dem Oberton der CO-Streckschwingung des Akzeptors. Die ungestörte Bandenposition dieses Dimer-Obertons ergibt sich aus dem Monomer-Oberton zuzüglich der doppelten Verschiebung der

¹⁴⁾filet-Jet-Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Düse ist allerdings nicht thermostatisiert, so dass Schwankungen der Raumtemperatur und die zur Einstellung der Substanzkonzentration verwendete Sättigertemperatur zu unterschiedlichen Temperaturen in Reservoir und Düse führen können (siehe auch Abschnitt 3.2).

¹⁵⁾Dies wird am Ende dieses Kapitels noch einmal genauer ausgeführt.

Dimerfundamentalen von -25 cm^{-1} (siehe Tab. 4-9), was einen Wert von 3375 cm^{-1} ergibt. Dieser Wert liegt ziemlich genau in der Mitte der beiden beobachteten Banden und daher kann eine Fermi-Resonanz nicht ausgeschlossen werden.



Abb. 4-12. Vergleich von FTIR-Jet-Spektren der Amid A-Region von NMA und NMA-d7. Die gestrichelten Linien zeigen die Bezugspunkte für die Skalierung (Faktor 1.235). Einige Banden werden dem Monomer (*t*) und Dimer (*tt*) von *trans*-NMA und dem Monomer (*c*) von *cis*-NMA zugeordnet. Weiterhin ist der Oberton der C=O-Streckschwingung des *trans*-Monomers ($t_{2C=O}$) markiert. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/]; Details zu den Messungen befinden sich im FTIR-Spektrenverzeichnis in Tab. A-8 in Anhang A.6.2.)

Um dies genauer zu überprüfen, wurden FTIR-Jet-Spektren von vollständig deuteriertem NMA (NMA- d_7) im N–D-Streckbereich aufgenommen. Die Deuterierung bewirkt über die Veränderung der reduzierten Masse eine Rotverschiebung der Amid A-Bande um ungefähr den Faktor $1/\sqrt{2}$ ohne die C=O-Streckschwingung nennenswert zu beeinflussen. Damit wäre eine mögliche Fermi-Resonanz aufgehoben und die Doppelbande sollte sich im deuterierten Spektrum zu einer ungestörten Bande reduzieren. In Abbildung 4-12 sind die Amid A-Spektren von NMA und NMA- d_7 gegenübergestellt, wobei die *x*-Achse so skaliert wurde, dass die *t*-AmA und die niederfrequentere Dimerbande übereinander liegen. Dabei zeigt sich im Spektrum der deuterierten Substanz ein sehr ähnliches Bandenmuster mit der *cis*-Monomerbande und zwei Dimerbanden, die allerdings aufgrund der viel geringeren Konzentration im NMA- d_7 -Spektrum deutlich schwächer ausfallen. Damit kann eine Fermi-Resonanz nicht die Ursache für die Doppelbande sein.¹⁶⁾

Da auch Tunneleffekte ausgeschlossen werden können [212], kann die Ursache nur in der

¹⁶⁾Ergänzende Informationen zu den Bandenpositionen von NMA-*d*₇ und ein Vergleich mit dem Gasphasenspektrum findet sich in Abb. A-10 in Anhang A.7.2.

Tab. 4-9. Experimentelle Bandenpositionen des *tt*-Dimers von NMA. Angegeben sind die Werte (in cm⁻¹) für die freie (v_{NH}^{a}) und die Wasserstoffbrücken-gebundene N–H-Streckschwingung (v_{NH}^{d}) , die freie C=O-Streckschwingung des Akzeptors (v_{CO}^{a}) und des Donors (v_{NH}^{d}) genauso wie Akzeptor- und Donorbanden der Amid III-Mode (Index: III). In Klammern dahinter die relative Verschiebung zum Monomer (vorläufige Zuordnungen sind mit einem Fragezeichen markiert). Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode	$v^d_{\sf NH}$	$v^a_{\sf NH}$	$v^d_{\sf CO}$	v^a_{CO}	$v^d_{ m III}$	$v^a_{ }$
Jet-Expansion:						
Raman ^a	3396 (-112)	3505 (-3) ?	1705 (-15)	1695 (-25)	1285 (+27)	1271 (+13)
	3367 (-141)	-				
FTIR ^a	3395 (-113)	3506 (-2) ?	-	1695 (-25)	-	-
	3365 (-143)	-				
FTIR[51]	3395 (-115)	-	-	1690 (-32)	-	-
	3365 (−145) ^d	-				
IRMPD + VUV ^b [194]	-	-	1702 (-5)	1681 (-26)	1277 (+29)	_
Matrix-Isolation:						
N ₂ – FTIR [195]	_	_	1693 (-13) ^d	1681 (-25)	_	_
Ar – FTIR [195]	-	_	1695 (-13) ^d	1686 (-22)	-	-
Lösung:						
CCl ₄ – 2C-fsVS [210] ^c	_	_	_	1670 (-20)		
H ₂ O + CCl ₄ – FTIR [181]	3391 (-84)	3470 (-5)	-	_	_	_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: IR multiphoton dissociation; ^c: two-color femtosecond vibrational spectroscopy; ^d: Ursprünglich dem linearen Trimer zugeordnet; ^d: Ursprünglich dem *cc*-Dimer zugeordnet.

Existenz zweier *tt*-Dimere liegen, deren NH-Streckschwingungen in der Wasserstoffbrücke sich mit einer Differenz von 30 cm⁻¹ stark unterscheiden, aber die Strukturen gleichzeitig energetisch so ähnlich sind, dass beide Isomere hinreichend populiert sind. Hierzu wurde mit quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ-Niveau die Potentialhyperfläche des *trans-trans*-Dimers nach Geometrien minimaler Energie durchsucht und deren Normalmoden in doppelt-harmonischer Näherung berechnet.¹⁷⁾ Die Rechnungen ergeben als Minimumstrukturen zwei elektronisch isoenergetische Isomere (nullpunktskorrigierte relative Energiedifferenz: $\Delta E_{el} = 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), in denen die Molekülebenen der über eine Wasserstoffbrücke verbundenen Monomereinheiten um ca. 90° gegeneinander verdreht sind. Es handelt sich dabei um die beiden Strukturen *tt*_N und *tt*_C, bei denen entweder das Amin-seitige (*tt*_N) oder das Acetyl-seitige (*tt*_C) freie Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs als Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung fungiert (siehe Abb. 4-13).

In der Literatur finden sich eine Reihe von theoretischen Arbeiten zur Molekülstruktur des *tt*-Dimers. Es wurden unter anderem zwei coplanare, C_s -symmetrische Strukturen mit einer N-H···O=C-Wasserstoffbrücke und paralleler oder antiparalleler Ausrichtung der Monomereinheiten auf HF/3-21G- (nur parallel) [207], HF/6-31++G** [195] und mit dem empirischen Dichtefunktional EDF1 [151] diskutiert. Diese wurden später in MP2/6-31++G(d,p)-[216] und HF/6-311++G**-Rechnungen [217] um eine dritte, nicht-planare (als α -helical beschriebene) Struktur ergänzt, deren Orientierung der Monomereinheiten der tt_N -Geometrie entspricht und von beiden unbeachtet bereits Mitte der 90er Jahre mittels Hartree-Fock und

¹⁷⁾Die im vorherigen Abschnitt diskutierte Methylgruppenkonformation wird auf Grund der niedrigen Barriere und der im Prinzip freien Drehbarkeit selbst bei Jet-Messbedingungen nicht näher betrachtet. Allen gerechneten Cluster-Molekülstrukturen liegt das t_{as} -Konformer zugrunde.



Abb. 4-13. Molekülgeometrien der beiden *trans-trans*-NMA Minimumstrukturen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. (aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])

MP2-Rechnungen und unterschiedlichen *double-* ζ -Basissätzen gefunden wurde [218]. Die coplanaren Strukturen halten einer Überprüfung auf B3LYP/6-31+G*-Niveau [181, 188] und mit dem PW91_{XC}-Funktional [188] nicht stand und liefern stattdessen das *tt*_C-Konformer.

Vargas *et al.* [44] findet auf MP2/aVTZ-Niveau ein Dimer mit zusätzlicher C–H····O-Wechselwirkung, welches aber bei einer Neuberechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau zu $tt_{\rm C}$ konvergiert. Parallel zu dieser Arbeit haben Maeyama *et al.* [21] unabhängig davon ebenfalls $tt_{\rm C}$ und $tt_{\rm N}$ als Dimerstrukturen gefunden und mit einer Vielzahl von Methoden berechnet (MP2, B3LYP, LC-BLYP, B97D, ω B97x-D, alle mit 6-311++G(d,p) Basis). Dabei variieren die nullpunktskorrigierten Energieunterschiede zwischen 0.2 und 0.7 kJ·mol⁻¹ und die beiden Dimere können auch hier als isoenergetisch betrachtet werden. Vergleichbare Strukturen wurden auch für gemischte Indol-NMA-Cluster in konformationsselektiver IR-Spektroskopie ermittelt [219].

Tab. 4-10. Berechnete Eigenschaften der NMA-Dimere tt _C und tt _N auf B3LYP/aVTZ-Niveau mit und ohne
D3(BJ)-Dispersionskorrektur. Angegeben sind die relativen elektronischen und nullpunktskorrigierten Ener-
gien ΔE_{el} bzw. ΔE_0 . Länge der Wasserstoffbrückenbindung $d(H \cdots O)$, der Bindungswinkel der Wasserstoff-
brückenbindung mit der C=O-Bindung α (H···O=C), die niedrigste Frequenz in doppelt-harmonischer Nähe-
rung \tilde{v}_{min} und die Dipolmomente μ /D. [212]

	tt _C		tt _N	
	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP
$\Delta E_{\rm el}$ / kJ·mol ⁻¹	0.0	0.0	0.0	1.0
ΔE_0 / kJ·mol ⁻¹	0.0	0.0	0.1	0.8
α (H···O=C) / $^{\circ}$	119	139	139	157
$d(H\cdotsO)$ / pm	192	199	193	200
$ ilde{v}_{min}$ / cm $^{-1}$	12	7	12	8
μ / D	8	9	8	9

Die Isomerisierungsbarriere zwischen den beiden Dimeren kann hier durch vorläufige Übergangszustandsberechnungen auf < 4 kJ·mol⁻¹ abgeschätzt werden. Damit ist sie nicht hoch genug, um die beiden Konformere im Jet bereits zu einem frühen Zeitpunkt in der Expansion einzufrieren und daher ist eine Verwendung der berechneten Energie anstatt der freien Enthalpie gerechtfertigt, um die relative Stabilität abzuschätzen (siehe Tab. 4-10). Der berechnete Energieunterschied ist auf dem Rechenniveau nicht signifikant und eine äquivalente Besetzung beider Konformere im Jet kann angenommen werden.

Die Rechnungen ergeben für die N–H-Donorbande $v_{\rm NH}^d$ von $tt_{\rm C}$ mit Dispersionskorrektur eine skalierte Rotverschiebung von $34 \,{\rm cm}^{-1}$ gegenüber der entsprechenden Bande von $tt_{\rm N}$, bei gleichzeitig höheren IR-Bandenintensitäten und Raman-Streuquerschnitten (siehe Tab. 4-11). Dies bedeutet eine schwächere und schlechter sichtbare $v_{\rm NH}^d$ von $tt_{\rm N}$, was sich mit einer stärker gespannten Wasserstoffbrückenbindung erklären ließe. Der ideale Bindungswinkel $\alpha(H\cdots O=C)$ liegt bei 120° und ist mit Dispersionskorrektur für $tt_{\rm C}$ fast ideal, während er für $tt_{\rm N}$ um ca. 20° größer ist.

Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen auf dem gleichen Niveau nur ohne Dispersionskorrektur (in Tab. 4-10) ergibt einen leicht erhöhten energetischen Vorteil von ca. 1 kJ·mol⁻¹, was im Rahmen der Genauigkeit der Methode eine gewisse Präferenz für eine Relaxation in die stabilere Form erwarten lässt. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung nimmt für beide Isomere um 7 pm zu, während der Bindungswinkel α um ca. 20° zunimmt. Daraus folgt, dass dispersive Wechselwirkungen beide Isomere gleichermaßen stabilisieren und daher die verschiedenen Bindungswinkel und damit die unterschiedlich stark gespannte Wasserstoffbrücke von $tt_{\rm C}$ und $tt_{\rm N}$ ihren Ursprung in einer sterischen Hinderung durch die N-seitige Methylgruppe haben muss.

Damit lassen sich die Dimer-Banden im FTIR-Spektrum der Amid A-Region sehr gut einer der beiden Strukturen zuordnen. Auch wenn für beide Banden die für B3LYP (und auch andere DFT-Methoden) bekannte Überschätzung der Verschiebung relativ zum Monomer¹⁸⁾ zu sehen ist, entspricht der experimentelle Abstand der beiden Dimerbanden mit 30 cm^{-1} sehr gut der theoretischen Vorhersage. Die Bande bei 3395 cm^{-1} entspricht tt_N und tt_C lässt sich der Bande bei 3365 cm^{-1} zuordnen, was auch grafisch durch die Strichspektren in Abbildung 4-11 dargestellt ist. Auch die vorläufige Zuordnung des niederfrequenten Peaks der *trans*-Amid A-Monomerbande bei 3506 cm^{-1} als Akzeptorbande des Dimers wird durch die Rechnung bestätigt, die mit 3504 und 3503 cm^{-1} für beide *tt*-Isomere eine fast identische Bandenposition vorhersagt. Dies ist auch nachvollziehbar, da die freie N–H-Streckschwingung keinerlei sterische Einschränkung durch eine C- oder N-seitige Wasserstoffbrückenbindung im Dimer erfährt. Aus der Gegenüberstellung in Abbildung 4-11 wird ersichtlich, dass die getroffene Zuordnung von Theorie und FTIR auch mit den Ramanspektren übereinstimmt.

Mit den Ergebnissen der Frequenzrechnung soll nun erneut die Amid I–III-Region ausgewertet werden. Die Werte in Tabelle 4-11 und die dazugehörigen Strichspektren in Abbildung 4-10 bestätigen die Zuordnung der Bande bei 1695 cm⁻¹ im FTIR-Spetrum als Akzeptorbande des Dimers. Die beiden Isomere unterscheiden sich nur um 5 cm⁻¹, was bedeutet, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung die C=O-Streckschwingung erwartungsgemäß nicht so stark beeinflusst wie die N–H-Streckschwingung. Die experimentelle Bandenposition liegt dabei genau zwischen den beiden theoretisch vorhergesagten. Bei ganz genauer Betrachtung lässt die

¹⁸⁾Ein Effekt, der für die OH-Streckschwingung ausführlich bei Larsen *et al.* [220] beschrieben ist.

Tab. 4-11. Berechnete Normalmoden der *tt*-Dimere von NMA für die N–H- und C=O-Streckschwingung sowie die Amid III-Mode des Donor- und Akzeptormoleküls auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden (\tilde{v}_{Ra}) und FTIR-Banden \tilde{v}_{IR} mit samt relativer Verschiebung zur *trans*-Monomerbande in Klammern. Angegeben sind zudem die skalierten harmonischen Wellenzahlen ω (Skalierungsfaktor *x* ist 0.959 oberhalb von 3000 cm⁻¹ und 0.99 unterhalb), die IR-Intensität *A* und der Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie. In Klammern ist die relative Verschiebung zur skalierten Wellenzahl des t_{as} -Monomers angegeben (Weitere Daten der Frequenzrechnungen befinden sich in den Tab. A-15, A-16 und A-18 im Tabellenwerk in Anhang A.7.2.).

Konfo	ormer	$x \cdot \omega / \text{ cm}^{-1}$	A / km·mol $^{-1}$	$10^{35}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$	$ ilde{v}_{ m Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{\rm IR}$ / cm $^{-1}$		
NH-Streckschwingungen:								
$v^a_{\sf NH}$	tt _C	3504 (-3)	34	0.89	3505 (3)	3506 (2)		
	tt _N	3503 (-4)	33	0.85	0000 (0)	0000(2)		
$v_{\sf NH}^d$	tt _C	3326 (-181)	578	2.54	3367 (-141)	3365 (-143)		
	tt _N	3360 (-147)	508	1.96	3396 (-112)	3395 (-113)		
CO-Streckschwingungen:								
v_{CO}^d	tt _C	1709 (-10)	213	0.26	1705 (15)	_		
	tt _N	1710 (-9)	191	0.25	1705 (-15)	—		
$v^a_{\rm CO}$	tt _C	1691 (-28)	505	0.83	1005 (05)	1005 (05)		
	tt _N	1696 (-23)	526	0.56	1695 (-25)	1695 (-25)		
Amid	Amid II-Schwingungen:							
$v_{ }^d$	tt _C	1578 (+50)	171	0.02	_	_		
	tt _N	1576 (+48)	167	0.02	_	_		
$v_{\rm II}^a$	tt _C	1541 (+13)	242	0.04				
	tt _N	1540 (+12)	178	0.04	-	-		
Amid III-Schwingungen:								
$v_{\parallel\parallel}^d$	tt _C	1303 (+36)	95	0.29	1285 (⊥27)	_		
	tt _N	1302 (+35)	93	0.29	1203 (+27)	—		
v_{III}^a	tt _C	1282 (+15)	77	0.62	1071 (+ 10)			
	tt _N	1281 (+15)	62	0.30	1271 (+13)	_		

Bande sogar einen Doppelpeak erahnen, was nicht nur bezüglich der berechneten Bandenposition sondern auch mit der ungefähr gleich großen IR-Intensität beider Isomere sehr gut mit der Theorie übereinstimmt. Die freie Carbonylschwingung des Donors wird mit einer Verschiebung von -(9-10) cm⁻¹ berechnet. Die beiden Isomere liegen hier, wie bei der freien NH-Bande, aus den gleichen Gründen nahe beieinander und könnten unter Vorbehalt der niederfrequenten Schulter der Amid I-Bande im FTIR-Spektrum zugeordnet werden.

Im Raman-Spektrum ist die oben getroffene, vorläufige Zuordnung der beiden gut separierten Peaks unterhalb der *t*-Amid I bei 1705 und 1695 cm⁻¹ in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie. Allerdings liefert dies nach wie vor keine Erklärung für die asymmetrische Bandenform der 1695 cm⁻¹-Bande und für den kleinen Peak bei 1683 cm⁻¹.

Der Vergleich der skalierten Amid II-Bandenpositionen der *tt*-Dimere in Tabelle 4-11 zeigt auch hier sowohl für die Donor als auch für die Akzeptorbande jeweils nur einen Unterschied von 1 cm⁻¹, so dass von der Theorie her eine Unterscheidbarkeit von $tt_{\rm C}$ und $tt_{\rm N}$ im Spektrum nicht zu erwarten ist. Beide Dimer-Banden werden blauverschoben vorhergesagt, wobei die Donorbande um fast 40 cm⁻¹ stärker verschoben wird als das Akzeptorsignal. Da es sich hier hauptsächlich um eine N–H-Knickschwingung in der Molekülebene handelt, ist dies zu erwarten (siehe dazu auch Abschnitt 2.2). Im FTIR-Spektrum sind oberhalb der beiden Monomerbanden (siehe oben) keine Signale zu erkennen, die auf eine Dimerbande schließen lassen. Die berechneten IR-Intensitäten sind auch nur ca. halb so groß wie die der Amid I-Akzeptorbande, so dass, wenn überhaupt, nur zwei sehr kleine Peaks zu erwarten wären. Die höherfrequente Amid II-Monomerbande hat allerdings beidseitig ausgeprägte Schultern, die eventuell auf ein Dimersignal zurückzuführen sind. Da hier aber mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Resonanz vorliegt, ist hier eine genaue Zuweisung auch unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus der Frequenzrechnung nicht möglich.

Für die Amid III-Bande sind theoretisch ebenfalls zwei zu höheren Wellenzahlen verschobene Dimerbanden vorhergesagt, welche sich für die beiden Isomere erneut kaum unterscheiden (siehe Tab. 4-11). Die v_{III}^a liegt mit einer theoretischen Verschiebung von +15 cm⁻¹ in sehr guter Übereinstimmung mit der Bande bei 1271 cm⁻¹ im Raman-Spektrum, welche um +13 cm⁻¹ zum Monomer verschoben ist. Die skalierte Donorbandenposition aus der Frequenzrechnung liefert nur eine moderate Übereinstimmung mit der Bande bei 1285 cm⁻¹. Dabei wird die Verschiebung von der Theorie um ca. 30 % überschätzt, weswegen die Zuordnung als Dimerbande vor allem in Anbetracht des bereits angesprochenen Wachstumsverhaltens nur unter Vorbehalt bestehen bleiben kann.

Bezüglich der Aufklärung der Dimerbandenzuordnung der Amid III-Bande liefert das FTIR-Spektrum keine zusätzlichen Informationen, da sich hier an den entsprechenden Wellenzahlen des Raman-Spektrums nur Banden im Rauschen erahnen lassen.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch einmal das weiter oben bereits kurz erwähnte *ciscis*-Dimer (*cc*) ausführlicher diskutiert werden. Einfache Überlegungen zur Struktur haben spätestens in den 50er Jahren ein zyklisches NMA-Dimer aus zwei *cis*-Monomereinheiten (Punktgruppe: C_{2h}) (siehe Abb. 4-14) auf Grund der Möglichkeit zur Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen als stabilstes Dimer vorhergesagt [221]. Eine erste Rechnung von Dixon *et al.* [218] liefert für das zyklische Dimer eine Dissoziationsenergie von $D_e = -59.6$ kmol (MP2(FC)/aVDZ-CP) und ist damit ca. doppelt so groß wie für das tt_N -Dimer. In einer Vielzahl von späteren Arbeiten [44, 151, 181, 188, 222] ist das höchste Level eine MP2- und eine CCSD(T)-Rechnung am Basissatzlimit (CBS) mit $D_e = -72.8$ kmol¹⁹⁾.



Abb. 4-14. Molekülstruktur des cc-NMA Dimers auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau.

Experimentell gibt es bisher erst einen Hinweis auf das *cc*-Dimer: In N₂- und Ar-Matrixspektren [195] wurde eine Bande der *c*-AmI zugeordnet (N₂: 1693 cm⁻¹; Ar: 1695 cm⁻¹), allerdings ist gleichzeitig kein Monomer sichtbar, weswegen der Verdacht nahe liegt, dass die gemessenen Banden ihren Ursprung im *trans*-NMA haben oder auf Matrixeffekte zurückzuführen sind. Die B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnung zeigt, dass die Amid I-Region aufgrund von zu erwartender Überlappung mit den *tt*-Dimerbanden und höheren Clusterbanden eher nicht für einen Nachweis des *cc*-Dimers geeignet ist (siehe Tab. A-16), auch wenn eine Kombination von FTIR- und Ramanspektroskopie aufgrund der Inversionssymmetrie des Clusters und dem damit einhergehenden Alternativverbot grundsätzlich eine passende Methode darstellt.

Sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische NH-Streckschwingung unterliegen dem Alternativverbot. Sie haben allerdings eine theoretisch vorhergesagte (skalierte) Verschiebung von -324 cm^{-1} (IR) und -374 cm^{-1} (Raman) gegenüber dem *c*-Monomer. Damit sollte es hinreichend separiert von anderen Clusterbanden erscheinen, wäre aber außerhalb der Spektren in Abbildung 4-11.

Doch auch wenn eine Sichtbarkeit im Schwingungsspektrum aufgrund der Verschiebung gegeben ist, erklärt eine statistische Überlegung, warum im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse kein Zuordnungsversuch erfolgt: Damit sich in der Jet-Expansion ein *cc*-Dimer bilden kann, müssen zwei *c*-Monomere miteinander kollidieren, da bei der berechneten Barriere (siehe Tab. A-14) keine Isomerisierung zu erwarten ist. Bei einem *c*-Monomeranteil von ca. 1.6 % (siehe hierzu Abb. A-8 und die berechneten Streuquerschnitte in Tab. A-15) liegt der zu erwartende *cc*-Dimeranteil dem Quadrat des Stoffmengenanteils des *c*-Monomers also bei ca. 0.03 % und wäre damit nicht im Rauschen der Basislinie erkennbar.

Für einen spektroskopischen Nachweis des *cc*-Dimers von NMA bedarf es also einer Erhöhung des Anteils an *cis*-Monomer, worauf in Abschnitt 9 näher eingegangen wird.

¹⁹⁾in: Zeng *et al.* [223]; Geometrie: ωB97X-D/aVDZ, allerdings Integrationsgitter entgegen der Gaussian-Empfehlung zu klein gewählt.
4.4 Trimere und höhere Aggregate

Die Jet-FTIR-Studie von Albrecht *et al.* [51] ordnet den Peak bei 3365 cm⁻¹ unter Vorbehalt dem NMA-Trimer zu. Es wird ein lineares Trimer mit zwei Wassersoffbrückenbindungen ähnlich dem in Abbildung 4-15 angenommen und mit der Kooperativität der Wasserstoffbrückenbindung [224–226] die Rotverschiebung zum Dimer erklärt. Für das Fehlen einer zweiten NH-Streck-Donorbande und die vergleichsweise schwache Rotverschiebung werden allerdings keine plausiblen Argumente geliefert. Diese Zuordnung wurde schließlich von M. Mons aufgrund eigener Frequenzrechnungen mit dem B97-D-Funktional und einer speziell auf Peptide abgestimmten Skalierung [212, 227] angezweifelt und die Bande lässt sich mit den Erkenntnissen zu den zwei energetisch äquivalenten Dimeren aus dem letzten Abschnitt schlüssiger erklären. Dies war der Anstoß zu der erneuten Jet-spektroskopischen Untersuchung der Cluster von NMA im Rahmen dieser Arbeit.



Abb. 4-15. Molekülstruktur eines offenkettigen (linearen) all-trans-NMA-Trimers auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau.

Die beiden eingesetzten Jet-spektroskopischen Methoden sind nicht größenselektiv, so dass bei Messbedingungen zum Nachweis von Dimeren Banden höherer Cluster nur schwer auszuschließen sind. Aus stoßtheoretischen Überlegungen ist es klar, dass Trimere am wahrscheinlichsten aus einem Dimer und einem Monomer entstehen, genauso wie Tetramere aus Trimer und Monomer oder zwei Dimeren gebildet werden. Sie können sich also erst dann bilden, wenn der nächst kleinere Cluster bereits vorliegt, weswegen die entsprechenden Banden im Schwingungsspektrum verzögert auftreten.

In den Spektren der übersichtlicheren Amid A-Region in Abbildung 4-11 fällt zum einen auf, dass im IR-Spektrum die höherfrequente Dimerbande bei 3395 cm⁻¹ mit zunehmender Konzentration schneller wächst als die niederfrequente. Außerdem taucht im Raman-Spektrum eine verzögerte Bande bei 3386 cm⁻¹ auf, während die beiden Dimerbanden mit abnehmender Düsentemperatur ungefähr gleich schnell wachsen. Die Entwicklung der Banden lässt auf ein Trimer schließen, wobei es sich nicht um ein lineares Trimer handeln kann, da die beiden NH-Streckschwingungen der beiden als Wasserstoffbrückendonor fungierenden Monomereinheiten zwei Banden ergeben müssten, die auf Grund des kooperativen Effekts unterschiedlich stark zum Dimer rotverschoben sind. Außerdem müssten wegen fehlender Symmetrie die Banden sowohl IR- als auch Raman-aktiv sein und im Spektrum zu gleichen Wellenzahlen erscheinen.

Eine mögliche Erklärung für die geringe Verschiebung ist die Ausbildung von cyclischen Trimeren, wie sie bereits für Pyrrol festgestellt wurde [228]. Im cyclischen Trimer führt die Ringspannung zur Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung, so dass die NH-Streckschwingungen des Trimers gegenüber dem Dimer nicht so stark bis gar nicht verschoben werden Zudem würde eine näherungsweise lokale Symmetrie diese nahezu äquivalent erscheinen lassen, so dass das Trimer zwei benachbarte asymmetrische (und damit IR-aktive) und eine symmetrische (und Raman-aktive) NH-Streck-Normalmode hat, was die unterschiedlichen Bandenpositionen in IR und Raman erklärt (Davydov-Splitting [220, 229, 230]).

Diese These lässt sich mittels quantenchemischer Rechnungen überprüfen. Eine Geometrieoptimierung auf dem bereits etablierten B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau liefert neben dem linearen Trimer (ttt_1) auch zwei stabile cyclische Trimerstrukturen. Diese haben eine Fass-artige Struktur, bei der die NMA-Monomereinheiten entweder gleich ausgerichtet (parallel, ttt_p) oder eines der Monomere entgegengestzt ausgerichtet ist (antiparallel, ttt_a) (siehe Abb. 4-16).



Abb. 4-16. Molekülstrukturen der beiden cyclischen *trans*-NMA Trimere auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die Amidgruppen der Monomereinheiten sind dabei entweder gleich ausgerichtet (parallel, ttt_p) und es liegt C_3 -Symmetrie vor oder eine der drei Monomere hat eine antiparallele Ausrichtung (ttt_a). (veröffentlicht auf figshare.com als "ttt.png" (DOI: 10.6084/m9.figshare.4233110.v1), publiziert unter der CC BY 4.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/])

Das ttt_p weist dabei C_3 -Symmetrie auf und ist mit einem nullpunktskorrigierten Energieunterschied von $0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vernachlässigbar stabiler als ttt_a (siehe Tab. 4-12). Allerdings ist der Energieunterschied der beiden zyklischen Isomere zum linearen Trimer mit ca. $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr groß. Die harmonischen Frequenzrechnungen ergeben keine imaginären Frequenzen (siehe Tab. 4-12). Damit gibt es laut Theorie zwei isoenergetische zyklische NMA-Trimere, die energetisch deutlich unterhalb dem allgemein postulierten linearen Trimer liegen und ein echtes Minimum darstellen. Für diese Strukturen ergibt sich ein N $-H\cdots$ C=O-Bindungswinkel von 109° für ttt_p und $104-110^\circ$ für ttt_a und damit ca. 10° kleiner als in der einfachen Wasserstoffbrücke im tt_C -Dimer. Mit dieser Ringspannung geht eine Verlängerung der Wasserstoffbrücken-

	ttta		tttp		ttt _l		
	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	
$\Delta E_{\rm el}$ / kJ·mol ⁻¹	0.0	0.0	0.1	0.3	21	-10	
ΔE_0 / kJ·mol $^{-1}$	0.0	0.0	0.5	0.3	17	-12	
ΔH^{\oplus} / kJ·mol $^{-1}$	0.0	_	0.0	_	20	_	
S^{\oplus} / kJ·mol ⁻¹ · K ⁻¹	0.67	_	0.66	_	0.76	-	
ΔG^{\oplus} /kJ·mol ⁻¹	6.2	-	8.8	-	0.0	-	
α (H···O=C) / °	104	110	109	114	_	_	
	105	115	109	114	141	137	
	110	110	109	114	118	142	
$d(H\cdotsO)$ / pm	212	226	207	224	-	_	
. , .	210	224	207	224	189	194	
	207	225	207	224	188	195	
$ ilde{v}_{\sf min}$ / cm $^{-1}$	39	32	45	30	5	5	
μ/D	0.4	0.3	1.2	0.7	11	15	

Tab. 4-12. Berechnete Eigenschaften der cyclischen NMA-Trimere *ttt*_a und *ttt*_p, sowie des linearen Trimers *ttt*₁ auf B3LYP/aVTZ-Niveau mit und ohne Dispersionskorrektur (Strukturen, sie Abb. 4-16) [212]. Für eine Erklärung der Bezeichnungen, siehe Tab. 4-10. Thermodynamische Größen für 298.15 K bei 1 atm berechnet.

bindungen um ca. 20 pm gegenüber dem linearen Trimer und eine untypische Koordination am Sauerstoffatom einher. Eine sehr große Zahl an theoretischen Publikationen zu NMA-Aggregaten [19, 51, 180, 181, 195, 207, 208, 210, 224, 231–236] bis hin zu aktuellen Arbeiten [182, 194] beinhalten eine offenkettige Struktur als energetisch günstigstes Trimer und es wird stellenweise die Existenz eines zyklischen Clusters ausgeschlossen [237] oder nur für das all*cis*-Trimer gefunden [222]. Damit ist dies das erste Mal neben der zeitgleich zu und unabhängig von dieser Arbeit entstandenen Studie von Maeyama *et al.* [21], dass zyklische Strukturen als stabilste Konformationen für das all-*trans*-Trimer von NMA vorhergesagt wurden. Dies erscheint in Anbetracht des sehr deutlichen Energieunterschieds ungewöhnlich und soll nun noch einmal genauer betrachtet werden.

Der Hauptunterschied zu den bisherigen Arbeiten und dieser Arbeit wie auch der von Maeyama *et. al.* liegt im Einsatz von Methoden mit Dispersionskorrektur. Um den direkten Vergleich zu haben, wurden die gleichen B3LYP-Rechnungen erneut ohne Dispersionskorrektur durchgeführt. Die Ergebnisse (in Tab. 4-12) zeigen nun deutlich, warum bisher keine zyklischen Trimere in Erwägung gezogen wurden: Auch wenn ohne Dispersionskorrektur beide zyklischen Strukturen echte Minima ohne imaginäre Frequenzen ergeben, so hat sich der energetische Differenz zwischen linearer und zyklischer Struktur von +17 auf $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ praktisch invertiert.

Die Einbeziehung der skalierten harmonischen Wellenzahlen in die Betrachtung der Amid A-Spektren in Abb. 4-11 ergibt eine konsistente Zuordnung für die oben betrachteten möglichen Trimerbanden. Ein Unterschied von 10 cm⁻¹ zwischen der höchsten und niedrigsten IR-aktiven Wellenzahl findet sich nicht in der Form zweier getrennter Banden im Spektrum wieder und alle IR-aktiven Normalmoden beider Isomere werden der Bande bei 3395 cm⁻¹ zugeordnet (siehe Tab. 4-13). Für die insgesamt zwei Raman-aktiven Banden der beiden Trimere ergibt sich ein ähnliches Bild. Mit einer Differenz von 5 cm⁻¹ werden beide der Bande bei 3386 cm⁻¹ zugeordnet. Es ist auch hier wieder eine generelle Überschätzung der Verschiebung durch die Rechnung erkennbar, allerdings nicht so sehr wie bei den Dimeren. Dies lässt sich mit der oben beschriebenen Ringspannung und der nicht-klassichen Koordination erklären, die zu einer Reduzierung der diagonalen Anharmonizität der NH-Streckschwingung führen. Allgemein können die Rechnungen jedoch als Bestätigung der getroffenen Bandenzuordnung angesehen werden, so dass die Trimerzuordnung in [51] revidiert werden muss. Die als Dimer und Trimer bezeichneten Banden haben ihre Ursache vielmehr in den beiden isoenergetischen Dimeren (vgl. Abschnitt 4.3) und das Trimer ist unterhalb der höherfrequenten Dimerbande zu finden.

Tab. 4-13. Berechnete Normalmoden der zyklischen *ttt*-Trimere von NMA für die N–H- und C=O-Streckschwingung sowie die Amid III-Mode des Donor- und Akzeptormoleküls auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden (\tilde{v}_{Ra}) und FTIR-Banden \tilde{v}_{IR} mitsamt relativer Verschiebung zur *trans*-Monomerbande in Klammern. Die Moden sind in hauptsächlich IR-aktive asymmetrische (as) und hauptsächlich Raman-aktive symmetrische (s) aufgeteilt und beziehen sich auf lokale Symmetrieeffekte in der zyklischen Struktur. Alle weiteren Angaben sind analog zu Tab. 4-11 gewählt. (Weitere Daten der Frequenzrechnungen befinden sich in den Tab. A-15, A-16 und A-18 im Tabellenwerk in Anhang A.7.2.).

Mode	Konformer	$x \cdot \omega / \mathrm{cm}^{-1}$	A / km·mol $^{-1}$	$10^{35}\sigma$ / m² sr $^{-1}$	$ ilde{v}_{Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{ m IR}$ / cm $^{-1}$
NH-Str						
$v_{\rm NH}^{\rm as}$	ttta	3383 (-124)	256.73	0.32		`
		3378 (-129)	245.00	0.53	_	(3395(-113))
	ttt _p	3373 (-134)	298.73	0.29	_	(0000 (- 110)
		3373 (-134)	298.88	0.29		,
$v_{\rm NH}^{\rm s}$	ttta	3366 (-141)	58.06	1.58		
	ttt _p	3361 (-146)	2.00	1.80	} 3386 (-122)	-
CO-Str	eckschwingur	ngen:				
$v_{\rm CO}^{\rm as}$	ttta	1690 (-29)	412.19	0.06		
00		1690 (-29)	392.20	0.07		
	ttt _p	1688 (-31)	393.09	0.07	-	-
		1688 (-31)	393.27	0.07		
$v_{\rm CO}^{\rm s}$	<i>ttt</i> a	1660 (-59)	0.87	0.63		
00	<i>ttt</i> p	1658 (-61)	3.40	0.59	} 1001 (-59)	_
Amid II	II-Schwingung	ien:				
$v_{\rm III}^{\rm as}$	ttta	1306 (+39)	156.73	0.08		
	ttt _p	1308 (+41)	172.74	0.29	_	_
$v_{\rm III}^{\rm s}$	ttta	1302 (+35)	3.45	0.42		
		1301 (+34)	4.90	0.26		
	ttt _p	1302 (+35)	3.94	0.23	1203 (+27)	_
	·	1302 (+35)	3.93	0.23)	

Mit den Ergebnissen der Frequenzrechnung in Tabelle 4-13 kann ein Zuordnungsversuch in der komplizierten Bandenstruktur um die Amid I- und die Amid III-Bande in den Spektren in Abbildung 4-10 unternommen werden. Die Theorie ergibt hier, dass beide zyklischen Trimer-Strukturen mit einem Unterschied von maximal 2 cm^{-1} sowohl für die Amid I als auch die Amid III nicht unterscheidbar sein werden. Im FTIR-Spektrum ist kein Trimersignal erkennbar, allerdings entsprechen die skalierten Verschiebungen im Raman-Spektrum sehr gut der Bande bei 1661 cm⁻¹ für die Amid I und relativ gut der Bande bei 1285 cm⁻¹ oberhalb der Amid III-Bande des Monomers. Deren Blauverschiebung durch die zyklische Koordination wird von der Rechnung deutlich überschätzt. Hier sind aber zusätzliche Einflüsse durch höhere Cluster und eventuell sogar das Dimer nicht auszuschließen, weswegen es in diesem Spektralbereich auch

für das Trimer eine Zuordnung unter Vorbehalt bleibt.

Ein Vergleich mit den Literaturwerten in Tab. 4-14 ist nur bedingt möglich, da es keine Literaturdaten zu Raman-Spektroskopie von NMA-Clustern gibt und auf Grund der unterschiedlich vorhergesagten Wellenzahlen für IR und Raman kein direkter Vergleich mit IR-Bandenpositionen möglich ist. Aber ein Vergleich mit der Theorie zeigt, dass die Amid I-Bandenpositionen in der Matrix [195] von der Theorie um ca. 10 cm^{-1} unterschätzt werden und die IRMPD + VUV-Daten sich für die Amid I mit einem Unterschied von 20 cm^{-1} deutlich von der theoretischen Vorhersage unterscheiden. Für die Amid III wird die dortige Bandenposition mit einer Verschiebung von $+50 \text{ cm}^{-1}$ in Bezug auf das Monomersignal von der Theorie um ca. 10 cm^{-1} unterschätzt. Dies ist vergleichbar mit der Raman-Amid III-Bande in dieser Arbeit und daher plausibel, auch wenn dort eine offenkettige Trimerkonformation angenommen wird.

Tab. 4-14. Literaturvergleich experimenteller Werte der Amid A- (\tilde{v}_{A}^{ttt}) , Amid I- (\tilde{v}_{I}^{ttt}) und Amid III-Banden (\tilde{v}_{III}^{ttt}) des NMA-Trimers mitsamt relativer Verschiebung zur *trans*-Monomerbande in Klammern. Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode	$ ilde{v}^{ttt}_{A}$	$ ilde{v}^{ttt}_{I}$	$ ilde{m{ u}}_{ }^{ttt}$
Jet – Raman ^a	3386 (-122)	1661 (-59) ^d	1285 (+27)
Jet – FTIR ^a	3395 (-113)	_	-
Jet – FTIR [51]	3365 (-145) ?	_	_
IRMPD + VUV ^b [194]	-	1656 (-51)	1298 (+50)
N ₂ -Matrix – FTIR [195]	-	1663 (-43)	-
Ar-Matrix – FTIR [195]	-	1670 (-38), 1664 (-44)	-
Lösung (in CCl ₄) – 2C-fsVS ^c [210]	-	1655 (-35)	
Lösung (in $H_2O + CCI_4$) – FTIR [181]	3470 (-5), 3369 (-106), 3354 (-121)	-	

^a: aus dieser Arbeit; ^b: IR multiphoton dissociation; ^c: two-color femtosecond vibrational spectroscopy; ^d: sehr breit, evtl. höhere Oligomere.

Auch wenn das Jet-Spektrum deutliche Belege für die zyklische Struktur liefert und der dispersionskorrigierte Energieunterschied zum linearen Trimer mit $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr groß ist, ist die bisher in der Literatur angenommene lineare Trimerkonformation keineswegs abwegig. Da für eine offenkettige Struktur grundsätzlich eine größere Entropie anzunehmen ist, wird die freie Enthalpie von *ttt*₁ unter die des zyklischen Trimers fallen. Dies wird laut der thermochemischen Analyse der harmonischen Frequenzrechnung mit Dispersionskorrektur bereits bei einer Temperatur von ca. 228 K geschehen, unter Normalbedingungen liegt der freie Enthalpieunterschied also bereits bei ca. $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (siehe Tab. 4-12). Dies ist konsistent mit Messungen des Dipolmoments in Lösung und als Flüssigkeit [180, 238], der ermittelten Kristallstruktur [48], als auch mit den Messungen von Köddermann und Ludwig [181], die für NMA in Lösung für die NH-Streckschwingung im Trimer drei Banden mit Verschiebungen von -5, -106und -121 cm^{-1} finden (siehe Tab. 4-14), was den zu erwartenden Signalen eines Clusters mit einer freien NH-Gruppe und zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Kooperativität entspricht.

Wenn die Bindungsenergie der dritten Wasserstoffbrücke ausreicht, trotz der Ringspannung stabile zyklische Trimere zu bilden, dann ist aus thermodynamischer Sicht für alle weiteren isolierten Cluster von NMA eine zyklische Geometrie als stabilste Struktur zu erwarten, wenn entropische Effekte vernachlässigt werden. Bei den Expansionsbedingungen im Jet ist zumindest für den nächsthöheren Cluster ein zyklisches Tetramer zu erwarten. Demnach wäre auch hier durch die Ringspannung die Rotverschiebung reduziert. Während in den Amid A-Spektren in dem dargestellten Ausschnitt in Abb. 4-11 keine Hinweise auf ein Tetramer oder höhere Oligomere zu finden sind, enthält das Raman-Spektrum der Amid I-III-Region (Abb. 4-10) mehrere Signale, die sich auf höhere Cluster zurückführen lassen könnten. Zum einen liegt auf der niederfrequenten Seite der Amid I-Trimerbande bei 1661 cm $^{-1}$ (markiert als *ttt...*) ein Peak bei 1640 cm⁻¹, welcher mit absteigender Düsentemperatur deutlich verzögert hervortritt und möglicherweise auf ein Tetramer zurückzuführen ist. Dies wäre zumindest in Einklang mit der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (siehe Tab. A-16 im Tabellenwerk in Anhang A.7.2), die für die symmetrische C=O-Streckschwingung einer zyklischen Tetramerstruktur mit antiparalleler Monomeranordnung und S_4 -Symmetrie ($tttt_a$) eine skalierte harmonische Wellenzahl von 1642 cm⁻¹ vorhersagt. In Anbetracht der typischen Überschätzung der Verschiebung durch B3LYP (siehe oben) kann sich diese genauso gut auf die als ttt... bezeichnete Bande beziehen. Die breite Bande bei 1360 cm⁻¹ oberhalb der Amid III wäre ein zweites Signal, dessen möglicher Ursprung das tttta-Tetramer ist. Auch hier stützt sich die Argumentation auf das Bandenwachstum und die skalierten harmonischen Frequenzen, so dass diese Zuordnung unter Vorbehalt geschieht.



Abb. 4-17. Molekülgeometrien der beiden zyklischen *trans*-NMA Tetramere auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die Amidgruppen der Monomereinheiten sind dabei entweder gleich ausgerichtet (parallel, ttt_p) und es liegt C_2 -Symmetrie vor, oder die Monomerausrichtung wechselt sich ab und sie haben eine antiparallele Ausrichtung mit S_4 -Symmetrie (ttt_a).

4.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wird das sekundäre Amid N-Methylacetamid schwingungsspektroskopisch untersucht und die Messergebnisse aus FTIR- und Raman-Jet-Messungen mit quantenchemi-

schen Rechnungen verglichen. Geometrieoptimierungen und doppelt-harmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau werden, sofern möglich, um anharmonische VPT2-Rechnungen ergänzt. Für die untersuchten Spektralbereiche kann erstmals ein Raman-Spektrum im Jet aufgenommen werden, und es können unter Zuhilfenahme skalierter harmonischer Wellenzahlen die gemessenen Banden eindeutig den Amid-Banden von *trans-* und *cis-*NMA zugeordnet werden.

Für das *trans*-Monomer ergeben sich aus den Rechnungen t_{as} und t_{ss} und für das *cis*-Monomer das c_{aa} als energetisch günstigste Konformere und die erstmalig beobachtete Substruktur der Amid A-Bande kann mit Hilfe einer VPT2-Rechnungen für t_{ss} plausibel auf heiße Banden zurückgeführt werden. Diese Zuordnung sollte aber mit Vorsicht behandelt werden, da die VPT2-Methode sehr anfällig für niederfrequente Schwingungen wie die beiden Methyltorsionen im NMA ist [29, 214]. Auch wenn die vorliegende Rechnung keine imaginären anharmonischen Frequenzen aufweist, so geben die berechneten Bandenintensitäten und deren Verschiebung aufgrund von prognostizierten Fermi-Resonanzen Grund zum Zweifel an der Robustheit der Rechnung. Die Übereinstimmung der anharmonischen Kopplungskonstanten mit der experimentellen Verschiebung kann also auch nur durch Zufall so gut sein.

Aus den gut separierten Amid A- und Amid IV-Banden für *cis*- und *trans*-NMA kann aus einer Messreihe mit unterschiedlichen Düsentemperaturen der Enthalpieunterschied mittels Van-'t-Hoff-Plot auf 8(2) bzw. 11(7) kJ·mol⁻¹ bestimmt werden. Dies entspricht einem *cis*-Anteil von ca. 3 %. Auch wenn diese Werte im Bereich der vorhandenen Literaturwerte liegen, so ist der Fehler sehr groß. Eine mögliche Ursache für eine fehlerhafte Bestimmung wäre das Vorliegen von Clustern, da deren Bildung das *cis-/trans*-Verhältnis im Monomer verschiebt. Dies kann hier aber als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da die Raman-Spektren der Temperaturreihen unter Bedingungen aufgenommen werden, bei denen keine signifikanten Signale an den Bandenpositionen der Dimere erkennbar sind und diese sich zuerst bilden würden. Daher ist der große Fehler vor allem auf die nur schwer zu integrierende schwache *cis*-Bande zurück-zuführen. Es ist zudem fraglich, inwieweit die eingestellte Düsentemperatur der tatsächlichen Temperatur im Gasgemisch vor der Expansion entspricht und während der langen Messungen konstant gehalten wurde. Insgesamt kann gesagt werden, dass diese Methode keine exakten Energien liefert, andererseits wird die generelle Annahme des Einfrierens der Konformerenpopulation bestätigt.

Im Hauptteil des Kapitels werden die Aggregate von NMA bis hin zum Tetramer untersucht. Hierbei werden die beiden Clusterbanden im Amid A-Bereich, die bisher als Dimer und Trimer zugeordnet werden [51], erstmalig als Banden zweier isoenergetischer Dimer-Konformationen interpretiert. Dabei wurde eine Fermi-Resonanz durch ergänzende Messungen an deuteriertem NMA ausgeschlossen. Die FTIR-Messungen sind insgesamt in guter Übereinstimmung mit bisherigen Jet-Spektren (ebenda) und offenbaren fehlerhafte Bandenpositionen in der 1800– 100 cm⁻¹-Region in einer kurz zuvor veröffentlichten Studie mit "IR multiphoton dissociation"-Technik (IRMPD+VUV) [194]. Zudem wurde für das Trimer erstmalig zyklische Aggregate als stabilste Strukturen theoretisch vorhergesagt und spektroskopisch durch die Auswertung komplementärer FTIR- und Raman-Jetspektren in der Amid A-Region bestätigt. Dabei wird gezeigt, dass sich die fassförmige Ringgeometrie nur unter Einbeziehung von Dispersionswechselwirkungen als stabilste Struktur ergibt. Dies erklärt das bisherige Übersehen zumindest in der älteren Literatur, als in den quantenchemischen Programmpaketen noch keine Methoden mit Dispersionskorrektur implementiert waren.

Die Amid I–III-Region im Raman erweist sich als zu komplex für eine eindeutige Clusterbandenzuordnung, während im FTIR lediglich die Dimer-Akzeptorbande der CO-Streckschwingung erkennbar ist. Für die im Raman unsichtbare Amid II-Bande treten im IR-Spektrum zwei Banden auf, die unter Vorbehalt einer Fermi-Resonanz der Amid II mit CH₃-Gerüstschwingungen zuzuordnen sind. Für das Tetramer ergeben sich theoretisch ebenfalls zyklische Strukturen und spektroskopische Indizen auf der niederfrequenten Seite der Amid I-Monomerbande und blauverschoben zur v_{III}^t der Raman-Spektren.

Abschließend sei angemerkt, dass die Suche nach einem erstmaligen spektroskopischen Nachweis für das theoretisch stabilste *cc*-Dimer erfolglos geblieben ist, was vor allem an der geringen *cis*-Monomerkonzentration liegt.

5 N-Methylformamid

N-Methylformamid (NMF) ist das kleinste sekundäre Amid und besitzt genauso wie NMA eine *cis-/trans*-Isomerie der C–N-Amidbindung [239]. Eine anfängliche Kontroverse über das stabilste Isomer [34, 73, 239–241] wurde zugunsten des *trans*-Konformers entschieden [242] und später durch Messungen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase [243] sowie Röntgen-[244] und Neutronenbeugung [245] von flüssigem NMF bestätigt.

Der *cis*-Anteil bei Raumtemperatur wurde aus IR-Spektren in CCl₄-Lösung zu 5 % [171] und im Rahmen einer Dipolmessung in Dioxan zu 10 % [246] bestimmt. Außerdem ergaben eine Vielzahl von NMR-Studien in verschiedenen Lösungsmitteln einen *cis*-NMF-Anteil von 8–11 % [159, 162, 163, 172, 173, 247–249].

In der Gasphase reichen die Angaben von 5 % bei Raumtemperatur [249] bis hin zu 14 % bei 200 °C [250]. Es ist also ein deutlich höherer *cis*-Anteil im Raman-Spektrum zu erwarten als bei NMA. Damit ist NMF ein vielversprechender Kandidat zum Nachweis des *cis-cis*-Dimers als stabilstes Dimer sekundärer Alkylamide [51].

NMF fehlt gegenüber NMA die carbonylseitige Methylgruppe, was die möglichen stabilen Konformere eines planaren Moleküls auf vier reduziert: t_s , t_a , c_s und c_a .¹⁾ Die Barrierenhöhe für die Rotation der Methylgruppe wurde für *trans*-NMF mittels Mikrowellenspektroskopie zu 0.65–0.7 kJ·mol⁻¹ bestimmt [60, 251–253], was einer nahezu freien Drehbarkeit selbst unter Jet-Expansionsbedingungen entspricht. Die Barrierenhöhe liegt für *cis*-NMF mit 3.6 kJ·mol⁻¹ [253] allerdings deutlich höher. Dies hat vor allem Auswirkungen auf eine mögliche Tunne-laufspaltung (siehe unten).

Analog zu NMA wurden die stabilsten Strukturen für *cis*- und *trans*-NMF mittels B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung bestimmt. Die einzigen beiden Strukturen, die keine imaginären Frequenzen enthalten und somit keinen Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche darstellen, sind t_s und c_s , also jeweils mit einem C–H der Methylgruppe in *syn*-Stellung zur C–N-Amidbindung (siehe Abb. 5-1).

Da es auf dem verwendeten Rechenniveau nicht möglich ist die Stellung der Wasserstoffatome einer Methylgruppe mit einer so niedrigen Rotationsbarriere eindeutig zu erfassen [170] und die aus der Methyltorsion resultierenden Konformere höchstens als torsionsangeregte Zustände unterscheidbar sein werden, wird im Folgenden auf eine nähere Bezeichung der Methylgruppenstellung verzichtet. Demnach dienen die in Abbildung 5-1 dargestellten Molekülstrukturen als Grundlage für alle Frequenzrechnungen und Geometrieoptimierungen von möglichen NMF-Aggregaten (siehe Abschnitt 5.3).

¹⁾Für eine Erklärung der verwendeten Amid-Nomenklatur, siehe Abschnitt 2.1



Abb. 5-1. Minimumstrukturen von *cis*- und *trans*-NMF nach Geometrieoptimierung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau.

5.1 Schwingungsspektroskopie des Monomers

Auch wenn NMF bisher nicht annähernd so umfassend untersucht wurde wie NMA, gibt es doch eine Reihe von Arbeiten zur Schwingungsspektroskopie dieses Moleküls. Diese setzen sich, neben klassischen IR-Studien in der Lösung [171, 178, 240], in der Gasphase [73, 239], in der Stickstoff- [68], Argon- [249, 254, 255] und Neon-Matrix [254] auch aus FTIR- und Raman-Jetstudien aus der Suhm-Gruppe [51, 112, 175, 256] zusammen. Dabei liegt der Fokus auf unterschiedlichen Aspekten, denn während Albrecht *et al.* [51] die Clusterbildung von *trans*-NMF an der Amid A- und Amid I-Bande mittels FTIR-Spektroskopie untersuchten und dies durch die Arbeit von Lee [256] um ein mögliches *cc*-NMF-Signal in der Amid A-Region ergänzt wurde, liegt der Schwerpunkt der Arbeit von Otto [112] auf der Bestimmung des *cis-trans*-Energieunterschieds aus dem Raman-Jet-Spektrum der Amid A-Bande und einer Diskussion des *cc*-Dimers im Raman-Spektrum.

Amid A Abbildung 5-2 zeigt im oberen Teil das Raman-Jet-Spektrum der Amid A-Region von NMF. Die bei unterschiedlichen Düsentemperaturen aufgenommenen Spektren zeigen einen dominanten Doppelpeak bei 3501 und 3498 cm⁻¹ und eine schwächere Bande bei 3459 cm⁻¹, an deren niederfrequenter Seite mit zunehmender Temperatur ein Signal bei 3456 cm⁻¹ erkennbar wird.

Der Vergleich mit den Literaturwerten in Tabelle 5-1 ermöglicht direkt eine Zuordnung der Peaks bei 3501 und 3459 cm⁻¹ zu *trans*-NMF bzw. *cis*-NMF. Der Wert für *trans*-NMF stimmt im Rahmen der spektralen Auflösung mit den FTIR-Jetdaten von Albrecht *et al.* [51] und Lee [256], den Raman-Spektren von Otto [112] sowie den Werten aus der Neon-Matrix [254] überein und ist in guter Übereinstimmung mit den weiteren Matrixwerten, wenn typische Matrix-Verschiebungen (siehe Abschnitt 4.1) berücksichtigt werden. Ähnliches gilt für *cis*-NMF, wo die experimentellen Literaturwerte der Jet- und Matrix-Studien maximal um 6 cm⁻¹ nach unten hin abweichen.

Die angegebenen Literaturwerte für IR-Messungen in der Gasphase weichen dagegen deutlich von den hier gemessenen Werten ab. Dies lässt sich durch thermische Verschiebung gepaart mit einer deutlich schlechteren spektralen Auflösung erklären [51]. Die Werte für flüssiges NMF und NMF in Lösung zeigen die typische Rotverschiebung aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen [226] und die Messung von Suzuki [241] zusätzlich eine Bande bei 3070 cm⁻¹,



Abb. 5-2. *curry*-Jet-Spektren vom NMF-Monomer im NH-Streckbereich bei Düsentemperaturen von 100 °C (a) und 190 °C (b), normiert auf die Fundamentale der *trans*-Amid A-Bande (*t*-AmA) bei 3501 cm⁻¹. Darunter Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck) und *cis*-Konformers (rund) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau Die Wellenzahlskalierung mit dem Faktor 0.9646 bezieht die theoretisch vorhergesagte harmonische Wellenzahl der N–H-Streckschwingung von *trans*-NMF (v_{NH}^{t}) auf den experimentellen Wert von *t*-AmA.

die sich gut als Amid B-Bande deuten lässt (siehe Abschnitt 2.2).

Die Zuordnung wird auch durch quantenchemische Rechnungen unterstützt. Dabei zeigt die doppelt-harmonische Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau bei einer Skalierung auf die *trans*-Monomerbande, dass die Wellenzahl der *cis*-Bande um 9 cm⁻¹ zu hoch abgeschätzt wurde. Für diese, wie auch weitere B3LYP-Rechnungen (siehe Tab. 5-2), liegt der unskalierte harmonische Wert für die *trans*-Amid A-Banden zwischen 124 und 130 cm⁻¹ über dem Messwert von 3501 cm⁻¹, während die harmonische Wellenzahldifferenz zwischen beiden Isomeren mit -35 cm⁻¹ stabil ist. Im Vergleich dazu liegt der Unterschied zwischen harmonischer Theorie und experimentellem Wert mit -(180-194) cm⁻¹ für die MP2-Rechnungen deutlich höher. Wie schon bei NMA weist die harmonische Rechnung mit dem PW91_{XC}-Funktional [188] nahezu keine Verschiebung zum Experiment auf. Die einzig vorliegende anharmonische Rechnung zu beiden NMF-Konformeren ist eine VPT2-Rechnung auf der Grundlage einer dispersionskorrigierten B3LYP-Rechnung mit cc-pVTZ-Basissatz. Die Anharmonizität beträgt -166 cm⁻¹ für *trans*-NMF und -167 cm⁻¹ für das *cis*-Konformere.

Alle Rechnungen verorten die höchstfrequente Normalmode zu 100 %²⁾ in der lokalen N–H-Streckschwingung, so dass dieser aus der Theorie stammende Begriff synonym mit der experimentellen Bezeichnung "Amid A" ist und im Folgenden gleichermaßen verwendet wird.

Die zwei schwächeren Nebenpeaks auf der jeweils niederfrequenten Seite der beiden Amid A-Fundamentalbanden bei 3498 cm⁻¹ und 3456 cm⁻¹ nehmen mit steigender Düsentemperatur im Vergleich zur jeweiligen Fundamentalen zu. Da aufgrund der Messbedingungen und im Ver-

²⁾Angabe bezieht sich auf durchgeführte PED-Analysen (PED = potential energy distribution) [254, 258].

Methode	$ ilde{v}^t_{A}$	$ ilde{v}^c_{A}$	weitere Banden
Jet-Expansion:			
Raman ^a	3501, 3498	3459, 3456	3485
Raman [112]	3501, 3498	3458	—
FTIR [51, 256]	3501	3452	_
Matrix:			
N ₂ – IR [68]	3490	3452	_
Ar — IR [249]	3493	3456	—
Ar — FTIR [255]	3494	3456	—
Ar – FTIR [254]	3494	3456	—
Ne – FTIR [254]	3502, 3501	3452	_
Gasphase:			
IR [239]	3480	_	3052 ^c
IR [73]	3504, 3494, 3482, 3471	_	—
Lösung:			
CCl ₄ – IR [171]	3466	3429	—
CCl ₄ – IR ^b [240]	3468	3428	3389 ^d
CCl ₄ – IR [178]	3460	—	_
Flüssigkeit:			
IR [257]	3301		_
IR [241]	3300	_	3070 (Amid B)
Raman [258]	3295	_	_

Tab. 5-1. Vergleich experimenteller Werte der Amid A-Bande von *trans*- (\tilde{v}_A^t) und *cis*-NMF (\tilde{v}_A^c) und weiterer Banden oberhalb von 3050 cm⁻¹ (Alle Angaben in cm⁻¹).

^a: aus dieser Arbeit; ^b: 0.005 M; ^c: Kombinationsbande, siehe [71]; ^d: zugeordnet als Clusterbande + CO-Streck-Oberton.

Tab. 5-2. Harmonische Wellenzahlen der N–H-Streckschwingung v_{NH} von *trans*- und *cis*-NMF; berechnet mit unterschiedlichen theoretischen Methoden. Die den Berechnungen zugrundeliegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen. Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode	$ ilde{v}_{NH}^t$	$ ilde{v}^c_{NH}$	Δ_{c-t}	weitere Banden	Konf.
doppelt-harmonisch:					
HF/6-31+G* [258]	3895	_	_	_	ta
B3LYP/6-311+G* [51]	3625	—	_	—	t_s / c_s
B3LYP/VTZ [255]	3631	3596	-35	—	t_{s} / c_{s}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	3629	3594	-35	—	t_{s} / c_{s}
PW91 _{XC} /6-31+G ^{*b} [188]	3505	—	—	—	t_{s} / c_{s}
MP2/aVTZ [259]	3681	3631	-50	—	t _a / c _s
CASPT2(6-5)/VTZ [259]	3696	3656	-40	—	t_{s} / c_{s}
anharmonisch: ^c					
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	3468 [3634]	3432 [3599]	-36 [-35]	3486 ($2v_{CO}^{t}$)	t_s / c_s
MP2/6-311++G(2d,2p) ^b + VPT2 [254]	3550 [3695]	3483 [3650]	-67 [-45]	_ 00	ta / —
experimentell: ^d					
Jet – Raman ^a	3501	3459	-43	3485	_/_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Counterpoise-Korrektur (CP) [der harmonischen Rechnung] [150]; ^c: harmonische Werte in eckigen Klammern; ^d: siehe auch Tab. 5-1. gleich mit den Ergebnissen zu NMF-Aggregaten und entsprechenden Literaturwerten (siehe Abschnitt 5.3) Cluster als Ursache ausgeschlossen werden können, deutet dies auf heiße Banden hin, wie sie schon bei NMA diskutiert wurden (siehe Abschnitt 4.1). Diese Schlussfolgerung für die *t*-Amid A-Bande wird ebenfalls von K. Otto [112] gemacht und das um -4 cm^{-1} gegenüber der Fundamentalen verschobene Signal wird als heiße Bande der Methyltorsionsschwingung interpretiert.

Tabelle 5-3 stellt der experimentellen Verschiebung die Kopplungskonstanten einer B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2-Rechnung gegenüber. VPT2 zeigt bekanntermaßen Schwächen bei der Erfassung von Methyltorsionen [29, 214]. Dennoch ergeben sich für beide Isomere des NMF-Monomers VPT2-Rechnungen ohne imaginäre anharmonische Frequenzen. Die resultierenden anharmonischen Konstanten der NH-Streckschwingung sind in Tabelle 5-3 zu finden. Das niedrigste Schwingungsniveau entspricht der Methyltorsion und müsste nach Boltzmann das am stärksten besetzte sein. Die berechnete Kopplungskonstante von $+1.4 \text{ cm}^{-1}$ würde aber eine Blauverschiebung bedeuten, was sich nicht mit der Beobachtung im Spektrum deckt. Auch die bisher noch nicht diskutierte schwache Bande bei 3485 cm⁻¹ wäre generell als heiße Bande erklärbar, allerdings fehlt hier ebenfalls eine passende Kopplungskonstante in der VPT2-Rechnung. Ähnliches findet sich für *cis*-NMF, wo der berechneten Verschiebung von -3.8 cm^{-1} für eine Kopplung der NH-Streck mit der niedrigsten Mode einer experimentelle Differenz von -2 cm^{-1} gegenübersteht. Die anharmonische Rechnung ergibt also für die Struktur der Amid A-Bande von *trans*- und *cis*-NMF keine zufriedenstellende Erklärung, was auf die bereits erwähnten Probleme dieser Methode mit den Methyltorsionsschwingungen zurückzuführen ist.

Dies kann allerdings eher als Beleg dafür gewertet werden, dass die VPT2-Methode trotz fehlender imaginärer Frequenzen an der Methyltorsion scheitert, als dass es die Zuordnung als heiße Bande widerlegt.

Wie bereits für NMA diskutiert, kann auch bei NMF durch die geringe Tiefe des Potentials der Methyltorsion eine Tunnelaufspaltung hervorgerufen werden, die zu den Energieniveaus A und dem zweifach entarteten E führt. Diese wurden in einer Mikrowellenstudie genauer untersucht und deren Energieunterschied wird auf ca. 3 cm^{-1} abgeschätzt [60].

Tab. 5-3. Hypothetische experimentelle und theoretische anharmonische Konstanten $x_{i,j}^{exp}$ und $x_{i,j}^{VPT2}$ für die Amid A-Bande von *trans*- und *cis*-NMF aus dem Jet-Ramanspektrum in Abb. 5-2 und ausgewählten niederfrequenten Normalmoden *j* basierend auf dem Vergleich mit VPT2-Rechnungen des t_s -Konformers (B3LYP-D3(BJ)/VTZ). Zusätzlich sind die berechneten harmonischen und anharmonischen Wellenzahlen \tilde{v}_j^{harm} bzw. \tilde{v}_j^{VPT2} der niederfrequenten Normalmode *j* angegeben.

i	j	$\tilde{v}_j^{\rm harm}/{\rm cm}^{-1}$	$\tilde{v}_j^{\rm VPT2}/{ m cm}^{-1}$	$x_{i,j}^{\text{VPT2}}/\text{cm}^{-1}$	$x_{i,j}^{\exp}/\mathrm{cm}^{-1}$
tra	ns- <i>NMF</i> :				
1	21	67	34	1.4	-3
1	2×21	134	39	2.8	
1	20	268	290	-10.9	-16
1	19	537	513	-10.3	-16
cis	-NMF:				
1	21	106	119	-3.8	-3

Amid I–III Die in Abbildung 5-3 dargestellten Raman-Jetspektren in der Region zwischen 1800 und 1100 cm⁻¹ umfassen die Amidbanden I–III und bei 1550–1350 cm⁻¹ die CH-Deformationsschwingungen als breite Bande mit drei prominenten Peaks bei 1515, 1448 und 1386 cm⁻¹.



Abb. 5-3. *curry*-Jet-Spektrum des NMF-Monomers im Amid I–III-Bereich bei einer Düsentemperatur von 100 °C. Darunter Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierten Normalmoden. Die Wellenzahlskalierung bezieht die theoretische Linienposition der CO-Streckschwingung des *trans*-Amids auf das Signal bei 1744 cm⁻¹.

Die Amid I-Bande weist eine Substruktur aus drei Peaks bei 1744, 1738 und 1729 cm⁻¹ auf, die ihren Ursprung in heißen Übergängen haben kann, wie sie bereits für die Amid A-Bande diskutiert wurden. In der Literatur stehen für eine Zuordnung nur IR-spektroskopische Daten zur Verfügung. Sowohl im Jet [51] als auch in der Argon- [255] und Neon-Matrix [254] findet sich keine vergleichbare Substruktur, jedoch eine breite Bande, deren Intensitätsmaximum eher auf der hochfrequenten Seite liegt. Die in Tabelle 5-4 aufgeführten Bandenpositionen deuten am ehesten auf den niederfrequentesten der drei Peaks bei 1729 cm⁻¹ als Fundamentale der CO-Streckschwingung hin. Die Abweichung ist mit -2 cm^{-1} bis $+4 \text{ cm}^{-1}$ zu den Matrixwerten allerdings in Anbetracht der typischen Verschiebungen aufgrund auftretender Matrixeffekte erstaunlich gering und bezogen auf die Neon-Matrix auch in die falsche Richtung.

Eine ergänzende *filet*-Jet-Messung in Abb. 5-4 zeigt deutliche Unterschiede in der Amid I-Bandenform des Monomers. So steht den drei gut separierten Peaks im Raman-Spektrum eine breite unsymmetrische Bande im IR gegenüber. Die IR-Bande weist aber drei "Dips" auf, die sich genau den genannten Raman-Peaks zuordnen lassen. Die fehlende Struktur in den IR-Spektren ist also nicht nur einer schlechteren spektralen Auflösung geschuldet, sondern es ist im IR-Spektrum der CO-Streckschwingung offenbar kein Q-Zweig vorhanden oder nur schwach ausgeprägt. Um die Zuordnung der drei Raman-Signale zu klären, wurden Raman-Jet-Spektren bei verschiedenen Düsentemperaturen aufgenommen, um mögliche heiße Banden von der Fundamentalen zu unterscheiden. Die Spektren in Abbildung 5-4 (unten) sind auf den Peak



Abb. 5-4. Vergleich von FTIR- und Raman-Spektrum zur Zuordnung der CO-Streckfundamentalen von *trans*-NMF. *Oben:* FTIR-Spektrum des *filet*-Jets. *Unten: curry*-Jet-Spektren bei einer Düsentemperatur von 100 °C (rot) und bei Raumtemperatur (schwarz). Die gestrichelten Linien illustrieren die Zuordnung der Raman-Peaks zu den IR-Dips. Details zu den Messungen der Raman-Spektren befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1 und das FTIR-Spektrum entspricht dem Datensatz L in Tab. A-8 in Anhang A.6.2. (Das Ramanspektrum bei Raumtemperatur wurde aufgenommen von Katharina A. E. Meyer.)

bei 1744 cm⁻¹ skaliert und zeigen eine Zunahme der beiden niederfrequenteren Signale mit abnehmender Düsentemperatur, was der Interpretation als heiße Banden widerspricht. Gleichzeitig werden für das Spektrum bei Raumtemperatur (schwarz) auf der niederfrequenten Seite mögliche Clusterbanden sichtbar, so dass auch mit der Temperaturreihe eine eindeutige Interpretation der Amid I-Bande nicht möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit der Klärung ist der Vergleich mit dem entsprechenden Raman-Spektrum von NMA (siehe Abb. 4-10). Doch auch hiermit ist eine klare Zuordnung nicht möglich, da die Amid I-Bande des strukturell sehr ähnlichen NMA anstatt einer vergleichbaren Substruktur ein einzelnes, schmales Signal aufweist, das auch auf der hochfrequenten Seite eines breiteren Sockels liegt. Damit handelt es sich jedoch eindeutig um den kalten Übergang. Weder die Literatur noch ein Vergleich mit NMA-Spektren oder eine Messreihe unter Variation der Düsentemperatur liefern eindeutige Hinweise zur Zuordnung der Amid I-Fundamentalen von *trans*-NMF. Aufgrund der Interpretation der Amid A-Bande (siehe oben) und der Beobachtung, dass in den Literaturspektren das Intensitätsmaximum auf der hochfrequenten Seite der Bande liegt, wird im Folgenden unter Vorbehalt die Fundamentale dem Signal bei 1744 cm⁻¹ zugeordnet. Dies wird im Zusammenhang mit der Interpretation der Clusterbanden in Abschnitt 5.3 noch weiter analysiert.³⁾

In der Literatur findet sich neben den genannten Peaks noch ein Signal bei 1731 cm^{-1} in der Argon- und bei 1741 cm^{-1} in der Neon-Matrix. Diese werden in beiden Arbeiten als Amid I-Bande des *cis*-Konformers interpretiert. Unter Berücksichtigung des vorliegenden *cis-/trans*-

³⁾Als weiteres Indiz für diese Zuordnung wird in der abschließenden Diskussion dieser Arbeit substanzübergreifend die typische Überschätzung der experimentellen Bandenposition durch harmonische Frequenzrechnungen herangezogen (siehe Abschnitt 9.1).

Konformerenverhältnisses (siehe Abschnitt 5.2) ist keine intensive *cis*-NMF-Bande in der Jet-Expansion zu erwarten und kann somit nicht einer der vorliegenden Banden zugeordnet werden.

Tab. 5-4. Vergleich experimenteller Werte $\tilde{v}_{I}, \tilde{v}_{II}, \tilde{v}_{III}$ der Amid I–III-Banden von *trans*-NMF (*cis*-NMF in Klammern) und CH-Gerüstschwingungen zwischen 1800 und 1100 cm⁻¹. Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode	ĩ₁ ^b	$ ilde{v}_{ }$ b	ν̃ _{III} ^b	weitere Banden
<i>Jet-Expansion:</i> Raman ^a FTIR [51]	1744 1732		1203 (1284) —	1738, 1729, 1515, 1448, 1386, 1150 —
<i>Matrix:</i> N ₂ – IR [68] Ar – FTIR [249] Ar – FTIR [255] Ne – FTIR [254]	1721 1725 (1722 ^c) 1725 (1731) 1731 (1741)	1528 1517 1518 1515 ^c	1207 (1302) 1205 (1293) 1206 (1293) 1205 (1285)	1467, 1458, 1410, 1392, 1148 1464, 1456, 1409, 1393, 1146 1465, 1457, 1409, 1394, 1147 1473, 1423, 1412, 1150
<i>Gasphase:</i> IR [62, 250] IR [239] IR [73]	1727 1724 1733	1490 1498 1494	1200 (1280) 1201 1201	1415, 1375, 1290, 1268 1411, 1293, 1273 1460, 1409, 1376, 1291, 1270
<i>Lösung:</i> CCl ₄ – IR [178] H ₂ O – IR [260] DMSO – IR [260]	1698 1661 1679		1248 — —	
<i>Flüssigkeit:</i> IR [239] Raman [258]	1658 1655	1539 1546	1244 1246	1415, 1383, 1333 1454, 1414, 1385

^a: aus dieser Arbeit; ^b: () = *cis*-Bande; ^c: vorläufige Zuordnung.

Die Amid II-Bande ist typischerweise kaum Raman-aktiv, dennoch befindet sich die Raman-Jet-Bande bei 1515 cm⁻¹ in guter Übereinstimmung mit den in Argon- und Neon-Matrixmessungen gefundenen Positionen der Amid II-Bande von *trans*-NMF (siehe Tab. 5-4).

Auf der niederfrequenten Seite des breiten Bereichs der CH-Deformationsschwingungen befindet sich die Region der Amid III-Bande, in der im Raman-Jetspektrum in Abbildung 5-3 eine schwache Bande bei 1284 cm^{-1} sowie zwei mittelstarke bei 1203 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} zu finden sind. Die beiden Matrixarbeiten von Crespo-Otero *et al.* [255] und Sałdyka *et al.* [254], die für alle weiteren Banden bisher sehr gute Übereinstimmung lieferten, ergeben als Zuordnung die Amid III-Bande von *trans*-NMF bei 1203 cm^{-1} und die entsprechende *cis*-Bande bei 1284 cm^{-1} , während der Peak bei 1150 cm^{-1} einer weiteren CH-Deformationsschwingung zuzuordnen ist.

Auch hier wurden harmonische und anharmonische Frequenzrechnungen durchgeführt, die in Tabelle 5-5 gemeinsam mit gerechneten Frequenzen aus der Literatur aufgeführt sind. Die auf die $v_{\rm I}^t$ skalierten, harmonischen Frequenzen der Standard-B3LYP-Rechnung mit Dispersionskorrektur sind zusätzlich auch noch als Strichspektrum in Abbildung 5-3 den Ergebnissen der Raman-Jet-Messungen gegenübergestellt. Die auf Grund der experimentellen Literaturwerte getroffene Zuordnung deckt sich mit den quantenchemischen Vorhersagen der DFT-Rechnung für die Amid I- und Amid III-Banden. Diese bestätigt die Beobachtung in der Argon- und Neon-Matrix, dass die *cis*-Amid I- um 6–10 cm⁻¹ oberhalb der *trans*-Bande liegt. Im vorliegenden Raman-Spektrum ist, trotz eines um den Faktor 1.3 größeren Streuquerschnitts (siehe Tab. A-21) gegenüber der CO-Streckschwingung von *trans*-NMF, kein Signal oberhalb der *trans*-NMF-Fundamentalen bei 1744 cm⁻¹ erkennbar, welches *cis*-NMF zugeordnet werden könnte.

Anders sieht es bei der Amid III-Bande des *cis*-Konformers aus, deren berechnete Bandenposition bei 1275 cm⁻¹ (harmonisch, skaliert; siehe Tab. A-23) sich in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 1284 cm⁻¹ im Raman-Jet befindet, sodass hier die experimentelle Zuordnung von theoretischer Seite als bestätigt angesehen werden kann.

Tab. 5-5. Harmonische und anharmonische Wellenzahlen $\tilde{v}_{I}, \tilde{v}_{II}, \tilde{v}_{III}$ der Amid I–III Normalmoden (v_{I}, v_{II} und v_{III}) von *trans*-NMF und *cis*-NMF (Werte in Klammern), berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen. Alle Angaben in cm⁻¹.

Methode / Basissatz	v _l ^b	v _{II} ^b	v _{III} ^b	Konf.
HF/6-31+G* [258]	1945	1693	1346	ta
B3LYP/6-311+G* [51]	1777			
B3LYP/VTZ [255]	1783 (1791)	1557 (1535)	1219 (1302)	t_s / c_s
B3LYP-D3(BJ)/VTZ ^a	1783 (1793)	1557 (1535)	1220 (1303)	t _s / c _s
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	1752 (1759)	1515 (1493)	1188 (1279)	t_s / c_s
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	1767 (1774)	1555 (1533)	1220 (1302)	t_s / c_s
PW91 _{XC} /6-31+G ^{*c} [188]	1742	1505	1279	t_s / c_s
MP2/6-311++G(2d,2p) ^c [254]	1748 (1763)	1560 (1490)	1242 (1314)	t _a /
MP2/6-311++G(2d,2p) ^c + VPT2 [254]	1707 (1725)	1487 (1452)	1217 (1286)	t _a /
MP2/aVTZ [259]	1757 (1771)	1551 (1483)	1243 (1312)	t_{a} / c_{s}
CASPT2(6-5)/VTZ [259]	1780 (1791)	1573 (1495)	1243 (1319)	t_{s} / c_{s}
experimentell: ^e				
Jet – Raman ^a	1744	1515 ^d	1203 (1284)	_/_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: () = *cis*-Bande; ^c: Counterpoise-Korrektur (CP) [der harmonischen Rechnung] [150]; ^d: Zuordnung unter Vorbehalt; ^e: siehe auch Tab. 5-4.

Die vorliegenden anharmonischen VPT2-Rechnungen versagen für die CO-Streck-Fundamentale, wobei mit B3LYP die experimentelle Bandenposition über- und mit MP2 unterschätzt wird (siehe Tab. 5-5). Werden allerdings die jeweiligen Wellenzahlen von harmonischer und anharmonischer Rechnung betrachtet, so ergibt sich für B3LYP + VPT2 eine Differenz von -31 cm^{-1} , während für MP2 + VPT2 eine Differenz von -41 cm^{-1} vorliegt. Hier besteht also ein Unterschied in der Anharmonizität von lediglich 10 cm^{-1} zwischen B3LYP und MP2, während sich die absoluten anharmonischen Wellenzahlen beider Methoden um 45 cm⁻¹ unterscheiden.

Unter der Annahme, dass die Anharmonizität tatsächlich zwischen -31 und -41 cm⁻¹ liegt, wären alle Rechnungen mit harmonischen Frequenzen zwischen 1760 und 1770 cm⁻¹ in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der Raman-Jet-Messungen. Dies trifft auf die B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung zu. Ein Vergleich mit NMA, für das nur anharmonische Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/VTZ-Niveau vorliegen, ergibt eine Wellenzahldifferenz von -28 cm⁻¹ und somit eine ähnliche Anharmonizität wie bei NMF.

Die VPT2-Anharmonizitäten für die Amid II-Bande von *trans*-NMF ergeben sich zu -42 cm^{-1} für B3LYP-D3(BJ)/VTZ und -73 cm^{-1} für die MP2-Rechnung. Wenn die harmonischen Frequenzen aller B3LYP-Rechnungen und MP2-Rechnungen mit der VPT2-Anharmonizität der B3LYP-Rechnung korrigiert werden, dann finden sich gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit dem experimentellen Wert von 1515 cm⁻¹. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der ver-

wendete Basissatz in der MP2-VPT2-Rechnung zu klein ist. Daher ist in diesem Fall die Korrektur einer guten harmonischen Methode mit den VPT2-Anharmonizitäten der B3LYP-D3(BJ)/VTZ-Rechnung die beste Wahl für anharmonische Korrekturen.

Die Normalmodenanalyse der harmonischen Frequenzrechnung liefert für die im Vergleich zu anderen Amiden (siehe z. B. Abb. 5-3) ungewohnt starke Bande bei 1386 cm⁻¹ eine Erklärung. Sie entspricht der nahezu vollständig am Carbonyl-Wasserstoff lokalisierten CH-Knickschwingung, die daher so nur bei Formamiden vorkommen kann.

Weitere Amidbanden Der Vollständigkeit halber wurden auch Raman-Jet-Messungen im niederfrequenten Teil des Spektrums (unterhalb von 1000 cm⁻¹) durchgeführt. In Abbildung 5-5 sind drei Ausschnitte dargestellt, wobei das rechte und mittlere Spektrum aus derselben Messung und gemeinsam mit dem linken Spektrum aus der gleichen Messreihe stammen (siehe Tab. A-6 in Anhang A.6.1) und deren Intensitäten also direkt vergleichbar sind. Der Doppelpeak bei 952 und 946 cm⁻¹ im linken Teilspektrum kann eindeutig der Amid IV-Bande des trans-NMF zugeordnet werden. Dies ist konsistent mit IR-Messungen in diversen Matrizen, in der Gasphase und genauso mit Messungen in flüssigem NMF (siehe Tab. 5-6). Die Zuordnung als Amid-Bande ist aber noch relativ jung [19] und für Formamide nur eingeschränkt gültig (keine Unterscheidung in Amid IVa und IVb). Der niederfrequente Nebenpeak lässt sich analog zur Amid A-Bande als heiße Bande erklären. Die ebenfalls in der Abbildung zu sehende Gegenüberstellung harmonischer B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung. Auch wenn die Passgenauigkeit von harmonischer Theorie und Experiment an dieser Stelle sicherlich dem Zufall geschuldet ist, so lässt sich im niederfrequenten Bereich ein geringer Unterschied aller gerechneten Frequenzen von der jeweiligen experimentellen Bandenposition mit der typischerweise geringeren Anharmonizität niederfrequenter Gerüstmoden erklären.

Die schwache, aber scharfe Bande bei 606 cm^{-1} lässt sich auf den ersten Blick mithilfe der experimentellen Werte der IR-Messungen in der Argon-Matrix (und mit einiger Abweichung auch denen der N₂-Matrix) als *cis*-Amid IV erklären. Die Theorie zeigt, dass die Zuordnung richtig ist, allerdings aus den falschen Gründen. Die B3LYP-Rechnung liefert, genauso wie die in der Literatur verfügbaren Frequenzrechnungen, zwei Normalmoden mit nahezu gleicher Wellenzahl um 600 cm⁻¹, allerdings unterschiedlicher Symmetrie (siehe Tab. 5-8). Die in der Molekülebene stattfindenden Deformationsschwingungen (*A'*-Symmetrierasse) der Amid IV-Mode von *cis*-NMF sind nahezu ausschließlich Raman-aktiv, wohingegen die *A''*-symmetrische Torsionsschwingung fast ausschließlich IR-aktiv ist (siehe Tab. 5-7). Das Signal in den IR-Spektren der Literatur ist daher nicht die Amid IV-Bande, liegt aber an der ungefähr gleichen Position im Spektrum, weswegen sie in Tabelle 5-6 in Klammern aufgeführt ist. Die echte Amid IV-Bande von *cis*-NMF ist also nicht in den IR-Spektren der Literatur sichtbar und es liegt keine Raman-Messung in Gasphase, Matrix oder Jet-Expansion vor, so dass die Zuordnung letztendlich einzig aufgrund der quantenchemischen Rechnung erfolgt.

Als letzte Bande findet sich im rechten Spektrum in Abbildung 5-5 eine breite und unsymmetrische Bande mit zwei identifizierbaren Peaks bei 289 und 276 cm^{-1} . In der experimentellen



Abb. 5-5. *curry*-Jet-Spektren des NMF-Monomers im sogenannten Fingerprintbereich bei 100 °C. Darunter Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf harmonischem B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierten Normalmoden. Die Wellenzahlen sind unskaliert.

Tab. 5-6. Vergleich ausgewählter experimenteller Werte \tilde{v}_{IV} der Amid IV-Banden von *trans*- und *cis*-NMF. Werte in Klammern sind die Werte einer IR-aktiven Normalmode, die nicht der Symmetrie der nur wenig IR-aktiven Amid IV entspricht (siehe auch Tab. 5-8), diese aber möglicherweise überlagert. Alle Angaben in cm⁻¹.

	-	-	-
Methode	\tilde{v}_{IV}^t	$ ilde{v}^c_{\sf IV}$	weitere trans-Banden
Jet-Expansion:			
Raman ^a	952, 946	606	289, 276
Matrix:			
N ₂ – IR[68]	951	(629)	237
Ar – FTIR [249]	947	(602)	-
Ar – FTIR [255]	948	(602)	-
Ar – FTIR [254]	948	(602)	-
Ne – FTIR [254]	950	-	-
Gasphase:			
IR [239]	958, 946, 933	-	_
IR [73]	961, 949, 935	-	_
FTIR [261]	-	(579)	-
Flüssigkeit:			
IR [62]	958	-	_
IR [257]	956	_	356, 302
IR [73]	958	_	356, 302
Raman [258]	962	-	360, 297

^a: aus dieser Arbeit; ^b: vorläufige Zuordnung.

ω^{t} / cm ⁻¹	ω^{c} / cm $^{-1}$	Symmetrierasse	A / km·mol ^{-1}	10 $^{35}\sigma'$ / m 2 sr $^{-1}$	Zuordnung
	1035	$A^{\prime\prime}$	2	0.7	
1023		$A^{\prime\prime}$	0.03	0.7	
	1010	A'	41	1.7	
952		A'	19	4.9	v_{IV}^t
767		A'	0.7	0.2	
	613	$A^{\prime\prime}$	110	0.1	
	611	A'	13	6.2	$v_{\rm IV}^c$
543		$A^{\prime\prime}$	41	0.06	
	344	A'	8	0.7	
297		A'	13	3.6	
277		$A^{\prime\prime}$	64	5.2	

Tab. 5-7. Raman-Streuquerschnitte und IR-Intensitäten für die niederfrequenten Moden von NMF aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Angegeben sind die unskalierte harmonische Wellenzahl für *cis*- (ω^c) und *trans*-NMF (ω^t), die IR-Intensität *A* und der differentielle Streuquerschnitt σ' nach Gl. 3-12 bei *T* = 298 K und 532.2885 nm Laserwellenlänge. (Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4)

Literatur liefert nur die IR-Studie in der N₂-Matrix [68] mit 237 cm⁻¹ eine Bandenposition in der Nähe der hier gemessenen. Die Zunahme der anharmonischen Wellenzahlen der "weiteren *trans*-Banden" gegenüber den entsprechenden harmonischen Werten in den anharmonischen Rechnungen in Tabelle 5-8 ist ein Indiz für das Versagen der VPT2-Rechnung. Daher wird zur Interpretation der Bande ebenfalls in erster Linie auf die Ergebnisse der dispersionskorrigierten B3LYP-Rechnung zurückgegriffen. Hier fallen zwei Moden des *trans*-NMF auf, die einer Schwingung in (*A'*) und aus der Ebene heraus (*A''*) entsprechen. Die Bande bei 276 cm⁻¹ lässt sich versuchsweise letzterer zuordnen und wäre damit nach der Definition für die Amidbanden von NMA [19] die Amid VIII-Bande. Für den höherfrequenten Peak gibt es keine Amidbanden-Bezeichnung.

Tab. 5-8. Vergleich Raman-aktiver harmonischer Wellenzahlen der Amid IV-Normalmoden von *trans*-NMF (v_{IV}^t) und *cis*-NMF (v_{IV}^c) , berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen.

Methode / Basissatz	$v_{IV}^t(A')$	$v_{IV}^c(A')$	weitere <i>trans</i> -Banden ^d	weitere <i>cis</i> -Banden ^d	Konf.
theoretisch: HF/6-31+G* [258] B3LYP/6-31++G ^{**b} [249] B3LYP/VTZ [255]	1030 955 948	- 608 612	291 (<i>A'</i>), 260 (<i>A''</i>) 294 (<i>A'</i>), 276 (<i>A''</i>) -	– 617 (<i>A''</i>) 622 (<i>A''</i>)	t_{a} t_{s} / c_{s} t_{s} / c_{s}
B3LYP-D3(BJ)/VTZ ^a	955	613	299 (A'), 268 (A'')	620 (<i>A''</i>)	$t_{\rm s}$ / $c_{\rm s}$
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	934	606	292 (A'), 290 (A'')	600 (<i>A''</i>)	
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	952	611	297 (A'), 277 (A'')	613 (<i>A''</i>)	$t_{ m s}$ / $c_{ m s}$
PW91 _{XC} /6-31+G ^{*c} [188]	990	-	332 (A'), 204 (A'')	–	$t_{ m s}$ / $c_{ m s}$
MP2/6-311++G(2d,2p) ^c [254]	974	613	270 (A'), 209 (A'')	596 (A")	t _a / ?
MP2/6-311++G(2d,2p) ^c + VPT2 [254]	961	604	219 (A'), 339 (A'')	571 (A")	
MP2/aVTZ [259]	981	611	263 (<i>A</i> ′), 219 (<i>A</i> ″)	596 (A")	t _a / c _s
CASPT2(6-5)/VTZ [259]	982	616	300 (<i>A</i> ′), 242 (<i>A</i> ″)	603 (A")	t _s / c _s
<i>experimentell:</i> ^e Jet – Raman ^a	952	606	289, 276	_	_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Wellenzahlen liegen bei Shin *et al.* [249] nur skaliert vor und wurden mit deren Faktor 0.975 zurückgerechnet; ^c: Counterpoise-Korrektur (CP) [der harmonischen Rechnung] [150]; ^d: Symmetrierasse in Klammern; ^e: siehe auch Tab. 5-6.

5.2 cis-/trans-lsomerisierung

Die Werte für die Barrierenhöhe der *cis-/trans*-Isomerisierung von NMF liegen in der Literatur experimentell zwischen 88–94 kJ·mol⁻¹ für NMF in Lösung und 72–89 kJ·mol⁻¹ aus theoretischen Berechnungen möglicher Übergangszustände (siehe Tab. 5-9).⁴⁾ Dabei sind die 88 kJ·mol⁻¹ aus NMR-Messungen von einer, in einer Kryofalle ausgefrorenen Gasphase bei 540 °C [262] der Messwert, der am ehesten den Bedingungen in einer Jet-Expansion entspricht. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Entropie des *trans*-NMF höher ist als bei *cis*-NMF, was sich auch in den theoretischen Werten wiederspiegelt. Bei der Barrierenhöhe ist ein Einfrieren des Konformerenverhältnisses vor der Expansion anzunehmen und es kann daher die Bestimmung des Energieunterschieds von *cis-* und *trans*-NMF aus den Raman-Jetspektren analog zu der von NMA in Abschnitt 4.2 durchgeführt werden. Die Bestimmung erfolgt aus den gut separierten Amid A-Banden mitsamt den als heiße Banden interpretierten Nebensignalen.

Tab. 5-9. Experimentelle und theoretische Energieunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-NMF sowie Isomerisierungsbarrieren. (Eine umfassende Übersicht liefert Tab. A-24 im Tabellenwerk A.8 im Anhang.).

experimentell							
Methode	Bedingur	ngen	ΔG / kJ·mol $^-$	1a	ΔH / kJ·mo	l ^{−1} Δ <i>E</i> _A / kJ·mol [−]	-1 f
Raman – Jet ^b	He / 373	.15–483.15 K	7.5 (373.15)		6(2)	-	
IR-Matrix [68]	N ₂ / 298-	-770 K	_ ` `		5.4	-	
IR-Matrix [249]	Ar / 298–	-473 K	_		$7.4{\pm}0.7$	-	
IR [250]	gasförmi	g, 473 K	8.0 (473)		6.7	-	
NMR [161]	in 1,2-Die	chlorethan	6.7±2.6 (333	.15)	21±15	94	
NMR [262]	in 1,2-Die	chlorethan	6.0 (263)		6.1±0.2	88	
NMR [262]	gasförmi	g; cryogenic trappin	g 9.2 (814)		-	-	
NMR [263]	in H ₂ O		6.0±0.2 (298)	5.8±0.2	-	
NMR [263]	in CDCI3		4.7±0.2 (298)	3.7±0.2	-	
NMR [249]	in CDCl ₃		5.9±0.2 (298)	-	-	
theoretisch							
Methode		ΔE / kJ·mol ^{-1 g}	ΔG / kJ·mol ^{-1a}	ΔH	/ kJ·mol ^{−1}	ΔE_{A} / kJ·mol ^{-1 f}	Konf.
HF/6-31+G(d) [203]		5.1	_	_		85.7 / 78.1 ^e	n.a.
HF/6-31G(d,p) [203]	4.5	-	_		85.0 / 76.7 ^e	n.a.
B3LYP/6-31G* [163	, 264]	3.9	4.3 (298.15)	3,5		-	t_{s} / c_{s}
B3LYP/VTZ [255]		4.0	-	_		88.7	t _s / c _s
B3LYP/aVTZ [255]		4.4	6.6 (?)	_		-	t_{s} / c_{s}
B3LYP-D3(BJ)/aVT	Zb	4.8 [4.6]	7.8 (373.15)	4.4 ⁱ		-	t_{s} / c_{s}
BHandHLYP/aVTZ	[265]	[4.7]	-	_		78.9	t_s / c_s
MP2/6-311+G** [26	6]	6.4	-	_		79.7 / 84.3 ^e	t _a / c _s
MP2/VTZ [265]		[5.2]	-	-		74.0	t _s / c _s
MP2/aVTZ [265]		[6.1]	-	-		74.7	t _s / c _s
CCSD(T*)-F12a/aV	TZ ^h [265]	[5.7]	-	-		72.0	t_{s} / c_{s}

n. a.: nicht angegeben; ^a: (Temperatur in K); ^b: aus dieser Arbeit; ^c: freie Enthalpie ΔG (Temperatur in K)); ^d: Counterpoise-Korrektur (CP) [150]; ^e: zwei mögliche Übergangszustände; ^f: Barriere bezogen auf *trans*-NMF; ^g: elektronische [nullpunktskorrigierte] Energieunterschiede; ^h: Geometrie MP2/aVTZ optimiert; ⁱ: aus Van 't-Hoff-Plot auf Basis der berechneten ΔG-Werte im Temperaturbereich 373.15–483.15 K.

Eine solche Bestimmung aus den Raman-Jetspektren wurde bereits gemeinsam mit K. Otto im Rahmen ihrer Doktorarbeit [112] durchgeführt. Niedrige Substanzkonzentrationen gepaart mit Einschränkungen bei der Düsentemperatur führten dort allerdings zu einer schwachen *cis*-

⁴⁾Eine erste Berechnung der Barriere zu 117–119 kJ·mol⁻¹ mittels einer einfachen Normalmodenanalyse [241] wird später von LaPlanche und Rogers [159] angezweifelt.

Amid A-Bande, die sich nur mit einer großen Unsicherheit integrieren ließ. Der neu eingebaute heizbare Sättiger erlaubt höhere Substanzkonzentrationen und die damit erhöhte Clusterbildungswahrscheinlichkeit wird durch höhere Düsentemperaturen bis 210 °C kompensiert, um ein reines Monomerspektrum zu erhalten. Die sechs Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen von 100 bis 210 °C sind in Abbildung 5-6 dargestellt.



Abb. 5-6. Temperaturmessreihe von NMF im NH-Streckbereich. Die Temperaturen vor der Expansion, $\vartheta_{\rm H}/^{\circ}$ C, betragen von unten nach oben: 100, 130, 150, 170, 190, 210. (Intensitäten aller gezeigten Spektren normiert auf die *t*-Amid A-Fundamentale bei 3501 cm⁻¹)

Eine Berechnung des *cis*-Monomeranteils erfolgt durch die Berechnung des um die theoretischen Streuquerschnitte korrigierten Verhältnisses der integrierten Banden von *cis*- und *trans*-NMF (siehe Abschnitt 4.2). Daraus ergibt sich ein Anteil von 8 % *cis*-NMF für die Messung bei 100 °C bis hin zu 15 % in der 210 °C-Messung.

Der Van-'t-Hoff-Plot⁵⁾ in Abbildung 5-7 zeigt ebenso wie die Spektrenreihe in Abbildung 5-6 einen Sprung zwischen den experimentellen Datenpunkten bei 150 °C und 170 °C, der seine Ursache in einer systematisch fehlerhaften Temperaturmessung haben müsste. Die beiden Temperaturblöcke entstammen jedoch zwei zeitlich weiter auseinanderliegenden unterschiedlichen Messserien (siehe Tab. A-6 in Anhang A.6.1 für Details zu den Messungen). Eine getrennte Auswertung liefert zwei lineare Regressionen, aus deren Steigungen sich gemäß Gl. 2-7 eine Enthalpiedifferenz von 5(1) kJ·mol⁻¹ für den Fit der hohen Temperaturen und 6(2) kJ·mol⁻¹ für die Messungen bei niedrigeren Temperaturen berechnen lässt. Zum Vergleich ergibt der van 't-Hoff-Plot der thermochemischen Daten einer harmonischen B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnung einen Enthalpieunterschied von 4.392(6) kJ·mol⁻¹, wobei dieser Fehler ausschließ-

⁵⁾In *K* enthaltene theoretische Streuquerschnitte haben laut Gl. 2-7 keinen Einfluss auf die über die Steigung im Van 't-Hoff-Plot bestimmten Enthalpien.



Abb. 5-7. Van-'t Hoff-Plots für die *cis-/trans*-Isomerisierung von NMF. *Oben:* Auftragung nach Gleichung 2-7 aus den Intensitätsverhältnissen *F* der Amid A-Banden für $\vartheta_{\rm H}$ = 170, 190, 210 °C in Abb. 5-6 und den aus B3LYP-D3(BJ)/aVTZ berechneten Streuquerschnitten σ' (siehe auch Gl. 2-5). Die Fehler-gewichtete lineare Anpassung ergibt für die Steigung $b = -(6.1 \pm 1.4) \cdot 10^2$ K.

Mitte: Analoge Auftragung mit den Intensitätsverhältnissen der nicht-normierten Amid A-Banden für ϑ_{H} = 100, 130, 150 °C in Abb. 5-6. Die Fehler-gewichtete lineare Anpassung ergibt für die Steigung $b = -(7.3 \pm 2.2) \cdot 10^2$ K.

Unten: Auf Grundlage der mit dem Gaussiantool "freqchk" für die jeweiligen Temperaturen bestimmten freien Enthalpien aus harmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Steigung der linearen Anpassung: $b = -5.282(7) \cdot 10^2$ K. lich der linearen Regression entspricht. Zur Einordnung des Fehlers liefert die direkte, harmonisch in der starren Rotatornäherung durchgeführte Berechnung bei 443.15 K einen Enthalpieunterschied von 4.39(1) kJ·mol⁻¹. Dies zeigt, dass der Fehler der linearen Regression nicht signifikant zum Gesamtfehler beiträgt.

Die für die beiden Temperaturbereiche getrennt bestimmten Enthalpiedifferenzen unterscheiden sich um 1 kJ·mol⁻¹, was für beide innerhalb des abgeschätzten Fehlerbereichs liegt. Sie liegen außerdem im Bereich der Literaturwerte aus IR-Matrix-Messungen [68, 249] (siehe Tab. 5-9). Auch wenn Otto [112] wegen starker Schwankungen in ihren Messwerten aufgrund apparativer Defizite in der Aufrechterhaltung der Düsentemperatur auf eine Auswertung ihrer NMF-Temperaturreihe in einem Van-'t-Hoff-Plot verzichtet hat, so liegen die Rohdaten für die Peakflächenverhältnisse aus fünf Messreihen im Anhang ihrer Arbeit vor. Daraus ergeben sich mittels Van-'t-Hoff-Plot Enthalpiedifferenzen von 1.2–3.0 kJ·mol⁻¹, was zwar deutlich unter den Werten aus dieser Arbeit liegt, aber unter Berücksichtigung der dort beschriebenen apparativen Probleme können diese Werte als gute Übereinstimmung gewertet werden.

5.3 Dimerisierung

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit die Beobachtungen zu den Aggregaten von NMA in Kapitel 4.3 und 4.4 auch auf NMF zutreffen. Dabei wird ebenfalls erwartet, dass sich aufgrund des hohen Anteils an *trans*-Monomer in der Expansion hauptsächlich *tt*-Dimere und *ttt*-Trimere bilden. Der *cis*-Monomer-Anteil ist im Vergleich zu NMA mit 8–15% (siehe Abschnitt 5.2) jedoch deutlich größer, so dass der spektroskopische Nachweis von gemischten *ct*-Dimeren und des theoretisch stabilsten *cc*-Dimers möglich erscheint. Desfrançois *et al.* [45] schätzen die Dimerverteilung im Molekularstrahl von NMF in Helium bei einer Düsentemperatur von 370K grob auf 26, 71 und 3% für *cc, tt* und *ct* ab. Die Abschätzung kombiniert berechnete Bindungsenergien der Cluster mit den relativen Anteilen der Monomerkonformere vor der Dimerisierung. Im *curry*-Jet zeigt sich, dass einmal in der Expansion gebildete Cluster sich nicht umgruppieren und da die Isomerisierungsbarriere zu hoch für eine innere Umwandlung ist, dominieren hier statisitische Effekte.

Amid A Im oberen Teil von Abbildung 5-8 ist eine Serie von *curry*-Jetspektren mit von (a) bis (e) zunehmender NMF-Konzentration bei konstanter Düsentemperatur abgebildet. Die Abbildung zeigt den Amid A-Bereich, wo in den Spektren neben den bereits diskutierten Monomersignalen eine Vielzahl von Banden hinzukommen. Dabei sind die Banden bei 3395 und 3113 cm^{-1} in allen Spektren deutlich vorhanden, während die anderen erst mit zunehmender Konzentration sichtbar werden. Daher handelt es sich bei beiden Banden voraussichtlich um Dimersignale. Die Rotverschiebung sowie die bereits angesprochene zu erwartende Verteilung der möglichen Dimere legt für erstere eine Zuordnung als Donorbande des *tt*-Dimers nahe. Dies wird im Vergleich mit den Literaturwerten in Tabelle 5-10 bestätigt. Die Bandenposition stimmt unter Berücksichtigung der Messunsicherheit mit der in FTIR-Jet-Messungen [51, 256] überein und befindet sich im Rahmen üblicher Matrixeffekte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in zwei FTIR-Studien in der Argon-Matrix [249, 267]. Dies bedeutet eine Rotverschiebung gegenüber der *trans*-Monomerbande um 106 cm⁻¹ und ergibt somit eine Bandenposition unterhalb derjenigen der beiden *tt*-Dimere von NMA (siehe Tab. 4-9 in Abschnitt 4.3).

Die zugehörige Akzeptorbande befindet sich in der Argon-Matrix bei 3478 cm^{-1} , was eine Verschiebung von -16 cm^{-1} gegenüber dem Monomer bedeutet [267]. In Abbildung 5-9 ist ein Ausschnitt der Raman-Jetspektren der Amid A-Region mit dem Fokus auf die *tt*-Dimerbanden dargestellt. Hier zeigt sich eine kleine zunehmende Bande bei 3485 cm^{-1} . Diese ist auch um -16 cm^{-1} gegenüber dem *trans*-Monomer verschoben. Allerdings wächst die Bande bei 3498 cm^{-1} ebenfalls mit zunehmender NMF-Konzentration in der Expansion. Hier liegt die Rotverschiebung wie bei der vermuteten Akzeptorbande des *tt*-Dimers von NMA bei 3 cm^{-1} .

Beide Banden wurden zusätzlich bereits in Abschnitt 5.1 als heiße Banden des *trans*-Monomers zugeordnet. Die Messbedingungen der vorliegenden Spektrenserie variieren jedoch lediglich in der Sättigertemperatur bei konstanter Temperatur des Heizwegs und der Düse (siehe Abschnitt 3.1.1 und Tab. A-6 in Anhang A.6.1), weshalb eine Veränderung heißer Banden eigentlich nicht zu erwarten ist, es sei denn die Heizstrecke ist nicht ausreichend, um die einge-



Abb. 5-8. Raman-Jetspektren zur Clusterbildung von NMF in der Amid A-Region. Jet-Expansion mit Helium als Trägergas bei konstanter Düsentemperatur $\vartheta = 70 \,^{\circ}$ C und mit von (a) bis (e) zunehmender NMF-Konzentration. Die Spektren sind in ihrer Intensität auf die v_{NH}^{t} -Bande normiert. Außerdem ist die Zuordnung der NH-Donorbande des stabilsten *tt*-Dimers (v_{NH-d}^{tt}) und die vorläufige Zuordnung des *cc*-Dimers (v_{NH}^{tt}) angegeben. Weitere Banden bei 3367, 3338, 3319, 3257, 3222, 3178, 3155 und 3123 cm⁻¹. Im unteren Teil befinden sich die auf die v_{NH}^{t} -Bandenposition skalierten harmonischen Frequenzen der stabilsten Monomer- und Dimerstrukturen aus B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnung sind in den Tabellen 5-11 und A-20 enthalten.)

Tab. 5-10. Experimentelle und theoretische Bandenpositionen des tt-Dimers von NMF. Angegeben sind die Werte (in
cm ⁻¹) für die freie (v _{NH-a}) und die Wasserstoffbrücken-gebundene N–H-Streckschwingung (v _{NH-d}), sowie die freie C=O-
Streckschwingung des Akzeptors (v ^{tt} _{CO-a}) und des Donors (v ^{tt} _{NH-d}). In Klammern dahinter die relative Verschiebung zum
Monomer. Alle Angaben in cm^{-1} .

Methode	Geometrie	v_{NH-d}^{tt}	v_{NH-a}^{tt}	V ^{tt} _{CO-d}	v ^{tt} _{CO-a}
<i>experimentell:</i> Jet – Raman ^a Jet – FTIR ^{a, c} Jet – FTIR [51, 256]		3395 (-106) 3394 (-107)		1715 (–29) 1715 (–29) —	1707 (-37) 1707 (-37) 1708 (-24)
Ar-Matrix – FTIR [267]		3412 (-82)	3478 (-16)	1712 (-14)	1702 (-23)
Ar-Matrix – FTIR [249]		3412 (-81)	—	—	—
<i>theoretisch:</i> B3LYP/6-311+G* [51]	tt _H	3515 (-110)	_	1766 (-11)	1751 (–26)
B3LYP-D3/aVTZ ^b [267]	tt _H	3457 (-167)	3623 (-1)	1751 (–13)	1737 (–27)
	tt _N	3490 (-134)	3634 (+10)	1749 (–15)	1739 (–25)
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	tt _H	3452 (-177)	3627 (-2)	1755 (–12)	1741 (–26)
	tt _N	3492 (-137)	3636 (+7)	1756 (–11)	1743 (–24)

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Wellenzahlen liegen bei Crespo-Otero *et al.* [267] nur skaliert vor und wurden mit deren Faktoren 0.96384 (v_{NH}) und 0.97812 (v_{CO}) zurückgerechnet; ^c: Verschiebungen beziehen sich auf die als *t*-Monomer angenommene Schulter bei 1744 cm⁻¹.



Abb. 5-9. Ausschnitt der Raman-Jetspektren von NMF in der Amid A-Region mit Fokus auf die *tt*-Dimerbanden. Spektren wie in Abb. 5-8, also normiert auf die Intensität des *t*-Monomers. Die Strickspektren sind die, auf die v_{NH}^{t} -Bandenposition skalierten, harmonischen Frequenzen der stabilsten Monomer- und Dimerstrukturen aus B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnung sind in den Tabellen 5-11 und A-20 enthalten.)

stellte Temperatur der Düse auch im Gasgemisch zu erreichen, so dass die unterschiedlichen Sättigertemperaturen die Intensitäten der heißen Banden beeinflussen. Auch wenn die Messungen zur *cis-/trans*-Isomerisierung bei NMA und NMF bei deutlich höheren Düsentemperaturen nahelegen, dass die Heizstrecke ausreichend ist, kann dieser Einfluss nicht gänzlich ausgeschlossen werden, denn die Isomerisierungsrate fällt rasch mit abnehmender Temperatur. Eine andere mögliche Erklärung ist die Veränderung der Bedingungen in der Expansion durch die steigende NMF-Konzentration. Mehr NMF in der Expansion erhöht die Clusterbildung und die dadurch freiwerdende zusätzliche Bindungsenergie kann von dem entsprechend abnehmenden Helium-Anteil schlechter abgeführt werden und somit die Expansionstemperatur leicht erhöhen. Insgesamt ist die Indizienlage nicht hinreichend für eine sichere Zuordnung der Dimer-Akzeptorbande.

Die Zuordnung des Peaks bei 3113 cm^{-1} in Abbildung 5-8 ist nicht eindeutig geklärt. Otto [112] diskutiert ausführlich, inwiefern es sich um die Bande der symmetrischen NH-Streckschwingung eines zyklischen cc-Dimers handeln kann, kommt aber durch eine statistische Abschätzung des Populationsverhältnisses von cc- zu tt-Dimer aus dem Bandenverhältnis der Monomerkonformere zu dem Schluss, dass das gemessene Signal um eine Größenordnung zu groß für das cc-Dimer ist. Um den Ursprung der Bande genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 5-10 erneut die Spektren aus Abbildung 5-8 dargestellt, hier jedoch mit dem Fokus auf die $v_{\rm NH}^c$ - und die $v_{\rm NH-d}^{tt}$ -Bande, sowohl normiert auf die t-Monomer- als auch auf die 3113 cm⁻¹-Bande. Der Ausschnitt zeigt eine mit zunehmender NMF-Konzentration abnehmende cis-Monomerbande sowie eine zunehmende *tt*-Bande für beide Normierungen. Diese Beobachtung spricht gegen die These, dass es sich bei dem Signal bei 3113 cm⁻¹ um die cc-Dimerbande handelt, da für diese die cis-Monomerkonzentration zwar abnehmen würde, aber die beobachtete Abnahme vergleichbar stark bei dem auf auf das t-Monomer skalierte Spektrum auftritt. Daher handelt es sich bei der 3113 cm⁻¹-Bande eher um ein *t*-Monomersignal. Auch die sehr schmale Bandenform spricht eher für ein Monomer- als für ein Dimersignal. Die zugehörigen Clusterbanden dieser selektiven cis-Aggregation sind allerdings nicht im Spektrum erkennbar.

Amid I–III Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Raman-Jetspektren der Amid I-Region auch unter Clusterbedingungen aufgenommen. Dieser sind in Abbildung 5-11 FTIR-Spektren des *filet*-Jets gegenüber gestellt. Die Position der Amid I-Bande des Monomers bei 1744 cm⁻¹ wurde bereits diskutiert und wird im Folgenden durch die Einbeziehung von Clusterspektren und der Interpretation der darin auftretenden Banden bestätigt.

Die Clusterspektren der Raman-Jetmessung in Abbildung 5-11 sind auf die vermeintliche Fundamentale bei 1744 cm⁻¹ normiert und zeigen zwei neue Banden bei 1715 und 1707 cm⁻¹, die gegenüber der Fundamentalen um -29 bzw. -37 cm⁻¹ verschoben sind. Diese Banden finden sich an gleicher Position ebenfalls in den darüber abgebildeten FTIR-Jet-Spektren. Beide Banden lassen sich durch den Vergleich mit der Literatur dem *tt*-Dimer zuordnen, wobei die höherfrequente die Donor- (v_{CO-d}^{tt}) und die niederfrequente die Akzeptorbande (v_{CO-a}^{tt}) der CO-Streckschwingung ist. Demnach findet sich auch in vorherigen FTIR-Jetmessungen [51] eine Bande bei 1707 cm⁻¹, die der CO-Streckschwingung in der Wasserstoffbrücke des Dimers zu-



Abb. 5-10. Raman-Jetspektren von NMF in der Amid A-Region zum möglichen Nachweis des *cc*-Dimers. Zu sehen ist ein Ausschnitt der gleichen Spektren wie in Abb. 5-8. *Oben:* Normiert auf die *t*-Monomerbande. *Unten:* Normiert auf die 3113 cm⁻¹-Bande. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnung sind in den Tabellen 5-11 und A-20 enthalten.)

geordnet wird. In Argon-Matrixexperimenten [267] sind beide Banden vorhanden, weichen jedoch in ihren absoluten Werten aufgrund von Matrix-Effekten leicht ab.

Zusätzlich zu den beiden Dimerbanden nehmen auch die bisher als Monomerbanden zugeordneten Peaks bei 1738 und 1729 cm⁻¹ mit steigender NMF-Konzentration zu. Zusammen mit der bereits diskutierten Beobachtung, dass die Intensität dieser Banden mit zunehmender Düsentemperatur abnimmt, ergibt sich eher eine Zuordnung als weitere Dimerbanden und nicht als heiße Monomerbanden. Dieser Interpretation widerspricht jedoch die Tatsache, dass beide Banden im nahezu clusterfreien Spektrum bei 100 °C Düsentemperatur in Abbildung 5-4 mit hoher Intensität auftreten. Eine mögliche Erklärung wäre eine Überlagerung von heißen Monomerbanden mit weiteren Dimerbanden, wodurch sich die typischen Veränderungen der Peakintensität bei Änderung der Konzentration und Düsentemperatur teilweise kompensieren würden.

An der niederfrequenten Flanke der Amid I-Bande im FTIR-Spektrum in Abbildung 5-11 befindet sich bei 1724 cm⁻¹ eine Schulter, die ebenfalls mit zunehmender Substanzkonzentration zunimmt, was auf eine Clusterbande schließen lässt. Die Interpretation dieser möglichen Bande ist aber reine Spekulation und Bedarf weiterer Messungen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

Quantenchemische Rechnungen Auch für die Aggregate von NMF wurden harmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau durchgeführt. Die zugrunde liegenden Minimumgeometrien der stabilsten Cluster sind auf dem gleichen Niveau berechnet worden und in Abbildung 5-12 dargestellt sowie die zugehörigen Eigenschaften in Tabelle 5-11 zusammengefasst. Es ergeben sich analog zu NMA zwei tt-Dimere deren struktureller Unterschied in der Akzeptorstelle der Wasserstoffbrückenbindung am Carbonyl-Sauerstoff liegt. Auch die Nomenklatur wurde analog gewählt, wobei hier aufgrund der nicht vorhandenen Methylgruppe statt tt_C die Abkürzung tt_H gewählt wird. Die NMF-Dimere tt_N und tt_H haben einen nullpunktskorrigierten Energieunterschied von $1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit tt_N als das stabilere Isomer. Mit einer nullpunktskorrigierten Dissoziationsenergie von 52.8 kJ·mol⁻¹ als mit Abstand am stabilsten erweist sich auch für NMF das zyklische cc-Dimer mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen und C_{2h} -Symmetrie. Es ist damit um 23.6 kJ·mol⁻¹ stabiler als das tt_N -Isomer. Aufgrund des höheren cis-Monomeranteils von NMF (siehe Abschnitt 5.2) sind gemischte Dimere möglicherweise im Spektrum erkennbar, weswegen gezielt nach gemischten Dimerstrukturen gesucht und als stabilste Variante eine planare Struktur⁶⁾ mit *cis*-NMF als NH····OC-Wasserstoffbrückendonor gefunden wurde. Sie besitzt zusätzlich zur NH····OC-Wasserstoffbrückenbindung auch noch eine CH···OC-Wechselwirkung, in der das Wasserstoffatom am Carbonyl-Kohlenstoff als Donor fungiert (siehe Abb. 5-12). Dies führt zu einer nullpunktskorrigierten Dissoziationsenergie von 34.3 kJ·mol⁻¹ und somit ist die als *ct*-Dimer bezeichnete Struktur 5.1 kJ·mol⁻¹ stabiler als das tt_N-Dimer. Beim Vergleich mit den Dimerstrukturen von NMA, tt_N und tt_C (siehe Tab. 4-10), zeigt sich, dass die fehlende Methylgruppe im NMF keinen Einfluss auf den H···O=C-Bindungswinkel bei Koordination an das N-seitige freie Elektronenpaar des Akzeptor-Sauerstoffa-

⁶⁾ "Planar" meint hier, dass alle Atome bis auf je zwei Wasserstoffatome der Methylgruppen in einer Ebene liegen.



Abb. 5-11. Raman- und FTIR-Jetspektren zur Clusterbildung von NMF in der Amid I-Region.

Oben: FTIR-Jetspektren mit Helium als Trägergas bei zunehmender NMF-Konzentration (schwarz, rot, grün, blau, cyan). *Unten:* Raman-Jetspektren mit Helium als Trägergas mit von rot über grün, blau bis zu cyan hin zunehmender Konzentration bei konstanter Düsentemperatur.

Mitte: Strichspektren harmonischer Frequenzen ω aus B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen mit einer Skalierung auf die v_1^t (Faktor: 0.987, gestrichelte Linie); nach oben sind die IR-Intensitäten A und nach unten die spezifischen Raman-Streuquerschnitte σ' aufgetragen.

(Details zu den Messungen der Raman-Spektren befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1 und die FTIR-Spektren schwarz, rot, grün, blau und cyan entsprechen den Datensätzen I–M in Tab. A-8 in Anhang A.6.2 (Daten aufgenommen von Katharina A. E. Meyer); Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-20 in Anhang A.8.) toms hat, wohingegen das $tt_{\rm H}$ -Isomer von NMF mit 112° einen geringfügig kleineren Winkel α aufweist, als das NMA-Isomer $tt_{\rm C}$. Für NMF wurde die gleiche Rechnung auch ohne Dispersionskorrektur durchgeführt (siehe Tab. 4-10). Dies führt einerseits zu einer Umkehrung der energetischen Reihenfolge bei den tt-Isomeren, wo nun $tt_{\rm H}$ um 0.9 kJ·mol⁻¹ (nullpunktskorrigiert) stabiler ist, andererseits zu einer Vergrößerung von α um 15–17° für beide tt-Dimere, während die Länge der Wasserstoffbrückenbindung um 5–6 pm abnimmt. Dies entspricht, bis auf die energetische Situation, den Beobachtungen für Rechnungen ohne Dispersionskorrektur bei NMA. Die Unterschiede zwischen $tt_{\rm N}$ und $tt_{\rm H}$ in der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung mit und ohne Dispersionskorrektur sind jedoch für NMF aufgrund der fehlenden Methylgruppe am Carbonyl-Kohlenstoff größer. Ursächlich sind hier also, wie schon bei NMA, sterische Gründe.



Abb. 5-12. Molekülgeometrien der *trans-trans-*, *cis-trans-* und *cc-*NMF Minimumstrukturen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die Indizes beziehen sich auf das Amin-seitige (tt_N) oder das Formyl-seitige (tt_H) freie Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs, das als Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung fungiert. Gestrichelte Linien zeigen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an. Relative Energien, Dissoziationsenergien und geometrische Parameter sind in Tabelle 5-11 aufgeführt.

Tab. 5-11. Berechnete Eigenschaften der NMF-Dimere tt_N , tt_H und cc, sowie des gemischten Dimers ct auf B3LYP/aVTZ-Niveau mit und ohne Dispersionskorrektur. Angegeben sind die relativen elektronischen und nullpunktskorrigierten Energien ΔE_{el} bzw. ΔE_0 , sowie Dissoziationsenergien D_{el} und D_0 . Länge der Wasserstoffbrückenbindung $d(H\cdots O)$, der Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung mit der C=O-Bindung $\alpha(H\cdots O=C)$, die niedrigste Frequenz in doppelt-harmonischer Näherung \tilde{v}_{min} und die Dipolmomente μ/D .

	tt _N		tt _H		сс		 ct		
	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	
$\Delta E_{ m el}$ / kJ·mol ⁻¹	26.4	24.4	27.9	22.9	0.0	0.0	 19.8	17.5	
ΔE_0 / kJ·mol ⁻¹	23.6	20.7	25.0	19.8	0.0	0.0	18.5	16.1	
D _{el} / kJ⋅mol ⁻¹	33.5	23.9	32.0	25.3	69.5	57.1	44.9	35.2	
D_0 / kJ·mol ⁻¹	29.2	20.7	27.8	21.7	52.8	49.8	34.3	29.5	
$\alpha(H \cdots O = C) / \circ$	139	154	112	129	120	121	107	108	
$d(H \cdots O) / pm$	193	199	192	197	182	186	186	190	
\tilde{v}_{min} / cm ⁻¹	21	9	18	13	34	36	34	36	
μ / D	7.3	8.0	8.0	8.9	0.0	0.0	2.3	2.4	

Vergleich von Theorie und Experiment Für die Amid A-Region befinden sich die harmonischen Frequenzen als skaliertes Strichspektrum (Faktor: 0.9646) im unteren Teil von Abbildung 5-8. Um die beiden berechneten, energetisch sehr ähnlichen Dimere tt_N und tt_H der Bande bei 3395 cm⁻¹ im Ramanspektrum der Amid A-Region (siehe Abb. 5-9) zuzuordnen, bietet sich der Vergleich mit den Dimeren des strukturell sehr ähnlichen NMA an. Im Amid A- Spektrum von NMA finden sich zwei Dimerbanden, die der Donor-NH-Streckschwingung der beiden NMA-Dimere tt_N und tt_C zugeordnet sind. Diese beiden Signale sind um -112 cm^{-1} und -141 cm^{-1} gegenüber der *t*-Monomerbande verschoben und liegen damit 29 cm⁻¹ auseinander (siehe Tab. 4-9). Der energetische Unterschied wird auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau zu $0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet und ist damit um eine Größenordnung geringer als bei den NMF-Dimeren mit $1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. Tab. 4-10 und Tab. 5-11), weshalb für das tt_H -NMF, wenn überhaupt, nur ein sehr schwaches Signal erwartet werden kann. Zur Abschätzung der tt_H -Bandenposition werden die Ergebnisse der harmonischen B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnungen von NMA und NMF verglichen. Dies geschieht unter der Annahme, dass aufgrund der Ähnlichkeit der Dimerstrukturen die gleiche theoretische Methode eine vergleichbare Differenz der Bandenpositionen bei ähnlicher Überschätzung voraussagt.

Für NMA überschätzt die harmonische Rechnung mit einer Differenz von 35 cm^{-1} den experimentellen Abstand um 21% (siehe Tab. 4-11). Die Rechnungen für NMF ergeben mit einer Differenz der harmonischen Wellenzahlen von tt_{N} - und tt_{H} -NMF von 40 cm^{-1} (siehe Tab. 5-12) und 21% Überschätzung eine hypothetische Bandenposition von 34 cm^{-1} unterhalb der Bande bei 3395 cm^{-1} , also bei ca. 3361 cm^{-1} . An dieser Stelle ist im Raman-Spektrum in Abbildung 5-9 tatsächlich eine sehr breite Bande mit geringer Intensität zu beobachten, deren Position im Amid A-Übersichtsspektrum in Abbildung 5-8 zu 3367 cm^{-1} bestimmt wird. Die energetischen Verhältnisse der beiden NMF-Dimere und die Analogie zu NMA legen eine Zuordnung von tt_N -NMF zur 3395 cm^{-1} - und tt_H zur 3367 cm^{-1} -Bande nahe. Damit lässt sich grob das maximale tt-Dimerverhältnis abschätzen. Hierzu wird ein Peakflächenverhältnis von tt_H : $tt_N = 2.3 : 6.1$ für die höchstkonzentrierte Messung abgelesen (cyanfarbenes Spektrum (e) in Abb. 5-8 und 5-9), was nach einer Korrektur um die theoretischen differentiellen Streuquerschnitte (siehe Tab. 5-12) mit Gleichung 2-5 einem maximalen Stoffmengenanteil von $1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nach Boltzmann eine maximale Schwingungstemperatur von 117 K.

Für die Akzeptorbande ergibt sich für $tt_{\rm H}$ mit einer Verschiebung von $-2 \,{\rm cm}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit der experimentellen Bande bei 3498 cm⁻¹, die bereits als mögliche Akzeptorbande diskutiert wurde, während für $tt_{\rm N}$ eine Blauverschiebung um 7 cm⁻¹ berechnet wird. Sowohl der relative Energieunterschied als auch die näher am Experiment liegende, berechnete Donor-Bandenposition spricht für $tt_{\rm N}$ als das vorherrschende Dimer in der NMF-Gasphase. Allerdings ist die Vorhersage einer Blauverschiebung für die freie NH-Streckschwingung unrealistisch, so dass hier die Rechnung zu $tt_{\rm H}$ die bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert (siehe auch Abb. 5-9).

In der Literatur wurde von Desfrançois *et al.* [45] in einer empirischen Rechnung tt_N als stabilstes *trans-trans*-Dimer bestimmt. Zu der Argon-Matrix-Studie von Crespo-Otero *et al.* [267] gehört auch eine gründliche Suche nach möglichen Dimerstrukturen auf B3LYP-D3/aVTZ-Niveau, die nicht nur tt_N um 1.3 kJ·mol⁻¹ stabiler als tt_H vorhersagt, sondern auch die in Abbildung 5-12 dargestellten gleichen Geometrien für das gemischte *ct*-Dimer und das zyklische *cc*-Dimer findet. Die oben bereits diskutierte Präferenz im *tt*-Dimer für die H-seitige Koordination am Akzeptor-Sauerstoffatom in Rechnungen ohne Dispersionskorrektur stimmt mit den B3LYP- Rechnungen von Tan *et al.* [268] und Albrecht *et al.* [51] überein. Die wenigen in der Literatur durchgeführten Frequenzrechnungen zu NMF-Dimeren sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Unter der Voraussetzung, dass die von Lee [256] bei 3177 cm⁻¹ im FTIR-Spektrum gefundene Bande sich tatsächlich der antisymmetrischen NH-Streckschwingung im *cc*-Dimer zuordnen lässt und sich die Überschätzung der Rotverschiebung durch die B3LYP-D3(BJ)-Rechnung von somit 47 cm⁻¹ (vgl. Tab. 5-12) auch auf die entsprechend Raman-aktive, symmetrische NH-Streckschwingung übertragen lässt, wäre die gesuchte *cc*-Dimerbande um 3123 cm⁻¹ zu finden. Dies liegt sehr nahe an der bereits dem *t*-Monomer zugeordneten Bande bei 3113 cm⁻¹. Tatsächlich findet sich im Spektrum in Abb. 5-8 eine sehr kleines, breites Signal bei 3123 cm⁻¹. Eine Überprüfung dieser Zuordnung durch eine Normierung der Spektren auf diese Bande ist aufgrund der geringen Intensität nicht möglich. Daher kann aufgrund der stark vereinfachten Annahmen keine eindeutige Zuordnung zum *cc*-Dimer getroffen werden. Weiterhin steht der möglichen *cc*-Dimerbande im FTIR bei 3177 cm⁻¹ ein schwaches Signal bei 3178 cm⁻¹ im Raman-Jet gegenüber, wobei es sich aber aufgrund des für *C*_{2h}-symmetrische Moleküle geltenden Alternativverbots nicht um die antisymmetrische NH-Streckschwingung handeln kann.

Von den vielen weiteren Banden in Abbildung 5-8 lässt sich keine eindeutig dem gemischten Dimer zuordnen.

Tab. 5-12. Berechnete Normalmoden der *tt-*, *ct-* und *cc-*Dimere von NMF für die N–H- und C=O-Streckschwingung des Donor- und Akzeptormoleküls auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden (\tilde{v}_{Ra}) und FTIR-Banden \tilde{v}_{IR} . Relative Verschiebungen zur entsprechenden Monomerbande stehen in runden Klammern. In eckigen Klammern stehen experimentelle Werte, deren Zuordnung nicht eindeutig geklärt ist. Angegeben sind zudem die harmonischen Wellenzahlen ω , die IR-Intensität *A* und der differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.274 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie nach Gl. 3-13. In Klammern ist die relative Verschiebung zur harmonischen Wellenzahl des entsprechenden Monomerkonformers angegeben. Die Buchstaben "a" und "d" im Index stehen für Akzeptor und Donor und wechseln für das zyklische *cc*-Dimer zu "as" und "s" für die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung (Weitere Daten der Frequenzrechnungen befinden sich in den Tab. A-20 und A-21 im Tabellenwerk in Anhang A.8.).

		Ç ,						
Konform	er	ω / cm $^{-1}$	$A / { m km} \cdot { m mol}^{-1}$	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$	$ ilde{v}_{Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{\rm IR}$ / cm $^{-1}$		
NH-Streckschwingungen:								
$v_{\rm NH-a}$	tt _H	3627 (-2)	35	1.06	[3408 (3)]	—		
	tt _N	3636 (+7)	37	1.20	[3496 (-3)]	—		
	ct	3629 (±0) ^a	33	1.02	—	_		
V _{NH-d}	ttн	3452 (-177)	662	3.37	0005 (100)	0004 (107)0		
	tt _N	3492 (-137)	511	2.13	3395 (-106)	3394 (-107)		
	ct	3312 (-282) ^b	766	3.40	—	—		
V _{NH-as}		3265 (-329)	1595	0	_	[3177 (<i>—</i> 282)] ^c		
V _{NH-s}	CC	3211 (-383)	0	5.33	—	_		
CO-Streckschwingungen:								
$v_{\rm CO-d}$	tt _H	1755 (-12)	240	0.32	[1700 (15)] d	[1700 (15)] d		
	tt _N	1756 (-11)	305	0.31	[1729 (-15)]	[1729 (-15)]		
	ct	1761 (-13) ^b	717	0.19	—	_		
V _{CO-a}	ttн	1741 (-26)	656	0.81				
00 a	tt _N	1743 (–24)́	527	0.53	[1/15 (-29)] ^a	[1715 (-29)] ^a		
	ct	1709 (-58) ^a	160	0.86	[1684]	—		
V _{CO-as}		1762 (-12)	1082	0	_	_		
$v_{\rm CO-s}$	СС	1724 (-50)	0	0.48	_	_		

^a: bezogen auf t_s ; ^b: bezogen auf c_s ; ^c: Jet-FTIR aus: Lee [256]; ^d: weitere *tt*-Dimerbanden bei 1738 (-6) und 1707 (-37).

Die Frequenzrechnung ergibt für die beiden *tt*-Dimere jeweils für Akzeptor- und Donor-CO-Streckschwingung fast die gleichen Bandenpositionen mit ähnlich großen IR-Intensitäten bzw. Raman-Aktivitäten, sodass auch der Vergleich der skalierten harmonischen Frequenzen (Faktor 0.987) mit den FTIR- und Raman-Jetspektren der Amid I-Region in Abbildung 5-11 keine Präferenz für eines der beiden Isomere zeigt. Deren skalierte Schwingungswellenzahlen berechnen sich zu $(1733\pm1) \text{ cm}^{-1}$ für die CO-Streckschwingung des Wasserstoffbrückendonors (freie Carbonylgruppe) und $(1719\pm1) \text{ cm}^{-1}$ für diejenige des -akzeptors. In Anbetracht der üblichen Überschätzung der Rotverschiebung von Clustern durch die B3LYP-Rechnung, wird die oben getroffene Zuordnung der beiden Dimerbanden bei 1715 und 1707 cm⁻¹ als Donor- und Akzeptorbande des *tt*-Isomers nicht bestätigt. Vielmehr deuten Verschiebungen von -11 cm^{-1} und -12 cm^{-1} für die Donor- sowie -24 cm^{-1} und -26 cm^{-1} für die Akzeptorbande aus den harmonischen Frequenzrechnungen auf eine Zuordnung zu dem, als Überlappung von heißer Bande und Dimerbande interpretierten, Signal bei 1729 cm⁻¹ (-15 cm^{-1}) und zu der Bande bei 1715 cm⁻¹ (-29 cm^{-1}).

Für das eigentlich gesuchte *cc*-Dimer sagt die Frequenzrechnung mit -12 cm^{-1} eine nur schwach verschobene Bande für die IR-aktive Mode der CO-Streckschwingung voraus, die, wenn überhaupt vorhanden, dann vollständig von der breiten und intensiven Amid I-Bande des IR-Spektrums überdeckt wird. Für die komplementäre Schwingung im Raman-Spektrum wird eine harmonische Schwingungswellenzahl von 1724 cm⁻¹ berechnet und wird somit um -50 cm^{-1} gegenüber dem *cis*-Monomer verschoben vorhergesagt. Dies entspricht einer skalierten Wellenzahl von 1702 cm⁻¹, was unter Berücksichtigung der bereits angesprochenen Überschätzung der Rotverschiebung in guter Übereinstimmung mit der 1707 cm⁻¹-Bande im Raman-Spektrum ist. Dieser Bande wurde weiter oben bereits als Akzeptorbande der CO-Streckschwingung des *tt*-NMF zugeordnet. Die voraussichtliche Bandenposition des *cc*-Dimers fällt also mit einer Bande des in der Expansion statistisch häufiger gebildeten *tt*-NMF-Clusters zusammen und wird daher ebenfalls nicht nachzuweisen sein.

Der skalierte Wert der Normalschwingung des *trans*-Akzeptors von *ct*-NMF liegt bei 1687 cm⁻¹. Dieses Dimer hat ähnlich zum *cc*-Dimer eine zyklische Struktur, die neben der NH····OC-Wasserstoffbrücke eine zweite lokale intermolekulare Wechselwirkung zwischen der CH-Gruppe des *trans*-Konformers und der Carbonylgruppe des *cis*-Konformers besitzt (siehe Abb. 5-12). Dies führt, trotz der C_1 -Symmetrie des Dimers, zu lokalen Symmetrien der Normalmoden von NHund CO-Streckschwingung und damit zu einer Unterscheidung in dominant IR- und Ramanaktive Moden. Daher ist die zweite CO-Streckbande hauptsächlich Raman-aktiv, was in den Strichspektren in Abbildung 5-11 dargestellt ist. Hier findet sich mit einer Bande bei 1684 cm⁻¹ eine mögliche Entsprechung im Raman-Spektrum. Dies ist zwar in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie, aber alleine zu wenig für eine sichere Zuordnung.

5.4 Trimere und höhere Aggregate

Sowohl die Spektren der Amid I-Bande als auch die im N–H-Streckbereich zeigen einige weitere Signale, wie z. B. die große, breite Bande bei ca. 3250 cm^{-1} im Raman-Jetspektrum in Abbil-

dung 5-8, die ihren Ursprung in größeren Clustern haben können. In diesem Abschnitt soll der Schwerpunkt auf die nächstgrößeren Aggregate, nämlich die NMF-Trimere gelegt werden. Dazu werden die entsprechenden Spektren in den Abbildungen des vorherigen Abschnitts auf die identifizierten Dimerbanden normiert, um Banden größerer Aggregate aufzudecken.

Amid A Diese Darstellung erfolgt für die Raman-Spektren im NH-Streckbereich in Abbildung 5-13 durch eine Normierung auf die *tt*-Dimerbande bei 3395 cm⁻¹. Auf deren niederfrequenter Seite sind zwei Banden bei 3367 und 3338 cm⁻¹ erkennbar, die mit zunehmender Konzentration (von Spektrum (a) bis (e)) an Intensität zunehmen, wobei Wachstum und Form der Bande bei 3338 cm⁻¹ darunterliegende Banden größerer Cluster nahelegen. Die Bande bei 3367 cm⁻¹ wurde im vorherigen Abschnitt aufgrund analoger Verschiebungen im NMA als NH-Streck-Donorbande des tt_H-Dimers zugeordnet. Die vorliegende Darstellung belegt, dass hier Cluster größer als Dimere vorliegen, weshalb eine Interpretation als tt_H-Dimer zumindest unvollständig ist. Dies entspricht einer Rotverschiebung von 134 und $163 \, \text{cm}^{-1}$ gegenüber dem *trans*-Monomer und lediglich 28 und 57 cm⁻¹ gegenüber dem *tt*-Dimer und ist deutlich geringer, als aufgrund des kooperativen Effekts in Wasserstoffbrücken-gebundenden Amidketten [195, 225] für Trimere zu erwarten ist. Dies spricht, analog zu den Ergebnissen zu NMA, ebenfalls für ein zyklisches Trimer. Bei den drei NMF-Molekülen sollten sich gegenüber NMA aufgrund der fehlenden Methylgruppe aus sterischen Gründen die intermolekularen Abstände verringern und damit die Ringspannung eines zyklischen NMF-Trimers erhöhen. Auch für NMF wären durch eine parallele und eine antiparallele Anordnung von drei trans-Monomermolekülen zwei Trimere denkbar, die durch einen geringen Energieunterschied beide in der Jet-Expansion populiert sein können und ursächlich für die beiden gefundenen Banden sind. Daher wird zunächst einmal von einem zyklischen ttt-Trimer bei NMF ausgegangen.

Amid I–III Das FTIR-Spektrum im CO-Streckbereich (Abb. 5-14, oben) ist auf das Dimersignal bei 1715 cm⁻¹ normiert. Dabei ist ein Wachstum der Bande bei 1707 cm⁻¹ mit zunehmender NMF-Konzentration erkennbar. Dies deutet auf ein Trimersignal hin, das intensitätsmäßig unterhalb der bereits den Dimeren zugeordneten Bande liegt und unterstützt die Hypothese eines zyklischen Trimers mit Ringspannung, da in diesem Fall keinerlei Verschiebung zum Dimer vorliegt.

In der gleichen Abbildung unten befindet sich das auf die Dimersignale normierte Raman-Spektrum. Es ist erkennbar, dass die Bande bei 1674 cm^{-1} mit steigender Sättigertemperatur und damit auch zunehmender NMF-Konzentration insbesondere für die höchste Konzentration (cyanfarbenes Spektrum) an Intensität gewinnt. Auch die Bande bei 1684 cm^{-1} zeigt eine geringe Zunahme, was bedeuten würde, dass die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung eine Rotverschiebung von 55 und 45 cm^{-1} gegenüber dem *trans*-Monomer erfährt.

Der Vergleich mit dem zyklischen NMA-Trimer, dessen Verschiebung bei -59 cm^{-1} für die asymmetrische CO-Streckschwingung liegt (siehe Tab. 4-13), ist ein Indiz für eine Zuordnung vor allem der Bande bei 1674 cm⁻¹ als Signal eines zyklischen NMF-Trimers.

Der große Unterschied in der Trimer-Bandenposition zwischen dem FTIR- und dem Raman-


Abb. 5-13. Auf das *tt*-Dimer von NMF normierte Raman-Jetspektren in der Amid A-Region zum Nachweis möglicher Trimerbanden. Gleiche Spektren und Rechnungen wie in Abb. 5-8, jedoch auf die v_A^{tt} -Bande bei 3395 cm⁻¹ normiert. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnung sind in den Tabellen 5-11 und A-20 enthalten.)

Spektrum von 33 cm⁻¹ spricht ebenfalls für ein zyklisches Trimer, dessen lokale Symmetrien der CO-Streckschwingung für eine Art Alternativverbot sorgen. Es sollte sich also im Spektrum, genauso wie beim NMA-Trimer, zwischen einer Raman-aktiven, symmetrischen Normalmode und zwei IR-aktiven, asymmetrischen Normalmoden unterscheiden lassen.

Dabei sei angemerkt, dass eine direkte Vergleichbarkeit von NMF und NMA nur bedingt gegeben ist, da insbesondere in kleinen zyklischen Aggregaten mit hoher Ringspannung der sterische Einfluss des Einzelmoleküls eine signifikante Rolle spielt. Inwieweit die fehlende Methylgruppe im NMF Einfluss auf die Wasserstoffbrückenbindungslänge *d* und den intermolekularen Bindungswinkel α und damit auch indirekt auf die Verschiebung der an der Wasserstoffbrücke beteiligten Amidbanden hat, wird nun unter Einbeziehung der Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen analysiert.

Quantenschemische Rechnungen Da es bisher keine experimentellen Daten zu Trimeren von NMF gibt, wird die weitere Interpretation der Spektren auf den Vergleich mit NMA und die Ergebnisse harmonischer Frequenzrechnungen aufgebaut. Die Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau wurden auch für das NMF-Trimer mit und ohne Dispersionskorrektur durchgeführt. Dabei ergeben sich die beiden vermuteten zyklischen Trimere, die hier analog zu NMA als ttt_p und ttt_a entsprechend einer parallelen (p) oder antiparallelen (a) Ausrichtung der Amidgruppen zueinander bezeichnet werden. Zusammen mit einer möglichen Konforma-



Abb. 5-14. Auf das *tt*-Dimer von NMF normierte FTIR- (oben) und Raman-Jetspektren (unten) in der Amid I-Region zum Nachweis möglicher Trimerbanden. Gleiche Spektren wie in Abb. 5-11, jedoch auf die v_1^{tt} -Bande normiert (Details zu den Messungen den Frequenzrechnungen, siehe ebenda.). Die Strichspektren in der Mitte entsprechen denen in Abb. 5-11, ergänzt um die skalierten Frequenzen der CO-Streckschwingungsmoden in den zyklischen Trimeren *ttt*_a und *ttt*_p auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die Darstellung von *ttt*_p im Strichspektrum visualisiert die zweifache Entartung der zugrundeliegenden Schwingungsmode. Deren tatsächliche Position wird durch ein kleines x zwischen den beiden Symbolen gekennzeichnet.



Abb. 5-15. Molekülstrukturen der beiden zyklischen *trans*-NMF Trimere ttt_a und ttt_p und des linearen Trimers ttt_1 auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Die Amidgruppen der Monomereinheiten sind dabei entweder gleich ausgerichtet (parallel, ttt_p) und es liegt C_3 -Symmetrie vor oder eines der drei Monomere hat eine antiparallele Ausrichtung (ttt_a). Relative Energien, Dissoziationsenergien und geometrische Parameter sind in Tabelle 5-13 aufgeführt.

tion für ein lineares Trimer sind die Strukturen in Abbildung 5-15 dargestellt. Die optimierte Geometrie des ttt_p -NMF besitzt, wie das entsprechende NMA-Trimer, C_3 -Symmetrie. Durch die nicht vorhandene Methylgruppe am Carbonyl-Kohlenstoffatom und die daraus resultierende verminderte sterische Hinderung bei der Clusterbildung führt dies bei ttt_a -NMF zu einer asymmetrischen zyklischen Struktur in der ein NMF-Molekül nach außen ragt und die für ttt_a -NMA berechnete, fassartige Struktur aufgibt. Wie stark die Verzerrung der Fassstruktur im ttt_a -NMF ist, wird auch durch die Bindungswinkel α verdeutlicht, die sich für das NMF-Trimer um 13° unterscheiden (siehe Tab. 5-13), während der Unterschied bei NMA nur bei 6° liegt.

Die Struktur von *ttt*_l-NMF wird nur aufgrund einer einheitlichen Nomenklatur als "linear" bezeichnet, auch wenn diese hier stark gekrümmt ist, was durch Dispersionswechselwirkungen der Methylgruppen mit dem freien Sauerstoffatom stabilisiert wird. Dies wird aus der gleichen Rechnung ohne Dispersionskorrektur ersichtlich, die für das stabilste offenkettige Trimer eine deutlich "linearere" Struktur ergibt, die ohne Dispersionskorrektur ein Dipolmoment von 13.6 D aufweist, während die in Abbildung 5-15 abgebildete Struktur ein Dipolmoment von 4.2 D besitzt (siehe Tab. 5-13).

	ttta		<i>ttt</i> p		tttı		
	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	B3LYP-D3(BJ)	B3LYP	
$\Delta E_{ m el}$ / kJ·mol ⁻¹ ΔE_0 / kJ·mol ⁻¹	0.0 0.0	0.0 0.0	3.3 2.0	4.2 3.0	9.7 8.6	4.0 1.4	
D _{el} / kJ⋅mol ^{−1} D ₀ / kJ⋅mol ^{−1}	92.2 80.4	59.8 49.7	89.0 78.3	55.5 46.7	82.6 71.8	55.8 48.3	
$\alpha(H \cdots O=C) / ^{\circ}$	112 105 99	112 104 106	106	111	112 139 -	151 133 	
$d(H\cdotsO)$ / pm	200 204 204	218 212 211	202	216	198 188 -	194 193 —	
$ ilde{ u}_{min}$ / cm $^{-1}$ μ /D	20 1.0	21 0.9	10 3.1	3.8 2.3	27 4.2	6.8 13.6	

Tab. 5-13. Berechnete Eigenschaften der zyklischen NMF-Trimere ttt_a und ttt_p , sowie des linearen Trimers ttt_1 auf B3LYP/aVTZ-Niveau mit und ohne Dispersionskorrektur (zugehörige Strukturen befinden sich in Abb. 5-15). Für eine Erklärung der Bezeichnungen, siehe Tab. 5-11.

Die Gegenüberstellung der zwei zyklischen Trimere und des stabilsten "linearen" Trimers von NMF in der Tabelle ergibt mit den dispersionskorrigierten B3LYP-Rechnungen ttt_a als stabilste Trimerstruktur. Es ist bezogen auf die Nullpunktsenergie um $2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als das ttt_p -Trimer und um ca. $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als die offenkettige Struktur. Anders als für NMA wird ttt_1 unter Vernachlässigung der Dispersionskorrektur nicht zum stabilsten Trimer, allerdings reduziert sich der Unterschied zu ttt_a auf $1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist somit stabiler als das C_3 -symmetrische zyklische Isomer. Während sich die beiden zyklischen Isomere bezüglich des Bindungswinkels α und der Wasserstoffbrückenlänge d kaum unterscheiden, wenn für die asymmetrische Struktur der jeweilige Mittelwert betrachtet wird, führt die Dispersionskorrektur generell zu kleineren Werten für α und größeren Bindungsabständen. Die Dispersionskorrektur sorgt also erwartungsgemäß für eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung, reduziert also Molekülabstände und erhöht die Ringspannung.

Die Struktur von NMF-Trimeren findet in der Literatur nur geringe Beachtung. Es gibt eine Reihe von Arbeiten, die die supramolekulare Struktur von flüssigem NMF sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht haben [49, 244, 245, 269, 270], wobei jedoch nur vereinzelt auf lokale Strukturen eingegangen wird. So werden in der Arbeit von Hammami *et al.* [270] in einer Kombination von Röntgen-Streuexperimenten und DFT-Rechnungen für das NMF-Trimer drei stabile Strukturen gefunden. Dabei bilden drei *cis*-NMF-Moleküle ein zyklisches Trimer als stabilste Struktur, während für *ttt*-NMF nur eine lineare Struktur postuliert wird. Dies deckt sich mit einfachen *ab initio*-Rechnungen (Restricted Hartree-Fock mit 3-21G-Basissatz), die für *trans*-NMF erst ab einer Clustergröße von fünf Molekülen eine zyklische Struktur vorschlagen [49].

Ein potentiell zyklischer *ttt*-NMF-Cluster wird erstmals von Desfrançois *et al.* [45] am Rande einer Studie an Amid-Clustern im Molekularstrahl mit der *Rydberg-Elektronen-Transfermethode* erwähnt. Hier ist von einem *ttt*-Trimer mit einem permanenten Dipolmoment $\mu = 0.36$ D die Rede, was auf eine zyklische Form hindeutet. Tan *et al.* [268] haben eine systematische Untersuchung des kooperativen Effekts in NMF-Oligomeren auf B3LYP/VTZ-Niveau durchgeführt, ohne jedoch auf zyklische Strukturen näher einzugehen.

DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31G*-Niveau mit *Counterpoise*-Korrektur ergeben zyklische Strukturen als stabilste Cluster für alle NMF-Oligomere mit Clustergrößen n = 2-6 [264]. Hier wird erstmalig das *ttt*-NMF als sogenanntes *head-to-tail*-verknüpftes Trimer beschrieben, in der die zwischenmolekularen Wechselwirkungen hauptsächlich auf NH···OC-Wasserstoffbrückenbindungen basieren.

Vergleich von Theorie und Experiment Um die postulierten zyklischen Strukturen weiter zu bestätigen, werden in den Abbildungen 5-13 und 5-14 die Ergebnisse der doppelt-harmonischen Frequenzrechnungen der beiden stabilsten zyklischen Trimerstrukturen ttt_a und ttt_p als skalierte Strichspektren den gemessenen Spektren gegenüber gestellt. In der Amid A-Region liegen lediglich Raman-Jetmessungen vor, so dass nur die Betrachtung der symmetrischen NH-Streckschwingung sinnvoll ist. Die skalierten Werte der Rechnungen liegen bei einer Verschiebung von -171 cm^{-1} für ttt_a und -145 cm^{-1} für ttt_p und entsprechen damit sehr gut den Signalen bei 3338 cm⁻¹ und 3367 cm⁻¹ im Raman-Spektrum, deren Rotverschiebung sie erwartungsgemäß überschätzen (siehe Tab. 5-14). Dies bestätigt die oben getroffene erste Zuordnung der beiden Banden als Trimerbanden von NMF und ist zudem konsistent mit den Ergebnissen aus der Geometrieoptimierung in Tabelle 5-13, aus denen für das ttt_a -Trimer aufgrund des stabileren Clusters die intensivere und aufgrund der geringeren Ringspannung eine stärker rotverschobene Bande zu erwarten wäre. Auffällig ist, dass die berechneten und skalierten Frequenzen für die Trimere wesentlich besser zum Spektrum passen, als die für das tt_N -Dimer (siehe Abschnitt "Dimere"), wo die Rotverschiebung deutlich überschätzt wird.

Tab. 5-14. Berechnete Normalmoden der zyklischen *ttt*-Trimere von NMF für die N–H- und C=O-Streckschwingung des Donor- und Akzeptormoleküls auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden (\tilde{v}_{Ra}) und FTIR-Banden \tilde{v}_{IR} mitsamt relativer Verschiebung zur *trans*-Monomerbande in Klammern. Die Moden sind in hauptsächlich IR-aktive asymmetrische (as) und hauptsächlich Raman-aktive symmetrische (s) aufgeteilt und beziehen sich auf lokale Symmetrieeffekte in der zyklischen Struktur. Alle weiteren Angaben sind analog zu Tab. 5-12 gewählt. (Weitere Daten der Frequenzrechnungen befinden sich in den Tab. A-20 und A-21 im Tabellenwerk in Anhang A.8.).

Mode	Konformer	ω / cm^{-1}	$A / \mathrm{km} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$	10 $^{35}\sigma^\prime$ / m $^2~ m sr^{-1}$	$ ilde{v}_{ m Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{ m IR}$ / cm $^{-1}$
NH-Str	eckschwingur	igen:				
$v_{\rm NH}^{\rm as}$	ttta	3477 (-152)	362	0.50		
		3471 (-158)	463	0.33		
	ttt _p	3500 (-129)	377	0.38	-	—
		3500 (-129)	377	0.38		
$v_{\rm NH}^{\rm s}$	ttt _a	3458 (-171)	14	2.91	3338 (-163)	
	tttp	3484 (-145)	5	2.27	3367 (-134)	-
CO-Str	eckschwingur	igen:				
$v_{\rm CO}^{\rm as}$	ttta	1741 (-26)	566	0.05		
00		1736 (-31)	488	0.10		
	ttt _p	1736 (-31)	469	0.10	-	(1707 (-22)
		1736 (-31)	469	0.10)
v_{CO}^{s}	ttta	1710 (-57)	13	0.70		
	ttt _p	1706 (-61)	83	0.62	<pre>} 1074 (−55)</pre>	_

In der Amid I-Region ergeben sich zum einen zwei asymmetrische CO-Streckschwingungen v_{CO}^{as} , die nahezu ausschließlich IR-aktiv sind und für das ttt_a -Trimer bei 1741 cm⁻¹ und 1736 cm⁻¹ liegen, während für das ttt_p eine zweifach entartete Normalschwingung bei 1736 cm⁻¹ berechnet wird. Zum anderen liegt eine symmetrische Normalmode v_{CO}^{s} vor, die hauptsächlich Raman-aktiv ist und mit 1710 cm⁻¹ für ttt_a und 1706 cm⁻¹ für ttt_p mit ca. 59 cm⁻¹ deutlich weiter rotverschoben ist als die v_{CO}^{as} -Moden (Skalierungsfaktor der Wellenzahlen x = 0.987; siehe Tab. 5-14).

Die Rechnungen ergeben also die erwartete IR/Raman-Komplementarität der CO-Streckschwingungen und unterstützen die getroffene Zuordnung der Banden bei 1707 cm⁻¹ im FTIR-Spektrum und bei 1674 cm⁻¹ im Raman-Spektrum als Trimerbanden durch vergleichbare Rotverschiebungen gegenüber dem *t*-Monomer. Wenn anstatt der relativen Verschiebungen die normierten Wellenzahlen der Rechnungen mit den Bandenpositionen des Experiments verglichen werden, wäre auch eine Zuordnung der Bande bei 1684 cm⁻¹ als Trimerbande legitim.

Die beiden berechneten Konformere ttt_a und ttt_p sind im Spektrum nicht unterscheidbar, wobei aufgrund der Daten in Tabelle 5-13 davon ausgegangen werden kann, dass das ttt_a -

Trimer das stabilere Konformer ist und somit den Hauptanteil des Trimersignals in den Spektren verursacht.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wird *N*-Methylformamid als das kleinste sekundäre Amid untersucht und damit die Arbeit zu NMA im vorangegangenen Kapitel ergänzt. DFT-Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau ergeben sowohl für *cis*- als auch *trans*-NMF-Monomere die Methylgruppe in *syn*-Stellung als stabilste Konformation, wobei t_s das globale Minimum darstellt.

Die Raman-spektroskopische Untersuchung des Monomers erfolgte in drei Spektralbereichen: in der Amid A-Region oberhalb von 3000 cm⁻¹ sowie erstmalig in der Region der Amidbanden I–III zwischen 1800 und 1100 cm⁻¹ und im niederfrequenten Bereich zwischen 1000 und 200 cm⁻¹. Dabei lassen sich die Banden in den Spektren durch den Vergleich mit Literaturwerten und den Ergebnissen skaliert doppelt-harmonischer Frequenzrechnungen eindeutig den Amidmoden A, I, III und IV zuordnen. Für alle genannten Banden bis auf Amid I ist das weniger stabile *cis*-Konformer im Spektrum neben dem dominanten *trans*-Konformer erkennbar.

Durch die gute Auflösung und das sehr gute Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ist in der Amid A-Bande und der Amid-I-Bande eine Substruktur erkennbar, die mithilfe von Temperaturreihen auf heiße Banden zurückgeführt werden können. Dabei erweisen sich anharmonische Frequenzvorhersagen auf Basis der VPT2-Methode trotz ausschließlich reeller Frequenzen durch deutliche Abweichungen der berechneten Verschiebung von der experimentellen Bandenposition als wenig hilfreich. Die Probleme von VPT2-Rechnungen bei Molekülen mit sehr flachen Torsionspotentialen, wie es z. B. bei Methylgruppen der Fall ist, wurden bereits in der Diskussion für NMA ausgeführt (siehe Abschnitt 4.5) und bekommen hier aufgrund der im Vergleich zu NMA niedrigeren Barriere der *N*-Methylgruppe eine noch größere Bedeutung.

Die Raman-Messungen im niederfrequenten Bereich zeigen erstmals eine echte Amid IV-Bande des *cis*-NMF. Da diese Bande als Normalschwingung in der Molekülebene laut der durchgeführten Frequenzrechnungen nahezu keine IR-Aktivität besitzt, kann sie nicht der Bande in den IR-Spektren aus der Literatur entsprechen. Hierbei handelt es sich vielmehr um die Bande einer IR-aktiven Normalmode, die einer Torsionsschwingung entspricht und somit laut Definition keine Amidbande darstellt, allerdings im Spektrum an einer ähnlichen Position zu finden ist.

Das *cis-/trans*-Isomerisierungsgleichgewicht ist im Vergleich zu NMA bei NMF mit 8–15 % (siehe Abschnitt 5.2) deutlich weiter Richtung *cis*-NMF verschoben, weshalb die *cis*-Signale auch bei niedrigen Temperaturen noch gut erkennbar sind. Eine zu NMA analoge Ermittlung des Enthalpieunterschieds aus dem Van-'t-Hoff-Plot wird hier nur für die Amid A-Bande durchgeführt und ergibt für zwei Messungen unterschiedlicher Temperaturbereiche eine Differenz von 5(1) bzw. 6(2) kJ·mol⁻¹. Die sehr hohe relative Messungenauigkeit ist auf die konservative Fehlerabschätzung bei der Integration der Peakflächen zurückzuführen, die sich im fehlergewichteten Van-'t-Hoff-Plot niederschlagen. Dennoch liegen die beiden Ergebnisse der getrennt ausgewerteten Messreihen innerhalb der Messungenauigkeit des jeweils anderen. Sie übertreffen allerdings leicht den Wert aus der harmonischen DFT-Rechnung von 4.4 kJ·mol⁻¹. Die

Schwächen dieser Methode zur Enthalpiebestimmung wurden bereits in der Diskussion für NMA ausgeführt.

Für das Dimer als kleinstmögliches Molekülaggregat ergeben die DFT-Rechnungen die zwei fast isoenergetischen *trans-trans*-Dimere, tt_N und tt_H , das mit Abstand stabilste *cc*-Dimer und das gemischte *ct*-Dimer.

Es wurden FTIR- und erstmalig auch Ramanspektren der Amid A- und Amid I-Bande von NMF unter clusterbildenden Expansionsbedingungen aufgenommen. Die Variation der NMF-Konzentration bei konstanter Düsentemperatur liefert Spektrenserien, aus denen durch den Vergleich mit FTIR-Literaturwerten und den Frequenzrechnungen eine eindeutige Zuordnung einzelner Peaks als tt-Dimerbanden hervorgeht. Aufgrund eines nullpunktskorrigierten energetischen Unterschieds von 1.4 kJ·mol⁻¹ dominiert in der Amid A-Region des Ramanspektrums die *tt*_N-Donorbande. Der Vergleich mit den Clusterspektren und harmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau von NMA ermöglicht eine vorläufige Zuordnung der Donorbande des tt_H-NMF und eine grobe Abschätzung des tt_H-Dimeranteils. Die in Abschnitt 5.3 gemachte Abschätzung liegt zu hoch, da Banden höherer Cluster mit einbezogen wurden, die sich mit der tt_H-Bande überlagern (siehe Abschnitt 5.4). Eine erneute Abschätzung, diesmal mit einem Spektrum, das kein intensives Signal bei 3338 cm^{-1} hat und somit kaum Trimersignale aufweist (schwarzes Spektrum (a) in Abb. 5-8 und 5-9), ergibt einen Anteil von maximal 14% tt_H-NMF und somit eine maximale Schwingungstemperatur von 92K. Dieses plausible Ergebnis unterstützt den Ansatz, aus experimentell und theoretisch ermittelten Daten von NMA aufgrund struktureller Ähnlichkeiten eine grobe Abschätzung von Werten für NMF zu machen.

Die entsprechenden *tt*-Akzeptorbanden können im Raman-Spektrum aufgrund einer Uberlagerung mit den heißen Banden des *t*-Monomers nicht eindeutig zugeordnet werden.

Genauso wie bei NMA ist im Raman-Spektrum für NMF die Zuordnung der Banden im Amid I-Bereich aufgrund einer Vielzahl möglicher Dimerbanden nicht eindeutig. Der Vergleich mit Literaturwerten aus FTIR-Messungen legt eine Zuordnung der beiden Banden bei 1715 cm⁻¹ und 1707 cm⁻¹ als Streckschwingung der *tt*- Akzeptor- bzw. *tt*-Donor-Carbonylgruppe nahe. Entsprechend normierte Spektren zeigen aber, dass sich in den Banden bei 1738 cm⁻¹ und 1729 cm⁻¹ heiße Banden des *t*-Monomers mit signifikanten Anteilen von *tt*-Dimerbanden überlagern. Es liegen also sehr wahrscheinlich Resonanzen vor und eine eindeutige Zuordnung der vier Dimerbanden zur Akzeptor- oder Donorschwingung sowie zu den Dimerstrukturen *tt*_N oder *tt*_H ist nicht möglich.

Auf der Suche nach der Bande des *cc*-Dimers im Ramanspektrum kann eine bereits in der Doktorarbeit von K. Otto [112] wegen der ungewöhnlich hohen Peakintensität angezweifelte Zuordnung der Bande bei 3113 cm⁻¹ ausgeschlossen werden. Es handelt sich hierbei vielmehr mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Signal des *t*-Monomers, das auf Oberton- oder Kombinationsbanden zurückzuführen ist und durch Resonanzen eine Intensitätsverstärkung erfährt. Aufgrund einer vereinfachten Abschätzung der Überschätzung der Rotverschiebung des *cc*-Dimersignals durch die B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen gegenüber des zu erwartenden experimentellen Wertes, könnte die kleine Bande bei 3123 cm⁻¹ der *cc*-Dimerbande entsprechen. Wahrscheinlicher ist jedoch eine, durch komplizierte Resonanzen hervorgerufene, breite Verteilung der gesuchten Bande, ähnlich dem strukturell ähnlichen Ameisensäure-Dimer [29, 271]. Aufgrund der Überlagerung mit dem C–H-Streckbereich, wäre ein Raman-spektroskopischer Nachweis nur mit Hilfe von Experimenten mit *N*-deuteriertem NMF möglich.

Durch eine Normierung auf das Dimersignal lassen sich im Amid A-Raman-Spektrum zwei Trimer-Banden finden, die durch den Vergleich mit DFT-Frequenzrechnungen den beiden zyklischen Strukturen ttt_a und ttt_p zugeordnet werden können. Zudem gibt eine Gegenüberstellung von FTIR- und Ramanspektren im Amid I-Bereich Aufschluss über die Komplementarität der CO-Streckmoden aufgrund lokaler Symmetrien in Trimerclustern. Zusammen mit den durchgeführten DFT-Rechnungen belegen diese Spektren, dass auch bei NMF-Trimeren mit ttt_a eine zyklische Geometrie – ähnlich derjenigen bei NMA – die stabilste Konformation darstellt. Anders als bei NMA ist hierfür eine Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen mit einer D3(BJ)-Korrektur nicht zwingend notwendig. Ein Vergleich der berechneten Trimerstrukturen von NMF und NMA wird in der abschließenden Diskussion in Kapitel 9 angestellt.

Zwischen 3350 und 3140 cm⁻¹ entstehen mit zunehmender NMF-Konzentration eine Reihe von kleineren Banden, die jedoch von einer großen, breiten Bande überlagert werden, welche auf die Bildung größerer Aggregate zurückzuführen ist. Eine Untersuchung von Tetrameren und größeren Clustern ist mit dem *curry*-Jet nur eingeschränkt möglich und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Es kann abschließend festgestellt werden, dass es trotz des gegenüber NMA erhöhten *cis*-Monomeranteils bei NMF von 8–15 % in den hier vorliegenden Messungen keinen klaren Hinweis auf die *cc*-Dimerbande gibt, auch wenn aus allen quantenchemischen Methoden dies eindeutig als das stabilste Dimer hervorgeht. Ein experimenteller Nachweis des *cc*-Dimers erscheint beim Betrachten der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen insgesamt eher unwahrscheinlich, da in einer Messung mit statistischer Dimerbildung immer die *tt*-Dimere dominieren werden, solange der *cis*-Monomeranteil vor der Expansion nicht signifikant erhöht wird.

6 N-Phenylformamid

Inwieweit ein geringer *cis*-Monomeranteil in der Expansion ursächlich für den fehlenden eindeutigen Nachweis des *cis-cis*-Dimers in FTIR- und Raman-Schwingungsspektren ist, konnte auch mit NMF nicht geklärt werden (siehe Abschnitt 5). Daher wird nun mit *N*-Phenylformamid (NPhF) ein sekundäres Amid untersucht, dessen *cis*-Anteil in Lösung mittels NMR-Spektroskopie konzentrationsabhängig zu 27–55 % ermittelt wurde [272]. Dies wird durch weitere Studien mit NMR- [248, 273, 274] , IR- [171, 275] und Mikrowellenspektroskopie [276, 277] bestätigt. Für festes NPhF konnte gezeigt werden, dass *cis*- und *trans*-Form im Verhältnis 1:1 als Co-Kristall vorliegen [278]. Der niedrigste *cis*-Anteil wurde mit 6.5 % in 2-Photonen-REM-PI-Spektren einer Jet-Expansion in Helium und Argon gefunden [47], was jedoch immer noch über dem *cis*-Anteil der meisten bisher diskutierten Alkylamide liegt. Wenn also der *cis-cis*-Dimernachweis bisher an der Konzentration des *cis*-Monomers gescheitert ist, ist NPhF ein aussichtsreicher Kandidat für den spektroskopischen Nachweis eines *cis-cis*-Clusters als stabilstes Dimer.

NPhF ist bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff, wenig wasserlöslich, schmilzt bei ca. 46 °C und besitzt eine Siedetemperatur von 271 °C [152]. Industriell wird es z. B. in der Synthese des Fungizids *Mepanipyrim* eingesetzt [279]. Anders als NMF und NMA zählt es nicht zu den Modellpeptiden, weswegen diese Untersuchungen nur eine eingeschränkte biochemische Relevanz haben. Dennoch ist NPhF als aromatisch-substituiertes, sekundäres Amid ein interessantes System zur ergänzenden Untersuchung der *cis-/trans*-Isomerisierung und Clusterbildung sekundärer Amide. Hierbei sind vor allem die Fragen nach dem Einfluss der aromatischen Substitution auf die Molekülgeometrie und die Isomerisierungsbarriere sowie nach den intermolekularen Wechselwirkungen mit der Phenylgruppe in Dimer- und Trimeraggregaten von Interesse.

6.1 Struktur und Schwingungsspektroskopie des Monomers

Aufgrund der eingeschränkten Rotation um die C–N-Bindung der Amidgruppe, liegen auch bei NPhF *cis*- und *trans*-Konformere vor. In diesem Fall ist das *cis*-Konformer jedoch nicht planar, sondern hat einen Diederwinkel φ^{1} , der in Mikrowellenexperimenten zu 34.7(5)° [276] und in einer Kombination aus Mikrowellen- und Gasphasen-Elektronenbeugungsdaten zu 36.7° [280] bestimmt wurde. Dieser Wert wird mit 28.4–32.5° von B3LYP-Rechnungen leicht unterschätzt²⁾, während MP2-Rechnungen mit 36.2–42.9° den Winkel treffen bzw. leicht überschätzen [276,

¹⁾Definition: siehe Abschnitt 2.1. In der entsprechenden Literatur der Mikrowellenspektroskopie wird dieser Winkel üblicherweise mit τ bezeichnet.

²⁾Diese Arbeit, Blanco *et al.* [276] und Marochkin und Dorofeeva [280]

280, 281]. Aufgrund dieser nicht-planaren Struktur gibt es zwei isoenergetische, enantiomere Konformationen von *cis*-NPhF [281]. Die Molekülstrukturen der *cis*- und *trans*-Konformere in Abbildung 6-1 dargestellt.



Abb. 6-1. Minimumstrukturen von *trans*- und *cis*-NPhF nach Geometrieoptimierung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau $(E_0(t) = E_0(c) - 2.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$. Während *t*-NPhF planar und damit C_s -symmetrisch ist, ist die Phenylgruppe bei *c*-NPhF ca. 29.3° aus der Amidebene gedreht (rechts oben).

Die Höhe der Barriere zwischen den beiden *cis*-Konformationen wurde aus Mikrowellenspektren zu $1.82(2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt [276]. Die Geometrie am Sattelpunkt entspricht einer planaren Struktur mit *C*_s-Symmetrie. Diese Barriere führt zu einer Tunnelaufspaltung von 0.1245 cm^{-1} [276], die aber in den hier vorgelegten Spektren aufgrund der spektralen Auflösung des *curry*-Jets (siehe Abschnitt 3.1.4) nicht sichtbar ist. Für die Zwecke dieser Arbeit kann *cis*-NPhF in Anbetracht der niedrigen Umwandlungsbarriere als quasiplanar mit näherungsweise doppelter Zustandssumme betrachtet werden.

trans-NPhF hat eine planare Molekülstruktur, die durch eine Resonanzerweiterung des konjugierten Systems der Amidgruppe auf das gesamte Molekül [278] und durch schwache, elektrostatische C–H···O-Wechselwirkungen stabilisiert wird [47]. In beiden Konformeren liegen repulsive Wechselwirkungen zwischen der Amidgruppe und dem *ortho*-Wasserstoffatom im Phenylring vor. Zusätzlich wird im *cis*-NPhF die C–H···O-Wechselwirkung des *trans*-Konformers durch eine weitere repulsive Wechselwirkung ersetzt. Dies verhindert für *c*-NPhF eine planare, resonanzstabilisierte Struktur, was zur geringeren Stabilität gegenüber *t*-NPhF beiträgt.

Die Barrierenhöhe der Isomerisierung der C–N-Bindung in Amiden wird neben sterischen Effekten auch zu einem wesentlichen Anteil durch Resonanzstabilisierung (also dem partiellen Doppelbindungscharakter) dieser Bindung beeinflusst [282].

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass eine 180°-Rotation der Phenylgruppe im *t*-NPhF erwartungsgemäß nur ein Maximum auf der Potentialkurve bei einem Diederwinkel von ca. 90° durchläuft, das auf B3LYP/6-311++G(2df,p)-Niveau zu 16.4 kJ·mol⁻¹ bestimmt wurde [283]. Bei *c*-NPhF liegt neben einer etwas niedrigeren Rotationsbarriere von ca. 11 kJ·mol^{-1 3)} auch eine sehr viel niedrigere Racemisierungsbarriere von ca. 0.9 kJ·mol^{-1 3)} und einem planaren

³⁾Aus einem PES-Scan entlang der Drehung um den C=N-C=C-Diederwinkel auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau aus dieser Arbeit.

Übergangszustand vor. Die DFT-Rechnung ergibt also für die Racemisierung einen Wert, der nur ungefähr halb so groß ist wie der Wert aus den Mikrowellenexperimenten.



Abb. 6-2. *curry*-Jet-Spektrum der NPhF-Monomere im NH- und CH-Streckbereich bei $\vartheta_{H} = 130$ °C. Darunter Strichspektren des jeweils stabilsten *trans*- (Rechteck, violett) und *cis*-Konformers (rund, orange) auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und deren, an den jeweiligen Molekülstrukturen illustrierten, Normalmoden. Die Wellenzahlskalierung bezieht die theoretische NH-Streckfrequenz von *t*-NPhF auf *t*-AmA. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnungen sind in Tabelle A-25 enthalten.)

Die erstmalige Aufnahme von Raman-Jetspektren von *N*-Phenylformamid stellt eine Ergänzung zu den FTIR-Jet-Spektren von Albrecht [175] dar. Das Raman-Spektrum in Abbildung 6-2 zeigt den Bereich oberhalb von 3000 cm⁻¹, wo zwei Banden bei 3463 cm⁻¹ und 3440 cm⁻¹ zu erkennen sind. Der Vergleich mit spektroskopischen Daten in der Literatur (siehe Tab. 6-1) lässt eine eindeutige Zuordnung als Amid A-Bande des *trans*- bzw. *cis*-Konformers zu. Dabei liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten anderer Jet-Experimente vor. Die IR-Daten in Lösung weisen hierzu eine Rotverschiebung von 29–44 cm⁻¹ auf, die typisch für Schwingungsspektren von Lösungen ist. Der Abstand zwischen *trans*- und *cis*-Bande von 23 cm⁻¹ im Raman-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit den Flüssigkeitsspektren.

Die sehr intensive *cis*-Bande bestätigt die eingangs formulierte Vermutung eines erhöhten *cis*-Anteils im NPhF. Daraus resultierende energetische Betrachtungen finden sich im Abschnitt 6.2. Eine klar erkennbare Substruktur aufgrund heißer Banden, wie sie sowohl bei NMA als auch bei NMF zu finden ist, liegt hier aufgrund der fehlenden Methylgruppen nicht vor.

In Abbildung 6-2 (oben) befindet sich im Raman-Spektrum neben den Amid A-Banden auch eine breite Bandenansammlung zwischen 3050 cm^{-1} und 3110 cm^{-1} mit zwei intensiven Maxima bei 3064 cm^{-1} und 3075 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die Banden der CH-Streckschwingungen des aromatischen Ringes, welche typischerweise oberhalb von 3000 cm^{-1} zu

e ,			
experimentelle Methode	t-AmA	<i>c</i> -AmA	Δ_{c-t}
Jet-Expansion:			
Raman ^a	3463	3440	-23
FTIR [175]	3464	3441	-23
IR-UV [284]	3463.2	3439.5	-23.7
IR-UV [285]	3463	3441	-22
Lösung:			
CCl ₄ – IR [171]	3434	3408	-26
CCl ₄ – IR [275]	3434	3407	-27
CCl ₄ – IR [178]	3420	3400	-20
theoretische Methode / Basisatz	v_{NH}^t	$v_{\rm NH}^c$	Δ_{c-t}
doppelt-harmonisch:			
ωB97X-D/aVTZ [286]	3654	3631	-22
B3LYP/6-31+G* ^{b,c} [285]	3593	3574	-19
B3LYP/6-311+G* [175]	3603	3585	-18
B3LYP/VTZ ^c [284]	3606	3581	-25
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	3607	3581	-26
B3LYP/def2TZVP ^a	3595	3570	-25
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	3598	3574	-24

Tab. 6-1. Vergleich experimenteller Werte der Amid A-Bande von *trans*- (*t*-AmA) und *cis*-NPhF (*c*-AmA) mit harmonischen Frequenzrechnungen zur Normalmode der NH-Streckschwingung (v_{NH}). Zusätzlich ist die jeweilige Wellenzahldifferenz Δ_{c-t} angegeben. (Alle Angaben in cm⁻¹)

^a: aus dieser Arbeit; ^b: BSSE-korrigiert; ^c: Wellenzahlen liegen nur skaliert vor ($\tilde{\nu}_{sc}$) und wurden entsprechend zurückgerechnet: [285]: $\tilde{\nu}_{sc} = 0.977 \cdot \tilde{\nu}_{calc}$, [284]: $\tilde{\nu}_{sc} = \tilde{\nu}_{calc} \cdot exp(-1.25 \cdot 10^{-5} \text{cm} \cdot \tilde{\nu}_{calc})$.

finden sind. Weitere Peaks dieser Gruppe liegen bei 3057, 3065, 3087, 3093 und $3100 \,\mathrm{cm}^{-1}$, lassen sich aber nicht eindeutig einem Konformer zuordnen.

Die Zuordnung der Amid A-Banden wird durch harmonische Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau unterstützt. Die unskalierten Werte liegen aufgrund der nicht berücksichtigten Anharmonizität ca. 140 cm⁻¹ oberhalb der experimentellen Positionen, allerdings befindet sich die Differenz zwischen *cis*- und *trans*-Bande mit $\Delta_{c-t} = -26 \text{ cm}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Neben ergänzend durchgeführten B3LYP-Rechnungen mit def2-TZVP-Basissatz sowohl mit als auch ohne Dispersionskorrektur liegen in der Literatur noch weitere Frequenzrechnungen mit dem ω B97X-D- und dem B3LYP-Funktional vor (siehe Tab. 6-1). Diese befinden sich bezüglich Δ_{c-t} in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die auf die *trans*-Amid A-Bande skalierten Werte der N–H- und C–H-Streckschwingungen beider Konformere sind in Abbildung 6-2 als Strichspektren dargestellt.

Die Frequenzrechnung ergibt für *t*-NPhF eine Normalmode bei $3245 \text{ cm}^{-1} 4$, die fast vollständig als C–H-Streckschwingung an der carbonylseitigen *ortho*-C–H-Gruppe im Phenylring (C₇–H₁₀, siehe Abb. 6-1) lokalisiert ist. Diese liegt, im Vergleich zu den anderen C–H-Streckschwingungsmoden, isoliert und zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da keine äquivalente Mode im *c*-NPhF vorliegt, könnte die entsprechende Bande als Referenz für die Veränderung des Anteils an *t*-NPhF-Monomer in der Expansion für Untersuchungen der Clusterbildung oder der *cis-/trans*-Isomerisierung dienen. Es ist jedoch im Raman-Spektrum im vorhergesagten Wellenzahlbereich keine signifikante Bande erkennbar, die sich dieser C–H-Streckschwingungsmode

⁴⁾doppelt-harmonische Näherung, unskaliert.

eindeutig zuordnen ließe (siehe Abb. 6-2).

6.2 cis-/trans-lsomerisierung

Alle experimentellen und bis auf eine MP2/6-31G*-Rechnung [281] auch alle theoretischen Studien zur *cis-/trans*-Isomerie finden *t*-NPhF als stabilstes Konformer. Über die Höhe der Isomerisierungsbarriere ΔE_A finden sich kaum Angaben in der Literatur. Die einzig verfügbaren Daten liefern B3LYP-Rechnungen, die je nach gefundenem Übergangszustand Barrierenhöhen von 68.2–88.2 kJ·mol⁻¹ angeben [276, 287] und eine NMR-Analyse bei 349 K, die eine freie Aktivierungsenthalpie von 74.1(8) kJ·mol⁻¹ angibt [273]. Diese Barrierenhöhen lassen die Annahme zu, dass während der Expansion keine Relaxation stattfindet, die Besetzungsverhältnisse im thermodynamischen Gleichgewicht vor der Expansion also "eingefroren" werden [116]. Für NPhF wurde dies bereits ausführlich von Manea *et al.* [47] diskutiert.

Tab. 6-2. Theoretische und experimentelle *cis-trans*-Energieunterschiede und Enthalpien für die Isomerisierungsreaktion *trans*-NPhF \implies *cis*-NPhF sowie Isomerisierungsbarrieren ΔE_A .

experimentell				
Methode	Bedingungen	ΔG_{exp} / kJ·mol ^{-1a}	ΔH / kJ·mol ⁻¹	ΔE_{A} / kJ·mol ^{-1 f}
Raman – Jet ^b	$\theta_{\rm H} = 353.15 - 403.15 {\rm K}$	0.35±0.28 (363.15) ⁱ	5.7±4.9	_
IR [275]	in CCl ₄ T = 297-341 K	1.5 (297)	2.6±0.3	_
FT-MW – Jet [276]	in He	2.1±1.8 (373) ^j	_	_
FT-MW – Jet [277]	in Ne	3.3±1.0 (385)	-	-
REMPI – Jet [47]	in He	10.5 (373)	-	-
NMR [273]	in CDCl ₃ / 349 K	-	-	74.1±0.8 (349) ^c
NMR [248]	in CH ₂ Cl ₂ / CD ₂ Cl ₂	0.59 (298)	-	-
NMR [274]	in CDCl ₃	0.2±0.1 (298)	-	
theoretisch				
lineoreusch				
Methode	ΔE / kJ·mol ^{-1 g}	$\Delta G_{ ext{theo, rac}}$ / kJ·mol $^{-1}$	^{la} ΔH / kJ⋅mol	$^{-1}$ ΔE_{A} / kJ·mol ^{-1 f}
MP2/6-31G* [288, 289]	3.60 [2.99]	_	_	_
MP2/6-21C*d[281]	0.2	_	_	_

MP2/6-31G* [288, 289]	3.60 [2.99]	_	-	-
MP2/6-31G* ^d [281]	-0.2	-	-	-
MP2/6-311++G** [276]	0.34	-	-	-
MP2/aVTZ [277]	3.29	-	-	-
B3LYP/6-31G(d,p) [287]	4.7	-	-	80.9 / 88.2 ^e
B3LYP/6-31G* [290]	4.6	-	-	-
B3LYP/6-311++G** [276, 290]	3.0	-	-	68.2
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^b	3.9 [2.7]	-0.38 (363.15)	3.29±0.02 ^h	-
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^b	3.1 [2.3]	-0.45 (363.15)	2.79±0.00 ^h	-
CASSCF/VDZ [288]	1.24 [1.23]	-	-	-
CASMP2 [288]	5.39 [5.38]	-	-	-

^a: (Temperatur in K); ^b: aus dieser Arbeit; ^c: freie Aktivierungsenthalpie ΔG_A (Temperatur in K); ^d: Counterpoise-Korrektur (CP) [150];
 ^e: zwei mögliche Übergangszustände; ^f: Barriere bezogen auf *trans*-NPhF; ^g: elektronische [nullpunktskorrigierte]
 Energieunterschiede; ^h: Aus Van 't-Hoff-Plot auf Basis der berechneten ΔG-Werte im Temperaturbereich 353.15–403.15 K; ⁱ:

Energieunterschiede; "Aus van t-Hoit-Piot auf Basis der berechneten ΔG -werte im Temperaturbereich 353.15–403.15 K; " Fehlerbalken berücksichtigt nur die Unsicherheiten bei der Peakintegration; ^j: Der in der Quelle angegebene Wert von 4.2 kJ-mol⁻¹ bezieht sich auf die Isomerisierungs-Reaktion zu einem *cis*-NPhF-Enantiomer und muss für die Vergleichbarkeit mit den anderen Literaturwerten um $-RcdotT \ln(2)$ korrigiert werden.

Analog zu NMA und NMF (siehe Abschnitte 4.2 und 5.2) wird der Enthalpieunterschied zwischen beiden Konformeren mittels Van-'t-Hoff-Analyse einer Temperaturreihe von Raman-Jetspektren bestimmt (siehe Abb. 6-3). Betrachtet wird das *cis-/trans*-Peakflächenverhältnis *F* der beiden gut separierten Amid A-Banden. Daraus lässt sich mit dem Verhältnis der theoretisch bestimmten Streuquerschnitte (Tab. A-25) durch Gleichung 2-5 das Besetzungsverhältnis *K*



Abb. 6-3. Temperaturmessreihe von NPhF im NH-Streckbereich. Die Temperaturen vor der Expansion, $\vartheta_{\rm H}/^{\circ}$ C, betragen von (a) bis (d): 80, 90, 110, 130. Die Spektren sind normiert auf die *t*-AmA-Bande bei 3463 cm⁻¹. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1.)

bestimmen, welches für die Expansionstemperaturen $\vartheta_{\rm H} = 80-130$ °C einen *cis*-Anteil von 42.7–50.5 % ergibt.

Die unterschiedlichen Streuquerschnitte beeinflussen im Van-'t-Hoff-Plot nur den Y-Achsenabschnitt und können daher bei der Enthalpiebestimmung mittels Gleichung 2-7 vernachlässigt werden. Im Van-'t-Hoff-Plot in Abbildung 6-4 wird daher ln *F* anstatt ln *K* aufgetragen. Es ergeben sich Enthalpieunterschiede von 6(5) kJ·mol⁻¹ für die Raman-Messdaten und 3.29(2) kJ·mol⁻¹ aus dem Plot der harmonischen B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Daten.

Auffällig ist hierbei das große Fehlerintervall (siehe Fehlerbalken im Plot), welches auf die große Unsicherheit bei der Integration der Banden zurückzuführen ist. Zur Ermittlung dieses Fehlers wurden die Banden dreimal unabhängig voneinander integriert und deren arithmetisches Mittel ist die Grundlage für die Berechnung von $\ln F$. Die konservativ abgeschätzten Fehlergrenzen der Peakflächeninhalte, ΔF_{cis} und ΔF_{trans} , haben gemäß der Gleichungen 2-9 und 2-8 Einfluss auf den für den Fit relevanten Fehler von $\ln F$ (siehe Abschnitt 2.4). Der im Vergleich dazu kleine Fehlerbalken der reziproken Temperatur basiert auf beobachteten Temperaturschwankungen am PID-Controller der Düse von ± 2 K. Für die Standardabweichung des Fits der Daten aus der harmonischen Rechnung gilt wie für die Van-'t-Hoff-Plots in den vorherigen Kapiteln, dass dies nicht signifikant zum Gesamtfehler beiträgt (siehe Abschnitt 5.2).

Für die freie Enthalpiedifferenz ΔG der Reaktion *trans*-NPhF $\rightleftharpoons cis$ -NPhF finden sich in der Literatur für ähnliche Temperaturen ($\Delta T = 10$ K) deutliche Unterschiede zwischen den Mikrowellen-Jet-, REMPI-Jet-Daten und dem Wert aus dieser Arbeit (siehe Tab. 6-2). Ein experimenteller Wert für den Enthalpieunterschied ΔH findet sich nur bei Suzuki *et al.* [275], der allerdings in Lösung gemessen wurde. Diese Werte stimmen aber mit denen der Raman-Jet-Messungen dieser Arbeit im Rahmen der großen Messunsicherheit des Raman-Experiments



Abb. 6-4. Van-'t-Hoff-Plot für die *cis-/trans*-Isomerisierung von NPhF. *Oben:* Aus den Intensitäten der nicht-normierten Amid A-Banden der Spektren in Abb. 6-3. Die instrumentell gewichtete lineare Anpassung ergibt für die Steigung $b = -(6.8 \pm 5.9) \cdot 10^2$ K.

Unten: Auf Grundlage der, mit dem Gaussiantool "freqchk" für die jeweiligen Temperaturen bestimmten, freien Enthalpien aus harmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Steigung der linearen Anpassung: $b = -3.96(2) \cdot 10^2$ K.

miteinander überein.

Auf Seiten der quantenchemischen Rechnungen liegen in der Literatur keine Werte für den Enthalpieunterschied vor. Beim Vergleich der elektronischen Energiedifferenzen stimmen die durchgeführten B3LYP-Rechnungen mit $3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $3.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit anderen B3LYP-Rechnungen [276, 287, 290] und den MP2-Rechnungen von Ullrich *et al.* [288] und Aviles Moreno *et al.* [277] gut überein. Die einzige nullpunktskorrigierte Energie in der Literatur liegt für die MP2-Rechnung mit double- ζ -Basissatz vor [288, 289] und liegt mit 2.99 kJ·mol⁻¹ nur geringfügig über denen der B3LYP-Rechnungen mit 2.3 und 2.7 kJ·mol⁻¹.

Mithilfe der durchgeführten Frequenzrechnungen lassen sich für die im Experiment verwendeten Düsentemperaturen theoretische ΔG_{theo} -Werte bestimmen, aus denen mit Gleichung 2-3 Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{theo, u}}$ berechnet werden können. Die zugrunde liegende Reaktion berücksichtigt jedoch, anders als die experimentellen Werte, nicht das Vorliegen von zwei isoenergetischen Enantiomeren des *cis*-NPhF. Da die Rechnung sich nur auf ein Enantiomer bezieht, ist der experimentelle *cis*-Anteil doppelt so groß und das unkorrigierte $K_{\text{theo, u}}$ aus den GAUSSIAN-Rechnungen muss daher in ein $K_{\text{theo, rac}} = 2 \cdot K_{\text{theo, u}}$ umgerechnet werden, damit die über Gleichung 2-3 zugehörigen $\Delta G_{\text{theo, rac}}$ -Werte mit den experimentell bestimmten ΔG_{exp} -Werten vergleichbar sind.

Ein Vergleich dieser theoretischen freien Enthalpien mit den aus gemessenen Bandenintensitäten und berechneten Streuquerschnitten ermittelten semi-experimentellen Werten findet sich in Tabelle 6-3. Hier zeigt sich eine große Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten. Im Experiment liegt mit Ausnahme der Messung bei 383.15 K der Wert für die Gleichgewichtskonstante K_{exp} unter 1. Der überwiegende Teil der NPhF-Moleküle liegt also in der *trans*-Konformation vor. Dagegen liegen die $K_{\text{theo, rac}}$ -Werte der B3LYP/aVTZ-Rechnung allesamt über 1. In der Theorie überwiegt also bei den untersuchten Temperaturen bereits das *cis*-NPhF. Unter Berücksichtigung des Fehlerintervalls der Peakintegration (siehe Tab. 6-3) liegen die $K_{\text{theo, rac}}$ -Werte nur noch geringfügig über den experimentellen Werten. Diese Diskrepanz lässt sich auf die berechneten Entropien der doppelt-harmonischen Frequenzrechnungen zurückführen, insbesondere auf den Entropiegewinn durch Racemisierung.

Tab. 6-3. Vergleich theoretisch und semi-experimentell bestimmter Gleichgewichtskonstanten *K* der Isomerisierungsreaktion *trans*-NPhF \implies *cis*-NPhF. Die experimentellen Gleichgewichtskonstanten K_{exp} sind aus den um die Streuquerschnitte der B3LYP/aVTZ-Frequenzrechnung korrigierten Peakflächenverhältnissen der Raman-Spektren berechnet worden (siehe Abb. 6-3) und beziehen sich auf das racemische Gemisch beider *cis*-Enantiomere. Auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau berechnete freie Enthalpien für die Reaktion eines *cis*-Enantiomers ($\Delta G_{\text{theo, u}}$) und des racemischen Gemisches ($\Delta G_{\text{theo, rac}}$) liefern über Gleichung 2-3 die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{theo, u}}$ und $K_{\text{theo, rac}}$.

Temperatur T / K	$\Delta G^{\oplus}_{ m theo,\ u}$ / kJ·mol $^{-1}$	$K_{ m theo,\ u}$	$\Delta G^{\oplus}_{ m theo,\;rac}$ / kJ·mol $^{-1}$	$K_{ m theo,\ rac}$	Kexp
353.15	1.75	0.55	-0.28	1.10	0.75±0.06
363.15	1.71	0.57	-0.38	1.14	$0.89{\pm}0.09$
383.15	1.63	0.60	-0.58	1.20	$1.02{\pm}0.12$
403.15	1.54	0.63	-0.79	1.26	0.89±0.11

6.3 Dimerisierung

Für das gesuchte *cc*-NPhF als vermeintlich stabilstes Dimer gab es die ersten experimentellen Indizien in der H-NMR-Studie von Bourn *et al.* [272], worin nachgewiesen wurde, dass das Gleichgewichts-*cis-trans*-Verhältnis in CDCl₃-Lösung mit abnehmender NPhF-Konzentration zunimmt. Dies wird auf die Stabilisierung des *cis*-Konformers durch eine ringförmige *cc*-Dimerbildung zurückgeführt, was in einer späteren NMR-Studie wieder aufgegriffen wurde [291].

Die erstmalige Zuordnung von Amid A-Banden zu NPhF-Clustern erfolgte in IR-Spektren einer CCl₄-Lösung [275], wobei hier nur grob zwischen Clusterbanden des *trans*-Typs bei ca. 3280 cm^{-1} und des *cis*-Typs bei 3220 cm^{-1} unterschieden wird. Dies entspricht einer Rotverschiebung von 154 cm^{-1} bzw. 187 cm^{-1} bezüglich der *trans*- bzw. *cis*-Amid A des Monomers.

Insgesamt beschränken sich die Untersuchungen zur Clusterbildung von *N*-Phenylformamid auf die Mikrosolvation in Wasser [281, 292, 293] sowie die Umordnung dieser Aggregate [294]. Außerdem gibt es noch eine Untersuchung zur Clusterbildung mit Stickstoff und Argon [286].

Zur Selbstaggregation von NPhF in der Gasphase gibt es neben den FTIR-Jet-Experimenten von Albrecht [175] und den dazu ergänzend durchgeführten B3LYP-Rechungen keine Literaturdaten.

Eine zweite Raman-Messreihe in der Amid A-Region einer NPhF/Helium-Jetexpansion ist in Abbildung 6-5 (unten) dargestellt. Die drei Spektren mit von (b) nach (d) zunehmender NPhF-Konzentration bei konstanter Düsentemperatur $\vartheta_{\rm H} = 130$ °C sind um das nominell clusterärmste Spektrum mit der höchsten Düsentemperatur ($\vartheta_{\rm H} = 120$ °C) der Messreihe zur *cis-*/*trans*-Isomerisierung (Abb. 6-3 (d)) ergänzt (Abb. 6-5 (a)). Die Spektren sind auf die Amid A-Bande des *cis*-Monomers normiert. In der gegenüber Abbildung 6-2 stark vergrößerten Darstellung sind eine Reihe schwacher Banden zu erkennen, deren Intensität mit steigender Konzentration zunimmt. So findet sich ein Bandenpaar bei 3381 cm⁻¹ und 3367 cm⁻¹ und eine sehr breite, unsymmetrische Bande im Bereich bei ca. 3166–3300 cm⁻¹ mit drei prominenten Peaks bei 3221, 3215 und 3196 cm⁻¹. Weiterhin befinden sich noch zwei schwache Signale bei 3411 cm⁻¹ und 3321 cm⁻¹. Inwieweit die Intensität der Bande bei 3141 cm⁻¹ und der Doppelpeak bei 3129/3126 cm⁻¹ mit steigender Konzentration zunimmt, ist nicht klar zu erkennen.

Die Verschiebung des Bandenpaars bei 3381/3367 cm⁻¹ liegt mit -82 bis -96 cm⁻¹ bezogen auf das *trans*-Monomer in der gleichen Größenordnung wie die der *tt*-Dimer-Donorbanden von NMF mit -106 cm⁻¹ (siehe Tab. 5-12) und NMA mit -112 cm⁻¹ und -141 cm⁻¹ (siehe Tab.4-11).

Im oberen Teil der Abbildung 6-5 sind die FTIR-Jetspektren von Albrecht [175] bei 130 °C (e) und 150 °C (f) Substanztemperatur dargestellt. Hier findet sich ein analoges Bandenpaar bei 3382/3368 cm⁻¹, welches als die Donorbanden eines gemischten *trans-cis*-Dimers⁵⁾ bzw. eines *trans-trans*-Homodimers interpretiert wird.

⁵⁾In der zitierten Arbeit heißt das Dimer *cis-trans*. Dies wird hier angepasst, um mit der bisher verwendeten Konvention die Cluster in der Reihenfolge H-Brückendonor, -akzeptor zu benennen, konsistent zu sein.



Abb. 6-5. FTIR- und Raman-Jetspektren zur Clusterbildung von NPhF in der Amid A-Region. Spektren aus Jet-Expansionen mit Helium als Trägergas und jeweils auf die *cis*-Monomerbande normiert.

Oben: FTIR-Jetspektren mit von (e) bis (f) zunehmender NPhF-Konzentration inklusive (? = vorläufiger) Bandenzuordnung (aus [175]).

Unten: Raman-Jetspektrum bei Düsentemperaturen $\vartheta = 120-130$ °C und mit von (a) bis (d) zunehmender NPhF-Konzentration. (Ausführliche Informationen zu den FTIR-Messbedingungen sind in [175] dokumentiert. Einzelheiten zu den Raman-Messungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnungen sind in den Tabellen 6-5 und A-26 enthalten.) Zu der breiten Bande bei $3166-3300 \text{ cm}^{-1}$ findet sich im Jet-FTIR eine ähnliche Bande zwischen 3165 und 3305 cm^{-1} , jedoch ohne vergleichbar intensive Einzelpeaks, aber mit einem Maximum bei 3255 cm^{-1} . Diese Bande wird dem *cc*-Dimer zugeordnet. Die Existenz eines unstrukturierten Multipletts anstatt des zu erwartenden Einzelpeaks wird bei Albrecht [175] mit einer Fermi-Resonanz mit der Kombinationsbande aus Carbonyl-Streckschwingung und N–H-Knickschwingung erklärt. Es ist dabei anzunehmen, dass die resultierende Verschiebung bis in die, auch im FTIR verhältnismäßig intensiven, C–H-Streckschwingungsbanden unterhalb von 3165 cm^{-1} hineinreicht [175]. Auffällig ist hierbei, dass im Raman-Spektrum die beiden Peaks bei 3221 und 3215 cm^{-1} als intensivste Signale dieser breiten Bande bereits im clusterärmsten Spektrum (Abb. 6-5 (a)) klar erkennbar sind, was auf das Dimerbandenpaar bei $3381/3367 \text{ cm}^{-1}$ im gleichen Spektrum jedoch nicht zutrifft.

Die gefundenen Banden in den Raman- und FTIR-Jetspektren sind mitsamt vorläufiger Zuordnung in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

F	Raman Jet ^b		FTIR Jet ^{a,b}	
3463	t	3464		t
3440	С	3441		С
3411	?	_		-
3381	[<i>tc</i> _{N-a} , <i>tt</i> _{N-d} , <i>ct</i> _d]	3382		[<i>tc</i> _{H-d}]
3367	tc _{N-d}	3368		[tt _{H-d}]
3321	?	_		-
3221				
3215		3255	3305-3165	
3196		_	J	{ cc
_	cc	3152	,	J
3141		_		_
3129		_		_
3126	J	_		_

Tab. 6-4. Experimentelle Amid A-Bandenpositionen von NPhF aus Raman- und FTIR-Jetspektren mitsamt Zuordnung. Alle Angaben in cm^{-1} .

^a: aus [175]; ^b: vorläufige Zuordnung in [], *d* und *a* im Index stehen für Donor- bzw. Akzeptorschwingung.

Quantenchemische Rechnungen Mit dem hohen *cis*-NPhF-Anteil in der Jet-Expansion von ca. 50% (siehe oben) ergibt sich für die *cc*-Dimerbildung bei einer rein statistischen Betrachtung eine Bildungswahrscheinlichkeit von 25%. Mit ebenfalls 25% Wahrscheinlichkeit wird ein *tt*-Dimer gebildet. Auf gemischte Dimere entfallen somit 50% Bildungswahrscheinlichkeit. Damit werden in der Expansion neben den *trans-trans*-Konformeren und dem gesuchten *cis*-*cis*-Dimer auch gemischte Dimere in signifikanter Menge erwartet. Dieser Umstand macht eine Bandenzuordnung auf Basis der experimentellen Ergebnisse, nicht zuletzt wegen weniger Vergleichsmöglichkeiten in der Literatur, unmöglich. Daher wird an dieser Stelle in B3LYP-Rechnungen sowohl mit als auch ohne Dispersionskorrektur die relative Stabilität verschiedener Dimerstrukturen ermittelt und die harmonischen Frequenzen der N–H-Streckschwingung dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt. Anders als in den bisherigen Molekülen wird hier statt "aug-cc-pVTZ" auf den kleineren triple- ζ -Basissatz "def2-TZVP" zurückgegriffen, um die maximal verfügbare Rechenzeit auch mit den deutlich größeren NPhF-Clustern einzuhalten.

Die Verwendung von def2-TZVP ist ein guter Kompromiss aus Performance und Genauigkeit und in diesem Zusammenhang gut erprobt [57, 295].

Durch Geometrieoptimierungen auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Niveau können die stabilsten Strukturen der Homodimervarianten *tt* und *cc* sowie gemischter Dimere einmal mit *cis*-NPhF als Wasserstoffbrückendonormolekül (*ct*) und einmal mit *t*-NPhF als Donormolekül (*tc*) berechnet werden. Für *tt*- und *tc*-NPhF werden im Folgenden jeweils zwei Strukturen unterschieden, die entweder mit dem H-seitigen (Index H) oder dem N-seitigen (Index N) freien Elektronenpaar des Akzeptor-Sauerstoffatoms eine Wasserstoffbrücke ausbilden (siehe auch die Clusternomenklatur von NMA in Abschnitt 4.3). Die sechs stabilsten Dimerstrukturen sind in Abbildung 6-6 dargestellt und die zugehörigen Eigenschaften in Tabelle 6-5 zusammengefasst.



Abb. 6-6. NPhF-Dimerstrukturen auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Niveau. Gestrichelte Linien zeigen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an. Relative Energien, Dissoziationsenergien und geometrische Parameter sind in Tabelle 6-5 aufgeführt.

Tab. 6-5. Berechnete Eigenschaften der NPhF-Dimerstrukturen auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit und ohne Dispersionskorrektur. Angegeben sind die relativen elektronischen und nullpunktskorrigierten Energien ΔE_{el} bzw. ΔE_0 , sowie Dissoziationsenergien D_{el} bzw. D_0 (alle in kJ·mol⁻¹). Die Länge der N-H···O=C-Wasserstoffbrückenbindung *d* (in pm), der H···O=C-Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung α (in °), die niedrigste Frequenz in doppelt-harmonischer Näherung \tilde{v}_{min} (in cm⁻¹) und die Dipolmomente μ (in D).

	tt _N	tt _H		сс		C	ct		<i>tc</i> _N		tc _H	
	D3(BJ) ^a	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	D3(BJ)	ohne	
ΔE_{el}	19.6	29.3	25.7	0.0	0.0	26.1	28.7	20.8	27.4	31.5	27.5	
ΔE_0	19.5	29.1	24.9	0.0	0.0	25.1	26.8	20.3	26.2	30.5	25.8	
D_{el}	47.7	38.0	27.1	73.6	57.9	44.3	26.6	49.7	27.9	39.0	27.8	
D_0	43.1	33.5	23.4	67.3	51.9	39.8	23.3	44.6	23.9	34.5	24.3	
α	128	106	124	121	124	127	171	116	129	105	125	
d	202	195	198	182	187	208	199	204	201	196	198	
\tilde{v}_{min}	19	9	8	13	14	7	6	15	12	11	7	
μ	6.0	6.9	7.9	0.034	0.021	6.6	4.1	4.7	6.5	7.0	8.4	

^a: ist ohne Dispersionskorrektur nicht stabil und konvergiert zu tt_H.

Das ringförmige *cis-cis*-Dimer erweist sich, wie bei NMF und NMA, mit zwei N–H····O=C-Wasserstoffbrücken als das deutlich stabilste mit $19.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Unterschied⁶⁾ zum tt_{N} -Dimer, aber im Vergleich zu NMF und NMA mit etwas weniger Energievorsprung, da jetzt die *tt*-Dimersierung Aromatenstacking erlaubt. Ein direkter Vergleich der Rechnungen ist wegen der unterschiedlichen Basissätze jedoch nicht möglich. Das *cis-cis*-Dimer ist aufgrund der nicht-planaren *cis*-Monomerstruktur nur C_2 -symmetrisch, hat aber mit 121° nahezu perfekte H-Brücken-Bindungswinkel und damit eine zyklische Struktur ohne nennenswerte Ringspannung sowie eine Wasserstoffbrückenbindungslänge von lediglich 182 pm. Beides zusammen lässt eine starke Rotverschiebung für die N–H-Streckschwingung erwarten.

Als zweitstabilste Struktur ergibt sich das tt_N -Konformer, das zusätzlich zur 202 pm langen N–H···O=C-Wasserstoffbrücke eine dispersive π – π -Wechselwirkung der beiden Phenylgruppen aufweist. Der damit verbundene Energiegewinn ist groß genug, um die planare Geometrie beider *trans*-Monomermoleküle aufzugeben. Deren Diederwinkel betragen $\varphi = 15.5^{\circ}$ am Donor und $\varphi = 41.6^{\circ}$ am Akzeptor. Ohne die Berücksichtigung der Dispersionskorrektur in der Rechnung gibt es keine stabile Konformation mit dem N-seitigen freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms als H-Brückenakzeptor.

Die nominell drittstabilste Struktur ist das gemischte tc_N -Dimer, das mit einem Energieunterschied von lediglich 0.8 kJ·mol⁻¹ als de facto isoenergetisch zu tt_N angesehen werden kann. Seine Stabilität erhält es durch eine zusätzlich zur N–H···O=C-Wasserstoffbrücke auftretende N–H··· π -Wechselwirkung der N–H-Gruppe des Akzeptormoleküls mit dem Phenylring des Donors. Das *trans*-Monomermolekül verliert hierbei seine planare Struktur und hat einen Diederwinkel von $\varphi = 12.3^{\circ}$. Durch diese zweite Wechselwirkung ist auch für die N–H-Schwingung eine deutliche Rotverschiebung gegenüber dem *cis*-Monomer zu erwarten.

Die $tc_{\rm H}$ -Dimerstruktur entspricht dem von Albrecht [175] gefundenen stabilsten gemischten Dimer. In der Struktur liegt keine zusätzliche N–H··· π -Wasserstoffbrücke vor (siehe Abb. A-11 in Anhang A.9.1) und sie ist gegenüber $tc_{\rm N}$ um 10.2 kJ·mol⁻¹ benachteiligt. Der Vergleich der nullpunktskorrigierten Energien ohne Dispersionskorrektur ergibt allerdings einen Energieunterschied von 0.4 kJ·mol⁻¹ zugunsten von $tc_{\rm H}$. Zur Zeit der oben genannten Arbeit war die empirische Dispersionskorrektur noch nicht in GAUSSIAN implementiert, weshalb dort $tc_{\rm H}$ -NPhF als das präferierte gemischte Dimer angegeben ist.

Energetisch folgt noch das *ct*-Dimer mit dem *cis*-Konformer als Donormolekül, das $4.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über dem *tc*_N-Dimer liegt und strukturell eine hohe Ähnlichkeit zur *tt*_N-Struktur aufweist. Der φ -Diederwinkel im *cis*-Donormolekül des *ct*-Dimers ist mit 34.8° im Vergleich zu den 15.5° im *trans*-Donor des *tt*_N-Dimers mehr als doppelt so groß, was zu einem größeren Abstand der Phenylgruppen und damit zu geringeren π - π -Wechselwirkungen führt.

Das $tt_{\rm H}$ -Konformer ist mit 29.1 kJ·mol⁻¹ gegenüber dem *cc*-Konformer als globale Minimumstruktur die energetisch zweit-ungünstigste unter den vorgestellten Dimerstrukturen und wird nur noch vom $tc_{\rm H}$ -Konformer übertroffen. Aufgrund des Energieunterschieds sind beide für die Clusterbildung in der Jet-Expansion als nicht relevant anzunehmen. Es handelt sich zudem

⁶⁾Falls nicht explizit erwähnt, sind angegebene Energien die relativen, nullpunktskorrigierten Energien der Rechnung mit Dispersionskorrektur (ΔE_0 in Tab. 6-5).

um die *tt*-Dimerstruktur, auf deren Grundlage die Bandenzuordnungen im FTIR-Jetspektrum erfolgte [175]. Dies wird wieder durch die dort durchgeführte Geometrieoptimierung ohne Dispersionskorrektur plausibel, worin $tt_{\rm H}$ das einzig stabile tt-Konformer ist und eine dem $tt_{\rm N}$ entsprechende Startgeometrie in der Optimierung zum $tt_{\rm H}$ konvergiert. Ein ähnliches Verhalten zeigt die *ct*-Dimerstruktur, deren Geometrie ebenfalls durch sekundäre Dispersionswechselwirkungen stabilisiert wird. Die zugehörigen Strukturen ohne Dispersionskorrektur finden sich in Abbildung A-11 in Anhang A.9.1.

Wenn nicht die Gesamtenergie der Cluster verglichen wird, sondern die nullpunktskorrigierte Wechselwirkungsenergie (oder Dissoziationsenergie) ΔD_0 , also der gesamte Energiegewinn der Clusterbildung gegenüber den isolierten Monomeren in der jeweils im Dimer vorliegenden qualitativen Konformation, dann ergibt sich im Wesentlichen die gleiche energetische Abfolge der beschriebenen Strukturen. Einzig tt_N hat eine um 1.5 kJ·mol⁻¹ geringere Wechselwirkungsenergie als tc_N und tc_H ist gegenüber tt_H um 1 kJ·mol⁻¹ begünstigt.

Vergleich von Theorie und Experiment Die harmonischen N–H-Streckschwingungsfrequenzen der drei stabilsten Dimere, *cc*, tt_N und tc_N , sind als Strichspektren in Abbildung 6-7 dargestellt und auf das *trans*-Monomer skaliert (Faktor: 0.962).



Abb. 6-7. Raman-Jetspektren zur Clusterbildung von NPhF und theoretische Bandenpositionen in der Amid A-Region. Spektren wie in Abb. 6-5. Im unteren Teil befinden sich die auf die *t*-AmA-Bandenposition skalierten harmonischen Frequenzen der stabilsten Monomer- und Dimerstrukturen aus B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Rechnungen. (Ausführliche Informationen zu den Messbedingungen befinden sich in Tab. A-6 im Raman-Spektrenverzeichnis in Anhang A.6.1. Details zu den quantenchemischen Rechnungen sind in den Tabellen 6-5 und A-26 enthalten.)

Die skalierte Position der beiden N–H-Strecknormalmoden von tc_N befinden sich in Anbetracht der typischen Überschätzung der Rotverschiebung durch die B3LYP-Rechnung in guter Übereinstimmung mit dem Bandenpaar bei 3381 und 3367 cm⁻¹ (3382 und 3368 cm⁻¹ im FTIR). Zur genaueren Überprüfung dieser Zuordnung werden wieder die Differenzen der unskalierten, harmonischen Werte verwendet (siehe Tab. 6-4). Demnach liegen die berechneten Positionen für Donor- und Akzeptor-NH-Streckschwingung 19 cm^{-1} auseinander. Mit einer bereits für NMF und NMA angenommenen Überschätzung der Verschiebung von 21% (siehe Abschnitt 5.3) liegt der zu erwartende Unterschied zwischen Donor- und Akzeptorbande bei ca. 16 cm^{-1} , was in Anbetracht der groben Abschätzung in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Differenz der beiden Banden von 14 cm^{-1} ist und die Zuordnung bekräftigt.

Für die Position der tt_N -Donorbande des nominell stabilsten Dimers ergibt die Rechnung mit 3492 cm⁻¹ die gleiche unskalierte Position wie für die Akzeptorbande des tc_N -Dimers (siehe Tab. 6-4) und trägt entsprechend zur Bandenintensität bei. Aus statistischer Sicht ist die Bildung beider Dimere gleich wahrscheinlich, solange keine Relaxation in der Expansion stattfindet. Während eine *cis/trans*-Isomerisierung der Monomere in den Clustern aufgrund der hohen Barriere ausgeschlossen werden kann, wären Umlagerungen wie z. B. von *ct* in tc_N eher denkbar, obwohl auch hier die Wasserstoffbrückenbindung erst gelöst werden muss. Durch eine solche Relaxation wäre der Anteil des tc_N -Dimers höher und dessen Banden würden im Spektrum überwiegen. Im Raman-Spektrum sind jedoch beide Banden in etwa gleich intensiv, was unter Einbeziehung der berechneten Streuquerschnitte (siehe Tab. 6-6) bedeutet, dass beide Dimere ähnlich häufig gebildet werden und der höhere Streuquerschnitt von tc_N bei 3367 cm⁻¹ durch den tt_N -Anteil an der 3381 cm⁻¹-Bande kompensiert wird.

Im FTIR-Spektrum in Abbildung 6-5 (f) ist die 3368 cm⁻¹-Bande intensiver als diejenige bei 3382 cm⁻¹. Dabei ergibt sich aus den Rechnungen, dass die IR-Intensität der höherfrequenten tc_N -Akzeptorbande um den Faktor 5.6 größer ist als die niederfrequente tc_N -Donorbande (siehe Tab. 6-6). Zusätzlich dürfte auch hier die tt_N -Donorschwingung aufgrund ihrer hohen IR-Intensität einen signifikanten Einfluss auf die 3382 cm⁻¹-Bande haben. Die FTIR-Ergebnisse stehen somit im Widerspruch zu der oben vorgestellten Zuordnung im Ramanspektrum.

Tab. 6-6. Berechnete N–H-Streck-Normalmoden der drei stabilsten NPhF-Dimere auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden ($\tilde{\nu}_{Ra}$) und FTIR-Banden $\tilde{\nu}_{IR}$. Relative Verschiebungen zum entsprechenden Monomerwert stehen in runden Klammern; experimentelle Werte, deren Zuordnung nicht eindeutig geklärt ist, in eckigen Klammern. Angegeben sind die harmonischen Wellenzahlen ω , die IR-Intensität *A* und der differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.269 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie nach Gl. 3-13. Die Buchstaben "a" und "d" im Index stehen für Akzeptor und Donor und wechseln für das zyklische *cc*-Dimer zu "as" und "s" für die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung (Weitere Daten der Frequenzrechnungen zu diesen und weiteren Dimerstrukturen befinden sich in den Tab. A-26 im Tabellenwerk in Anhang A.9.2.).

Konfo	ormer	ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$10^{34}\sigma^\prime$ / m $^2~ m sr}^{-1}$	$ ilde{v}_{ m Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{ m IR}$ / cm $^{-1}$
tt _N	V _{NH-a} V _{NH-d}	3600 (+2) 3492 (-106)	31 195	0.98 0.92	 [3381 (-82)]	 [3368 (-96)] ^c
<i>tc</i> N	V _{NH-a} V _{NH-d}	3492 (-82) ^a (-106) ^b 3473 (-125) ^b	431 77	2.01 2.60	3381 (-59) ^a (-82) ^b 3367 (-96) ^b	[3382 (-59)] ^{a, c}
ct	V _{NH-a} V _{NH-d}	3600 (+2) 3486 (-134) ^a (-112) ^b	27 149	0.76 0.87	(—) (—)	
СС	v _{NH-as} v _{NH-s}	3249 (-325) 3201 (-373)	1929 0.0	0.00 15.8	 [3215 (-225)] ^d	[3255 (−186)] ^{c, d} —

^a: bezogen auf *c*; ^b: bezogen auf *t*; ^c: Jet-FTIR und Zuordnung aus: Albrecht [175]; ^d: Bandenmaximum.

Die harmonische B3LYP-D3(BJ)-Rechnung verortet die Raman-aktive, symmetrische N–H-Streckschwingung des *cc*-Dimers mit 3201 cm^{-1} mitten im C–H-Streckbereich. Damit ist sie gegenüber der Frequenz der entsprechenden Normalmode im *c*-Monomer um -373 cm^{-1} verschoben. Dem steht im Raman-Spektrum eine Verschiebung von -225 cm^{-1} gegenüber, wenn der intensivste Einzelpeak bei 3215 cm^{-1} als Referenz für die breite Bande bei $3166-3300 \text{ cm}^{-1}$ genommen wird. Dies entspricht einer Überschätzung der Rotverschiebung um 66%. Wenn die bisher angenommenen 21% angesetzt werden, wäre die *cc*-Dimerbande im Spektrum bei 3132 cm^{-1} zu erwarten. Dies bekräftigt die schon aufgrund der Breite und Struktur der Bande getroffene Vermutung, dass hier eine Fermi-Resonanz vorliegt und die *cc*-Dimerbande bis in den Bereich der aromatischen C–H-Streckschwingungen hineinreicht. Damit kann auch die langgezogene hochfrequente Flanke der intensivsten CH-Streckschwingungsbande mitsamt der leicht zunehmenden Peaks bei 3141, 3129 und 3126 cm^{-1} versuchsweise dem *cc*-Dimer zugeordnet werden.

Es existieren aufgrund der lokalen Symmetrie des zyklischen Dimers mit v_{NH}^{as} und v_{NH}^{s} eine anti- und eine symmetrische N–H-Strecknormalmode, die entsprechend nahezu vollständig IR- bzw. Raman-aktiv sind. Die B3LYP-D3(BJ)-Rechnung ergibt für diese beiden Moden mit 3249 cm⁻¹ und 3201 cm⁻¹ um 48 cm⁻¹ unterschiedliche Frequenzen (siehe Tab. 6-6). Eine solche Verschiebung ist in der Gegenüberstellung von FTIR- und Raman-Spektren in Abbildung 6-5 zwischen den Maxima im FTIR- (3255 cm⁻¹) und im Raman-Spektrum (3215 cm⁻¹) der potentiellen *cc*-Dimerbande zu erkennen und beträgt folglich 40 cm⁻¹. Wenn nun wieder die Überschätzung von 21 % für den theoretischen Wert angenommen wird, dann ergäbe dies einen Unterschied von 39.7 cm⁻¹, was ein weiteres Indiz für die *cc*-Dimerzuordnung ist.

Weiterhin wäre neben den zur Resonanz beitragenden Moden auch interessant, wie groß der Anteil der N–H-Streckschwingungsnormalmode an der Intensität der Peakgruppe um 3215 cm⁻¹ im Raman-Spektrum ist. Wenn das Verhältnis zwischen den Bandenintegralen der Peakgruppe und einer anderen reinen NH-Streckschwingungsbande (z B. bei 3367 cm⁻¹) ähnlich den zugeordneten Streuquerschnitten ist, dann ist der Anteil der N–H-Streckschwingung an der Gesamtintensität der resonanten Bande hoch. In diesem Fall steht ein experimentelles Verhältnis von 1:10 einem theoretischen von 1:6 gegenüber (Donor-N–H-Streckschwingung des tc_N -Dimers : symmetrischer N–H-Streckschwingung des cc-Dimers). In Anbetracht einer hohen Unsicherheit in der theoretischen Berechnung der Raman-Aktivität von Moden mit starken intermolekularen Wechselwirkungen, kann dieses Verhältnis als ähnlich groß angesehen werden.

Die beiden Banden bei 3411 und 3321 cm⁻¹ skalieren wie die anderen Dimerbanden mit zunehmender Konzentration. Diese Banden sind aber weder im FTIR-Spektrum klar erkennbar, noch liefern die gerechneten Dimerstrukturen passende Bandenpositionen, weshalb eine Zuordnung an dieser Stelle ausbleiben muss.

6.4 Trimerbildung

Weder der experimentelle Nachweis noch quantenchemische Rechungen von NPhF-Trimeren sind in der Literatur bekannt. Die Clusterspektren in Abbildung 6-7 weisen keine Banden auf, die auf Trimere hindeuten. Dies entspricht den Erwartungen für diese Messreihe, da diese im Vergleich zu den FTIR-Jet-Messungen von Albrecht [175] eine deutlich geringere Substanzkonzentration aufweisen und dort schon keine Trimerbanden erkennbar sind. Dennoch wurden DFT-Rechnungen zur Struktur der Trimere gemacht, um die Möglichkeit der Bildung von zyklischen Aggregaten zu überprüfen, wie sie für NMA und NMF gefunden wurden (siehe Abschnitte 4.4 und 5.4).

Die B3LYP-D3(BJ)-Geometrieoptimierungen ergeben, anders als bei den kleineren Amiden, nur eine stabile zyklische *ttt*-Trimerstruktur, die hier analog als *ttt*_a bezeichnet wird (siehe Abb. 6-8). Ein *ttt*_p-Trimer, bei dem die Phenylreste auf der gleichen Seite stehen, ergibt aufgrund der viel größeren sterischen Hinderung keine Minimumstruktur. Dieses Trimer ist gemeinsam mit *tt-c-* und *c-cc*-NPhF eines der drei stabilsten Trimere von den hier untersuchten Strukturen bezogen auf die nullpunktskorrigierte, absolute Energie der Rechnung mit Dispersionskorrektur. Der maximale energetische Unterschied der drei Strukturen liegt bei 0.8 kJ·mol⁻¹, was in DFT-Rechnungen nicht signifikant ist. Als weitere Strukturen sind das zyklische *ccc*_{cyc}-Trimer mit einem Energieunterschied von 11.4 kJ·mol⁻¹ und *t-tc*-NPhF mit 10.1 kJ·mol⁻¹ bezüglich *ttt*_a deutlich abgeschlagen (siehe Tab. 6-7).⁷⁾



Abb. 6-8. Ausgewählte NPhF-Trimerstrukturen auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Niveau. Gestrichelte Linien zeigen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an. Die Amidgruppe eines der drei Monomere im *ttt*_a hat eine antiparallele Ausrichtung. Relative Energien, Dissoziationsenergien und geometrische Parameter sind in Tabelle 6-7 aufgeführt.

Dieses Bild verändert sich grundlegend, wenn die gleichen Rechnungen ohne Dispersionskorrektur durchgeführt werden. Dann sind die beiden reinen *cis*-NPhF Cluster die stabilsten, während *tt-c-* mit $\Delta E_0 = 11.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und *ttt*_a-NPhF mit $\Delta E_0 = 20.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich dar-

⁷⁾Die diskutierten Strukturen stellen lediglich eine Auswahl denkbarer Trimergeometrien dar. Eine vollständige Analyse der Potentialhyperfläche liegt nicht vor und andere stabile Trimerstrukturen sind nicht auszuschließen.

über liegen. Dies hängt mit der stabilisierenden Wirkung dispersiver Wechselwirkungen der Phenylgruppen in den beiden letztgenannten Clustern zusammen. Auch die anderen beiden Trimerstrukturen büßen Stabilität ein, was an der Verlängerung der Wasserstoffbrückenbindungen ($d(H \cdots O)$ in Tab. 6-7) und der deutlich reduzierten Wechselwirkungsenergie D_0 erkennbar ist. Dieser Effekt ist aber gering gegenüber *tt-c-* und *ttt*_a-NPhF. Die zugehörigen Strukturen finden sich in Abbildung A-11 in Anhang A.9.1. Für *t-tc*-NPhF ist die Geometrioptimierung ohne Dispersionskorrektur gescheitert.

Tab. 6-7. Berechnete Eigenschaften ausgewählter NPhF-Trimerstrukturen auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit und ohne Dispersionskorrektur "D3" (zugehörige Strukturen mit D3(BJ) befinden sich in Abb. 6-8 und ohne in Abb. A-11 in Anhang A.9.1). Für eine Erklärung der Bezeichnungen, siehe Tab. 6-5.

	ttta		ttt ₁ tt-c		-C	t-tc c-cc		сс	CCC _{Cyc}	
	D3	ohne	ohne	D3	ohne	D3	D3	ohne	D3	ohne
$\Delta E_{ m el} / m kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta E_0 / m kJ \cdot mol^{-1}$	0.0 0.0	18.7 20.3	22.6 22.2	3.4 0.3	10.0 11.1	13.2 10.1	5.1 0.8	0.0 0.0	16.7 11.4	0.7 0.1
D _{el} /kJ·mol ^{−1} D ₀ /kJ·mol ^{−1}	124.0 110.8	64.4 54.8	60.4 53.0	123.8 112.8	75.6 65.8	114.0 103.0	128.3 117.0	90.8 80.5	116.8 106.4	90.1 80.3
α(H···O=C) / °	102 103 101	114 105 106	 130 121	103 147 114	161 102 108	_ 100 136	108 122 121	107 123 107	150	156
$d(H\cdotsO)$ / pm	228 223 213	219 212 208	– 193 194	218 190 183	217 207 192	 213 185	183 181 184	194 191 187	186	191
$ ilde{ u}_{min}$ / cm $^{-1}$ μ /D	15 1.2	9 0.59	4 10.7	6 2.5	7 2.3	9 3.6	9 2.9	10 3.3	5 1.4	8 0.88

Da in einer Jet-Expansion der simultane Stoß von drei Monomermolekülen zwar generell möglich, aber sehr unwahrscheinlich ist, kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass die Edukte jedes in der Expansion gebildeten Trimers ein Dimer und ein Monomer sind. Damit erfolgt die Trimer-Bildung im Wesentlichen aus den drei häufigsten Dimeren tt_{N} -, tc_{N} und cc-NPhF. Es bilden sich bevorzugt Strukturen, für die im Dimer nur eine minimale Änderung nötig ist, also für deren Bildung z. B. keine Wasserstoffbrücke im Dimer gelöst werden muss, wie bei der Bildung des ccc_{cyc} -NPhF. Dies gilt ebenfalls für die N–H··· π -Wechselwirkung im tc_{N} -Dimer, welche bei der Bildung des t-tc-Trimers gelöst werden muss. Als besonders wahrscheinlich kann die Bindung eines weiteren Moleküls an cc-NPhF angesehen werden. Das Dimer bleibt als Substruktur erhalten und hat zwei gleichwertige Akzeptorstellen. ttt_{a} -NPhF gibt die π - π -Wechselwirkung im tt_{N} -Dimer für zwei zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen auf. Im tt-c-Trimer kommen durch das c-Monomer ebenfalls zwei H-Brücken hinzu, die tt_{N} -Dimerstruktur mit den besagten dispersiven Wechselwirkungen bleibt hier jedoch erhalten.

Eine offenkettige Trimerstruktur ttt_1 , ähnlich den bei NMF und NMA diskutierten, ist für NPhF selbst ohne Dispersionskorrektur das instabilste der gefundenen Trimere (siehe Tab. 6-7 und Abb. A-11 in Anhang A.9.1). Mit Berücksichtigung der Dispersion konvergiert ttt_1 zum zyklischen ttt_a .

6.5 Zusammenfassung und Diskussion

Mit diesem Kapitel werden die bisherigen Untersuchungen zu aliphatisch substituierten sekundären Amiden um Raman-spektroskopische Daten und quantenchemische Rechnungen für das aromatisch substituierte *N*-Phenylformamid ergänzt. Es liegen mit *cis*-NPhF und *trans*-NPhF zwei stabile Konformationsisomere der Amidbindung vor, wobei auch hier das planare *trans*-Isomer als die globale Minimumstruktur durch Experimente und quantenchemische Rechnungen in der Literatur festgestellt wird. *c*-NPhF ist mit einem Diederwinkel $\varphi \approx 30^{\circ}$ nicht-planar und somit existieren zwei isoenergetische Enantiomere, die durch eine Drehung um φ ineinander überführt werden können. Die durch die Isomerisierungsbarriere hervorgerufene Tunnelaufspaltung ist mit 0.1245 cm⁻¹ [276] im *curry*-Jet jedoch nicht auflösbar.

Eine zu NMA und NMF analog durchgeführte Ermittlung des Enthalpieunterschieds aus dem Van-'t-Hoff-Plot ergibt eine Differenz von 6(5) kJ·mol⁻¹. Dies liegt knapp über den Werten aus Jet-FT-Mikrowellenmessungen [276, 277] und denjenigen eines Fits der B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechungen mit 3.29(2) kJ·mol⁻¹. Ein zusätzlich durchgeführter Vergleich der freien Enthalpien der Isomersierungsreaktion *trans*-NPhF \rightleftharpoons *cis*-NPhF offenbart für den untersuchten Temperaturbereich, dass in den Rechnungen das Gleichgewicht auf Seiten des *cis*-NPhF liegt, während die Experimente das Gleichgewicht auf der Eduktseite verorten. Die Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten fallen aber gering aus. Auffällig ist die Nähe aller Werte zu $\Delta G = 0$, was allerdings aufgrund der gemachten Näherungen auch eine Folge günstiger Fehlerkompensationen sein kann.

Unter Berücksichtigung des sehr großen Fehlerbalkens im Van-'t-Hoff-Plot, welcher bereits ausführlich für NMA diskutiert wurde und aus der ungenauen Bandenintegration resultiert, ist dieses Ergebnis konsistent zu Theorie und Literatur.

Die erstmalige Untersuchung von *N*-Phenylformamid mittels Raman-Jet-Spektroskopie erfolgt in der N–H- und C–H-Streckschwingungsregion oberhalb von 3000 cm^{-1} . Die Amid A-Banden von *trans*- und *cis*-NPhF sind deutlich getrennt und besitzen, anders als NMF und NMA, keine erkennbare Substruktur. Das *cis-/trans*-Intensitätsverhältnis liegt bei ungefähr 1:1. Dieser ungewöhnlich hohe *cis*-Anteil von ca. 50%, bei einem mit NMF vergleichbaren Enthalpieunterschied beider Konformere (siehe Abschnitt 5.2), hat seine Ursache hauptsächlich in der Entartung durch die *cis*-NPhF-Enantiomere.

Im Raman-Spektrum sind die Bandenpositionen der N–H-Streckschwingung des *cis*- und *trans*-Monomers mit 3462 cm⁻¹ bzw. 3440 cm⁻¹ in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer früheren FTIR-Jet-Studie von Albrecht [175] und verschiedenen IR-UV-Experimenten [284, 285].

Eine Zuordnung der C–H-Streckschwingungsbanden ist nicht eindeutig möglich, da laut B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung die Normalmoden von *cis*- und *trans*-NPhF kaum unterschiedliche Frequenzen aufweisen und somit die Banden im Spektrum überlagert sind. Darüber hinaus ist eine solche Zuordnung für aromatische Systeme wenig zielführend, da hier Schwingungsnormalmoden in der Regel kaum lokalisiert sind.

Darüber hinaus werden Ramanspektren der Amid A-Bande von NPhF unter clusterbildenden

Expansionsbedingungen gemessen. Durch den 50%-Anteil an *cis*-Monomer in der Expansion sind gleichermaßen die Homodimere *tt*- und *cc*-NPhF sowie die gemischten *ct*- und *tc*-Dimere zu erwarten. Diese Abschätzung gilt nur unter der Annahme, dass die Clusterbildung statistisch erfolgt und keine Relaxation in eine energetisch günstigere Clusterkonformation stattfindet, die Barrieren zur Umlagerung also hinreichend hoch sind.

Die Variation der Substanzkonzentration in der Expansion bei konstanter Düsentemperatur liefert Spektrenserien, die durch eine Normierung auf die *cis*-Amid A-Bande des Monomers Clusterbanden offenbaren. Die Normierung erfolgt hier auf das *cis*-Monomer, da die B3LYP-D3(BJ)-Frequenzrechnungen für die verschiedenen Dimere die N–H-Streck-Akzeptorbande an der Position des *t*-Monomers vorhersagen. Damit wird die Intensität dieser Bande zu einem wahrscheinlich geringen aber unbekannten Anteil durch Dimere hervorgerufen und ist somit für eine Monomer-Normierung nicht geeignet.

Von den möglichen Dimerbanden legt das Bandenpaar bei 3381/3367 cm⁻¹, aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentellen Bandendifferenz mit den berechneten Verschiebungen der B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnung, eine Zuordnung als Akzeptor- und Donorbande des gemischten tc_N-Dimers nahe. Zusätzlich lassen die berechneten Frequenzen der NH-Streckschwingung vom Donormolekül im ct- und tt_N-NPhF sowie vom Akzeptor des tc_N-Dimers auf einen Beitrag dieser Cluster zur 3381 cm⁻¹-Bande schließen. Damit sollte bei statistischer Dimerbildung diese Bande gegenüber der bei 3367 cm⁻¹ auch unter Berücksichtigung der jeweiligen Raman-Streuquerschnitte deutlich intensiver sein. Tatsächlich besitzt jedoch die niederfrequente der beiden Banden im Raman-Spektrum mindestens gleich viel und im FTIR-Spektrum deutlich mehr Intensität, was gegen diese Interpretation für die Dimerbandenzuordnung spricht. Eine mögliche Erklärung wäre eine Relaxation in der Expansion, so dass die Bildung der angesprochenen Cluster zusätzlich zur Stoßwahrscheinlichkeit thermodynamischen Aspekten unterliegt. Es könnte zum Beispiel das ct-Dimer in das um ca. 5 kJ·mol⁻¹ stabilere tc_N-Konformer relaxieren. Zur Überprüfung der These wäre eine Untersuchung des Potentialverlaufs des Reaktionspfades einer solchen Isomerisierung notwendig, auf dem in jedem Fall der Bruch der Wasserstoffbrücke im ct-Dimer stattfindet. Im Rahmen der vorliegenden Messungen ist aber aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis die Aussagekraft von Analysen der Bandenintensität eingeschränkt.

Die Zuordnung steht außerdem im Widerspruch zur Interpretation von Albrecht [175]. Dort werden auf Grundlage nicht-dispersionskorrigierter B3LYP-Rechnungen die Peaks des Bandenpaares im FTIR-Spektrum (dort: 3382/3368 cm⁻¹) dem $tc_{\rm H}$ - bzw. $tt_{\rm H}$ -Dimer⁸⁾ unter Vorbehalt zugeordnet. Es wird außerdem die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass beide Banden von zwei unterschiedlichen, aber energetisch ähnlichen tt-Dimeren stammen können. Da zu der Zeit eine Dispersionskorrektur noch nicht allgemein zur Verfügung stand, war es nicht möglich, Konformere wie $tt_{\rm N}$ und $tc_{\rm N}$ als stabilste Dimerstrukturen auf Basis des t-Monomers zu finden. Die berechneten Bandenpositionen der stattdessen gefundenen $tt_{\rm H}$ und $tc_{\rm H}$ haben lediglich eine Differenz von 4 cm⁻¹ (B3LYP/6-311+G*), was nicht konsistent mit dem Abstand der experimentellen Banden von 19 cm⁻¹ ist. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, dass bei Struk-

⁸⁾Die Bezeichnung ist aus Konsistenzgründen an die Nomenklatur in dieser Arbeit angepasst.

turoptimierungen von Clustern ohne Dispersionskorrektur Geometrien übersehen werden, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind.

Ergänzend sei angemerkt, dass eine X–H···X-Wasserstoffbrücke typischerweise eine größere Rotverschiebung als eine X–H··· π -Wasserstoffbrücke hervorruft, was mit der getroffenen Zuordnung übereinstimmt. Allerdings konnte gezeigt werden, dass dies beispielsweise im Fall von Methanol und Benzofuran mit einer Hydroxygruppe als Wasserstoffbrückendonor nicht der Fall ist und somit die Rechnung eine genau umgekehrte Zuordnung vorhersagt [296]. Bekannte Tendenzen zur Bandenverschiebung durch X–H··· π -Wechselwirkungen im Vergleich zu X–H···X-Wasserstoffbrücken sind also nicht ohne Weiteres auf andere Systeme übertragbar.

Auch für NPhF wird das zyklische *cc*-Konformer als stabilste Dimerstruktur vorhergesagt und ist aufgrund des hohen *c*-Monomeranteils als Bande im Spektrum erkennbar. Diese ist durch Fermi-Resonanzen sehr breit und reicht von ca. 3221 cm⁻¹ bis in den Bereich der C–H-Streckschwingungen, wo eine genauere Lokalisierung aufgrund von Überlagerungen nicht möglich ist. Zum *cc*-Dimer gehört eine Gruppe von Peaks um 3215 cm⁻¹ im Raman-Spektrum. Deren Unterschied in der Bandenposition zum FTIR-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten Differenz zwischen Raman-aktiver, symmetrischer und IR-aktiver, antisymmetrischer N–H-Streckschwingung, was die getroffene Zuordnung bekräftigt und vermuten lässt, dass diese Peakgruppe als Teil der Fermi-Resonanz einen großen Anteil der N–H-Streckschwingungsbande eines anderen Dimers und deren Streuquerschnittsverhältnis unterstützt diese Vermutung.

Als schwächerer Resonanzpartner wird die Kombinationsbande aus C=O-Streckschwingung und der N–H-Knickschwingung angenommen [175]. Eine erste Überprüfung dieser Vermutung könnte durch anharmonische Frequenzrechnungen des *cc*-Dimers erfolgen, was ein notwendiger nächster Schritt in der Aufklärung des Schwingungsspektrums von NPhF ist.

In den Raman-Spektren ist die Bande bei 3215 cm⁻¹ beim ansonsten clusterfreien Spektrum mit niedrigster NPhF-Konzentration (Abb. 6-5 (a)) noch klar erkennbar. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von *cc*-Dimeren schon vor der Expansion. Hierfür muss ausreichend Monomer zur Verfügung stehen, was bei einem *cis*-Anteil von ca. 50% für NPhF gegeben ist und die freie Standardbildungsenthalpie des Dimers muss kleiner sein als die zweier *c*-Monomere. Eine Abschätzung aus den B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Frequenzrechnungen ergibt eine freie Enthalpiedifferenz von $\Delta G \approx -7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 373.15 K, also der maximalen Düsentemperatur der *curry*-Jet-Experimente. Bei der gleichen Temperatur ergibt sich für *tc*_N ein ΔG -Wert von ca. 10 kJ·mol⁻¹. Auch wenn Standardbildungsenthalpien aus harmonischen Frequenzrechnungen nur eine grobe Abschätzung darstellen, muss die Möglichkeit der *cc*-Dimerbildung unter Präexpansionsbedingungen in Betracht gezogen werden. Dies ließe sich durch ein Gasphasenspektrum überprüfen. Wenngleich ein solches Spektrum für NPhF nicht vorliegt, finden sich bei Carbonsäuredimeren mit einem ähnlichen zwischenmolekularem Bindungsmotiv, wie z. B. Ameisensäure, bereits Dimere in der Gasphase [297].

Die Bildung von Trimeren in den Raman-Messungen ist aufgrund der im Vergleich zur Jet-FTIR-Messung niedrigen NPhF-Konzentration nicht zu erwarten, da schon im FTIR-Spektrum keine Trimerbanden zu erkennen sind. Eine dennoch durchgeführte quantenchemische Analyse möglicher NPhF-Trimerstrukturen findet neben einem zyklischen *ttt*_a-Trimer, wie es analog auch für NMF und NMA gefunden wurde, vor allem Addukte von *c*- oder *t*-Monomereinheiten an die stabilsten Dimere als energetisch günstigste Trimerstrukturen. Diese haben auch aus stoßtheoretischer Sicht die höchste Bildungswahrscheinlichkeit. Die Notwendigkeit der Dispersionskorrektur bei der Geometrieoptimierung hat sich bei NMA, NMF und Imidazol [57] vor allem bei den Trimeren in der energetischen Konkurrenz zwischen offenkettiger und zyklischer Struktur gezeigt. Bei NPhF ist jedoch ein offenkettiges Trimer auch ohne Dispersionskorrektur die instabilste der gefundenen Strukturen.

Eine Erhöhung der NPhF-Konzentration, wie es für den Nachweis von Trimeren notwendig wäre, ist in der vorliegenden Konfiguration des *curry*-Jets nicht möglich. Es werden aufgrund des geringen Dampfdrucks (siehe Tab. 3-1) für die vorliegenden Clusterspektren sehr hohe Sättigertemperaturen von bis zu 95 °C benötigt. Dabei muss durch eine mindestens 10 °C wärmere Düse eine Kondensation in der Düsenzuleitung ausgeschlossen werden. Hier kompensiert die clusterreduzierende Wirkung einer geheizten Düse die Erhöhung der Clusterbildung mit höheren Substanzkonzentrationen durch eine höhere Sättigertemperatur. Zudem ist NPhF bei Raumtemperatur fest und tendiert zur Kondensation an den Komponenten innerhalb der nichtheizbaren Vakuumkammer, was insbesondere die Funktionalität der Optiken einschränkt und nur kurze Messperioden ermöglicht sowie häufige und umfangreiche Reinigungsarbeiten erfordert. Diese experimentellen Schwierigkeiten sind der Grund, warum sich in diesem Kapitel mit den Spektren oberhalb von 3000 cm⁻¹ auf nur einen Messbereich beschränkt wird. Die Ramanspektroskopische Untersuchung der Amid I-Bande steht also noch aus und könnte weiteren Aufschluss über die Bildung des *cc*-Dimers liefern.

7 Längerkettige Alkylamide

Die Messungen an NPhF lassen vermuten, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten auf mindestens einer Seite der Amidgruppe das Isomerisierungsgleichgewicht zum *cis*-Konformer verschieben können. Als Gruppen kommen neben Ringsystemen wie im NPhF unter anderem auch verzweigte Alkylreste (z. B. eine *tert*-Butylgruppe) oder längerkettige *n*-Alkylreste in Frage. Ein Beispiel für verzweigte Alkylreste ist *N-tert*-Butylformamid (N*t*BF) das bei NMR-Messungen [159] und IR-Messungen [240] in Lösung einen *cis*-Anteil von 18–20% zeigt. In einer Jet-FTIR-Studie von Albrecht [175] konnte das *cis*-Konformer gar nicht nachwiesen werden.

LaPlanche und Rogers [159] nennen auch *N*-Ethylformamid (NEF) als Beispiel für ein unverzweigtes Alkylamid, in dem das *cis*-Konformer spektroskopisch nachgewiesen werden kann, finden aber gleichzeitig keine *cis*-Konformere von Acetamiden (inklusive NMA) in ihren Spektren, deren Nachweis wiederum im IR-Spektrum als CCl₄-Lösung [171] und im Raman-Jet-Spektrum gelungen ist (siehe Abschnitt 4). Daher soll in diesem Kapitel überprüft werden, inwieweit eine Untersuchung weiterer sekundärer Alkylamide auf das *cis-trans*-Isomerenverhältnis im Raman-Jet-Spektrum sinnvoll wäre.

Im Allgemeinen lassen sich unverzweigte sekundäre *N*-Alkylamide mit der Konstitutionsformel $H_{2n+1}C_nCONHC_mH_{2m+1}$ beschreiben und ergeben für m = n, also einer gleichmäßigen Verlängerung der beiden Alkylreste, eine homologe Reihe. Diese soll hier für m = n = 1, 2, 3 genauer betrachtet werden. Der Fall m = n = 1 ergibt das bereits in Abschnitt 4 beschriebene NMA. Die Fortsetzung der Reihe ergibt *N*-Ethylpropionamid (NEP, m = n = 2) und *N*-Propylbutanamid (NPB, m = n = 3) (siehe Abb. 7-1).

Darüber hinaus wurden die unsymmetrisch substituierten Alkylamide ($m \neq n$) bis m = 3; n = 2ebenfalls untersucht. Während n = 0 die Alkylformamide N-Methylformamid (NMF, m = 1, siehe Abschnitt 5), NEF (m = 2) und N-Propylformamid (NPF, m = 3) beinhaltet, sind mit m = 0 die primären Alkylamide erfasst, für die keine *cis-trans*-Isomerisierung beobachtet werden kann. Weitere unsymmetrisch substituierte N-Alkylamide, die in diesem Kapitel betrachtet werden, sind: N-Ethylacetamid (NEA, m = 2; n = 1), N-Propylacetamid (NPA, m = 3; n = 1), N-Methylpropionamid (NMP, m = 1, n = 2) und N-Propylpropionamid (NPP, m = 3, n = 2).

Bei der Betrachtung von sekundären Amiden mit längeren *n*-Alkylketten könnte ein anderer Effekt zusätzlich Einfluss auf das *cis-trans*-Isomerenverhältnis haben: Die unverzweigten Alkylketten auf beiden Seiten der Amidgruppe sollten ab einer bestimmten Kettenlänge aufgrund von Dispersionswechselwirkungen neben der energetisch günstigsten all-*trans*-Konformation¹⁾ eine haarnadelförmige Molekülstruktur bewirken. Diese Haarnadelstruktur konnte für Alkane

¹⁾Der Begriff all-*trans* wird in den genannten Referenzen f
ür einen Wert von 180° f
ür alle Diederwinkel entlang der Molek
ülkette verwendet und entspr
äche einer all-*anti*-Konformation nach der in dieser Arbeit verwendeten Dieder-Nomenklatur.

ab einer Kettenlänge von 17–18 C-Atomen [117, 204] und für Alkylbenzole ab einer Alkylkettenlänge von 8 C-Atomen [298] nachgewiesen werden. Bei unverzweigten *N*-Alkylamiden wäre es grundsätzlich denkbar, dass solche Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkylsubstituenten zu einer Verschiebung des *cis-trans*-Isomerenverhältnis führen können. Dazu werden in diesem Kapitel eine Reihe von *N*-Alkylamiden theoretisch hinsichtlich des Energieunterschieds zwischen dem energetisch niedrigsten *cis-* und *trans*-Konformer untersucht.



Abb. 7-1. Allgemeine Strukturformel für sekundäre Alkylamide mit den tabellarisch sortierten Abkürzungen der Molekülnamen für unterschiedliche Seitenkettenlängen *m* und *n* (fett: Alkylamide der homologen Reihe; weitere Abkürzungen: NMP: *N*-Methylpropionamid, NEF: *N*-Ethylformamid, NEA: *N*-Ethylacetamid, NPF: *N*-Propylformamid, NPA: *N*-Propylacetamid, NPP: *N*-Propylpropionamid).

Für alle genannten und in Abb. 7-1 tabellierten Amide wurde zuerst die energetisch günstigste Molekülstruktur für das *cis*- und *trans*-Konformer durch einen relaxierten Scan bei Rotation um die Diederwinkel $\varphi, \varphi', \varphi'', \varphi'''$ und $\psi, \psi', \psi'', \psi'''$ auf B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP-Niveau gesucht. Diese können neben den bekannten *syn*- und *anti*-Stellungen (vgl. Abschnitt 2.1) mit Ausnahme der terminalen Methylgruppen zusätzlich noch eine *synclinale* (±*sc*) Stellung für Diederwinkel von ±(30–90)° und eine *anticlinale* (±*ac*) Stellung für Diederwinkel von ±(90– 150)° annehmen.

Dieses vieldimensionale Optimierungsproblem wurde durch sukkzessive Optimierungen von jeweils einem φ , ψ -Diederwinkelpaar auf drei Dimensionen²⁾ reduziert. Hierbei wurde angenommen, dass der Einfluss der Alkylreste auf die Gesamtenergie hauptsächlich durch sterische Abstoßung und Dispersionswechselwirkungen zustande kommt, so dass der Einfluss der Diederwinkel mit zunehmendem Abstand von der Amidbindung sinkt. Zum Beispiel wurde als Ausgangspunkt für die gleichzeitige Optimierung von φ' und ψ' die Struktur mit optimierten φ und ψ verwendet. Der jeweils letzte Diederwinkel entspricht der Torsion der terminalen Methylgruppen. Diese nimmt in allen Rechnungen für längerkettige Amide immer die *anti*-Stellung ein und wird daher und aufgrund des geringen Einflusses auf die Gesamtenergie nicht genauer analysiert.³⁾

Die Geometrien aller lokalen Minima des letzten Scans wurden auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau nachoptimiert, um eine Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen für NMF und NMA zu haben. Zur Bestimmung des nullpunktskorrigierten Energieunterschieds und um sicher zu stellen, dass es sich um eine echte Minimumstruktur handelt, wurde eine harmonische Frequenzrechnung auf dem gleichen Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für die energetisch günstigsten Strukturen sowie die all-*trans*-Strukturen des *cis*- und *trans*-Konformers für

²⁾Gemeint sind die beiden Diederwinkel und die Energie des Moleküls.

³⁾In diesem Fall sind *anti*- und *synclinale* Konformation aufgrund der 120°-Periodizität der Methyltorsion äquivalent.

jedes Amid sind im Anhang in Tabelle A-33 zusammengefasst. In Abbildung 7-2 werden die Energieunterschiede der jeweils günstigsten *cis*- und *trans*-Konformere samt Strukturformeln veranschaulicht. Dabei sind die Amide mit gleicher *N*-seitiger Alkylkette (m = const) zusammengefasst.



Abb. 7-2. *cis/trans*-Energieunterschied aller untersuchten sekundären Alkylamide. Dargestellt sind die nullpunktskorrigierten Energien auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau mit den entsprechenden Molekülstrukturen. Weitere Details finden sich in Tab. A-33.

Beim Blick auf die Molekülstrukturen fallen einige Tendenzen und Besonderheiten auf: Der Vergleich der carbonylseitigen Alkylreste ergibt ab n = 2 einen grundsätzlichen Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Konformer. Während bei allen *cis*-Strukturen die all-*trans*-Variante stets die bevorzugte ist, zeigt sich für alle *trans*-Strukturen ein *gauche*-Diederwinkel für ψ und bei NPB zusätzlich für ψ' .

Die *N*-seitigen Alkylreste verhalten sich auf den ersten Blick weit weniger systematisch. Die *trans*-Konformere der *N*-Ethylamide und der *N*-Propylamide (mit Ausnahme von NPB) haben zwar alle einen synclinalen Diederwinkel $\varphi \approx 85^{\circ}$ und darüber hinaus alle weiteren Diederwinkel in *anti*-Stellung, aber bei Betrachtung der *cis*-Konformere scheint eine Systematik zu fehlen. Bei den *N*-Methylamiden ist NMF das einzige Molekül, bei dem die *N*-Methylgruppe in *syn*-Stellung steht.⁴⁾ Bei den *cis*-*N*-Ethylamiden zeigen NEF und NEA unterschiedlich starke *gauche*-Orientierungen für φ , während bei NEP die all-*trans*-Konformation für die *N*-seitige Alkylkette bevorzugt wird. Bei den *N*-Propylamiden fällt NPF mit einem *gauche*-Dieder für φ' aus

⁴⁾Die Stellung der terminalen Methylgruppen ist bereits ausführlich in den Abschnitten 4 und 5 diskutiert worden.

der Reihe.

Diese "Unregelmäßigkeiten" lassen sich relativieren, wenn man die anderen Strukturen der jeweiligen Moleküle betrachtet (siehe Tab. A-33). Da zeigt sich für NEP mit dem $c_{+sca, aa}$ -Konformer eine Struktur mit einem Energieunterschied von $\Delta E_{r, 0} = 0.6$ kJ/mol und dem nahezu gleichen φ -Diederwinkel wie im *cis*-NEA. Ähnliches findet sich für NPF, das mit c_{+acaa} im Vergleich zum *cis*-Minimum ein um 0.6 kJ/mol höheres Konformer besitzt, das im Vergleich zu NPA, NPP und NPB zwar ein um ca. 20° anderes φ hat, jedoch für φ' und φ'' ebenfalls in *anti*-Stellung ist. Diese Energieunterschiede liegen innerhalb des Unsicherheitsbereichs von B3LYP-Rechnungen, so dass hier nicht von signifikanten Unregelmäßigkeiten gesprochen werden kann.

Die Betrachtung der Energieunterschiede zwischen den Konformeren zeigt eine generelle Bevorzugung der *trans*-Konformation um ca. 4 kJ/mol bei den drei *N*-Alkylformamiden bis hin zu 14.6 kJ/mol für NPB. Der Energieunterschied nimmt dabei nicht konstant zu, sondern zeigt in jeder Gruppe von *N*-Alkylamiden mit gleichem *m* ein ähnliches Muster. Die Energiedifferenz wird von den Formamiden zu den Acetamiden ungefähr verdoppelt und dann zu den Propionamiden hin wieder etwas geringer (zwischen 0.5 kJ/mol von NPA zu NPP und 1.1 kJ/mol von NEA zu NEP).

Entlang der homologen Reihe NMA–NEP–NPB ist NPB das einzige Molekül mit einer signifikanten Veränderung des Energieunterschieds. NPB ist insgesamt das interessanteste Molekül in dieser Untersuchung, denn es weist nicht nur den größten Energieunterschied aller betrachteten Amide auf, sondern ist das erste Amid, bei dem beide Alkylketten lang genug sind, dass Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ketten erwartet werden können. Dies zeigt die Molekülstruktur des *trans*-Konformers (hier aus einer B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnung), das eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit der Haarnadelstruktur von *n*-Oktan und Butansäureproylester (BSPE) besitzt (siehe Abb. 7-3).



Abb. 7-3. Haarnadel-Molekülstrukturen von *trans-N*-Propylformamid, Butansäurepropylester und *n*-Oktan aus B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP-Rechnungen mit Angabe der *gauche*-Diederwinkel und der Haarnadelbreite.

Die Haarnadelkonformere von n-Oktan und BSPE sind rein hypothetischer Natur. Die dis-
kutierten Strukturen sind dennoch lokale Minima auf der Potentialhyperfläche und erst eine Kettenverlängerung auf *n*-Heptadekan bzw. Pentansäurebutylester liefert spektroskopisch nachweisbare Haarnadelstrukturen [117, 299]. Alle drei zeigen in der Haarnadel das bekannte *gauche–gauche–trans–gauche–gauche*-Motiv [204], wobei alle *gauche*-Diederwinkel nahezu 60° betragen, bis auf die an Heteroatomen, die aufgrund der freien Elektronenpaare im Ester bzw. dem delokalisierten π -Elektronensystem im Amid mit 79–84° etwas größer ausfallen.

Die Breite der Haarnadelstruktur nimmt von *n*-Oktan über *t*-NPB hin zu BSPE ab, was der allgemeinen Tendenz $\measuredangle(C-O-C) < \measuredangle(C-N-C) < \measuredangle(C-C-C)$ entspricht, und liegt zwischen 3.7– 3.9 Å. Bei *cis*-NPB liegt die Breite der Amidgruppe hingegen mit 3.0 Å deutlich niedriger als im *trans*-Konformer und keines der niederenergetischen Molekülstrukturen zeigt eine Haarnadelstruktur. Die *cis*-Konformation führt möglicherweise zu einer zu großen räumlichen Nähe für die Alkylketten, so dass sterische Effekte die der Dispersion überwiegen.

Der hohe Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-NPB ist auf die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkylketten zurückzuführen. Jede weitere Verlängerung der Alkylketten würde diese Wechselwirkungen noch vergrößern, während parallel ausgerichtete Alkylketten für das *cis*-Konformer aus sterischen Gründen keine Option darstellen, so dass für alle größeren unverzweigten *N*-Alkylamide das *trans*-Konformer das energetisch günstigste sein wird.

8 γ -Butyrolactam

Im Rahmen der Untersuchung der Isomerisierung von sekundären Amiden ist die Untersuchung von γ -Butyrolactam (γ BL) interessant, da es aufgrund struktureller Einschränkungen (siehe Abschnitt 8.1) ausschließlich in der *cis*-Konformation vorliegt.

 γ BL ist ein cyclisches sekundäres Amid der Summenformel C₄H₇NO und gehört daher zur Stoffklasse der Lactame. Es ist ein gesättigter, *N*-heterocyclischer Fünfring, der bei 25 °C schmilzt und einen Siedepunkt von 251 °C hat [152]. Weitere, verbreitete Bezeichnungen sind Pyrrolidin-2-on, 2-Pyrrolidon oder Butyrolactam. Es ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der industriellen Herstellung des Polymers Povidon (PVP), das eine breite Anwendung vor allem in der Medizin und der Kosmetikindustrie hat [300, 301]. γ BL ist die Lactamform des Neurotransmitters γ -Aminobuttersäure (GABA) und wurde als endogener Bestandteil des Blutplasmas von Säugetieren (u.a auch Menschen) nachgewiesen [302, 303].

8.1 Struktur und Isomerisierung

Monomer Das γ BL-Monomer ist nicht planar, sondern hat eine dem Cyclopentan ähnliche Briefumschlag-Konformation (siehe Abb. 8-1). Es liegt also eine planare Chiralität vor, die zwei enantiomere Konformationen ermöglicht. Deren elektronische Isomerisierungsbarriere liegt bei $3.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B3LYP-D3(BJ)/aVTZ) mit einer planaren Struktur als Übergangszustand.



Abb. 8-1. Minimumstruktur des γ -Butyrolactam-Monomers nach Geometrieoptimierung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Exemplarische Darstellung des *S*-Enantiomers als eines von zwei isoenergetischen Konformationsisomeren. In der Seitenansicht (rechts) ist die Briefumschlag-Konformation zu erkennen.

Wie alle Lactame mit einer Ringgröße n < 9 wird auch γ BL durch die Ringspannung in die für sekundäre Amide allgemein energetisch ungünstigere *cis*-Konformation gezwungen [304, 305]. Dies macht eine Betrachtung der *cis-/trans*-Isomerisierung, wie sie für die anderen Amide durchgeführt wurde, unnötig und das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Nomenklatursystem vereinfacht sich damit für γ BL wie folgt: Es werden Monomere, Dimere und Trimere entsprechend mit M, D oder T bezeichnet. Weitere strukturelle Besonderheiten, wie z. B. die enantiomeren

Formen des Monomers, werden durch entsprechende Indizes (R, S) gekennzeichnet und im Folgenden bei erstmaliger Erwähnung eingeführt.

 γ -Butyrolactam unterliegt einer Konstitutionsisomerie in Form einer Lactam-Lactim-Tautomerie (siehe Abb. 8-2) [306, 307]. Der elektronische Energieunterschied zwischen den beiden tautomeren Formen berechnet sich zu 56.5 kJ·mol⁻¹ auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau zugunsten des Lactams. Die Tautomerisierung erfolgt durch einen konzertierten Protonentransfer im cyclischen Dimer und hat eine Aktivierungsbarriere von ca. 209 kJ·mol⁻¹ [307]. Aufgrund des Energieunterschieds und der Barrierenhöhe ist die Bildung der Lactim-Form thermodynamisch ungünstig und kinetisch gehindert, sodass deren Vorliegen für die Gasphase vernachlässigt werden kann [306].



Abb. 8-2. Lactam-Lactim-Tautomerie in γ -Butyrolactam. Elektronischer Energieunterschied auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau: $E_{el}(\text{Lactam}) = E_{el}(\text{Lactim}) - 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dimer Quantenchemische Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau ergeben zwei stabile Dimerstrukturen D_{2H} und D_{1H} (siehe Abb. 8-3).¹⁾ Das cyclische D_{2H} bildet zwei N–H···O=C-Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dagegen hat D_{1H} nur eine Wasserstoffbrücke, die allerdings durch eine C–H···O=C-Wechselwirkung stabilisiert wird. In der Literatur werden diese beiden Strukturen als DHBD und SHBD (doubly / singly hydrogen bonded dimer) diskutiert [306, 308]. Dielektrische Polarisationsmessungen von γ BL in Lösung ergeben ein Gleichgewicht zwischen beiden Dimeren, das weit auf der Seite des D_{2H}-Konformers liegt (90 % in 0.3 M Benzollösung) [309]. Dieses Gleichgewicht wird in polarem Lösemittel in Richtung des D_{1H}-Dimers verschoben, da polare Lösemittel die Öffnung einer Wasserstoffbrücke stabilisieren [310]. Im Kristall liegt γ BL nur in der D_{2H}-Form vor [311].

Die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen in Tabelle 8-1 weisen erwartungsgemäß das Dimer mit den zwei Wasserstoffbrücken (D_{2H}) mit einem nullpunktskorrigierten Energieunterschied von 23.2 kJ·mol⁻¹ als das stabilere der beiden aus. Dabei ist die Geometrie der Wasserstoffbrücken in beiden Konformeren sehr ähnlich. Beide haben ($H \cdots O=C$)-Bindungswinkel von nahezu 120° und die Bindungslänge *d* ist mit 186 pm bei D_{1H} nur geringfügig länger als bei D_{2H} mit 181 pm.

Jedes der beiden Dimere kann entweder aus zwei Monomeren gleicher Chiralität zusammengesetzt sein (z. B. M_SM_S) oder als Racemat vorliegen (M_SM_R). B3LYP-D3(BJ)-Rechnungen ergeben für M_RM_R und M_RM_S in D_{2H} -Geometrie einen nicht signifikanten nullpunktskorrigierten Energieunterschied von 0.03 kJ·mol⁻¹. Die jeweilige N–H-Streckschwingungsmode liegt zudem

¹⁾Die Indizes "2H" und "1H" beziehen sich auf die Anzahl der intermolekularen H-Brücken im Cluster.



Abb. 8-3. Die beiden stabilsten Strukturen des γ -Butyrolactam-Dimers nach Geometrieoptimierung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Exemplarische Darstellung des C_i -symmetrischen D_{2H} aus einem M_S- und einem M_R-Monomer.

bei der gleichen harmonischen Wellenzahl. Daher sind alle Berechnungen des D_{2H} -Dimers in der höhersymmetrischen (C_i) M_RM_S-Form durchgeführt worden.

Tab. 8-1. Berechnete Eigenschaften ausgewählter γBL-Dimer- und Trimerstrukturen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (zugehörige Strukturen befinden sich in Abb. 8-3 und A-12 in Anhang A.10.1). Angegeben sind die relativen elektronischen und nullpunktskorrigierten Energien ΔE_{el} bzw. ΔE_0 , sowie Dissoziationsenergien D_{el} bzw. D_0 (alle in kJ·mol⁻¹). Die Länge der N-H···O=C-Wasserstoffbrückenbindung *d* (in pm), der H···O=C-Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung α (in °), die niedrigste Frequenz in doppelt-harmonischer Näherung \tilde{v}_{min} (in cm⁻¹) und die Dipolmomente μ (in D).

	D_{2H}	D _{1H}	T_{cyc}	T_{M+D}
$\Delta E_{ m el}$ / kJ·mol ⁻¹	0.0	24.7	4.4	0.0
ΔE_0 / kJ·mol ⁻¹	0.0	23.2	3.1	0.0
D _{el} / kJ⋅mol ^{−1}	70.6	45.9	112.4	116.8
D ₀ / kJ⋅mol ^{−1}	64.7	41.5	103.4	106.5
α (H···O=C) / °	118 	117 —	145	116 113 118
$d(H\cdotsO)$ / pm	181 —	186 —	183	211 192 177
$ ilde{ u}_{min}$ / cm $^{-1}$ μ / D	24	20	11	17
	0	2.4	0.057	4.3

Größere Cluster Größere Aggregate werden in der Literatur in erster Linie für γ BL in Lösung diskutiert [309, 312–315]. Dabei zeigen 2D-IR-Messungen, dass D_{1H} der Grundbaustein für die Bildung offenkettiger Oligomere ist [316]. Die Entstehung von zyklischen Trimeren, wie bei NMA und NMF, wird für γ BL zumindest in unpolarem Lösungsmittel ausgeschlossen [309]. Allgemein nimmt die Bildungswahrscheinlichkeit zyklischer Cluster mit zunehmender Clustergröße aus entropischen Gründen ab [306]. Über die Trimerbildung in der Gasphase oder der Matrix gibt es keine Angaben in der Literatur. Von theoretischer Seite ist, neben dem bereits erwähnten cyclischen Trimer (T_{cyc}) mit *C*₃-Symmetrie, auch ein Addukt eines Monomers und eines D_{2H}-Dimers (T_{M+D}) denkbar. Die berechneten Strukturen der jeweils stabilsten Varianten sind in Abbildung A-12 in Anhang A.10.1 dargestellt. Deren Eigenschaften sind in Tabelle 8-1 aufgeführt und die Ergebnisse der Frequenzrechnungen finden sich in den Tabellen A-27 und A-28 in Anhang A.10.2.

Die nullpunktskorrigierte Energie E_0 des zyklischen Trimers liegt laut B3LYP-Rechnung $3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über der des T_{M+D} . Beide Konformere haben drei N–H····O=C-Wasserstoffbrücken. Bei T_{M+D} stammen zwei dieser Wasserstoffbrücken aus dem D_{2H}-Dimer. Die Anordnung des dritten γ BL-Moleküls legt zusätzlich zur dritten N–H····O=C-Wasserstoffbrücke eine stabilisierende C–H···O=C-Wechselwirkung nahe.

Ein Vergleich mit den größeren Clustern von Ameisensäure [317], das ebenfalls Dimere mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen bildet, lässt vermuten, dass bei γ BL in analoger Weise Tetramere in Form von zwei gestapelten D_{2H} -Dimeren gebildet werden. Diese sind möglicherweise überproportional stabiler als die hier postulierten Trimere. Tetramere und noch größere Cluster von γ BL sind allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit.

8.2 Schwingungsspektroskopie

Bedingt durch die *cis*-Konformation des γ BL-Monomers sind als Dimere nur *cis-cis*-Aggregate zu erwarten. Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Clusterbildung von γ BL ermöglicht damit den Nachweis des *cis-cis*-Dimers eines sekundären Amids. Dieser ist in dieser Arbeit bisher entweder aufgrund zu geringer *cis*-Monomer-Konzentrationen (bei NMA und NMF, siehe Abschnitte 4.3 und 5.3) oder wegen einer Überlagerung mit den CH-Streckschwingungsmoden eines aromatischen Restes (bei NPhF, siehe Abschnitt 6.3) gescheitert und soll nun für γ BL erfolgen.

Amid I Das Raman-Jetspektrum von γ BL zeigt in der Amid I–III-Region zwischen 1800 und 1200 cm⁻¹ (Abb. 8-4 (unten)) eine intensive und schmale Bande bei 1765 cm⁻¹. Dem steht im FTIR-Jetspektrum von Albrecht [175] (Abb. 8-4 (oben)) eine Bande bei 1767 cm⁻¹ gegenüber, die dem γ BL-Monomer zugeordnet wird. Zusätzlich befinden sich auf der niederfrequenten Seite der Ramanbande bei 1756 cm⁻¹ und 1750 cm⁻¹ zwei Peaks, die ebenfalls dem Monomer zugeordnet werden und vermutlich auf Fermi-Resonanzen zurückzuführen sind. Das Pendant im FTIR-Spektrum ist möglicherweise eine kleine Bande bei 1748 cm⁻¹.

Die Normierung der Ramanspektren einer γ BL-Konzentrationsreihe bei konstanter Düsentemperatur auf die Monomerbande zeigt eine breite Clusterbande bei 1691 cm⁻¹ mit einer deutlichen Bandenschulter bei ca. 1711 cm⁻¹. Zusätzlich ist ein sehr schwaches Signal bei 1735 cm⁻¹ erkennbar. Die Banden skalieren ungefähr gleich und werden Dimeren zugeordnet, wobei aus den oben genannten Gründen hierfür am ehesten das Dimer D_{2H} infrage kommt. Für eine solche Struktur wäre durch die vorliegende Symmetrie eine Davidov-Aufspaltung anzunehmen. Demnach müsste die symmetrische C=O-Streckschwingung im Raman-Spektrum gegenüber der antisymmetrischen C=O-Streckschwingung im FTIR einen Unterschied in der Bandenposition aufweisen. Der Vergleich mit dem Monomer-normierten FTIR-Jetspektrum (Abb. 8-4 (oben)) zeigt eine zum Raman-Spektrum um 38 cm⁻¹ unterschiedliche Bande bei



Abb. 8-4. FTIR- und Raman-Jet-Spektren von γ-Butyrolactam in der Amid I–III-Region.

Oben: Auf die Intensität der Monomerbande normierte FTIR-Jetspektren mit von (d) zu (e) zunehmender γ BL-Konzentration (aus [175]) und Differenzspektrum (e)–(d).

Mitte: Auf die Monomerbandenposition skalierte Strichspektren (Faktor 0.99, gestrichelte Linie) des Monomers und des cyclischen Dimers auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau mit IR-Aktivitäten (nach oben) und Raman-Streuquerschnitten (nach unten) sowie Illustrationen ausgewählter Normalmoden.

Unten: Auf die Intensität der Monomerbande normierte Raman-Jetspektren mit von (a) zu (c) zunehmender γ BL-Konzentration und Differenzspektrum (c)–(a).

(Details zu den Messungen der Raman-Spektren befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-28 in Anhang A.10.2.)

1729 cm⁻¹. Diese wird dem Dimer zugeordnet [175]. Im FTIR-Spektrum dominiert das Dimersignal auch bei der Messung mit geringerer Konzentration das des Monomers (siehe Abb. 8-4 (d)). Ein zusätzlicher Clusterpeak im FTIR bei 1705 cm⁻¹ lässt sich nicht sicher zuordnen. Trotz dessen Nähe zur Raman-Dimerbande bei 1691 cm⁻¹ ist ein Zusammenhang aus Symmetriegründen sehr unwahrscheinlich.

Die Raman-Spektren bei unterschiedlichen _YBL-Konzentrationen weisen im Vergleich zueinander keine Indizien für das Vorliegen von Trimeren oder größeren Clustern auf.

Darüber hinaus liefert das Raman-Spektrum zwischen 1500 cm^{-1} und 1227 cm^{-1} eine Reihe sehr intensiver C–H-Knickschwingungsbanden. Das Differenzspektrum (c)–(a) in Abbildung 8-4 zeigt den hohen Dimeranteil dieser Banden. Hier liegt so gut wie keine Verschiebung der Bandenposition vom Monomer zum Dimer vor, was eine Unabhängigkeit der CH-Knickschwingungsfrequenz von der Clusterbildung belegt.

Diese Banden sind typischerweise wenig IR-aktiv und daher in FTIR-Spektren kaum erkennbar. Dabei zeigt das FTIR-Differenzspektrum (e)–(d) in Abbildung 8-4, dass die von Albrecht [175] bei 1498 cm⁻¹ gefundene sehr schwache Bande, die als N–H-Knickschwingung des Dimers zugewiesen wird, im Rauschen untergeht und nicht als signifikantes Signal betrachtet werden kann.

Tab. 8-2. Vergleich von Amid I-Bandenpositionen des Monomers und der Dimere von γ BL im Raman-Spektrum mit Literaturdaten anderer experimenteller Techniken. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben. Literaturwerte von IR-Messungen in Lösung finden sich in Tab. A-32 in Anhang A.10.2.

	М	D_{2H}	D _{1H} ^d	weitere Banden
<i>Jet-Expansion:</i> Raman ^{a,b} FTIR [175]	1765 1767	1691 1729	_	1756 ^c , 1750 ^c , 1735 ^c , (1711) 1748, 1703 ^e
<i>Matrix:</i> N ₂ – IR [308]	1734	1699	1712 / 1680	1724 ^c
<i>Gasphase:</i> IR [318]	1735	_	_	_

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Bandenposition am Intensitätsmaximum; ^c: vermutlich Fermi-Resonanzen; ^d: antisymmetrisch / "symmetrisch" (siehe Text und Abb. A-13 in Anhang A.10.1); ^e: vermutlich symmetrische Streckschwingung des Tetramers, das durch die Stapelung zweier Dimere aktiviert wird.

In N₂-Matrix-Experimenten liegt die D_{2H}-Dimerbande bei 1699 cm⁻¹ und damit -35 cm⁻¹ gegenüber dem Monomer verschoben (siehe Tab. 8-2). Es liegt somit eine zu den FTIR-Jetmessungen vergleichbare Rotverschiebung vom Monomer zum Dimer vor. Die N₂-Matrixdaten unterliegen jedoch den für diese Methode typischen Verschiebungen [319, 320]. Die Fixierung in der Matrix verhindert zudem die Einstellung des D_{2H} \leftrightarrow D_{1H}-Gleichgewichts, so dass auch das energetisch ungünstigere offene D_{1H}-Dimer bei 1712 cm⁻¹ im Spektrum sichtbar ist.

Amid A Das Raman-Spektrum von γ BL in Abbildung 8-5(a) zeigt in der Region oberhalb von 3000 cm⁻¹ eine starke Einzelbande bei 3484 cm⁻¹. Der Vergleich mit den Jet-FTIR-Ergebnissen aus der Literatur ergibt hierfür eindeutig eine Zuordnung als Amid A-Bande des Monomers (siehe Tab. 8-3). In der Literatur finden sich zudem Werte aus N₂-Matrix-Experimenten und IR-

Gasphasen-Messungen die für das γ BL-Monomer mit 3473 bzw. 3474 cm⁻¹ ca. 10 cm⁻¹ unterhalb der im Jet gemessenen Bandenpositionen liegen (siehe Tab. 8-3).

Das Spektrum zeigt für zunehmende Substanzkonzentrationen in einer auf das Monomer normierten Darstellung (Abb. 8-5(b,c)), dass eine Reihe von Peaks unterhalb von 3400 cm⁻¹ mit zunehmender _YBL-Konzentration an Intensität gewinnen und von einer breiten Anhebung der Basislinie begleitet werden. Während der Basislinienverlauf auf große Cluster hinweist, legen die übrigen Banden aufgrund ihres Wachstums gegenüber dem Monomer nahe, dass es sich um Banden von Dimeren und größeren Clustern in Form von gestapelten Dimeren handelt. Die Bandenstruktur deutet auf starke Resonanzen hin, wie sie für das NPhF bereits diskutiert wurden (siehe Abschnitt 6.3).

Im Gegensatz zu den Jet-FTIR-Spektren in Abbildung 8-5(d,e) sind die Clusterbanden im Raman-Spektrum allesamt weniger intensiv als das Monomersignal. Im FTIR-Spektrum sind die dem Dimer zugeordneten Banden zwischen $3275-3047 \text{ cm}^{-1}$ alle intensiver als das Monomer bei 3485 cm^{-1} . Besonders intensiv ist ein einzelner Peak bei 3121 cm^{-1} . An der Stelle der 3121 cm^{-1} -Bande im FTIR stehen im Raman-Spektrum drei ähnlich intensive Banden bei 3117, $3101 \text{ und } 3074 \text{ cm}^{-1}$. Eine breite Bande bei ca. $3245-3140 \text{ cm}^{-1}$ liegt in FTIR- und Raman-Spektrum vor und wird von Albrecht [175] dem Dimer zugeordnet. Die auffälligen Peaks dieser Bande unterschieden sich und liegen im FTIR bei $3195 \text{ cm}^{-1}/3181 \text{ cm}^{-1}$ und im Raman-Spektrum bei $3192 \text{ und } 3174 \text{ cm}^{-1}$. In den Spektren beider Techniken findet sich auch ein Dublett bei $3377 \text{ cm}^{-1}/3369 \text{ cm}^{-1}$ und eine kleinere Bande bei 3259 cm^{-1} . Während Albrecht [175] beide Banden nicht explizit erwähnt, führt sie eine FTIR-Bande bei 3413 cm^{-1} an. Hierfür findet sich keine Entsprechung im Raman-Spektrum. Bei der $3377 \text{ cm}^{-1}/3369 \text{ cm}^{-1}$ -Bande im FTIR-Spektrum handelt es sich vermutlich jeweils um den Oberton der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Carbonylstreckschwingung im D_{2H} -Dimer.

Tab. 8-3. Vergleich von Amid A-Bandenpositionen des Monomers und der Dimere von γ BL im Raman-Spektrum mit Literaturdaten anderer experimenteller Techniken. "ausgewählte Bandenmaxima" beinhalten alle signifikanten Peaks im Spektrum, die nicht bereits andernorts erwähnt sind. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben. Literaturwerte von IR-Messungen in Lösung finden sich in Tab. A-32 in Anhang A.10.2.

	М	D _{2H}	D _{1H} ^c	ausgewählte Bandenmaxima
<i>Jet-Expansion</i> Raman ^{a,b} FTIR [175]	: 3484 3485	<3400 3275–3047	_	3372, 3260, 3206, 3192, 3174, 3117, 3101,3074 3195, 3181, 3413
<i>Matrix:</i> N ₂ – IR [308]	3473	≈3194	3473 / ≈3231	
<i>Gasphase:</i> IR [318]	3474	_	_	

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Bandenposition am Intensitätsmaximum; ^c: antisymmetrisch / "symmetrisch" (siehe Text und Abb. A-13 in Anhang A.10.1).

Für die Dimere ergeben sich in der Matrix Bandenpositionen bei ca. 3194 cm⁻¹ für D_{2H} und 3231 cm⁻¹ für D_{1H} , die mit dem angenommenen Dimer-Bereich der Jet-Spektren übereinstimmen.

Abgesehen von der starken Anhebung der Basislinie für höhere γ BL-Konzentrationen zeigt das Raman-Spektrum keine einzelnen Banden, die auf Trimere oder höhere Cluster zurückzuführen sind.

Zu niedrigen Wellenzahlen hin ist das Spektrum aufgrund der Bildbreite der CCD-Kamera des *curry*-Jets abgeschnitten. Der Aufnahmebereich ist ein Kompromiss aus einer möglichst vollständigen Darstellung der Amid A-Clusterbanden bei gleichzeitiger Abbildung des Monomersignals als Referenz für die Normierung.

Quantenchemische Rechnungen Analog zu den Untersuchungen der bereits vorgestellten Amide wurden auch für _YBL harmonische DFT-Frequenzrechnungen durchgeführt. Mit den Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau liegen harmonische Frequenzen für Monomer und beide Dimer-Konformationen erstmals mit Dispersionskorrektur vor.²⁾

Die harmonischen Rechnungen werden für das Monomer durch eine anharmonische VPT2-Rechnung erweitert und den experimentellen Ergebnissen sowie einer weiteren VPT2-Rechnung aus der Literatur in Tabelle A-31 gegenüber gestellt. Die durchgeführte VPT2-Rechnung ergibt mit 3467 cm⁻¹ eine NH-Streckschwingungsfrequenz, die 18 cm⁻¹ niedriger als die Amid A-Bande im FTIR liegt. Für die Amid I-Bande liegt der berechnete Wert hingegen 3 cm⁻¹ höher als die Bande im FTIR-Jet. Neben den in dieser Arbeit durchgeführten VPT2-Rechnungen liegt in der Literatur nur eine weitere Arbeit mit VPT2-Frequenzen auf Basis einer MP2-Rechnung mit double- ζ -Pople-Basissatz vor. Diese beinhaltet die NH-Streckschwingungen des Monomers und beider Dimere sowie der CO-Streckschwingung des Monomers (siehe Tab. A-31). Für die NH-Streckschwingungsfrequenz des D_{2H}-Clusters lässt sich lediglich feststellen, dass die Rechnung den Bereich trifft, in dem experimentell die Bande vermutet wird.

 D_{2H} ist C_i -symmetrisch (strenggenommen nur für die Aggregation von einem M_S - und einem M_R -Monomer³⁾) und die Normalschwingungen unterliegen dem Alternativverbot. Daher gibt es zu jeder antisymmetrischen IR-aktiven Schwingung ein symmetrisches Raman-aktives Pendant. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit einer doppelt-harmonischen Frequenzrechnung zu D_{2H} ergibt für die Raman-aktive Mode der C=O-Streckschwingung eine Verschiebung von -69 cm^{-1} gegenüber -74 cm^{-1} im Experiment (siehe Tab. 8-4). Die entsprechende FTIR-Verschiebung beträgt theoretisch -30 cm^{-1} und liegt in den Spektren bei -38 cm^{-1} .

Für die CO-Streckschwingung von Ameisensäuredimeren wurde allerdings gezeigt, dass zum Vergleich von harmonischen B3LYP-Rechnungen und experimentellen Ergebnissen aufgrund von günstiger Kompensation der anharmonischen Effekte die Betrachtung der Davidov-Aufspaltung besser geeignet ist als die relative Verschiebung zum jeweiligen Monomersignal [321]. Die Davidov-Aufspaltung zwischen symmetrischer und antisymmetrischer CO-Streckschwingung des D_{2H} -Dimers beträgt 38 cm⁻¹ im Experiment und 39 cm⁻¹ für die B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-

²⁾Die Ergebnisse werden zusätzlich anderen DFT-Rechnungen aus der Literatur und den experimentellen Ergebnissen in Tab. A-31 in Anhang A.10.2 gegenüber gestellt.

³⁾Auch wenn die C_i-Symmetrie streng genommen nur für das diastereomere Dimer aus M_S und M_R gilt, zeigen die harmonischen Frequenzrechnungen für die beiden enantiomeren Formen (M_RM_R und M_SM_S) IR-Aktivitäten und Raman-Streuqerschnitte, die einem Alternativverbot gleichkommen. Aufgrund der planaren Chiralität des YBL-Monomers (siehe oben) werden die S- und R-Konfigurationen mit den entsprechenden Indizes gekennzeichnet, falls eine Unterscheidung nötig ist.



Abb. 8-5. FTIR- und Raman-Jet-Spektren von γ-Butyrolactam in der Amid A-Region.

Oben: Auf die Intensität der Monomerbande normierte FTIR-Jetspektren mit von (d) zu (e) zunehmender γBL-Konzentration (aus [175]).

Mitte: Auf die Monomerbandenposition skalierte Strichspektren (Faktor 0.961, gestrichelte Linie) des Monomers und des cyclischen Dimers auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau mit IR-Aktivitäten (nach oben) und Raman-Streuquerschnitten (nach unten) sowie Illustrationen ausgewählter Normalmoden.

Unten: Auf die Intensität der Monomerbande normierte Raman-Jetspektren mit von (a) zu (c) zunehmender γBL-Konzentration.

(Details zu den Messungen der Raman-Spektren befinden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6 in Anhang A.6.1; Details zu den Frequenzrechnungen befinden sich in Tab. A-27 in Anhang A.10.2.)

Rechnungen, was je nach Betrachtungsweise die getroffene Bandenzuordnung oder die gewählte quantenchemische Methode bestätigt.⁴⁾

Diese Gegenüberstellung ist für die harmonischen NH-Streckschwingungsfrequenzen des Dimers aufgrund des nicht scharf lokalisierbaren Bandenursprungs der Amid-A-Bande nicht möglich.

Tab. 8-4. Berechnete N–H-Streck- und C=O-Streck-Normalmoden der zwei stabilsten γ BL-Dimere auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau und Zuordnung zu den experimentellen Raman-Banden (\tilde{v}_{Ra}) und FTIR-Banden (\tilde{v}_{IR}). Relative Verschiebungen zum entsprechenden Monomerwert stehen in runden Klammern. Angegeben sind die harmonischen Wellenzahlen ω , die IR-Intensität *A* und der differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.2847 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie nach GI. 3-13. Die Buchstaben "a" und "d" im Index stehen für Akzeptor und Donor und wechseln für cyclische Cluster zu "as" und "s" für die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung (Weitere Daten der Frequenzrechnungen zu diesen Dimerstrukturen befinden sich in den Tab. A-27, A-28 und A-29 im Tabellenwerk in Anhang A.10.2.).

Konformer		ω / cm^{-1}	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$	$ ilde{v}_{ m Ra}$ / cm $^{-1}$	$ ilde{v}_{IR}$ / cm^{-1}
D _{2H}	v _{NH-as} v _{NH-s}	3274 (-352) 3222 (-404)	2208 0	0 7.37		_
	v _{CO-as} v _{CO-s}	1753 (-30) 1714 (-69)	1139 0	0 0.50	— 1691 (-74) ^b	1729 (-38) ^{a, b} —
D _{1H}	v _{NH-a} v _{NH-d}	3625 (-1) 3362 (-264)	35 899	1.20 3.95	_	
	v _{CO-as} v _{CO-s}	1762 (–21) 1734 (–49)	1056 106	0.11 0.87	_	_

^a: Jet-FTIR und Zuordnung aus: Albrecht [175]; ^b: Bandenposition am Intensitätsmaximum.

8.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel werden erstmalig Raman-Jet-Spektren von γ -Butyrolactam im Bereich von 3060-3540 cm⁻¹ (Amid A- und C–H-Streckschwingungsbanden) und 1200-1800 cm⁻¹ (Amid I– III- und C–H-Knickschwingungsbanden) vorgestellt. Diese Spektren werden mit den FTIR-Jet-Spektren von Albrecht [175] verglichen. Die Bandenpositionen des Monomers sind sowohl für die Amid A- als auch für die Amid I-Bande mit Abweichungen von -1 cm⁻¹ bzw. -2 cm⁻¹ in guter Übereinstimmung mit den FTIR-Messungen.

Die Amid I-Bande des *cis*-Monomers ist bei NMF und NMA neben der dominanten *trans*-Monomerbande nicht zu erkennen, sollte dort aber laut skalierter Frequenzrechnung unter der höherfrequenten Flanke des *trans*-Peaks liegen (siehe Abschnitte 5.1 und 4.1). Durch die cyclische Molekülkonstitution liegt γ BL nur als *cis*-Konformer vor, weswegen das Raman-Spektrum von γ BL die isolierte Bandenposition für ein sekundäres Amid in *cis*-Konformation zeigt. Diese Bandenposition weicht allerdings mit 1765 cm⁻¹ deutlich von den anzunehmenden Positionen für NMA (\approx 1720 cm⁻¹) und NMF (\approx 1744 cm⁻¹) ab.

Weiterhin werden in diesem Kapitel die Untersuchungen zu Clustern sekundärer Amide mit yBL abgeschlossen. Durch das ausschließliche Vorliegen der *cis*-Konformation im Monomer,

⁴⁾Dieser Konflikt der Perspektiven zwischen Theoretikern und Experimentalwissenschaftlern lässt sich nicht ohne weiteres lösen, ist jedoch die Triebkraft für aktuelle *Benchmarking*-Forschungsprojekte [52].

ist in den Spektren als Dimer-Cluster nur die *cis-cis*-Form zu erwarten. Die Dimersignale im FTIR- und Raman-Spektrum sollten sich aufgrund des C_i -symmetrischen D_{2H}-Aggregats und dem daraus resultierenden Alternativverbot komplementär verhalten. Dieser Effekt ist für die Amid I-Bande deutlich zu erkennen, wo die Raman-aktive Dimerbande um -74 cm^{-1} und die IR-aktive um -38 cm^{-1} gegenüber der jeweiligen Monomerbande (Raman: 1765 cm⁻¹; FTIR: 1767 cm⁻¹) verschoben ist. Im Amid A-Bereich sorgen jedoch starke Resonanzen dafür, dass die Banden sehr breit sind und in beiden Spektren kein Signal eindeutig als Bandenzentrum des Dimers zugeordnet werden kann. Es kann lediglich der Bereich unterhalb von 3400 cm⁻¹ als Dimerbandenbereich angegeben werden. Allerdings deckt dieser Bereich die berechneten Verschiebungen des Signals gegenüber der Monomerbande von -352 cm^{-1} (FTIR) und -404 cm^{-1} (Raman) ab.

Für das γ BL-Dimer finden sich in der Literatur zwei Konformationen, die eine oder zwei N– H…O=C-Wasserstoffbrücken bilden. Die in den Jet-Spektren gefundenen Dimersignale können aus verschiedenen Gründen dem cyclischen Dimer mit zwei Wasserstoffbrücken (D_{2H}) zugeordnet werden. Mehrere Studien zum γ BL-Dimer verorten das Gleichgewicht zwischen offenem (D_{1H}) und geschlossenem Dimer in Lösungen weit auf der Seite des cyclischen Dimers [309, 314] und führen die Bildung des um 23.2 kJ·mol⁻¹ (B3LYP-D3(BJ)/aVTZ) instabileren offenen Dimers auf eine Stabilisierung durch Lösemittel zurück. Damit kann sowohl für die Gasphase als auch für die Jet-Expansion das offene Dimer vernachlässigt werden. Außerdem weisen die Bandenstruktur und die starke Rotverschiebung eine Ähnlichkeit zum *cc*-Dimer des *N*-Phenylformamids auf (siehe Abschnitt 6.3). Wie bei NPhF lässt sich auch hier die Vielzahl an weit verstreuten Peaks am ehesten mit Fermi-Resonanzen erklären.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden schwerpunktmäßig kleine Amide sowohl hinsichtlich der Energieunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Konformeren als auch deren Aggregation zu Clustern bis hin zum Trimer untersucht. Hierzu wird ein multispektroskopischer Ansatz mit einem Schwerpunkt auf Raman-Jet-Spektroskopie gewählt. Für die untersuchten Substanzen bedarf es einer apparativen Anpassung des Heizsystems des *curry*-Jets. Die experimentellen Ergebnisse werden quantenchemischen DFT-Frequenzrechnungen gegenübergestellt und daraus Banden zugeordnet, wobei die Spektrenauswertung durch ein neues Auswertprogramm vereinfacht und um verschiedene Optionen ergänzt wird.

9.1 Schwingungsspektroskopie und Isomerisierung

Die *cis-/trans*-Enthalpiedifferenz wird für NMA, NMF und NPhF in der Jet-Expansion aus Temperaturmessreihen mittels linearer Raman-Spektroskopie über Van-'t-Hoff-Plots bestimmt. Für alle drei Amide werden Raman-Jet-Spektren der Amid-A- und Amid-I-Bande aufgenommen, wobei der Fokus auf die Amid-A-Bande gelegt wird, da in diesem Bereich jeweils eindeutig getrennte *trans*- und *cis*-Banden vorliegen, die laut DFT-Rechnung ihren Ursprung nahezu vollständig in der N–H-Streckschwingung haben. Die *trans*-Amid-A-Bande ist bei allen drei untersuchten Amiden die höherfrequente Bande. Gegenüber den ähnlich positionierten Amid-A-Banden von *t*-NMF (3501 cm⁻¹) und *t*-NMA (3508 cm⁻¹) liegt die von *t*-NPhF mit 3463 cm⁻¹ bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Dies ist ein spektroskopisches Indiz für die Schwächung der N–H-Bindung, welche z. B. durch N–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden kann. In diesem Fall liegt die Ursache dieser Rotverschiebung wahrscheinlich in der Resonanzerweiterung durch den Phenylring in einer planaren *trans*-Konformation und in der C–H···O=C-Wechselwirkung zwischen der *ortho*-C–H-Gruppe des Phenylrings und der Carbonylgruppe.

Bei NMA und NMF ist eine Substruktur der Banden erkennbar, die mithilfe anharmonischer VPT2-Rechnungen auf durch die Torsionsschwingung(en) der Methylgruppe(n) hervorgerufene, heiße Banden zurückgeführt werden kann. Diese Interpretation der Rechnungen steht allerdings in Anbetracht der Unzuverlässigkeit von VPT2 in Bezug auf die Berechnung von Torsionsschwingungen mit niedrigen Barrieren, wie z. B. Methyltorsionen [29, 214], unter Vorbehalt. Das Fehlen einer solchen Substruktur im Amid-A-Spektrum von NPhF ist jedoch konsistent mit einer Interpretation der Peaks als heiße Banden der Methyltorsion.

In einem ergänzenden Projekt zu dieser Arbeit werden die Raman- und FTIR-Jet-Spektren des heterozyklischen Amins Imidazol (Im) aufgenommen (siehe Abb. A-1 und A-2 in An-

hang A.3). Die dort ebenfalls auftretenden heißen Banden lassen sich durch den Vergleich mit VPT2-Rechnungen den zugrunde liegenden niederfrequenten Normalmoden v_k zuordnen. Da die Wellenzahldifferenz zur Fundamentalen v_i genau der zugehörigen Anharmonizitätskonstanten x_{i,k} entspricht, können aus dem Raman-Spektrum experimentelle Werte für x_{i,k} sowohl für die NH-Streckschwingung (v_1) als auch die erste CH-Streckschwingungsmode v_2 bestimmt und der Theorie entgegengestellt werden. Die guten Übereinstimmungen für die aufgeführten Anharmonizitätskonstanten mit Unterschieden zwischen Theorie und Experiment von höchstens 2 cm⁻¹ (siehe Tab. A-2) sind jedoch kein Beleg für eine besondere Eignung des VPT2-Ansatzes für die Beschreibung der Anharmonizität der N-H- und C-H-Streckschwingungen im Imidazol. Dies zeigt der Vergleich der mit VPT2 berechneten anharmonischen Verschiebungen gegenüber dem harmonischen Wert einer B3LYP-D3(BJ)-Rechnung. Oberflächlich scheinen die VPT2-Vorhersagen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment und eine einfache Skalierung der harmonischen Werte ein legitimer Ansatz, allerdings zeigen die berechneten diagonalen Anharmonizitätskonstanten der VPT2-Rechnung, dass diese Übereinstimmung in erster Linie auf eine günstige Fehlerkompensation zurückzuführen ist [57]. Die Raman-Spektren von Imidazol sind damit ein interessanter Datensatz für das Benchmarking von Methoden zur Berechnung anharmonischer Frequenzen.

Für die in der Literatur häufig als charakteristischer Marker verwendete Amid-I-Bande können *cis*- und *trans*-Konformere der hier untersuchten Amide nicht im Spektrum unterschieden werden, was mit den B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Rechnungen, die den Abstand zwischen *trans*- und *cis*-Amid-I-Bande auf ca. 7 cm⁻¹ (NMF und NMA) berechnen, konsistent ist. Allerdings liegt die berechnete Frequenz einer harmonischen Normalschwingung typischerweise oberhalb des experimentellen anharmonischen Wertes. So liegen die harmonischen Frequenzen der CO-Streckschwingung von *trans*-NMA, *trans*-NMF und γ BL um 19(4) cm⁻¹ oberhalb der entsprechenden Amid I-Banden. Eine ähnlich große Differenz ist für die Amid I-Bande von *cis*-NMA und *cis*-NMF zu erwarten, sofern keine Resonanzen vorliegen (siehe Tab. 9-1).

-		
	trans-Amid I	<i>cis</i> -Amid I
NMF:		
harm.	1767	1774
exp.	1744	(1755) ^a
$\Delta(harm - exp)$	23	_
NMA:		
harm.	1737	1744
exp.	1720	(1725) ^a
$\Delta(harm - exp)$	17	
γBL:		
harm.	_	1783
exp.	_	1765
$\Delta(harm - exp)$	_	18

Tab. 9-1. Vergleich der harmonischen (harm.) CO-Streckschwingungsfrequenzen mit den experimentellen (exp.) Amid I-Bandenpositionen im Raman-Jet-Spektrum von NMA, NMF und γ BL. Doppelt-harmonische Rechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Alle Angaben in cm⁻¹.

^a: abgeschätzt über den Mittelwert aller Δ (harm – exp): 19(4) cm⁻¹.

Der Vergleich mit den Raman-Spektren verortet die Amid I-Bande von *cis*-NMA und *cis*-NMF in der höherfrequenten Flanke der jeweiligen *trans*-Amid I-Bande (Abb. 4-4 und 5-3). In beiden Fällen ist an der berechneten Position im Spektrum kein Signal mit signifikanter Intensität erkennbar.

Diese Abschätzung ist zudem ein weiteres Indiz dafür, dass die Zuordnung der Bande bei 1744 cm⁻¹ als Amid I-Bande von *trans*-NMF richtig ist, denn für die Banden bei 1738 cm⁻¹ und 1729 cm⁻¹ wäre die Differenz zum harmonischen Wert mit 29 cm⁻¹ und 38 cm⁻¹ deutlich größer als die 17 cm⁻¹ bei *trans*-NMA und 18 cm⁻¹ bei γ BL (vgl. Abschnitt "Amid I–III" in Kapitel 5.1).

Aufgrund des Fehlens von *cis*-Amid I-Banden in den Raman-Spektren der untersuchten Amide (mit Ausnahme von _YBL) wird die Van-'t-Hoff-Analyse der *cis-/trans*-Isomerisierung mit den Amid-A-Spektren durchgeführt und für NMA exemplarisch auch auf die ebenfalls gut separierte Amid-IV-Bande angewendet. Es ergeben sich aus den Van-'t-Hoff-Plots für die drei untersuchten Amide *cis-/trans*-Enthalpieunterschiede von 5–8 kJ·mol⁻¹, wobei jeweils eine *trans*-Konformation die stabilste ist (siehe Tabelle 9-2).

Tab. 9-2. *cis-/trans*-Isomerisierungsenthalpien für die Amide NMF, NMA und NPhF aus den Van-'t-Hoff-Plots experimenteller Raman-Jet-Temperaturmessreihen ($\Delta_r H_{exp}^{\ominus}$) und den thermodynamischen Daten harmonischer Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau ($\Delta_r H_{theo}^{\ominus}$).

Amid	$\Delta_{ m r} H_{ m exp}^{\oplus}$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{ m r} H_{ m theo}^{\oplus}$ / kJ·mol $^{-1}$
NMF	5(1), 6(2) ^a	4.392(6)
NMA	8(2)	8.506(7)
NPhF	6(5)	3.929(2)

^a: zwei getrennte Auswertungen des Van-'t-Hoff-Plots (siehe Abschnitt 5.2).

Auch wenn diese Ergebnisse aufgrund der hohen Messunsicherheiten keine signifikante Tendenz erkennen lassen, so ist die Zunahme des *cis*-Anteils von NMA über NMF bis NPhF bei qualitativer Betrachtung der Spektren erkennbar, was eine Abnahme des Energieunterschieds bedeuten würde. Der große Fehlerbalken in den Van-'t-Hoff-Plots aller drei Substanzen hat seine Ursache in Schwierigkeiten bei der Durchführung und Auswertung der Messungen. So lässt sich nicht feststellen, ob vor der Expansion das thermische Gleichgewicht bei Düsentemperatur eingestellt wird. Auf Seiten der Auswertung liegt die Hauptfehlerquelle in der Integration der Spektren, insbesondere der wenig intensiven *cis*-Banden bei NMF und NMA, die aufgrund des geringen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nicht eindeutig integriert werden können. Dies ließe sich durch längere oder häufigere Messungen verbessern. Hier wird es allerdings schwierig, mit dem vorliegenden *curry*-Setup Expansions- und Messbedingungen (so z. B. Substanzkonzentration und Temperatur) über einen langen Zeitraum konstant zu halten. Daher finden sich weiter unten Vorschläge zur apparativen Weiterentwicklung des *curry*-Jets.

Auf theoretischer Seite ergeben die B3LYP-Rechnungen die ebenfalls in Tabelle 9-2 zusammengefassten Enthalpieunterschiede. Die gemessenen Werte sind also im Rahmen der Messungenauigkeit in Übereinstimmung mit den jeweiligen Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen.

Ergänzend zu den diskutierten experimentellen und theoretischen Untersuchungen werden

die *cis-/trans*-Energieunterschiede von *N*-Alkylamiden mit Kettenlängen $m, n \leq 3^{(1)}$ rein quantenchemisch bestimmt. Dabei kann die Hypothese, wonach das Gleichgewicht mit steigender Alkylkettenlänge zum cis-Konformer verschoben werden müsste, da dieses durch zunehmende intramolekulare Dispersionswechselwirkungen der Alkylreste stabilisiert wird, nicht bestätigt werden. Die quantenchemische Untersuchung symmetrisch substituierter N-Alkylamide ergibt für NPB mit 14.6 kJ·mol⁻¹ einen höheren Energieunterschied $\Delta E_{r,0}(cis - trans)$ als NMA mit 9.0 kJ·mol⁻¹. Dies wird plausibel, wenn die Struktur der trans-N-Alkylamide mit derjenigen zur Haarnadel gefalteten n-Alkane gleicher Länge verglichen wird. Die Breite der Haarnadel in den gebogenen Alkanen entspricht in etwa der Breite einer trans-Amidgruppe, weswegen die Bildung des cis-Konformers nicht durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Alkylresten eines haarnadelförmig angeordneten N-Alkylamids stabilisiert wird. Es sei erwähnt, dass vermeintliche Trends im cis-/trans-Energieunterschied von N-Alkylamiden verschiedener Alkylkettenlängen mit Vorsicht zu interpretieren sind, da hier die Differenzen oftmals in der Größenordnung der anzunehmenden Unsicherheiten der zugrundeliegenden DFT-Rechnungen liegen. Aufgrund der bedingten Zuverlässigkeit der theoretischen Vorhersagen dürfte es auch in Zukunft interessant sein, diese Moleküle experimentell zu untersuchen.

Abschließend lässt sich zur Bestimmung von Isomerisierungsenthalpien festhalten, dass der *curry*-Jet in dem hier vorgestellten Aufbau nur für deren grobe Abschätzung geeignet ist. Neben der häufig verwendeten Amid-A-Bande wird erstmals die niederfrequente Amid-IV-Bande des Raman-Spektrums für beide NMA-Konformere eindeutig zugeordnet. Sie ist aufgrund ihrer guten *cis-/trans*-Separation vergleichbar gut geeignet, um das Konformerenverhältnis zu bestimmen. Die Amid-IV-Bande stellt für Amide somit eine gute Alternative für solche quantitativen Untersuchungen dar, wenn es gelingt diese eindeutig zuzuordnen.

Eine Erhöhung des *cis-cis*-Dimeranteils in der Expansion lässt sich nicht auf thermodynamischem Wege über die Substanztemperatur vor der Expansion realisieren, da eine höhere Düsentemperatur zwar grundsätzlich den *cis*-Monomeranteil in der Expansion erhöht, gleichzeitig aber die Dimerkonzentration abnimmt, da eine Temperaturerhöhung einer Clusterbildung entgegen wirkt. Hier wären eine Isomerisierung durch einen Katalysator vor der Düse (siehe Cox *et al.* [322, 323] und Cox und Lectka [324]) oder die Photoisomerisierung mittels Laser [35, 81, 325] mögliche Ansätze für die Zukunft.

9.2 Molekülaggregate

Eine zentrale Motivation dieser Arbeit ist der spektroskopische Nachweis von *cis-cis*-Dimeren sekundärer Amide. Deren höhere Stabilität relativ zu *trans-trans-* oder gemischten Dimeren wird aufgrund der zweiten $N-H\cdots O=C$ -Wasserstoffbrücke allgemein angenommen und hier durch dispersionskorrigierte DFT-Rechnungen für die drei Amide NMA, NMF und NPhF bestätigt (siehe Tab. 9-3).

Für einen Nachweis von Clusterbanden im Raman-Spektrum werden in erster Linie Amid-A- und Amid-I-Banden untersucht, da diese in der Regel als scharfe, intensive und gut isolierte

¹⁾Die Systematik der Alkylkettenbezeichung findet sich in Abb. 7-1.

Tab. 9-3. Nullpunktskorrigierte Dissoziationsenergien D_0 für Dimere von NMA, NMF und NPhF aus B3LYP-D3(BJ)-Rechnungen. Alle Werte in kJ·mol⁻¹. Sofern nicht anders angegeben, hat das stabilste *tt*-Dimer *tt*_N-Geometrie.

		tt	СС	Basissatz
	NMA	32 ^a	63	aVTZ
	NMF	28 ^b ; 29	53	aVTZ
	NPhF	43	52	def2TZVP
a:	tt _N und tt	, isoenergeti	sch; b	tt _H -Geometrie.

Peaks auftreten. Hier lässt sich feststellen, dass sich für die drei Amide die Amid-I-Banden der Cluster nicht eindeutig zuordnen lassen, so dass sich die folgenden Erläuterungen nur auf die Amid-A-Bande beziehen.

Trotz der hohen Stabilität bleibt der eindeutige Nachweis eines *cc*-Konformers für die genannten Amide bisher aus. Dies wird für NMA auf die geringe *cis*-Monomerkonzentration in der Expansion zurückgeführt, denn ein *cis*-Monomeranteil von ca. 3 % unter den im *curry*-Jet optimalen Expansionsbedingungen ist zu gering, um im Spektrum das Dimer als signifikante Bande zuzuordnen.

Ein interessanter Befund dieser Arbeit ist, dass trotz eines leicht höherem (8-15 % bei NMF) und sehr hohem (ca. 50 % bei NPhF) *cis*-Monomeranteil im Raman-Spektrum keine *cc*-Dimerbanden eindeutig nachweisbar sind. Daher wird mit _YBL ein sekundäres Amid, das in der Gasphase ausschließlich in *cis*-Konformation vorliegt, auf Dimerbildung untersucht. Hier liegt ein sehr breites Dimersignal vor, das starke Resonanzen mit anderen Schwingungsmoden vermuten lässt und Ähnlichkeiten in Verschiebung und Breite zu NPhF aufweist. Für NMF und NMA wird ebenfalls angenommen, dass die N–H-Streckschwingungsbanden der *cc*-Dimere eine starke Verbreiterung durch Resonanzen erfährt, da die O–H-Streckschwingungsbande des strukturell ähnlichen Ameisensäuredimers ebenfalls stark resonanzverbreitert ist [29, 271, 326]. Dass also keine N–H-Streckschwingungsbande des *cc*-Dimers im Raman-Spektrum für hohe *cis*-Monomerkonzentrationen wie bei NPhF erkennbar ist, liegt wahrscheinlich an dem durch Resonanzen stark verbreiterten Signal.

Für NMA finden sich im Raman-Jet-Spektrum Evidenzen für zwei *tt*-Dimere, deren Banden 29 cm^{-1} auseinander liegen. Auf theoretischer Seite ergeben sich hierfür zwei isoenergetische Dimergeometrien, die sich im freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms unterscheiden, das als Wasserstoffbrücken-Akzeptorstelle dient. Deren Donorbandenpositionen liegen in doppelt-harmonischer Näherung 32 cm^{-1} auseinander.

Die DFT-Rechnungen ergeben auch für NMF zwei nahezu isoenergetische Dimerstrukturen ($\Delta E_0 \approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, siehe Tab. 9-3), die, mit zu den NMA-Dimeren analoger Geometrie, ebenfalls zwei getrennte Amid-A-Donor-Banden erwarten lassen ($\Delta \tilde{v} = 40 \text{ cm}^{-1}$ nach B3LYP-D3(BJ)/aVTZ). Anders als bei NMA lässt sich aber nur eine Bande sicher als *tt*-Dimerbande zuordnen, wenngleich eine um 28 cm⁻¹ niedrigere Bande geringer Intensität durch den Vergleich mit NMA und den DFT-Rechungen sowie einer Plausibilitätsprüfung der aus dem Peakverhältnis ermittelten Schwingungstemperatur die zweite *tt*-Dimerbande sein kann. Bei NPhF, wo aufgrund des *cis-/trans*-Konformerenverhältnisses im Monomer von nahezu 1:1 nun auch die Bildung gemischter Dimere in Betracht gezogen werden muss, lässt sich keine der Banden im Amid-A-Raman-Spektrum einer der in den Rechnungen gefundenen Dimerkonformationen eindeutig zuordnen.

Eines der zentralen Ergebnisse dieser Arbeit ist der spektroskopische Nachweis der Bildung von ringförmigen Trimerclustern in der Expansion für NMA. Sowohl eine verhältnismäßig geringe Rotverschiebung der Donorbanden der N–H-Streckschwingung des Trimers gegenüber der Fundamentalen des Monomers als auch die unterschiedlichen Bandenpositionen im FTIR-Spektrum sind klare Hinweise auf gespannte Wasserstoffbrückenbindungen und Symmetrieeffekte, wie sie eine zyklische Trimerstruktur aufweist. Die auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau stabilsten Trimerkonformationen sind beide zyklisch mit einem nullpunktskorrigierten Energieunterschied zur offenen Anordnung von $\approx 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dass dieses eindeutige Ergebnis noch nicht Einzug in die Literatur gefunden hat, liegt in der Dispersionskorrektur der DFT-Rechnung begründet. Dieses Werkzeug ist erst seit vergleichsweise kurzer Zeit in den gängigen quantenchemischen Rechenprogrammen verfügbar. Die Vergleichsrechnung ohne Dispersionskorrektur ergibt für die offenkettige Variante von NMA, dass diese um 12 kJ·mol⁻¹ stabiler ist als die zyklische, was die bisherige Literaturlage erklärt.

Es zeigt sich also am Beispiel NMA, dass der Verzicht auf Dispersionskorrektur in DFT-Rechnungen für die Suche nach der stabilsten Geometrie von Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern grob falsche Ergebnisse liefern kann.

Auch wenn im NMF-Spektrum keine Trimersignale erkennbar sind und eine nennenswerte Trimerbildung für NPhF aufgrund von apparativen Limitierungen ausgeschlossen werden kann, postulieren analoge DFT-Rechnungen ebenfalls zyklische Geometrien als stabilste Clusterstrukturen. Für NMF und NPhF wird dieses Resultat jedoch auch ohne Dispersionskorrektur erhalten.

Die Länge der Wasserstoffbrücke *d* und der Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung mit der C=O-Bindung α der berechneten zyklischen Trimerstrukturen nehmen von NMA hin zu NMF ab. Die Abnahme von *d* bedeutet einen geringeren Abstand der Moleküle im Cluster, was vor allem mit der im NMF nicht vorhandenen Methylgruppe und der damit verbundenen verminderten sterischen Hinderung zusammenhängt. Die Abnahme des Bindungswinkels ist ebenfalls eine Folge der geringeren sterischen Hinderung und sollte für NMF zu einer erhöhten Ringspannung gegenüber NMA führen.

Im Imidazol-Projekt steht die Bildung von Imidazol-Trimeren im Mittelpunkt. Durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit harmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP-Niveau kann auch hier für das stabilste Trimer eine zyklische Geometrie nachgewiesen werden. Die sehr asymmetrische Anordnung der Imidazolmoleküle im Cluster mit drei N–H…N-Wasserstoffbrückenbindungen liefert drei Trimerbanden (siehe Raman-Spektren in Abb. A-2 in Anhang A.3). Auch hier ist auf theoretischer Seite die Ringanordnung der Monomere im Aggregat nur unter Berücksichtigung der Dispersionskorrektur stabiler als die offenkettige Anordnung.

Es zeigt sich also, dass auch jenseits der kleinen sekundären Amide zyklische Clustergeometrien zumindest für die Gasphase in Betracht gezogen werden müssen. Deren relative Stabilität in DFT-Rechnungen kann dabei gegenüber der offenkettigen Geometrie erheblich von der Verwendung einer Dispersionskorrektur abhängen. Die durchgängige Konsistenz mit allen hier vorgestellten Ergebnissen ohne nennenswerte Einbußen in der Rechendauer zeigt eindeutig, dass eine Dispersionskorrektur bei DFT-Methoden standardmäßig verwendet werden sollte.

9.3 Apparative Entwicklungen des curry-Jets

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein verbessertes Sättigermodell entwickelt worden, welches bis zu einer Temperatur von $\vartheta_{\text{sat}} \approx 100$ °C erfolgreich betrieben werden kann. Dies ermöglicht nun Messungen mit Substanzen mit einem besonders niedrigen Dampfdruck, wie z. B. das in dieser Arbeit untersuchte *N*-Phenylformamid oder Imidazol (siehe Tab. 3-1). Die heizbaren Leitungen wurden erneuert und durch den Ersatz des x-Hahns durch zwei Kugelhähne die zulässige Betriebstemperatur von 80 °C auf 210 °C angehoben (begrenzt durch die Eigenschaften der verwendeten O-Ringe). Problematisch ist der sehr hohe Substanzverbrauch in diesem Sättiger, was aufgrund der benötigten Messdauer für ein gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis eine Vermessung von geringen Substanzmengen erschwert.

Für die Zukunft könnten folgende Verbesserungen eingebracht werden:

- Einbau eines heizbaren Bodens analog dem Deckel im heizbaren Sättiger, so dass der Sättiger mit Boden-, Deckel und Manteltemperatur drei unabhängig regelbare Temperaturen hat. Dies sollte sowohl die langen Aufheizzeiten als auch die Diskrepanz zwischen gemessener und tatsächlicher Sättigertemperatur reduzieren.
- Ersatz der Magnetventile am Reservoir zur Einstellung des Stagnationsdrucks durch einen (digitalen) Druckminderer oder Mass-Flow-Controller, um eine wirklich kontinuierliche Expansion zu ermöglichen. Dies würde das eruptive Aufwirbeln der Substanz insbesondere in den vorgeschalteten kühlbaren Sättigern beenden. Es gäbe zudem einen konstanten Hintergrunddruck während der Expansion und ein definiert einstellbaren Stagnationsdruck.
- Der Druckmesskopf zur Bestimmung des Stagnationsdrucks sollte in der Nähe der Vakuum– Durchführung der Substanzleitung, also hinter dem heizbaren Sättiger anstatt im Reservoir positioniert werden, da durch die enge Rohrleitung und insbesondere im Fall des Betriebes des heizbaren Sättigers mit zwei Fritten und einem Rückschlagventil der wahre Stagnationsdruck an der Düse unterhalb dem gemessenen im Reservoir liegen wird.
- Zur vollständigen Untersuchung des Expansionsprofils bietet sich eine Ausstattung der Düsenhalterung mit absolut positionierbaren Aktuatoren für die *x* und *z*-Richtung an. Mit einem Skript an den Software-Schnittstellen der Kamera und der Aktuatorensteuerung ließe sich so die Expansion automatisch vermessen.
- Um *cis–cis–*Dimere von Amiden spektral sichtbar zu machen oder die Isomerisierungskinetik zu untersuchen, wäre die Entwicklung eines Düsenkörpers mit einer Durchflusskammer für einen immobilisierten Katalysator zur Isomerisierung direkt vor der Düse denkbar.

• Der verbliebene Wellschlauch zwischen Vakuumdurchführung und Düsenkörper sollte durch eine heizbare, flexible Alternative mit geringerer Innenoberfläche ersetzt werden, um Substanzablagerungen bei geheizten Experimenten zu vermeiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die komplette Auswertungsroutine für alle *curry*-Jet-Spektren von MatLAB auf die nicht-proprietäre und quelloffene Programmiersprache Python 3 portiert. Das dabei geschaffene Modul *madras* ermöglicht eine modulare Zusammenstellung des Skripts je nach gewünschter Auswertung. Zudem ist durch die Programmstruktur eine unkomplizierte Erweiterung um neue Funktionen möglich. Hier sind z. B. eine automatisierte Linienzuordnung in den Kalibrierspektren (siehe Arbeit von M. Gawrilow) oder eine Option zur Glättung der Spektren sinnvolle Weiterentwicklungen.

A Anhang

A.1 Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden im Vorfeld veröffentlicht:

- Forsting, Thomas; Gottschalk, Hannes C.; Hartwig, Beppo; Mons, Michel; Suhm, Martin A. (2017): Correcting the record: the dimers and trimers of trans-N-methylacetamide. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (17), 10727–10737. (DOI: 10.1039/C6CP07989J)
- Forsting, Thomas; Zischang, Julia; Suhm, Martin A.; Eckhoff, Marco; Schröder, Benjamin; Mata, Ricardo A. (2019): Strained hydrogen bonding in imidazole trimer. A combined infrared, Raman, and theory study. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (11), 5989–5998. (DOI: 10.1039/c9cp00399a)
- Forsting, Thomas; Suhm, Martin (2019): Curry-Jet SETUP. figshare. Dataset. (DOI: 10.6084/m9.figshare.6395840.v1)
- Suhm, Martin; Forsting, Thomas; Mons, Michel; Hartwig, Beppo; Gottschalk, Hannes Christian (2016): ttt.png. figshare. Dataset. (DOI: 10.6084/m9.figshare.4233110.v1)

A.2 Verwendete Chemikalien

In Tab. A-1 findet sich eine Liste der verwendeten Gase und vermessenen Chemikalien. Alle Daten beziehen sich auf die Angaben im Datenblatt des Herstellers.

Kürzel	Langname	CAS–Nr.	Hersteller	Produktnummer	Charge	Reinheit
NMF	N-Methylformamid	123-39-7	Sigma Aldrich	473936-100ML	MKBV5064V	99%
NMA	N-Methylacetamid	79-16-3	Sigma-Aldrich	M26305-500G	BCBR7263V	\geq 99 %
NMP	N-Methylpropionamid	1187-58-2	TCI	M0488-25ML	_	> 99.0 %
gBL	γ-Butyrolactam	616-45-5	Sigma Aldrich	P7,437-0	S56167; S38821-118	99%
NPhF	N-Phenylformamid	103-70-8	Sigma Aldrich	13,332-9	S46925	99%
lm	Imidazol	288-32-4	abcr	AB109053	1115039	99%
He	Helium	7440-59-7	Linde		_	99.996 % (4.6)
N ₂	Stickstoff	7727-37-9	Air Liquide	AlphaGaz N ₂	-	99.999 % (5.0)

Tab.	A-1.	Verwendete	Chemikalier
Tap.	A-1.	verwendete	Chemikalier

A.3 Imidazol

Dieser Abschnitt ist eine Zusammenstellung einiger Ergebnisse zur Clusterbildung von Imidazol aus Forsting *et al.* [57], die in der Diskussion in Kapitel 9 eingebracht werden.



Abb. A-1. Raman-Jet-Spektren (Düsentemperatur $\vartheta_D = 120^{\circ}$ C) und FTIR-Jet-Spektren ($\vartheta_D = 150/130^{\circ}$ C) der NH-Streckschwingung des Imidazolmonomers. Bandenzuordnung für die Fundamentale (M) und verschiedene heiße Banden. Vorläufige Zuordnungen sind mit ? markiert. Dargestellte Strukturformeln und Normalmoden basieren auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Rechungen. (aus: Forsting *et al.* [57], publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [htt-ps://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])



Abb. A-2. Raman-Jet-Spektren (a,b; Düsentemperatur $\vartheta_D = 120 \,^{\circ}$ C) und FTIR-Jet-Spektren (c,d; $\vartheta_D = 150/130 \,^{\circ}$ C) von Imidazol mit Bandenzuordnungen für das Monomer (M), Dimer (D) und Trimer (T). Vorläufige Zuordnungen sind mit ? markiert. Die jeweils oberen Spektren (a, c) sind höher konzentriert. Skaliert auf ähnliche Intensitäten der CH-Bande bei 3159 cm⁻¹ innerhalb der Methode und auf die NH-Streckschwingungsbande bei 3214 cm⁻¹ zwischen den Methoden. Dargestellte Geometrien und Normalmoden entsprechen den jeweils stabilsten Strukturen basierend auf B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP-Rechnungen. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [57], publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])

Tab. A-2. Experimentelle Anharmonizitätskonstanten $x_{1,k}$ und $x_{2,k}$ sowie relative Bandintensitäten I_k/I_i für das Imidazol Monomer aus Raman-Jet-Spektren (Abb. A-2) basierend auf dem Vergleich mit VPT2-Rechnungen (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP – VPT2-Ergebnisse sind mit VTZ-Basis gerechnet). (aus: Forsting *et al.* [57], publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])

_					
i	k	$ ilde{v}_k^{ extsf{VPT2}}/ extsf{cm}^{-1}$	$x_{i,k}^{\text{VPT2}}/\text{cm}^{-1}$	$x_{i,k}^{\exp}/\mathrm{cm}^{-1}$	I_k/I_i a
1	12	1071	-8	-9	0.01 ^b
1	21	531*	-20	-21	0.14 ^b
1	2×21	1087*	-40	-39	0.01 ^b
2	13	1056	-8	-6	
2	16	869	-5	-6	≥0.005 *
2	18	731	-13	-11	\geq 0.01 ^c

^a: höher als der entsprechende Wert der harmonischen Rechnung. ^b: aus dem Spektrum in Abb. A-1; ^c: Angegebene Untergrenzen basieren auf Spektrum (a) in Abb. A-2 unter Berücksichtigung von Bandenüberlappungen.

A.4 Komponenten des curry-Jets

Die folgende Tabelle (A-3) listet alle relevanten Bauteile und Komponenten des *curry*-Jets mit Hersteller, genauer Typenbezeichnung und den wichtigsten Eigenschaften auf.

Tab. A-3	. curry-Jet: Bauteile und	d Komponenten. D	ie fettgedruckten	Abkürzungen	beziehen sich auf	die Abb. 3- ⁻	1 und 3-3.	Die genannten S	Spezifikationen	entsprechen den	Herstel-
lerangab	en.										

Bauteil / Komponente	Hersteller	Bezeichner / Artikelnummer	Spezifikationen	Referenzen
Laser	Spectra-Physics	Millennia eV	Dauerstrich 532 nm; max. 20/25 W; Strahldurchmesser @ $1/e^2$: 2.3 nm; Divergenz: $2\theta < (0.5 \pm 10\%)$ mrad	Handbuch
Laserkühler	Solid State	Thermorack 401	Kühltemperatur: 5–45 °C; Reproduzierbarkeit: \pm 0.05 °CUmgebungstemperatur: 5–40 °C; Kühlmittel: demin. H ₂ O	Handbuch
CCD-Kamera	Princeton Instruments	PyLoN 400B	1340×400 Pixel (26.8×8.0 mm ²); Pixelgröße: $20 \times 20 \mu$ m ² ; Dunkelrauschen: $0.3 e^{-}$ /px/h @ -120 °C; $T_{min} = -120$ °C; Ausleserauschen: $3e^{-}$ @ 100 kHz; 16 bit; 40 mm Shutter	SpecSheet
Vakuumkammer	Tech. Werkst. des Inst.	_	$80 \times 40 \times 60$ cm ³ (BHT); Leckrate: 0.015 mbar h ⁻¹ ; schwarz lackiert	[112]
Reservoir	Tech. Werkst. des Inst.	_	Volumen: 4.7 L; max. 3.0 bar; 10–25 °C	[31, 327]
Kalibrierlampen	L.O.T. Oriel GmbH			. , ,
	Newport	CMA-25CC	Gleichstrommotor; Mindestschrittweite: $< 0.5 \mu$ m; Verstellweg: 25 mm	[31]
Mikroaktuatoren	Newport	LTA-HS	Gleichstrommotor, Mindestschrittweite: 0.1 μ m; Auflösung: 0.035 μ m	[31]
Valuumpumpan	-			
Dreheshishernumne	Dr. Ing. K. Buggh CmbH		$100 m^{3}/h$	[01]
Drenschieberpumpe	Diing. K. Busch Gillon	Okto FOO AM DD W22 100 D	$100 \text{ m}^3/\text{h} \otimes 50 \text{ Hz}$	[J] (Detendedtt)
Wälzkolbenpumpen		UKIA 500 AM PP W32 100 B	070 m ³ /h ⊕ 50 H=	(Dateribiatt)
	Fleiller Vacuulli	WKF 250 AWI - FF W22 100 A	27011-711@50H2	
heizbares System				
Magnetventil MV3	Norgren	8572100.9402	stromlos gesperrt; max. 200 °C Fluidtemperatur ; max. 16 bar	(Katalog)
Rückschlagventil RV	Swagelok	SS-6C-MM-1/3	Edelstahl + FKM; Öffnungsdruck: 0.03 bar; max. 190 °C bei 150 bar	(Katalog)
Kugelhähne	Swagelok	SS-42GXS6MM	3/2; max. 148 °C; max. 70 bar	(Katalog)
PID Poglar	Schneider Electric	Eurotherm 3216	Kalibriergenauigkeit: $<\pm$ 0.25 % der Anzeige; CJC-Genauigkeit: $^{1)}$ $<\pm1^{\circ}$ C	(Manual)
FID-neglei	RS Components	E6C	Genauigkeit: 0.1 % des Messbereichs, CJC-Genauigkeit: \pm 1 °C	(Datenblatt)
ontische Komponenten				
Monochromator	GCA/McPherson	Model 2051	f = 1000 mm ⁻ f/8 7 ⁻ Gitter ⁻ 1200/mm ⁻ 110 mm ²⁻ Auflösung ⁻ 0.01 nm (10 µm Eintrittss-	[31] (Manual)
Wonoonionator			palt. 1200/mm Gitter. 1. Ordnung)	[01], (Mandal)
Kantenfilter KF	LOT-Quantum Design GmbH	REFUS532-25 USLR	OD 6.0 @ 532.0 nm. $T > 90 \%$ @ $\lambda > 533.7$ nm	[112]
Achromat L3	Edmund Optics	L45-354	$\emptyset = 50 \text{ mm}; f = 350 \text{ mm}; f/7$	[31]
Kameraobjektiv O	Nikon	Nikkor AI-S 50/1.2	$f = 50 \text{ mm}; f/1.2; 46^{\circ}$ Bildwinkel	(Handbuch)
Fokuslinse F1	Qioptig	G312300322	plankonvex, $f = 50$ mm, $\emptyset = 22.4$ mm; ARB2–Beschichtung: $R < 0.5\%$, AOI = 0°, $\lambda =$	(Katalog)
			450–700 nm, Zerstörschwelle: 30 J/cm ² (11 ns, 1064 nm, 10 Hz)	
Eingangsfenster F1	Qioptiq	G390112322	Quarz; hohe Parallelität und Planität ($\lambda/20$); $\emptyset = 25.4$ mm; ARB2-Beschichtung (s. o.)	(Katalog)
Ausgangsfenster F2	Qioptiq	G390406322	Quarz; hohe Planität ($\lambda/10$); \emptyset = 63 mm; ARB2-Beschichtung (<i>s. o.</i>)	(Katalog)
Laserspiegel M	Vision Lasertechnik	OP04LM-R25-532-45	BK7; \emptyset = 25 mm; λ /10; R = 99.8 % @ 532 nm, AOI: 45°, Zerstörschwelle: 100 J/cm ²	(Katalog)

A.5 Input-Zeilen der GAUSSIAN-Rechnungen

In Tab. A-4 finden sich die verwendeten Input-Zeilen der GAUSSIAN-Rechnungen für die durchgeführten DFT-Rechnungen.

Tab. A-4. Gaussian-Input-Zeilen der durchgeführten DFT-Rechnungen (Erklärung der verwendeten Methoden, siehe Abschnitt 3.3).

Methode / Basissatz	GAUSSIAN Input-Zeile
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ	<pre># b3lyp aug-cc-pvtz empiricaldispersion=gd3bj opt=tight int=SuperFine</pre>
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP	freq=Raman # b3lyp def2TZVP empiricaldispersion=gd3bj opt=tight int=SuperFine freg=Raman
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2	# b3lyp cc-pvtz empiricaldispersion=gd3bj opt=tight int=SuperFine freq=Anharm

A.6 Spektrenverzeichnis

A.6.1 Raman–Spektren

Das in Tab. A-6 gezeigte Verzeichnis liefert Details zu den Messbedingungen der in den jeweiligen Abbildungen gezeigten Raman–Spektren. Alle Raman–Spekten wurden am *curry*-Jet aufgenommen (siehe Abschnitt 3.1). Die Bezeichnung der Messungen erfolgt nach dem Datum des Messtages im JJMMTT–Format und am gleichen Messtag mit Kleinbuchstaben in alphabetischer Reihenfolge.

Falls nicht alle Einzelscans einer Messung in der weiteren Auswertung berücksichtigt wurden (weil z. B. die Expansionsbedingungen noch nicht konstant waren oder die Substanz im Sättiger vorzeitig zur Neige ging), sind die verwendeten Scans in eckigen Klammern hinter dem Namen der Messung vermerkt.

Während der Entstehung der Messdaten unterlag der *curry*-Jet einer ganzen Reihe von apparativen Änderungen. Die jeweils aktuelle Konfiguration der Apparatur ist in Spalte "Version" angegeben und die entsprechenden Details der Version finden sich in Tab. A-5. Insbesondere wurden auch zwei unterschiedlich leistungsstarke Laser der gleichen Baureihe verwendet (Spectra-Physics Millennia eV 20 W (Mi20) und 25 W (Mi25)). Dabei lag während einiger Messungen die maximal mögliche Leistung $P_{L, ist}$ unterhalb der nominellen Laserleistung $P_{L, nom}$. In diesem Fall findet sich in der Spalte " P_L / W" die Darstellung [$P_{L, ist}$]/[$P_{L, soll}$]. Die Angabe der Sättigerversionen "V3" oder "V4" bezieht sich auf die Beschreibung der Sättigerhistorie in Abschnitt 3.1.2. Details zu den genannten Komponenten finden sich in Tab. A-3. Alle Messungen wurden mit Helium als Trägergas durchgeführt. Die Spaltöffnung d_{Spalt} am Monochromator beträgt 75 μ m, wenn nicht anders erwähnt.

Die Auswertung fand mit den *Curry.finning()*- und *Curry.smooth()*-Methoden der aktuellsten Version der *madras*-Klasse statt (siehe hierzu die Abschnitte 3.1.5 und A.12). Anderweitige Auswertungen sind gesondert vermerkt.

Version	Laser	Sättiger	CCD-Kamera	Heizleitung	Sonstiges
1a	Mi25	V3 + Messingkern	Spec-10	X-Hahn + Analogregler	λ/2-Plättchen
1b	Mi25	V3 + Messingkern	Spec-10	X-Hahn + Analogregler	_
2	Mi25	V3 + Edelstahlkern	Pylon	X-Hahn + Analogregler	_
3	Mi25	V3 + Edelstahlkern + Eurotherm	Pylon	X-Hahn + Analogregler	_
4	Mi25	V3 + Edelstahlkern + Eurotherm + Füllkörper	Pylon	X-Hahn + Analogregler	_
5	Mi25	V4	Pylon	X-Hahn + Analogregler	_
6a	Mi20	V4	Pylon	X-Hahn + Analogregler	_
6b	Mi20	V4	Pylon	X-Hahn + Eurotherm	_
6c	Mi20	V4 + Kugelhähne	Pylon	X-Hahn + Eurotherm	_
7	Mi25	V4 + Kugelhähne	Pylon	X-Hahn + Eurotherm	_
8	Mi25	V4 + Kugelhähne	Pylon	3/2-Kugelhähne + Festverrohrung + Eurotherm	_
9	Mi25	V4 + Kugelhähne + Deckelheizung	Pylon	3/2-Kugelhähne + Festverrohrung + Eurotherm	—

Tab. A-5. Unterschiedliche Konfigurationen des curry-Jet-Aufbaus mit Versionsnummern.

Abbildung	Messung [Scans]	Messzeit	d_{D} / mm	ϑ _H / °C	$\vartheta_{\mathbf{S}} / {}^{\circ}\mathbf{C}$	$p_{\mathbf{S}}$ / bar	$\lambda_{\rm MC}$ / nm	PL / W	Version	Bemerkungen
3-4: ()	180611_a	$20\times0.005\text{s}$	_	_	_		532.0	25	9	d_{Spalt} = 10 μ m; ohne Kantenfilter
3-4: △	180611_b	$20\times 0.005\text{s}$	—	—	—	—	532.0	25	9	ohne Kantenfilter
3-5	180418_a1-180418_a28	$60\times0.005\text{s}$	—	—	—		532.0	0.1–25	9	ohne Kantenfilter
4-2: links	160504_c	$10\times180\text{s}$	1	130	45	0.35	646.0	25	3	_
4-2: Mitte	160503_b	10 imes180s	1	130	42.5	0.35	571.0	25	3	_
	160503_c	$10 imes180{ m s}$	1	130	42.5	0.35	586.0	25	3	—
4-2: rechts	160503_a	$10\times180\text{s}$	1	130	42.5	0.35	556.0	25	3	_
4-3: oben	160526_g	$10 imes 360\mathrm{s}$	1	190	50	0.35	646.0	25	3	_
4-3: unten	160504_c	$10\times180\text{s}$	1	130	45	0.35	646.0	25	3	_
4-4	160503_b	10 imes 180 s	1	130	42.5	0.35	571.0	25	3	_
	160503_c	$10\times180\text{s}$	1	130	42.5	0.35	586.0	25	3	_
4-5: oben	160526_a	$10 imes 360\mathrm{s}$	1	190	50	0.35	556.0	25	3	
4-5: unten	160503_a	$10\times180\text{s}$	1	130	42.5	0.35	556.0	25	3	_
A-8: schwarz	160422_b[2-16]	$15 imes420\mathrm{s}$	1	115	40	0.35	649.0	25	2	_
A-8: rot	160502_a[11-16]	6 imes 420 s	1	130	42.5	0.35	649.0	25	3	—
A-8: grün	160425_a[1-7,9-16]	$15 imes420\mathrm{s}$	1	150	46	0.35	649.0	25	2	_
A-8: blau	160510_a[7–16]	$10\times420\text{s}$	1	170	45	0.35	649.0	25	3	—
A-8: orange	160511_b[6,8-12]	$6\times420\text{s}$	1	190	45	0.35	649.0	25	3	_
4-8: schwarz	160530_b[7–16]	10 imes 420s	1	130	50	0.35	556.0	25	4	_
4-8: rot	160530_c	$16\times420\text{s}$	1	150	50	0.35	556.0	25	4	_
4-8: grün	160531_a[10-16]	7 imes 420 s	1	170	50	0.35	556.0	25	4	—
	160531_b[2]	1 imes 420s	1	170	50	0.35	556.0	25	4	_
4-8: blau	160531_c	$16\times420\text{s}$	1	190	50	0.35	556.0	25	4	_
4-10: (a)	161103_d[3–9]	7 imes 420 s	3	180	60	0.45	578.0	25	5	_
4-10: (b)	161103_c	$16 imes420\mathrm{s}$	3	100	60	0.45	578.0	25	5	_
4-10: (c)	161103_b	$16\times420\text{s}$	3	90	60	0.45	578.0	25	5	_
4-10: (d)	161102_b[1-15]	$15 imes420\mathrm{s}$	3	80	60	0.45	578.0	25	5	_
4-10: (e)	161101_b[2–16]	$15\times420\text{s}$	3	70	60	0.45	578.0	25	5	_
4-11: (a)	160617_a	$16 imes 504\mathrm{s}$	3	170	60	0.45	647.0	20	4	_

Tab. A-6. Raman–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am curry-Jet.

Fortsetzung auf der folgenden Seite ...

Abbildung	Maggung [Sagna]	Magazait	4 / 10015	-% /° C	•9- /° ∩	n. / her	2	D / W	Varaia	Pomoskungon
Abbildung	wessung [Scans]	wesszen	<i>a</i> ⊳ / mm	UH/C	US/C	ps / bar	VMC / nm	<i>r</i> <u>1</u> / W	version	Demerkungen
	160617_b	$16\times 504\text{s}$	3	180	60	0.45	647.0	20	4	_
4-11: (b)	160615_b	$16\times420\text{s}$	3	140	60	0.45	647.0	20	4	—
	160616_a	16 imes 504s	3	150	60	0.45	647.0	20	4	—
4-11: (c)	160601_b	$16\times420\text{s}$	3	110	60	0.45	647.0	25	4	—
	160602_a	$16\times420\text{s}$	3	120	60	0.45	647.0	25 ^a	4	—
4-11: (d)	160601_a	$16\times420\text{s}$	3	100	60	0.45	647.0	25	4	—
4-11: (e)	160603_a	$16\times420\text{s}$	3	90	60	0.45	647.0	24	4	—
4-11: (f)	161103_a	$16\times420\text{s}$	3	90	60	0.45	647.0	25	5	—
4-11: (g)	161102_a[7–16]	$10\times420\text{s}$	3	80	60	0.45	647.0	25	5	—
	161102_a2[1-6]	6 imes 420 s	3	80	60	0.45	647.0	25	5	—
4-11: (h)	161101_a	$16 imes420\mathrm{s}$	3	70	60	0.45	647.0	25	5	_
5-2: oben	151216_c	18 imes 200s	1	190	35	0.35	650.0	25	1b	_
5-2: unten	150729_b[1-14]	$14\times 200\text{s}$	1	100	31	0.35	650.0	25	1a	_
5-3	160703_e	$18\times240\text{s}$	1	100	30	0.35	590.0	20/25	5	_
	160703_f	$18\times240\text{s}$	1	100	30	0.35	575.0	20/25	5	—
	160703_g	$18\times240\text{s}$	1	100	30	0.35	560.0	20/25	5	_
5-4: schwarz	160703_e	18 imes 240s	1	100	30	0.35	590.0	20/25	5	_
5-4: rot	170619_f	7 imes 300s	1	(RT)	23	1.0	584.6	20	?	$p_{\rm BG} = 2.360 {\rm mbar};$
										Messung und Auswertung von K. A. E. Meyer
5-5: links	160703_g	$18 imes 240\mathrm{s}$	1	100	30	0.35	560.0	20/25	5	_
5-5: Mitte, rechts	160703_h	$18\times240\text{s}$	1	100	30	0.35	545.0	20/25	5	_
5-6: schwarz	150729_b[1–14]	$14\times 200\text{s}$	1	100	31	0.35	650.0	25	1a	_
5-6: rot	150729_c	$18\times 200\text{s}$	1	130	30	0.35	650.0	25	1a	—
5-6: grün	150730_a[2–18]	$17\times200\text{s}$	1	150	35	0.35	650.0	25	1a	_
5-6: blau	151216_b[1,4-18]	$16\times 200\text{s}$	1	170	34	0.35	650.0	25	1b	—
5-6: orange	151216_c	$18\times 200\text{s}$	1	190	35	0.35	650.0	25	1b	_
5-6: violett	151221_d[2-15,17-18]	$16\times 200\text{s}$	1	210	34	0.35	650.0	25	1b	_
5-8 / 5-13: (a)	171010_a	12 imes 300 s	3	70	30	0.45	645.0	25	9	_
5-8 / 5-13: (b)	171010_b	$8\times300\text{s}$	3	70	35	0.45	645.0	25	9	_
	171010_c	$12\times300\text{s}$	3	70	35	0.45	645.0	25	9	_
5-8 / 5-13: (c)	171006_b	$12\times300\text{s}$	3	70	45	0.45	645.0	25	9	_

Tab. A-6. Raman–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am *curry*-Jet (*Fortsetzung*).

Fortsetzung auf der folgenden Seite ...

Abbildung	Messung [Scans]	Messzeit	d_{D} / mm	ϑ _H / °C	$\vartheta_{\mathbf{S}} / ^{\circ} \mathbf{C}$	p _S / bar	λ _{MC} / nm	<i>P</i> _ / W	Version	Bemerkungen
	171006_c	12 imes 300s	3	70	45	0.45	645.0	25	9	_
5-8 / 5-13: (d)	171006_d[2–6]	5 imes 300s	3	70	50	0.45	645.0	25	9	_
	171006_e	$12\times300\text{s}$	3	70	50	0.45	645.0	25	9	_
5-8 / 5-13: (e)	171010_d[4–9]	6 imes 300s	3	70	55	0.45	645.0	25	9	_
	171010_e	$12\times300s$	3	70	55	0.45	645.0	25	9	_
5-9 / 5-10: schwarz	171010_a	12 imes 300s	3	70	30	0.45	645.0	25	9	_
5-9 / 5-10: rot	171010_b	$8\times300\text{s}$	3	70	35	0.45	645.0	25	9	—
	171010_c	$12\times 300\text{s}$	3	70	35	0.45	645.0	25	9	—
5-9 / 5-10: grün	171006_b	$12\times 300\text{s}$	3	70	45	0.45	645.0	25	9	—
	171006_c	$12\times 300\text{s}$	3	70	45	0.45	645.0	25	9	—
5-9 / 5-10: blau	171006_d[2–6]	$5\times300\text{s}$	3	70	50	0.45	645.0	25	9	—
	171006_e	$12\times 300\text{s}$	3	70	50	0.45	645.0	25	9	—
5-9 / 5-10: cyan	171010_d[4–9]	6 imes 300s	3	70	55	0.45	645.0	25	9	—
	171010_e	$12\times300s$	3	70	55	0.45	645.0	25	9	_
5-11 / 5-14: rot	170127_q	$16\times 504\text{s}$	3	70	30	0.45	578.0	20	6a	_
5-11 / 5-14: grün	170203_b	$16\times 504\text{s}$	3	70	35	0.45	578.0	20	6a	—
5-11 / 5-14: blau	170301_a	$16\times 504\text{s}$	3	70	40	0.45	578.0	20	6b	—
5-11 / 5-14: cyan	170301_d	$16\times 504s$	3	70	45	0.45	578.0	20	6b	_
6-2	170305_d[3-12]	$10\times 600\text{s}$	1	130	40	0.35	644.0	20	6b	_
6-3: (a)	170305_a	$12\times 600s$	1	80	40	0.35	644.0	20	6b	_
6-3: (b)	170305_b	$12\times 600\text{s}$	1	90	40	0.35	644.0	20	6b	—
6-3: (c)	170305_c	$12\times 600\text{s}$	1	110	40	0.35	644.0	20	6b	_
6-3: (d)	170305_d[3-12]	$10\times 600\text{s}$	1	130	40	0.35	644.0	20	6b	_
6-5 / 6-7: (a)	170305_d[3-12]	$10\times 600\text{s}$	1	130	40	0.35	644.0	20	6b	_
6-5 / 6-7: (b)	171124_a	$14\times300\text{s}$	3	120	65	0.65	643.5	25	9	—
6-5 / 6-7: (c)	171124_e	$12\times 300\text{s}$	3	120	80	0.65	643.5	25	9	—
6-5 / 6-7: (d)	171124_h	$12\times300\text{s}$	3	120	95	0.65	643.5	25	9	_
8-4: (a)	171027_a[4-12]	$9\times300s$	3	100	60	0.45	578.0	25	9	_
8-4: (b)	171027_b[2–8]	7 imes 300s	3	100	60–70	0.45	578.0	25	9	—
	171027_c	$12\times300\text{s}$	3	100	70	0.45	578.0	25	9	—
8-4: (c)	171027_d[3-11]	$9\times300s$	3	100	70–80	0.45	578.0	25	9	_

Tab. A-6. Raman–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am curry-Jet (Fortsetzung).

Fortsetzung auf der folgenden Seite ...

169

Abbildung	Messung [Scans]	Messzeit	d _D / mm	ϑ _H / °C	ϑ_{S} / $^{\circ}C$	p _S / bar	$\lambda_{ m MC}$ / nm	<i>P</i> ∟ / W	Version	Bemerkungen
	171027_e[1-11]	$11\times 300\text{s}$	3	100	80	0.45	578.0	25	9	—
A-2: (a)	170928_d[7–12]	$6 imes 300~{ m s}$	3	120	80–95	1.0	638.7	25	9	_
	170928_e	$12 imes 300 ext{ s}$	3	120	95	1.0	638.7	25	9	—
	170928_f[1-7]	7 imes300~s	3	120	95–100	1.0	638.7	25	9	—
A-2: (b)	170907_c	7 imes300~s	3	120	80	1.0	640.2	25	9	—
	170907_d	$4 imes 300 \ \text{s}$	3	120	80–85	1.0	640.2	25	9	_
	170907_e[1-2]	$2 imes 300 \ \text{s}$	3	120	85	1.0	640.2	25	9	_

Tab. A-6. Raman–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am curry-Jet (Fortsetzung).

^a: Laserleistung nicht über die gesamte Messung stabil.

A.6.2 FTIR–Spektren

Tab. A-7. Unterschiedliche Konfigurationen des FTIR-Spektrometers im filet-Jet. Die Scan-Geschwindigkeit liegt für alle
Varianten bei 80 kHz.

	Ι	II	III	IV
Lichtquelle: ^a	W150	Globar	Globar	Globar
Blende:	3.5 mm	7.5 mm	4.0 mm	4.0 mm
Optiken:	CaF_2	KBr	KBr	KBr
Filter: ^b	F13a	F2	F4	F18a
Detektor:	InSb	InSb	MCT-SW (neu) ^c	MCT-SW (neu) ^c
Vorwiderstand:	$2.2 k\Omega$	$3.1k\Omega$	1.0 kΩ, 2.0 V	1.0 kΩ, 2.0 V

^a: W150 – Wolfram-Glühlampe (150 W); ^b: gruppeninterne Bezeichnung; ^c: neuer MCT-Sandwich-Detektor.

Tab. A-8. FTIR–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am *filet*-Jet. Die Einzelscans der unterschiedlichen Messungen wurden untereinander verglichen und in "Datensätzen" zusammengefasst. Alle Messungen wurden mit Helium als Trägergas und in einer der drei Konfigurationen I, II oder III (in Tab. A-7) durchgeführt. Angegeben ist die Anzahl der Scans n_{scan} , der Trägergas-Partialdruck p(He), Temperatur des Sättigers ϑ_S und Stagnationsdruck im Reservoir p_S , sowie die Pumpzeit zwischen zwei Expansionen (t_{vac}). Zudem ist für Gasphasenmessungen ein Hintergrunddruck p_{BG} der Messkammer angegeben (fehlt für Jet-Messungen). Die Datensätze I–M wurden von K. Meyer aufgenommen und sind in ihrem Laborjournal "September 2016 – Oktober 2017" dokumentiert.

Messung [Scans]	ⁿ scan	p(He) / bar	ϑ _S / °C	$p_{\rm S}$ / bar	$p_{\rm BG}$ / bar	t _{vac} / s	Konfiguration	Bemerkungen
Datensatz A (285 Sca	ans):							
161026_a-d	285	1.6	22	-	0.23	-	III	Gasphase
Datensatz B ₁ (1000 S	Scans):							
161020_a–i	1000	1.6	22	0.75	-	30	III	-
Datensatz B ₂ (800 Sc	ans):							
161021_a-h	800	1.6	24	0.75	-	30	III	-
Datensatz C (2600 Sc	cans):							
160720_a	250	1.6	15	0.75	-	20	Ι	_
160721_c	400	1.6	15	0.75	-	20	Ι	_
160722_a	350	1.6	15	0.75	-	20	Ι	_
160825_d	1000	1.6	15	0.75	-	20	Ι	_
160826_a[000-599]	600	1.6	20	0.75	-	20	Ι	-
Datensatz D (800 Sca	ans):							
160719_a	25	1.6	20	0.75	-	20	Ι	-
160719_b	275	1.6	20	0.75	-	20	Ι	-
160721_a	100	1.6	20	0.75	-	20	Ι	-
160721_b	400	1.6	20	0.75	-	20	Ι	-
Datensatz E (750 Sca	ans):							
160719_c	250	1.6	25	0.75	-	20	Ι	-
160720_b	300	1.6	25	0.75	-	20	Ι	-
160720_c	200	1.6	25	0.75	-	20	Ι	-
Datensatz F (2000 Sc	cans):							
160929_f, h, i, k	400	1.25	20	0.75	-	25	II	-
160929_m + n	400	1.25	22	0.75	-	25	II	-
160929_t[000-299]	300	1.25	24	0.75	-	25	II	_
160930_a, c, d	300	1.25	24	0.75	-	25	II	_
161005_f, g, i, j, l, m	600	1.25	22	0.75	-	25	II	_

Fortsetzung auf der folgenden Seite ...
Messung [Scans]	n _{scan}	p (He) / bar	$\vartheta_{\mathbf{S}}$ / °C	p _S / bar	p_{BG} / bar	t _{vac} / s	Konfiguration	Bemerkungen
Datensatz G (285 Scans):								
161026_f, g, i	285	1.6	22	-	0.23	-	Ι	Gasphase
Datensatz H (570 Scans):								
160929_o, q	285	1.25	22	-	0.23	_	II	Gasphase
160929_s, u	285	1.25	24	-	0.23	-	II	Gasphase
Datensatz I (100 Scans):								
170330_f	100	1.6	25	0.75	-	20	IV	-
Datensatz J (50 Scar	ns):							
170330_p	50	1.6	25	0.75	-	20	IV	-
Datensatz K (100 Sca	ans):							
170330_u	100	1.6	25	0.75	-	20	IV	-
Datensatz L (50 Scar	ns):							
170331_c	50	1.6	15	0.75	-	20	IV	-
Datensatz M (100 Sc	ans):							
170331_l + m	100	1.6	15	0.75	-	20	IV	_

Tab. A-8. FTIR–Spektrenverzeichnis: Messbedingungen der den dargestellten Spektren zugrundeliegenden Messungen am filet-Jet (Fortsetzung).

A.6.3 NMR-Spektren

Von allen verwendeten Substanzen (bis auf NMP) wurden ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Als Lösungsmittel (LSM) wurde durchgehend Chloroform-*d* (CDCl₃) eingesetzt und gegen Tetramethylsilan (TMS) als Standard gemessen.

¹H-NMR

Die ¹-NMR-Spektren (Abb. A-3, A-4, A-5, A-6, A-7) zeigen für alle Substanzen eine hohe Reinheit. Es finden sich lediglich Spuren von Wasser (H₂O), auf Grund der hygroskopischen Eigenschaften von Amiden und auch Imidazol.

Bei NMF und NPhF lassen sich *cis* (*c*)- und *trans* (*t*)-Form unterscheiden. Das *cis*-Konformer des NMA ist zwar erkennbar (mit * gekennzeichnet), aber das Signal zu niedrig für eine Auswertung.

Die Zuordnung und Positionen der Banden aller Amide ist in sehr guter Übereinstimmung mit Abraham *et. al.* [328]. Die Zuordnung des Imidazolspektrums erfolgte mit Hilfe der "Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)"[329].



Abb. A-3. ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Methylformamid. *cis* (*c*)- und *trans* (*t*)-Konformere unterscheidbar (siehe Präfix der Zuordnung).



Abb. A-4. ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Methylacetamid. *cis* (*c*)- und *trans* (*t*)-Konformere erkennbar (*).



Abb. A-5. ¹H-NMR-Spektrum von γ -Butyrolactam.



Abb. A-6. ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Phenylformamid.*cis* (*c*)- und *trans* (*t*)-Konformere unterscheidbar (siehe Präfix der Zuordnung). Die Zuordnung des Peaks bei 2.25 ppm ist vorläufig, denn er entspricht nicht der typischen Verschiebung von Wasser.



Abb. A-7. ¹H-NMR-Spektrum von Imidazol.

¹³C-NMR

Ergänzend aufgenommene ¹³C-NMR-Spektren ergeben folgende Verschiebungen samt Zuordnung (Indizes: q – quartär, o – ortho, m – meta, p – para):

NMF: ¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d, TMS): *δ*/ppm = 165.28 (*cis*-CH, 1C), 162.14 (*trans*-CH, 1C), 27.82 (*cis*-CH₃, 1C), 24.49 (*trans*-CH₃, 1C).

NMA: ¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d, TMS): δ /ppm = 171.06 (*trans*-C_q, 1C), 25.98 (*trans*-CH₃, 1C), 22.59 (*trans*-CH₃, 1C).

gBL: ¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d, TMS): δ /ppm = 179.35 (C_q, 1C), 42.16 (CH, 1C), 30.00 (CH, 1C), 20.51 (CH, 1C).

NPhF: ¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d, TMS): δ /ppm = 162.97 (CH, 1C), 159.43 (CH, 1C), 136.91 (C_q, 1C), 136.72 (C_q, 1C), 129.60 (CH, 2C), 128.94 (CH, 2C), 125.13 (CH, 1C), 124.66 (CH, 1C), 120.02 (CH, 2C), 118.66 (CH, 2C).

Im: ¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d, TMS): δ /ppm = 135.09 (CH, 1C), 121.67 (CH, 2C).

A.7 N-Methylacetamid

A.7.1 Ergänzende Abbildungen



Abb. A-8. Temperaturmessreihe von NMA im NH-Streckbereich. Die Temperaturen vor der Expansion, $\vartheta_{\rm H}/^{\circ}$ C, betragen von (a) nach (e): 115, 150, 170, 210. Die Spektren sind normiert auf $v_{\rm NH}^t$ bei 3508 cm⁻¹. Dadurch ist zwar keine Temperaturabhängigkeit des *cis-/trans*-Verhältnisses zu erkennen, allerdings wird hier durch das relative Bandenwachstum deutlich, dass die Banden bei 3504 und 3501 cm⁻¹ heiße Banden sind (Details zu den Messungen finden sich im Raman-Spektrenverzeichnis in Tab. A-6).



Abb. A-9. NMA: FTIR-Jet-(unten) und Gasphasenspektrum (oben) zwischen 3600 und 2800 cm⁻¹. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf einige Jet-Banden, die sich nur in mittelmäßiger Übereinstimmung mit den Banden in der Gasphase befinden, was möglicherweise auf die in Abschnitt 4.1 diskutierten Kombinationen mit heißen Methyltorsionsbanden zurückzuführen ist. Der in Abschnitt 4.3 besprochene Oberton der C=O-Streckschwingung bei 3425 cm⁻¹ ist in der Gasphase klar erkennbar. Zusätzliche kleine Linien oberhalb der Amid A in der Gasphase lassen sich Wasser zuordnen und bestätigen die Kalibrierung des FTIR-Jets auf 0.2 cm⁻¹ genau. (adaptiert aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])



Abb. A-10. NMA-d₇: FTIR-Jet-(unten) und Gasphasenspektrum (oben) zwischen 2800 und 2000 cm⁻¹. Die *trans*- und *cis*-Amid A-Banden bei 2616 bzw. 2580 cm⁻¹ im Jet bildet in der Gasphase eine breite Bande bei ca. 2598 cm⁻¹, woran die effektive Kühlung im Jet gut erkennbar ist. Der *tt*-Dimer Doppelpeak liegt bei 2518 und 2500 cm⁻¹. Der CD-Streckbereich scheint beim Vergleich von Jet und Gasphase temperatursensitiv zu sein. Der als "CO₂ gap" bezeichnete Bereich ist der Absorptionsbereich der asymmetrischen Streckschwingung von CO₂, die einen hohen IR Absorptionsquerschnitt besitzt. Durch Konzentrationsschwankungen von CO₂ zwischen Hintergrund- und Substanzmessung enthält der Bereich eine Reihe zufälliger Signale positiver und negativer Intensität, die ausgeblendet wurden. (aus: Forsting *et al.* [212] publiziert unter der CC BY 3.0 Lizenz [https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/])

A.7.2 Tabellenwerk

Methode	\tilde{v}_{I} b	ν̃∥ ^b	$ ilde{v}_{ m III}$ b	weitere Banden
Jet-Expansion:				
Raman ^a	1720	_	1258	1440vb, 1369, 1178, 1168
FTIR ^a	1720	1534	1258	1490, 1475, 1451, 1423, 1370
ETIB [51]	1722	_	_	_
$IRMPD + VIIV^{e}$ [194]	1707	1519	1248	1478 1415 1364
	1101	1010	1210	
Matrix:				
N ₂ – IR [68]	1707	1511 (1485)	1266 (1325)	1445, 1432, 1419, 1370, 1168
N ₂ – IR [74]	-	1524, 1511	1265	-
N ₂ – IR [195]	1706	-	-	-
Ar – IR [74]	1708	1523	1264	-
Ar – IR [195]	1708	-	-	-
<i>para</i> -H ₂ – IR [176]	1710	1513	1261	1473, 1449, 1444, 1430, 1420, 1369
Gasphase:				
FTIR ^a	1730, 1715	_	1254	1534, 1493, 1372
ETIB ^d [62]	1718 ^d	1487	1247	1435 1415 1375 1160
FTIB [73]	1731 1713	1497	1257	1426, 1377
FTIR [72]	1731 1713	1535 1500	1256 1247	_
ETID [70]	1721 1714	1400	1250, 1247	—
	1700	1499	1255	-
	1720	1500	1259	-
Fraresonariz-Haman [75]	1730	-	-	
Lösung:				
CCl ₄ – IR [62]	1700	1500	1260	-
CCl ₄ – IR [178]	1691	_	1300	-
CCl ₄ – 2C-fsVS [210]	1690	_	_	-
H ₂ O – Präresonanz-Raman [75]	1640	_	_	-
H ₂ O – IR [81]	1620	1580	1315	1418, 1378
$H_2O - IR[260]$	1628	_	_	_
H ₂ O – UVRR [81]	_	1581 (1496)	1316	1382
$H_2O = UVBR$ [82]	1627 (1623)	1581 (1495)	1318	_
$H_2O = UVBR$ [35]	_	1580 (1496)	1316	-
$H_2O = Raman [88]$	1646, 1626	1584, 1566	1313	_
Flussigkeit:	1050	1500	1005	
Praresonanz-Raman [80]	1050	100	1305	1450, 1415, 1375, 1160
Praresonanz-Raman [/5]	16/3	-	-	-
IK [69]	1640	1550	1290	
IR [62, 63]	1653	1567	1299	
FTIR [183]	1658	1559	1296	-
Raman [69]	1655	-	1302	-
Raman [88]	1630	1579, 1566	1302	-

Tab. A-9. Experimentelle Banden von *trans*-NMA (*cis*-NMA) im Bereich der Amid I–III-Banden und CH-Gerüstschwingungen zwischen 1800 und 1100 cm⁻¹.

a: aus dieser Arbeit; b: () = *cis*-Bande; c: T = 200 °C, diese frühen Werte weichen um ca. -10 cm⁻¹gegenüber den späteren Werten

in der Gasphase ab und sind nur der historischen Vollständigkeit halber gelistet; ^d: kein Dublett vorhanden; ^e: IR multiphoton

dissociation.

Methode	trans-Amid IVa	<i>cis</i> -Amid IV	trans-Amid IVb	Konf.
experimentell:				
Jet – Raman ^a	870	799	622	
N ₂ -Matrix – IR ^b [68]	857	_	619	
Gasphase – FTIR[62] ($T = 200 ^{\circ}$ C)	805	_	_	
Gasphase – FTIR[73]	812	_	626	
Gasphase – Resonanz-Raman[177]	_	_	626	
Lösung (in CCl ₄) – IR[62]	881	_	627	
Lösung (in H ₂ O) – UVRR[81]	881	_	628	
Lösung (in H ₂ O) – UVRR[82]	886	822	-	
Lösung (in H ₂ O) – UVRR[35]	_	_	632	
Lösung (in H ₂ O) – IR-Raman[88]	883	_	632	
Flüssigkeit – Präresonanz-Raman[80]	885	_	627	
Flüssigkeit – IR[69]	880	_	-	
Flüssigkeit – IR[62, 63]	881	_	627	
Flüssigkeit – FTIR[183]	874	_	628	
Flüssigkeit – Raman[69]	-	_	627	
theoretisch – doppelt-harmonisch:				
HF/6-31G*[66, 174]	861 ^c	798 ^c	649, 639 ^{c,d}	t _{as} /c _{aa}
MP2/6-311++G**[330]	886	_	616	tas
MP2/VTZ[186]	878	823	630	tss/Caa
MP2/aVTZ[186]	881	823	629	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
MP2/VQZ[186]	886	_	632	t _{ss} /c _{aa}
CASPT2/VTZ[186]	887	_	621	tss/caa
B3LYP/6-31+G*[189]	879	_	623	tas
B3LYP/6-311++G**[183]	867	_	622	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	869	806	624	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	874	805	625	$t_{\rm as}/c_{\rm aa}$
PW91XC/6-31+G*[188]	849	-	607	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
theoretisch – anharmonisch: ^e				
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI[189]	869	_	619	t _{as} /–
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2[189]	861	_	614	t _{as} /–
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	847 [869]	_	618 [635]	$t_{ss}/-$
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF[185] ^d	891	_	636	t _{as} /-
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF[190]	883	_	715	_/_
MP2/aVTZ(part. 3MR-PES) + VCI[191]	886	_	633	$t_{as}/-$

Tab. A-10. Experimentelle und theoretische Amid IV-Banden von NMA. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen.

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Amidbanden neuzugeordnet durch [19];

^c: Werte skaliert; ^d: nicht eindeutig aus PED; ^e: später korrigiert durch [190]; ^e: harmonische Werte in eckigen Klammern.

	t _{aa}	t _{as}	t _{sa}	t _{ss}	Caa	Cas	c _{sa}	C _{SS}		
def2TZVP: (E _{min}	. _{el} = -248.6	6442691 E _h)								
$\Delta E_{\rm el} / {\rm kJ} \cdot { m mol}^{-1}$	1.83	0.35	1.43	0.00	8.68	11.81	10.10	14.89		
ΔE_0 / kJ \cdot mol $^{-1}$	_	-	_	0.46	9.22	-	_	-		
$v_x min / \mathrm{cm}^{-1}$	-91.30	-34.09	-90.46	49.78	59.90	-107.37	-96.51	-124.92		
def2QZVP: (E _{mir}	n, el = -248.6	6633896 <i>E</i> h)								
$\Delta E_{\rm el} / {\rm kJ} \cdot { m mol}^{-1}$	1.41	0.00	1.49	0.06	8.87	11.99	10.49	15.17		
ΔE_0 / kJ \cdot mol $^{-1}$	_	0.00	_	0.51	_	-	_	-		
$v_x min / \mathrm{cm}^{-1}$	-91.30	28.46	-90.92	31.10	-14.55	-106.35	-98.54	-124.92		
cc-pVTZ: (E _{min, e}	<i>cc-pVTZ:</i> $(E_{\min, el} = -248.6375021 E_{h})$									
$\Delta E_{ m el}$ / kJ·mol ⁻¹		0.82		0.00	8.94					
ΔE_0 / kJ \cdot mol $^{-1}$		_		0.00	8.89					
$v_x min$ / cm ⁻¹		-58.53		55.53	49.52					
aug-cc-pVTZ: (E	2 min, el = -24	8.6420289 <i>1</i>	E _h)							
$\Delta E_{ m el}$ / kJ·mol ⁻¹	1.35	0.00	1.44	0.05	8.80	11.93	10.42	15.10		
ΔE_0 / kJ \cdot mol $^{-1}$	-	0.00	_	0.49	9.02	-	_	-		
$v_x min / \mathrm{cm}^{-1}$	-87.02	32.08	-88.73	33.29	10.32	-105.96	-97.00	-129.81		
aug-cc-pVQZ: (I	$E_{\rm min, \ el} = -24$	8.6602389	E _h)							
$\Delta E_{ m el} / m kJ \cdot mol^{-1}$	1.36	0.00	1.46	0.06	8.90	12.01	10.48	15.17		
ΔE_0 / kJ \cdot mol $^{-1}$	-	0.00	-	0.51	-	-	_	-		
$v_x min$ / cm ⁻¹	-88.55	30.45	-90.15	31.49	-12.87	-107.30	-96.65	-132.88		

Tab. A-11. Vergleich der B3LYP-D3(BJ)-Rechnungen mit den Basissätzen def2TZVP, def2QZVP, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ für alle acht NMA-Konformere. Zusätzlich zu den relativen Energien ist für die Minimumskonformation des jeweiligen Basissatzes die absolute Energie $E_{\min, el}$ in Hartree angegeben.

Tab. A-12. Berechnete Amid A/B-Bandenpositionen von *trans*-NMA (*cis*-NMA) mit unterschiedlichen Methoden. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen.

Methode	$ ilde{v}^t_{NH}$	$ ilde{v}^c_{NH}$	weitere Banden	Konf.
doppelt-harmonisch:				
HF/6-31G* ^b [66, 174]	3510	3471	_	t _{as} / c _{aa}
MP2/6-311++G** [330]	3689	_	_	t _{as} /
MP2/VTZ [186]	3697	3649	_	t _{ss} / c _{aa}
MP2/aVTZ [186]	3690	3638	_	t _{ss} / c _{aa}
MP2/VQZ [186]	3704	_	_	t _{ss} / c _{aa}
CASPT2/VTZ [186]	3706	_	_	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP/6-31+G* [181]	3643	3603	_	t _{sa} / c _{ss}
B3LYP/6-31+G* [189]	3643	-	_	t _{as} /
B3LYP/6-311++G** [183]	3644	-	-	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	3638	3605	_	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	3657	3616	_	t _{as} / c _{aa}
BPW91/6-31G** [331]	3583	-	_	t _{as} /
BPW91/6-31G(d,p) [187]	3576	3544	_	t _{ss} / c _{aa}
PW91 _{XC} /6-31+G* [188]	3543	3519	-	t _{ss} / c _{aa}
anharmonisch: ^d				
BPW91/6-31G(d,p) + electrostatic DFT map [331]	3428	_	_	t _{as} /
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI [189]	3479	_	_	t _{as} /
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2 [189]	3466	-	-	t _{as} /
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	3478 [3650]	-	3436 (2v _{CO})	t _{ss} /
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF [185] ^c	3523	-	-	t _{as} /
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF [190]	3542	_	_	_/_
MP2/aVTZ(part. 3MR-PES) + VCI [191]	3544	-	-	t _{as} /
Molekulardynamik (MD) - Simulation:				
Car-Parrinello (BLYP basiert) [209]	3344	-	-	t _{aa} / c _{aa}

^a: aus dieser Arbeit; ^b: Werte skaliert; ^c: später korrigiert durch [190]; ^d: harmonische Werte in eckigen Klammern.

Methode / Basissatz	$\tilde{v}^t_{ } \; (\tilde{v}^c_{ })$	$ ilde{m{v}}_{ }^t \ (ilde{m{v}}_{ }^c)$	$ ilde{m{v}}_{ }^t \; (ilde{m{v}}_{ }^c)$	Konf.
doppelt-harmonisch:				
HF/6-31G ^{*e} [66, 174]	1700 (1717)	1512 (1481)	1266	t _{as} /c _{aa}
HF/6-311++G** [202]	1912	_	_	t _{as}
MP2/6-311++G** [202]	1756	_	_	tas
MP2/6-311++G** [330]	1759	1562	1291	t _{as}
MP2/VTZ [186]	1770 (1777)	1578 (1545)	1284	t _{ss} /c _{aa}
MP2/aVTZ [186]	1740 (1750)	1559 (1544)	1289	t _{ss} /c _{aa}
MP2/VQZ [186]	1754	1563	1292	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
CASPT2/VTZ [186]	1759	1571	1296	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP/D95++(d,p) ^e [332]	1692	-	-	-
B3LYP/6-31+G* [189]	1751	1560	1292	tas
B3LYP/6-311++G** [202]	1741	-	-	t _{as}
B3LYP/6-311++G** [183]	1744	1560	1266	t_{ss}/c_{aa}
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP ^a	1749 (1755)	1563 (1523)	1273 (1349)	t _{ss} /c _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	1737 (1744)	1543 (1523)	1280 (1347)	t _{as} /c _{aa}
BPW91/6-311+G(3df,2p) [78]	1696	1508	1225	t _{as}
BPW91/6-31G(d ^{0.25}) ^c [78]	1653	1521	1243	t _{as}
BPW91/6-31G** [331]	1733	1507	1241	t _{as}
BPW91/6-31G(d,p) [187]	1736 (1741)	1522 (1493)	1231 (1308?)	t _{ss} /c _{aa}
BPW91/aVDZ [78]	1684	1510	1223	t _{as}
PW91XC/6-31+G* [188]	1706 (1709)	1528 (1496)	1244 (1322)	$t_{\rm ss}/c_{\rm aa}$
anharmonisch: ^f				
BPW91/6-31G(d,p) + electrostatic DFT map [331]	1724	1495	1229	t _{as}
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VCI [189]	1725	1537	1272	t _{as}
B3LYP/6-31+G*(3MR-PES) + VPT2 [189]	1725	1505	1256	tas
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	1727 [1755]	1511 [1563]	1245 [1272]	t _{ss}
MP2/DZP(2MR-PES) + cc-VSCF ^d [185]	1751	1547	1283	t _{as}
MP2/DZP(DZP pair potential) + cc-VSCF [190]	1749	1536	1284	-
MP2/aVTZ(part. 3MR-PES) + VCI [191]	1727	1519	1253	tas
Molekulardynamik (MD) - Simulation:				
Car-Parrinello (BLYP basiert) [209]	1609	1458	1189	t_{aa}/c_{aa}

Tab. A-13. Berechnete Amid I–III-Bandenpositionen von *trans*-NMA (*cis*-NMA) mit unterschiedlichen Methoden. Die den Berechnungen zugrunde liegenden Konformationen (Konf.) sind angegeben, soweit sie aus den jeweiligen Veröffentlichungen hervorgehen.

^a: aus dieser Arbeit; ^b: () = *cis*-Bande; ^c: diffusere d-Polarisationsfunktionen im Basissatz (0.8 ist Standard);

^d: später korrigiert durch [190]; ^e: skalierte Wellenzahlen; ^f: harmonische Werte in eckigen Klammern.

experimentell						
Methode	Bedingunge	n	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1a}$	ΔH / kJ·mol ⁻¹	ΔE_{A} / kJ·mol ⁻¹	f
Raman – Jet ^b	$\theta_{\rm H} = 388.15$	5–483.15 K	12.7 (388.15)	8±2	_	
Raman [34]	flüssig		_	-	58.6	
NMR [161]	in 1,2-Dichle	orethan	11.7±1.5 (333.15)	12±15	95	
NMR [161]	in H₂O		10.4±2.5 (333.15)	14±15	97	
2D-NMR [196]	in H ₂ O / 293	3–313 K	10.2 (293)	15.3	-	
2D-NMR [196]	in DMSO / 2	293–313 K	11.4 (293)	1.8	98±11	
2D-NMR [196]	in Aceton / 2	293–313 K	7.1 (293)	7.1	_	
IR-Matrix [68]	N ₂ / T _{Düse} =	= 298–770 K	_	9.6	_	
UVRR [35]	in H ₂ O		10.9±1.7 (n.a.)	_	57.7±3.3	
UVRR [82]	in H ₂ O		-	7.1±0.8	-	
theoretisch						
Methode	ΔE /	′ kJ·mol ^{−1 g}	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1a}$	ΔH / kJ·mol ⁻¹	$\Delta E_{\rm A}$ / kJ·mol ^{-1 f}	Konf.
HF/4-31G* [174]	10.3	1	_	_	_	tas ^j / Caa
HF/6-31G(d,p) [202, 203]	10.6	i	9.4 (298.15)	12.9	68.4 / 87.2 ^e	n.a.
HF/6-31+G(d) [202, 203]	11.0)	17.2 (298.15)	8.2	70.0 / 88.3 ^e	n.a.
HF/6-311++G** [202]	11.8	5	18.8 (298.15)	9.0	_	tas
MP2/6-31G* [198]	9.3		10.6 (298)	8.9	70.4 / 88.7 ^e	t _{sa} / c _{aa}
MP2/6-31G* [199]	9.4	[10.4]	15.4 (298)	9.3	69.5 / 87.8 ^e	t _{as} / c _{aa}
MP2/6-311++G(d,p) d [21]	[11.	2]	-	-	_	tas
MP2/6-311++G** [202]	9.5	-	16.0 (298.15)	12.6	_	tas
MP2/aVTZ ^{d,i} [44]	9.5		_	_	_	tss / Caa
MP2/aVTZ [186]	10.3	1	_	_	_	tss / caa
MP2/DZP [185]	10.4		_	_	_	tas
MP4#/6-31G* [198]	9.3		10.6 (298)	9.0	69.7 / 87.4 ^e	t _{sa} / c _{aa}
BPW91/6-31G** [187]	11.0)	-	-	_	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP/6-31G* [333]	10.3	1	_	-	_	t _{ss} / c _{aa}
B3LYP/6-31+G* d [181]	9.6	10.1]	_	-	_	t _{sa} / c _{ss}
B3LYP/6-311++G** [202]	10.4	-	9.2 (298.15)	12.6	_	t _{as}
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [20] 9.6		- ` ´	_	78.2 / 91.6 ^e	tas
B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP	b 8.7	9.2]	10.9 (388.15)	8.4 ^h	_	t _{ss} / C _{aa}
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ b	8.8	9.0]	6.4 (388.15)	8.5 ^k	_	t _{as} / Caa
LC-BLYP/6-311++G(d,p)	[21] [10.]	7]	_ ` ´	_	_	tas

Tab. A-14. Experimentelle und theoretische Energieunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-NMA, sowie Isomerisierungsbarrieren.

n. a.: nicht angegeben; UVRR: UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie; ^a: (Temperatur in K); ^b: aus dieser Arbeit; ^c: freie Enthalpie Δ*G* (Temperatur in K)); ^d: Counterpoise-Korrektur (CP) [150]; ^e: zwei mögliche Übergangszustände; ^f: Barriere bezogen auf *trans*-NMA; ^g: elektronische [nullpunktskorrigierte] Energieunterschiede; ^h: Mittelwert der Δ*H*-Werte der Frequenzrechnungen im Temperaturbereich 388.15–483.15 K; ⁱ: Geometrie MP2/aVDZ optimiert; ^j: *trans*-Konformer in [66]; ^k: Aus Van 't-Hoff-Plot auf Basis der berechneten Δ*G*-Werte im Temperaturbereich 388.15–483.15 K.

Tab. A-15. NH-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMA. Angegeben sind die harmonische Wellenzahl ω (unskaliert und skaliert), die IR-Intensität *A*, die Raman-Aktivität *R*, das Depolarisationsverhältnis für polarisiertes Licht δ_k und der, aus der korrigierten Raman-Aktivität (Gl. 3-16) berechneten, differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie (Gl. 3-13). Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4.

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.959 ω / cm $^{-1}$	$A / \mathrm{km} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	10 $^{35}\sigma'$ / m $^2~{ m sr}^{-1}$
c _{aa}	3616	3467	29.48	93.21	0.16	0.99
tas	3657	3507	25.57	76.42	0.16	0.79
tt _C	3653	3504	34.20	85.89	0.16	0.89
	3469	3326	578.49	223.21	0.25	2.54
tt _N	3652	3503	33.09	81.75	0.18	0.85
	3504	3360	507.80	175.17	0.23	1.96
сс	3277	3143	2033.42	0.00	0.00	0.00
	3225	3093	0.00	528.70	0.28	6.78
ttta	3528	3383	256.73	29.00	0.51	0.32
	3522	3378	245.00	47.96	0.31	0.53
	3510	3366	58.06	141.57	0.05	1.58
ttt _p	3517	3373	298.73	26.38	0.75	0.29
·	3517	3373	298.88	26.36	0.75	0.29
	3505	3361	2.00	161.13	0.03	1.80
tttt _a	3387	3248	19.67	166.62	0.75	1.97
	3375	3236	1089.07	13.32	0.75	0.16
	3375	3236	1089.07	13.32	0.75	0.16
	3352	3214	0.00	374.80	0.06	4.51
ttttp	3406	3266	52.72	152.79	0.75	1.79
	3396	3257	965.18	14.31	0.71	0.17
	3393	3254	1021.08	8.86	0.23	0.10
	3373	3234	29.30	349.61	0.07	4.17

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.99 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{35}\sigma'$ / m $^2~ m sr^{-1}$
Caa	1745	1727	431.74	16.57	0.31	0.52
t _{as}	1737	1719	283.01	11.51	0.28	0.36
tt _C	1727	1709	213.37	8.10	0.50	0.26
#N	1728	1710	191 04	7 99	0.22	0.05
	1713	1696	526.35	17.47	0.13	0.56
СС	1729	1711	921.44	0.00	0.00	0.00
	1692	1676	0.00	12.36	0.16	0.40
ttta	1707 1707	1690	412.19	1.79	0.75	0.06
	1677	1660	0.87	19.10	0.75	0.63
tttp	1705	1688	393.09	2.24	0.75	0.07
	1705 1675	1688	393.27	2.24	0.75	0.07
	1075	1050	5.40	17.34	0.00	0.59
tttta	1699	1682	12.66	5.42	0.75	0.17
	1686	1669	681.76	0.90	0.75	0.03
	1659	1642	0.00	31.65	0.08	1.05
	1000	1000	00.00	4.00	0.75	0.14
ш _р	1699	1677	20.92	4.33	0.75	0.14
	1694	1667	547 54	0.87	0.74	0.03
	1670	1653	3.43	28.45	0.39	0.94
				- •		

Tab. A-16. CO-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMA. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-15)

Tab. A-17. Amid II-Schwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMA. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-15)

Konf.	ω / cm ⁻¹	0.99 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	R / $A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	10 $^{35}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
Caa	1523	1508	32.43	6.11	0.58	0.23
t _{as}	1543	1528	188.44	1.82	0.57	0.07
tt _C	1594	1578	170.56	0.60	0.72	0.02
	1556	1541	242.09	1.10	0.35	0.04
tt _N	1592	1576	166.68	0.58	0.69	0.02
	1556	1540	178.38	1.22	0.57	0.04
СС	1565	1550	0.00	32.61	0.20	1.17
	1556	1540	42.53	0.00	0.00	0.00
ttta	1595	1579	358.64	0.14	0.61	0.00
	1589	1574	49.82	0.61	0.68	0.02
	1587	1572	17.72	0.79	0.63	0.03
ttt _p	1592	1577	328.59	0.21	0.00	0.01
	1587	1571	48.33	0.59	0.75	0.02
	1587	1571	48.08	0.59	0.75	0.02
tttt _a	1618	1602	321.43	0.38	0.75	0.01
	1616	1600	169.19	0.22	0.75	0.01
	1616	1600	169.19	0.22	0.75	0.01
	1615	1599	0.00	0.23	0.02	0.01
tttt _p	1619	1602	69.09	0.91	0.13	0.03
	1616	1600	85.74	0.28	0.17	0.01
	1609	1593	331.41	0.17	0.56	0.01
	1606	1590	228.51	1.92	0.50	0.07

Konf.	ω / cm ⁻¹	0.99 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	R / $A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	10 $^{35}\sigma^\prime$ / m $^2~ m sr^{-1}$
Caa	1347	1333	127.74	4.49	0.74	0.19
t _{as}	1280	1267	82.49	7.05	0.50	0.32
tt _C	1316	1303	94.93	6.44	0.39	0.29
	1295	1282	76.79	13.73	0.43	0.62
tt _N	1315	1302	93.09	6.51	0.39	0.29
	1294	1281	61.85	6.62	0.53	0.30
СС	1378	1365	0.00	5.30	0.73	0.22
	1377	1363	61.73	0.00	0.00	0.00
ttta	1319	1306	156.73	1.84	0.10	0.08
	1315	1302	3.45	9.53	0.28	0.42
	1314	1301	4.90	5.93	0.67	0.26
ttt _p	1321	1308	172.74	6.48	0.01	0.29
	1315	1302	3.94	5.24	0.75	0.23
	1315	1302	3.93	5.24	0.75	0.23
tttt _a	1344	1330	134.56	8.54	0.75	0.37
	1339	1326	25.57	6.26	0.75	0.27
	1339	1326	25.57	6.26	0.75	0.27
	1335	1322	0.00	12.01	0.00	0.52
tttt _p	1341	1327	119.89	17.33	0.22	0.75
	1340	1327	42.50	5.83	0.41	0.25
	1335	1322	20.82	3.17	0.37	0.14
	1334	1321	29.75	6.77	0.67	0.30

Tab. A-18. Amid III-Schwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMA. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-15)

Tab. A-19. Amid IV-Schwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMA. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-15)

Konf	ormer	ω / cm $^{-1}$	0.99 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{35}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
t _{as}	(IVa) (IVb)	874 625	865.45 618	5.41 5.37	8.04 6.31	0.06 0.19	0.58 0.66
c _{aa}		805	797.36	0.66	14.22	0.06	1.13

A.8 N-Methylformamid

Ergänzende Tabellen zum Kapitel 5.

Tab. A-20. NH-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMF. Angegeben sind die harmonische Wellenzahl ω (unskaliert und skaliert), die IR-Intensität *A*, die Raman-Aktivität *R*, das Depolarisationsverhältnis für polarisiertes Licht δ_k und der, aus der korrigierten Raman-Aktivität (Gl. 3-16) berechneten, differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie (Gl. 3-13). Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4.

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.9646 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
Cs	3594	3467	26.84	85.98	0.1587	0.92
ts	3629	3501	24.78	102.05	0.1827	1.07
tt _N	3636	3507	37.13	114.52	0.199	1.20
	3492	3369	510.58	189.64	0.235	2.13
tt _H	3627	3499	35.48	100.33	0.1774	1.06
	3452	3330	661.93	293.82	0.2596	3.37
сс	3265	3150	1594.59	0.00	0	0.00
	3211	3098	0.00	413.10	0.2664	5.33
ct	3629	3501	33.29	96.53	0.1684	1.02
	3312	3194	766.46	276.95	0.2726	3.40
ttt _a	3477	3354	361.78	44.48	0.5929	0.50
	3471	3348	463.03	28.67	0.7384	0.33
	3458	3336	14.13	254.82	0.0826	2.91
tttp	3500	3376	376.58	33.58	0.75	0.38
	3500	3376	376.57	33.52	0.75	0.38
	3484	3360	4.62	201.11	0.0444	2.27
ttt _l	3635	3506	38.26	116.82	0.1985	1.23
	3475	3352	276.54	78.93	0.2484	0.89
	3434	3312	592.55	179.52	0.1944	2.08
tttt _a	3308	3191	176.63	222.92	0.75	2.74
	3293	3177	1694.36	42.08	0.75	0.52
	3293	3177	1694.36	42.08	0.75	0.52
	3262	3147	0.00	567.44	0.0698	7.14
tttt _p	3393	3273	974.87	3.88	0.75	0.05
	3392	3271	11.58	227.98	0.2884	2.69
	3283	3167	1874.63	1.59	0.75	0.02
	3270	3154	0.85	487.86	0.2133	6.11

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.979 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
Cs	1774	1737	531.47	18.90	0.2985	0.58
ts	1767	1730	363.74	14.59	0.2759	0.45
tt _N	1756	1719	305.21	10.06	0.6924	0.31
	1743	1706	526.96	17.00	0.0887	0.53
tt _H	1755	1718	240.49	10.27	0.6898	0.32
	1741	1704	655.98	26.01	0.175	0.81
СС	1762	1725	1081.96	0.00	0	0.00
	1724	1687	0.00	15.21	0.2218	0.48
ct	1761	1724	717.18	6.09	0.585	0.19
	1709	1673	160.20	26.75	0.1445	0.86
ttt _a	1741	1704	566.08	1.56	0.7342	0.05
	1736	1699	487.57	3.06	0.6572	0.10
	1710	1674	12.61	21.99	0.1229	0.70
ttt _p	1736	1699	469.36	3.32	0.75	0.10
	1736	1699	469.37	3.31	0.75	0.10
	1706	1670	83.47	19.34	0.0587	0.62
ttt _l	1750	1714	679.53	2.31	0.5241	0.07
	1739	1703	202.09	6.11	0.3467	0.19
	1717	1681	200.83	20.67	0.1215	0.66
tttt _a	1737	1701	13.72	10.34	0.75	0.32
	1725	1688	936.01	0.98	0.75	0.03
	1725	1688	936.01	0.98	0.75	0.03
	1697	1661	0.00	29.31	0.1238	0.95
tttt _p	1735	1699	100.81	4.43	0.6835	0.14
	1730	1694	1144.17	0.30	0.75	0.01
	1717	1681	389.94	4.50	0.75	0.14
	1703	1667	31.75	33.38	0.1347	1.07

Tab. A-21. CO-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMF. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-20)

Tab. A-22. Amid II-Schwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMF. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-20)

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.979 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	R / A^4 \cdot amu $^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma'$ / m² sr $^{-1}$
Cs	1533	1501	16.73	6.16	0.7436	0.23
ts	1555	1523	99.76	4.15	0.6625	0.15
tt _N	1582	1549	107.32	3.57	0.2702	0.13
	1547	1514	118.78	6.99	0.3335	0.25
tt _H	1585	1551	110.28	4.41	0.2375	0.16
	1566	1534	111.02	2.81	0.564	0.10
СС	1559	1527	31.94	0.00	0	0.00
	1557	1524	0.00	24.50	0.2261	0.88
ct	1566	1534	114.90	2.93	0.1135	0.10
	1557	1525	3.60	11.80	0.3949	0.43
ttt _a	1602	1569	81.85	4.59	0.1433	0.16
	1596	1562	146.35	4.29	0.3129	0.15
	1592	1558	87.49	3.23	0.2399	0.11
ttt _p	1586	1553	162.82	6.02	0.001	0.21
	1582	1549	42.42	1.11	0.75	0.04
	1582	1549	42.42	1.11	0.75	0.04
ttt _l	1606	1572	107.30	1.21	0.3706	0.04
	1592	1559	109.65	3.34	0.2603	0.12
	1545	1513	111.79	5.67	0.2484	0.21
tttt _a	1624	1590	0.00	24.95	0.031	0.85
	1617	1583	229.45	2.02	0.75	0.07
	1617	1583	229.45	2.02	0.75	0.07
	1614	1580	90.34	6.84	0.75	0.24
ttttp	1621	1587	11.73	16.00	0.1757	0.55
	1620	1586	101.61	0.04	0.75	0.00
	1615	1582	304.11	0.51	0.75	0.02
	1615	1581	97.39	0.64	0.2783	0.02

Konf.	ω / cm^{-1}	0.979 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
Cs	1302	1275	117.90	5.94	0.3558	0.27
ts	1220	1194	78.02	10.79	0.5677	0.53
tt _N	1264	1238	62.36	6.80	0.5107	0.32
	1242	1216	40.18	7.20	0.5965	0.34
tt _H	1264	1238	67.17	8.11	0.6101	0.38
	1237	1211	70.88	16.78	0.4293	0.80
сс	1375	1346	0.00	17.32	0.2973	0.73
	1367	1338	206.60	0.00	0	0.00
ct	1353	1324	119.96	8.74	0.3034	0.38
	1235	1209	95.40	16.51	0.406	0.79
ttt _a	1275	1248	30.55	12.93	0.746	0.60
	1272	1245	63.24	4.88	0.5098	0.23
	1265	1238	5.92	17.55	0.2498	0.82
ttt _p	1270	1243	5.50	6.57	0.75	0.30
	1270	1243	5.50	6.56	0.75	0.30
	1266	1239	113.20	6.86	0.0235	0.32
ttt _l	1281	1254	43.60	9.66	0.3434	0.44
	1263	1236	46.10	10.61	0.456	0.50
	1244	1218	45.23	6.98	0.5441	0.33
tttt _a	1307	1280	43.96	34.20	0.75	1.53
	1300	1273	42.94	4.57	0.75	0.21
	1300	1273	42.94	4.57	0.75	0.21
	1290	1263	0.00	14.33	0.0121	0.65
ttttp	1294	1267	51.14	7.06	0.5715	0.32
	1293	1266	15.17	6.13	0.75	0.28
	1288	1261	41.60	43.61	0.3202	1.99
	1288	1261	20.56	2.14	0.75	0.10

Tab. A-23. Amid III-Schwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NMF. (Erklärungen zu den angegeben Größen finden sich in Tab. A-20)

Tab. A-24. Experimentelle und theoretische Energieunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-NMF, sowie Isomerisierungsbarrieren (erweiterte Liste von Tab. 5-9 in Abschnitt 5.2).

experimentell				
Methode	Bedingungen	ΔG / kJ·mol ^{-1a}	ΔH / kJ·mol ⁻¹	ΔE_{A} / kJ·mol ^{-1 f}
Raman – Jet ^b	He / 373.15–483.15 K	7.5 (373.15)	6(2)	_
IR-Matrix [68]	N ₂ / 298–770 K	_	5.4	-
IR-Matrix [249]	Ar / 298–473 K	_	7.4±0.7	-
IR [250]	gasförmig, 473 K	8.0 (473)	6.7	-
Raman [34]	flüssig	-	-	58.6
NMR [161]	in 1,2-Dichlorethan	6.7±2.6 (333.15)	21±15	94
NMR [262]	in 1,2-Dichlorethan	6.0 (263)	6.1±0.2	88
NMR [262]	gasförmig; cryogenic trapping	9.2 (814)	-	-
NMR [263]	in H ₂ O	6.0±0.2 (298)	5.8±0.2	-
NMR [263]	in CDCl ₃	4.7±0.2 (298)	3.7±0.2	_
NMR [249]	in CDCl ₃	5.9±0.2 (298)	-	_

theoretisch					
Methode	ΔE / kJ·mol ⁻¹ g	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1a}$	ΔH / kJ·mol ⁻¹	$\Delta E_{\rm A}$ / kJ·mol ^{-1 f}	Konf.
HF/4-31G [334]	5.6	_	_	_	t_s / c_s
HF/6-31+G* [258]	5.5	-	-	-	t _a / c _s
HF/6-31+G(d) [203]	5.1	-	-	85.7 / 78.1 ^e	n.a.
HF/6-31G(d,p) [203]	4.5	-	-	85.0 / 76.7 ^e	n.a.
B3LYP/6-31G* [163, 264]	3.9	4.3 (298.15)	3,5	-	t_s / c_s
B3LYP/6-31++G** [249]	[3.6]	-	-	-	t_s / c_s
B3LYP/6-311++G(d,p) [263]	[4.5]	-	-	-	n.a.
B3LYP/TZV ^c [270]	6.8	-	-	-	t _a / c _a
B3LYP/VTZ [255]	4.0	-	-	88.7	t _s / c _s
B3LYP/aVTZ [255]	4.4	6.6 (?)	-	-	t _s / c _s
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^b	4.8 [4.6]	7.8 (373.15)	4.4 ⁱ	-	t_s / c_s
BHandHLYP/aVTZ [265]	[4.7]	-	-	78.9	t _s / c _s
LC-BLYP/6-311++G(d,p) [21]	[6.0]	-	-	-	t _a / ?
PW91 _{XC} /6-31+G* ^d [188]	3.8	-	-	-	t _s / c _s
MP2/6-31G** [253]	5.6	-	-	-	t_s / c_s
MP2/6-311+G** [266]	6.4	-	-	79.7 / 84.3 ^e	t _a / c _s
MP2/6-311++G(d,p) [335]	6.3	-	-	-	t _s / c _s
MP2/6-311++G(d,p) [21]	[5.8]	-	-	-	t _a / ?
MP2/VTZ [265]	[5.2]	-	-	74.0	t _s / c _s
MP2/aVTZ [265]	[6.1]	-	-	74.7	t _s / c _s
MP2/aVTZ [259]	6.5	-	-	-	t _a / c _s
CCSD(T*)-F12a/aVTZ ^h [265]	[5.7]	-	-	72.0	t _s / c _s
CCSD(T*)-F12a/aVTZ ^j [265]	[5.6]	-	-	72.6	t _s / c _s
CCSD(T)/6-311++G** ^k [263]	[6.2]	-	-	-	n.a.
CASSCF [255]	3.9	-	-	-	t_s / c_s
MS-CASPT2 [255]	4.8	-	-	-	t_s / c_s
CASPT2(6-5)/VTZ [259]	4.7	-	-	-	t_s / c_s

n. a.: incht angegeben; ^a: (Temperatur in K); ^b: aus dieser Arbeit; ^c: freie Enthalpie Δ*G* (Temperatur in K)); ^d: Counterpoise-Korrektur (CP) [150]; ^e: zwei mögliche Übergangszustände; ^f: Barriere bezogen auf *trans*-NMF; ^g: elektronische [nullpunktskorrigierte] Energieunterschiede; ^h: Geometrie MP2/aVTZ optimiert; ⁱ: aus Van 't-Hoff-Plot auf Basis der berechneten Δ*G*-Werte im Temperaturbereich 373.15–483.15 K; ^j: Geometrie BHandHLYP/aVTZ optimiert; ^k: Geometrie B3LYP/6-311++G** optimiert; ¹: Geometrie SA-3-CASSCF(10,8)/6-31G(d) optimiert.

A.9 N-Phenylformamid

A.9.1 Ergänzende Abbildungen



Abb. A-11. Minimumstrukturen ohne Dispersionskorrektur ausgewählter NPhF-Cluster. Dargestellt sind auf B3LYP/def2TZVP-Niveau optimierte Geometrien von ct-, tc_N -, tc_H -, ttt_a -, ttt_l - und tt-c-NPhF. Gestrichelte Linien zeigen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an. Relative Energien, Dissoziationsenergien und geometrische Parameter sind in den Tabellen 6-5 und 6-7 aufgeführt.

A.9.2 Tabellenwerk

Tab. A-25. NH- und CH-Streckschwingungsmoden für *cis*- und *trans*-NPhF auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau. Angegeben sind die harmonische Wellenzahl ω (unskaliert und skaliert), die IR-Intensität *A*, die Raman-Aktivität *R*, das Depolarisationsverhältnis für linear polarisiertes Licht δ_k und der, aus der korrigierten Raman-Aktivität (Gl. 3-16) berechneten, differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.269 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie (Gl. 3-13). Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4.

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.9595 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	R / A^4 \cdot amu $^{-1}$	δ_k	10 $^{34}\sigma'$ / m 2 sr $^{-1}$
	3581	3436	28.72	103.88	0.1196	1.05
	3202	3072	2.97	240.21	0.0977	2.97
	3196	3066	16.13	71.33	0.2357	0.83
cis	3184	3055	13.24	82.49	0.6062	0.86
	3175	3046	0.12	92.58	0.5605	0.98
	3165	3037	7.01	39.88	0.5605	0.43
	2990	2869	39.64	51.20	0.3747	0.63
	3607	3460	21.55	100.61	0.1280	1.00
	3245	3113	4.94	48.39	0.1655	0.57
	3196	3067	12.67	241.60	0.1122	2.97
trans	3182	3053	18.00	69.80	0.7263	0.71
	3173	3044	0.30	89.83	0.5336	0.96
	3153	3026	10.96	58.63	0.4405	0.65
	2943	2824	108.05	207.92	0.3062	2.71

Tab. A-26. NH-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP-Niveau (doppeltharmonische Näherung) für die stabilsten Monomere und Cluster von NPhF. Angegeben sind die harmonische Wellenzahl ω (unskaliert und skaliert), die IR-Intensität *A*, die Raman-Aktivität *R*, das Depolarisationsverhältnis für linear polarisiertes Licht δ_k und der, aus der korrigierten Raman-Aktivität (Gl. 3-16) berechneten, differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.269 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie (Gl. 3-13). Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4.

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.9595 ω / cm $^{-1}$	$A / \mathrm{km} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
С	3574	3430	28.92	99.71	0.1411	1.00
t	3598	3452	21.27	96.38	0.153	0.95
tt _N	3600	3454	31.35	99.90	0.1817	0.98
	3492	3351	194.68	86.34	0.0942	0.92
tt _H	3597	3451	28.80	85.34	0.1236	0.86
	3427	3289	598.81	375.00	0.2113	3.94
сс	3249	3118	1928.68	0.018	0.75	0.00
	3201	3071	0.0094	1331.46	0.1873	15.82
ct	3600	3455	26.84	77.75	0.1662	0.76
	3486	3345	149.25	80.95	0.0872	0.87
tc _N	3492	3351	431.42	206.60	0.3283	2.01
	3473	3333	77.15	241.84	0.1097	2.60
tc _H	3571	3426	37.721	105.79	0.1251	1.08
	3430	3291	452.62	240.15	0.1786	2.55
ttta	3536	3393	117.34	46.67	0.1794	0.47
	3527	3384	112.12	113.65	0.1684	1.16
	3501	3360	126.35	134.72	0.1206	1.42
tt-c	3508	3366	101.74	50.67	0.0641	0.55
	3430	3291	664.10	169.61	0.1629	1.82
	3267	3135	913.85	559.89	0.2296	6.32
t-tc	3523	3380	131.40	151.63	0.2091	1.52
	3502	3360	198.41	105.08	0.1145	1.11
	3377	3240	584.58	219.90	0.1744	2.40
C-CC	3292	3158	866.82	336.07	0.2025	3.79
	3253	3121	1716.62	143.24	0.2439	1.62
	3219	3088	17.27	544.87	0.2722	6.21
<i>CCC</i> _{CyC}	3362	3226	1287.10	108.55	0.75	1.00
	3362	3226	1287.08	108.53	0.75	1.00
	3337	3202	3.55	923.72	0.1153	10.57

A.10 γ -Butyrolactam

A.10.1 Ergänzende Abbildungen



Abb. A-12. Zwei stabile Strukturen des γ -Butyrolactam-Trimers nach Geometrieoptimierung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau.

A.10.2 Tabellenwerk

Tab. A-27. NH-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für das Monomer und die stabilsten Cluster von γ BL. Angegeben sind die harmonische Wellenzahl ω (unskaliert und skaliert), die IR-Intensität *A*, die Raman-Aktivität *R*, das Depolarisationsverhältnis für linear polarisiertes Licht δ_k und der, aus der korrigierten Raman-Aktivität (Gl. 3-16) berechneten, differentielle Raman-Streuquerschnitt σ' bei 532.2847 nm Anregungswellenlänge und 90° Streugeometrie (Gl. 3-13). (Details zur Rechenmethode, siehe Abschnitt 3.4)

Konf.	ω / cm $^{-1}$	0.961 ω / cm $^{-1}$	$A / { m km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
M_S	3626	3484	32.13	124.40	0.21	1.19
D _{2H}	3274	3146	2208.13	0.00	0	0.00
	3222	3096	0.00	654.37	0.2977	7.37
D _{1H}	3625	3484	35.13	125.64	0.2071	1.20
	3362	3231	898.91	376.13	0.2923	3.95
T _{cyc}	3371	3240	1588.12	188.69	0.75	1.73
	3371	3240	1588.12	188.69	0.75	1.73
	3340	3210	0.13	719.19	0.116	8.22
T _{D+M}	3548	3409	287.60	145.07	0.2005	1.44
	3398	3265	630.29	143.94	0.3087	1.48
	3163	3040	959.35	294.62	0.3015	3.42



Abb. A-13. Illustrierte Normalkoordinaten der N–H- ($v_{1, 2}$) und C=O-Streckschwingungsmode ($v_{15, 16}$) von D_{2H}- und D_{1H}- γ BL aus doppelt-harmonischen B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Frequenzrechnungen.

Tab. A	-28. CO-Str	eckschv	vingungsmo	oden aus	s der Frequ	enzrech	nung	auf E	33LYP-D3	(BJ)/a	aVTZ-N	Viveau	(dop	pelt-har	mo-
nische	Näherung)	für das	Monomer	und die	stabilsten	Cluster	von	γBL.	Angaben	wie	in Tab.	. A-27.	Für	Details	zur
Reche	nmethode s	iehe Ab	schnitt 3.4.												

Konf.	ω / cm ⁻¹	0.99 ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	10 $^{34}\sigma^\prime$ / m² sr $^{-1}$
M_S	1783	1765	516.23	16.65	0.4164	0.44
D_{2H}	1753	1736	1139.30	0.00	0	0.00
	1714	1697	0.00	17.23	0.2232	0.50
D_{1H}	1762	1745	1055.90	4.28	0.7407	0.11
	1734	1717	105.93	30.01	0.2093	0.87
T _{cyc}	1753	1735	1108.85	12.54	0.75	0.02
	1753	1735	1108.86	12.54	0.75	0.02
	1702	1685	0.35	48.94	0.1311	0.004
T _{D+M}	1762	1744	700.72	7.07	0.3441	0.19
	1732	1720	740.46	0.26	0.6416	0.007
	1700	1683	42.92	16.62	0.1488	0.50

Konf.	Konf. ω / cm $^{-1}$ 0.99 ω / ϕ		A / km \cdot mol $^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	10 $^{35}\sigma'$ / m 2 sr $^{-1}$	
Ms	1002	992	11.36	1.87	0.701	0.96	
	1074	1063	16.65	2.30	0.7373	1.08	
	1097	1086	0.43	0.54	0.721	0.25	
	1191	1179	4.20	0.45	0.7215	0.19	
	1213	1201	0.81	3.64	0.5211	1.53	
	1247	1235	30.43	4.56	0.6552	1.80	
	1271	1259	84.38	3.34	0.6233	1.29	
	1305	1292	16.03	0.95	0.7156	0.35	
	1337	1324	10.10	1.19	0.4464	0.45	
	1370	1356	6.17	2.90	0.7403	1.00	
	1447	1433	31.99	0.93	0.3456	0.33	
	1473	1458	3.71	5.82	0.7408	1.83	
	1504	1489	6.81	4.75	0.729	1.45	
	1539	1523	3.22	7.89	0.5195	2.45	
D _{2H}	1011	1001	0.00	6.11	0.7498	3.07	
	1012	1002	8.68	0.00	0	0.00	
	1090	1079	0.00	3.30	0.7071	1.52	
	1093	1082	9.55	0.00	0	0.00	
	1103	1092	0.00	1.79	0.5938	8.29	
	1105	1094	8.73	0.00	0	0.00	
	1190	1178	0.00	1.05	0.5946	4.46	
	1190	1179	7.18	0.00	0	0.00	
	1218	1206	0.00	5.51	0.5507	2.28	
	1219	1207	2.27	0.00	0	0.00	
	1252	1240	5.60	0.00	0	0.00	
	1252	1240	0.00	11.00	0.7333	4.25	
	1301	1288	41.75	0.00	0	0.00	
	1303	1290	0.00	2.40	0.352	0.96	
	1313	1300	0.00	4.97	0.4009	1.94	
	1314	1301	105.80	0.00	0	0.00	
	1341	1328	0.00	1.23	0.2766	0.48	
	1342	1328	10.43	0.00	0	0.00	
	1413	1399	73.28	0.00	0	0.00	
	1428	1414	0.00	12.22	0.7197	4.01	
	1474	1459	8.76	0.00	0	0.00	
	1474	1460	0.00	14.47	0.7192	4.55	
	1500	1485	7.21	0.00	0	0.00	
	1501	1486	0.00	5.84	0.684	1.81	
	1519	1504	9.56	0.00	0	0.00	
	1521	1505	0.00	24.15	0.2985	8.05	
	1538	1522	17.41	0.00	0	0.00	
	1538	1522	0.00	14.66	0.5533	4.51	

Tab. A-29. Weitere Schwingungsmoden in der Amid I–III-Region aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/aVTZ-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für das Monomer und das cyclische Dimer von γBL. Angaben wie in Tab. A-27. Für Details zur Rechenmethode siehe Abschnitt 3.4.

Tab. A-30. NH- und CO-Streckschwingungsmoden aus der Frequenzrechnung auf B3LYP-D3(BJ)/def2TZVP-Niveau (doppelt-harmonische Näherung) für das M_S-Monomer und das D_{2H}-Dimer von γ BL. Angaben wie in Tab. A-27. Für Details zur Rechenmethode siehe Abschnitt 3.4.

Konf.	ω / cm $^{-1}$	$A / {\rm km} \cdot { m mol}^{-1}$	$R / A^4 \cdot amu^{-1}$	δ_k	$10^{34}\sigma'$ / m² sr $^{-1}$
M _S	3620	32.18	123.08	0.2405	1.16
	1793	488.46	10.99	0.5537	0.28
D _{2H}	3279	2140.85	0.00	0	0
	3228	0.00	660.79	0.2952	7.4
	1761	1116.84	0.00	0	0
	1724	0.00	12.60	0.2970	0.36

	V _{NH}			V _{CO}				
	Μ	D _{2H} ^g	D _{1H} ^g	М	D _{2H} ^g	D _{1H} ^g		
doppelt-harmonisch:								
B3PW91/6-311++G** ^c [308]	3628	3317	3628 / 3424	1809	1775	1786 / 1780		
B3PW91/aVDZ [307]	3644	3254	_	1800	1770	_		
B3LYP/6-311+G* [175]	3628	3369	_	1789	1760	_		
B3LYP/6-311++G(d,p) [307]	3627	3328	_	1786	1755	_		
B3LYP/aVDZ [307]	3621	3280	_	1777	1749	_		
B3LYP-D3(BJ)/aVTZ ^a	3626	3274 / 3222	3625 / 3362	1783	1753 / 1714	1762 / 1734		
anharmonisch: ^d								
B3LYP-D3(BJ)/VTZ + VPT2 ^a	3467 [3631]	_	_	1770 [1801]		_		
MP2/6-31G† ^{e′} + VPT2 [306]	3559 [–]	3151 / 3118 [–]	3559 / 3331 [–]	1755 [–]		_		
experimentell:								
Raman-Jet ^{a,f}	3484	<3400	_	1765	1691	_		
FTIR-Jet [175]	3485	3275–3047	—	1767	1729	—		

Tab. A-31. Harmonische sowie anharmonische N–H- und C=O-Streckschwingungsfrequenzen des Monomers und der Dimere von γ BL. Experimentelle Raman- und FTIR-Daten aus Jet-Experimenten sind zum Vergleich aufgeführt. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

^a: aus dieser Arbeit; ^b: BSSE-korrigiert; ^c: Wellenzahlen liegen nur skaliert vor (\tilde{v}_{sc}) und wurden entsprechend zurückgerechnet [308]: $\tilde{v}_{sc} = 0.958 \cdot \tilde{v}_{calc}$; ^d: zugehörige harmonische Daten in eckigen Klammern; ^e: Kombination aus 6-31G und 6-31G^{**}; ^f: Bandenposition au Intensitätsmaximum; ^g: antisymmetrisch / "symmetrisch" (siehe Text und Abb. A-13 in Anhang A.10.1).

Tab. A-32. Literaturwerte der Amid A und Amid I-Bandenpositionen des Monomers und der Dimere von γ BL in Lösung. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

			Amid A			Amid I			
	М	D_{2H}	D _{1H} ^e	weitere Banden	М	D_{2H}	$D_{1H}\ ^{e}$	weitere Banden	
CCl ₄ ^a [308]	3455	\approx 3200	_	_	1714	1699	_	1729 ^c	
CCl ₄ [306]	3452	3106	3452 / 3360	_	1699	_	_	_	
CCl ₄ [179]	3453	_	_	3350, 3204, 3105 ^f	_	_	_	_	
CCl ₄ ^b [312, 313]	3460	3210	_	_	1716	1701	_	_	
C ₆ H ₆ ^b [313]	3434	3209	_	_	1715	1701	_	_	
C ₆ H ₁₂ ^b [312, 313]	3462	3205	_	_	1732	1712	_	_	
CS ₂ ^b [313]	3453	3201	_	_	1715	1701	_	_	
CH ₂ Cl ₂ [336]	3437	3224	—	—	—	1696 ^d	—	—	

^a: *c* = 0.017M; ^b: *c* = 0.01M; ^c: vermutlich Fermi-Resonanzen; ^d: nur eine Bande angegeben und D_{2H} als vorherrschende Spezies angenommen; ^e: antisymmetrisch / "symmetrisch" (siehe Text und Abb. A-13 in Anhang A.10.1); ^f: Dimerbanden und nicht weiter zugeordnet.

A.11 Längerkettige Amide

Die *cis-* und *trans-*Konformere längerkettiger Alkylamide wurden in Kapitel 7 mit einer eindeutigen Konformationsnomenklatur belegt und deren Energieunterschiede beschrieben und diskutiert. Die in Tabelle A-33 aufgeführten Konformere sind neben den fettgedruckten globalen Minima noch die voll anti-ständigen (all-*trans*) Konformere und einige nahezu isoenergetische Strukturalternativen zu allen besprochenen Alkylamiden (abgesehen von NMF und NMA, denen ein eigenes Kapitel gewidmet ist.). Angegeben sind die Diederwinkel gemäß der Nomenklatur in Abb. 7-1 und der elektronische und nullpunktskorrigierte Energieunterschied zur globalen Minimumsstruktur des jeweiligen Moleküls.

Tab. A-33. Diederwinkel (in °) und relative elektronische ($\Delta E_{r, el}$) sowie nullpunktskorrigierte ($\Delta E_{r, 0}$) Energien der stabilsten Konformere und der all-*trans*-Konformere von Amiden mit längeren, unverzweigten Alkylketten. Das jeweils stabilste *cis*- und *trans*-Konformer ist fett gedruckt. (Für Details zur Konformationsnomenklatur und Molekülbezeichungen siehe Abschnitt 7.)

Amid	Konformer	ω	φ	arphi'	φ''	ψ	ψ'	ψ''	$\Delta E_{ m r, \ el} \ / \ m kJ \cdot m mol^{-1}$	$\Delta E_{ m r, 0}$ / kJ·mol ⁻¹
NMP	t _{a, aa}	180	180			180	180		0.8	N/A
	$t_{s, +aca}$	177	9			139	175		0.1	0.4
	t _{a. +aca}	177	176			140	175		0.0	0.0
	C _{a, aa}	0	180			180	180		8.1	8.2
NEF	t _{aa}	180	180	180					1.9	N/A
	t _{+sca}	-178	86	-170					0.0	0.0
	Caa	0	180	180					10.4	N/A
	c _{+aca}	4	109	179					4.9	4.3
NEA	t _{aa, a}	180	180	180		180			3.5	N/A
	t _{+sca, s}	-178	85	180		-2			0.0	0.0
	C _{aa, a}	6	-170	180		-179			10.2	10.1
	C _{+sca, a}	9	89	179		-178			9.4	10.0
NEP	t _{aa, aa}	180	180	180		180	180		3.0	N/A
	t _{+sca, sa}	-178	85	180		2	180		2.9	3.1
	$t_{+ m sca,-aca}$	-175	84	180		-140	-175		0.0	0.0
	C _{aa, aa}	-2	177	180		180	180		9.7	8.9
	c _{+sca, aa}	10	88	179		-179	180		9.3	9.5
NPF	t _{aaa}	180	180	180	180				2.8	N/A
	t _{+sc+sca}	-1/9	84	63	1/9				0.3	0.6
	t _{+ac-sca}	-1/9	105	-63	180				0.2	0.5
	t _{+scaa}	-1/8	86	-1/9	180				0.0	0.0
	C _{aaa}	0	180	180	180				11.1	N/A
	<i>C</i> +ac-sca	5	106	-64	180				4.1	3.9
	c_{+acaa}	4	107	179	180				5.1	4.4
NPA	t _{aaa, a}	180	180	180	180	180			4.4	N/A
	t _{+sc+sca, s}	-178	84	63	179	-1			0.2	0.5
	t _{+ac−sca, s}	-179	105	-63	180	-1			0.2	0.6
	t _{+scaa, s}	-178	85	-179	180	-1			0.0	0.0
	C _{aaa, a}	0	180	180	180	180			11.0	N/A
	C _{+sc+sca, a}	9	88	61	1/9	-1/8			9.3	10.2
	C _{+ac-sca} , a	/	106	-64	1/8	1/8			9.0	10.2
	C _{+scaa, a}	9	89	180	180	-178			9.2	9.8
NPP	t _{aaa, aa}	180	180	180	180	180	180		4.0	N/A
	I+ac-sca, +aca	180	104	-63	180	136	1/5		0.0	0.5
	I+sc+sca, +aca	180	83	63	1/9	137	1/5		0.1	0.4
	l+scaa, +aca	180	100	-1/9	100	100	1/3		0.0	0.0
	C _{aaa, aa}	10	180	180	180	180	180		10.4	IN/A
	C _{+scaa} , aa	10	00 07	100	100	-1/9	170		9.1	9.3
	$c_{+ m scaa},+ m sca$	9	07	160	160	07	176		11.4	12.5
NPB	t _{aaa, aaa}	180	180	180	180	180	180	180	11.2	N/A
	$t_{+scaa, +acaa}$	-179	85	-179	180	126	176	180	6.5	5.1
	t _{+ac-sca} , +ac-sca	180	106	-62	-179	137	-66	-179	3.9	3.3
	I+sc+sca, +ac-sca	-1/6	80	61	1/9	123	-65	-1/9	3.9	3.4
	ℓ+sc+sca, +sc+sca	-1/3	80	61	1/9	69	57	1/9	0.0	0.0
	l+scaa, +ac-sca	-1/8	84 175	-1/9	180	129	-00 100	-1/9	4.4	3.4
	⊂aaa, aaa	4	-1/5	100	100	-1/9	100	100	17.0	10.0
	C+scaa, +scaa	9	00	100	100	0/ 179	100	100	10.9	146
	€+scaa, aaa	Э	ÖÖ	180	180	-1/0	180	180	10.1	14.6

A.12 Auswertskripte

Spektrenauswertung mit dem Pythonmodul *madras.py* **Vers. 18.07.01** Alle verwendeten Python-Skripte zur Auswertung der Rohdaten des *curry*–Jets verwenden Python 3.6.0 und Methoden der Curry-Klasse die Teil des Moduls *madras.py* (Module for Advanced Despiking of RAman Spectra) ist.²⁾ Mit der Curry-Klasse wird ein Objekt <cobject> erzeugt für das u. a. Methoden zum Import und Export von Datensätzen, zum Kalibrieren der Daten, zum Entfernen einzelner Scans aus einem Datensatz, zum "Despiken" und zur einfachen Basislinienkorrektur zur Verfügung stehen.

Zur visuellen Scananalyse und einem Vergleich des gemittelten Spektrums mit den Einzelscans können die Plot-Methoden Curry.disc_plot() und Curry.despike_plot() verwendet werden. Die Curry-Klasse erlaubt den Spektrenimport als WinSpec/32 *.*SPE*-Datei, als LIGHTFIELD *.*SPE*-Datei³⁾ oder als <*.dat>-ASCII-Datei (im TAB-getrennten 2-Spaltenformat aus dem WinSpec/32-Tool "Convert to ASCII").

Die Exportmethode <cobject>.export (**kwargs) erzeugt eine mehrspaltige, TAB-getrennte ASCII-Datei mit Header. Die erste Datenspalte enthält Pixelwerte (xtype='px') oder Wellenzahlen (xtype='wn', Standardwert, Kalibrierung über convert-Methode notwendig). Weiterhin wird entweder eine Spalte mit gemittelten (und despikten) Daten erzeugt (ytype='fin': Standard, Despiking und Mittelung aus <cobject>.finning() oder ytype='avg': Despiking über eine andere Methode (s.o.) und Mittelung mit <cobject>.avg()) oder alle Scans in <cobject> ungemittelt in entsprechend vielen Spalten exportiert (ytype='des': Export der despikten Einzelscans (nicht für finning-Methode) oder ytype='raw': Export der Einzelscans in Rohform). Ansonsten ist die exakte Verwendung der einzelnen Methoden den entsprechenden Kommentaren im Quelltext zu entnehmen.

Die Funktionsweise der unterschiedlichen Despike-Algorithmen ist in Abschnitt 3.1.5 erläutert. Die verwendete Laserwellenlänge, und weitere dynamische Parameter wie der zuletzt verwendete Pfad werden in der Datei <curry_constants.json> abgelegt und bei jeder Objekterzeugung geladen. Zur einfacheren Anwendung wurde eine Reihe von Batch-Programmen geschrieben, die übliche Abfolgen einzelner Curry-Methoden automatisieren:

- cfin.py (Standardauswertung): Import + Kalibrierung + visuelle Scananalyse + Despiking via Curry.finning() + Ergebnisplot + Export(Wellenzahl, gemitteltes Spektrum)
- cdes.py (klassische Auswertung): Import + Kalibrierung + visuelle Scananalyse + Despiking via Curry.despike() + Mittelung via Curry.avg() + Ergebnisplot + Export(Wellenzahl, gemitteltes Spektrum)
- ccal.py (Vorauswertung der Kalibrierspektren): Import + Despiking via Curry.finning()
 + Ergebnisplot + Export(Pixel, gemitteltes Spektrum)

²⁾Modul–Abhängigkeiten des *madras*-Moduls sind im Quelltext dokumentiert.

³⁾Beide *.*SPE*-Formate sind Binärdateien, allerdings nicht untereinander kompatibel. Die LIGHTFIELD-Spektren sind, anders als bei WinSpec/32, 0-indiziert.

- *craw.py* (Kalibrierung und Export der Einzelscans): Import + Kalibrierung + Export(Wellenzahl, Einzelscans)
- cpxraw.py (Export der Einzelscans): Import + Export(Pixel, Einzelscans)

```
1 #!/usr/bin/python3
```

```
import numpy as np
   import json
   import os
6 import sys
   from tkinter import Tk
   from tkinter.filedialog import askopenfilename
   from tkinter.filedialog import asksaveasfile
   from scipy import signal
11 import matplotlib.pyplot as plt
   import matplotlib.widgets as mwid
   '''MADRAS -- (Module for Advanced Despiking of RAman Spectra)
   _____
16 This module contains several classes for data post-processing of the curry-Jet
   Raman spectrometer of the Suhm Group, Goettingen.
   Requirements:
  Python 3.6.0 or later with Anaconda 4.3.1 (for Windows users)
21 Following packages are required (not checked for backwards compatibility):
   - sys
    - 05
    - numpy 1.14.5
    - tkinter
   - matplotlib 2.1.2
26
    - json
    - scipy 1.1.0
   , , ,
  *****
31
   class Curry(object):
      ''' cobject = Curry([filename]):
36
       #
      # Can handle "curry data (CD) files" in Princeton *.SPE format or as tab
          separated ASCII file (typically *.dat)
      # Both the new SPE 3.0 as well as the former are supported.
      # Input of <filename> is optional and omitting leads to a file query via open
          file dialog.
      # methods:
41
       # Curry.imp([filename]) - import raw spectral data (called on class assignment)
      # Curry.
```

```
# Version history:
      # 18.01.1 - first basic running class
46
      # 18.02.1 - FIRST STABLE RELEASE with all basic functions running
      # 18.04.1 - "finning"-method changed, so that first and last scan are not
          considered neighbours anymore; MAJOR BUG IN AVERAGING METHOD RESOLVED!
      # 18.05.1 - "finning" algorithm fundamentally changed and older version kept as
           alternative methods 'fin_median' and 'fin_adjac'
      # 18.07.1 - method Curry.smooth() added.
      ********
51
      ___version = "18.07.1"
      __author = "Thomas Forsting (tforsti)"
56
      def __init__(self, fullfilename=None):
          self.__loadGlobalSettings()
          self.__discscans = np.array([]) #list of scans discarded via Curry.discard
              () method
          self.__levdata = np.array([])
          self.__COFname = '' # Inovocation for later COF handling
61
          self.___smoothdict = {} # Pre-allocation for dictionary. See self.smooth()
             for details and definition.
          self.imp(fullfilename)
          ''attributes introduced in various methods:
             _____
66
           self.__fulldata (from: Curry.imp()) - np.array([])- matrix of imported
              data set (<self.__nscans> columns of y-values of respective scan.)
           self.__fullfilename (from: Curry.imp()) - path and filename of the
              currently loaded file
           self.__caldata - (from: Curry.convert()) - raw data matrix for nobel gas
              calibration
           self.__reddata - (from: Curry.data matrix emended from certain scans by
              the Curry.discard() method
71
           self.__desdata - (from Curry.despike() or Curry.finning()) - despiked data
                (may be reduced in dimension due to self.__discscans)
           self.__avgdata - (from Curry.avg()) - averaged data
           self.__pxaxis - x-values (detector scale) in pixel
           self.__nscans - number of scans
           self.__wnaxis - x-values (detector scale) in wavenumbers (needs
              calibration with self.__caldata)
           self.__dindex- list of indices of kept scans after discarding <dindex> =
76
              not (<discscans> - 1)'''
      ## IMPORT/EXPORT SECTION ##
      81
```

import method:

```
#-----
       def imp(self, fullfilename=None):
86
            "'This method runs after every initialisation of a Curry object.
            The <fullfilename> is opened. If not explicitly given, the dataset will be
               chosen via tkinter Open-File-Dialog.
           A sub routine is called according to possible file types "*.dat" (ASCII) or
                 "*.SPE" (bin).
            This method returns a *detector-size* by *number of scans* matrix of te
               dataset stripped off all x-values (detector position) '''
           def __getDatatype(fullfilename):
91
                #-- Method to find out which of the three possible data types (*.SPE,
                   *(3.0).SPE or ASCII) is "fullfilename":
                #-- 0: ASCII; 1: Winspec SPE-file (1-indexed); 2: Lightfield SPE-file
                    (0-indexed)
               if fullfilename.split('.')[1] == "SPE":
                    with open(fullfilename, 'rb') as fid:
                        temp_data = fid.read()
96
                    if temp_data.find(b'<?xml') == -1:</pre>
                        datatype = 1
                    else:
                        datatype = 2
101
               elif fullfilename.split('.')[1] == "DAT" or "ASC":
                    datatype = 0
               else:
                    print("Curry.imp(): Input file has wrong format! Only *.ASC, *.DAT
                       or *.SPE are allowed!\n-----")
                    datatype = -1
               return datatype
106
           def __importSPE(fullfilename, version):
                '''-- (Modified function from ftp://ftp.princetoninstruments.com/Public
                   /Software/User%20Written%20Utilities/Python/spe2bin.py)
                   -- A function to read a SPE file, decode the header and return a
                      single column vertical array (only counts).'''
               with open(fullfilename, 'rb') as fid:
111
                   hdr = np.fromfile(fid, np.uint16, -1)
               self.__globalSettings['det_size'] = int(hdr[21]) # = detector size (x-
                   dim) ## detector dimension (y, z) = (hdr[328], hdr[723])
               dataType = hdr[54]
116
               with open(fullfilename, 'rb') as fid:
                    if dataType == 0:
                        rawdata = np.fromfile(fid, np.float32)[1025:]
121
                    if dataType == 1:
                        rawdata = np.fromfile(fid, np.int32)[1025:]
```

```
if dataType == 2:
                        rawdata = np.fromfile(fid, np.int16)[1025:]
126
                    if dataType == 3:
                        rawdata = np.fromfile(fid, np.uint16)[1025:]
                rawdata = rawdata[1025:]
                return np.array(rawdata)
131
            def __importASCII(fullfilename):
                #This method only yields reasonable results for the WinSpec-"Convert to
                     ASCII" routine with following settings:
                # - FIXME
                #no determination of the length of the data (det_size) possible.
136
                with open(fullfilename, 'r') as fid:
                    rawdata = np.loadtxt(fid, dtype=(int, int))
                    rawdata = rawdata[:, 1]
                return rawdata
141
            def ___reshapeCD(rawdata, datatype):
                # takes raw data fron either ASCII or converted binary SPE files
                # and reshapes them so that every scan is represented by a column.
                fulldata = rawdata.reshape((self.__globalSettings['det_size'], -1),
                    order='F')
146
                [dummy, self.__nscans] = fulldata.shape
                return fulldata
            ___fullfilename = str(fullfilename)
            #self.__loadGlobalSettings()
            ___specImportOpt = {}
151
            ___specImportOpt['defaultextension'] = '*.spe'
            __specImportOpt['filetypes'] = [('all files', '*.*'), ('ASCII', ('*.dat', '
                *.asc')), ('SPEC files', '*.SPE')]
             _specImportOpt['initialdir'] = self.__globalSettings['path']
            ___specImportOpt['title'] = 'Import Spectrum...'
156
            if not os.path.isfile(__fullfilename):
                print('Curry.imp(): Not a valid filename or file is not existent!\
                    nPlease choose file from input dialog!n-----')
                self.root = Tk()
                self.root.withdraw()
                 __fullfilename = askopenfilename(**__specImportOpt)
161
                self.root.destroy()
                if not ___fullfilename:
                    print("Curry.imp(): Did not choose file; curry object terminated!")
                    sys.exit()
166
            #get new path from __fullfilename and put it in the <globalSettings()>
                dictionary:
            self.__globalSettings['path'] = os.path.dirname(__fullfilename)
```
```
__datatype = __getDatatype(__fullfilename)
171
           if ___datatype == 0:
               __rawdata = __importASCII(__fullfilename)
           elif __datatype in (1, 2):
                __rawdata = __importSPE(__fullfilename, __datatype)
           else:
176
               print('Curry.imp(): Invalid datatype: Try again!\n-----')
               self.imp()
           #Set some global attributes:
181
           self.__fulldata = __reshapeCD(__rawdata, __datatype)
           self.__dindex = np.arange(self.__nscans)
           self.__fullfilename = __fullfilename
           print('Data set loaded: {}\n-----'.format(self.__fullfilename))
           self.___storeGlobalSettings()
186
           #x-values definition:
           self.__pxaxis = np.arange(1, self.__globalSettings['det_size'] + 1).reshape
               ((-1, 1))
       191
       ## export method:
       #-----
       def export(self, defname=None, ytype='fin', xtype='wn'):
           '''Exports self.__findata, self.__avgdata, self.__desdata or self.
196
               _fulldata as <ydata> selected by <ytype>=['fin' (default), 'avg', 'des
               ', 'raw', 'smooth'] with <xtype> = ['wn' (default), 'px'] (preferably
               wavenumbers if available, otherwise pixels) to file <dfn> (short for
               default filename).
           If valid default filename <defname> is not given, tkinter's **asksavefile
               **-method is used to choose a filename (However, basename of self.
               __fullfilename is suggested with an appended "_fin", "_avg" or "_des",
              respectively.)'''
           ytype_string_dict = {'avg': 'averaged', 'des': 'despiked', 'raw': 'full raw
               ', 'fin': 'finned'}
           ytype_dict = {}
           xtype_dict = {'px': self.__pxaxis.reshape((-1,1))}
201
           ___specExportOpt = {}
           ____specExportOpt['defaultextension'] = '*.dat'
            __specExportOpt['filetypes'] = [('all files', '*.*'), ('ASCII', ('*.dat', '
               *.asc')), ('SPEC files', '*.SPE')]
           __specExportOpt['initialdir'] = self.__globalSettings['path']
206
           try:
               ___specExportOpt['title'] = 'Export {} data...'.format(ytype_string_dict
                   [ytype])
```

```
except (NameError, KeyError, IndexError):
                print('Curry.export(): Wrong value for parameter <ytype>. Changed to "
                    avg"\n----')
                __specExportOpt['title'] = 'Export {} data...'.format(ytype_string_dict
                    ['avg'])
211
            if type(defname) is not str:
                print('Curry.export(): Not a valid filename or file is not existent!\
                    nPlease set file and directory via input dialog!\n-----')
                if xtype == 'px':
                    defname = os.path.basename(self.__fullfilename).split('.')[0] + '
                        _px_{}.dat'.format(ytype)
216
                else:
                    defname = os.path.basename(self.__fullfilename).split('.')[0] + '_
                        {}.dat'.format(ytype)
                ___specExportOpt['initialfile'] = defname
                root = Tk()
                root.withdraw()
                filewrapper = asksaveasfile(**__specExportOpt)
221
                if not filewrapper:
                    print("Curry.imp(): Did not enter filename for export; curry object
                         terminated!")
                    sys.exit()
                else:
                    finalfilename = str(filewrapper.name)
226
                root.destroy()
            else:
                finalfilename = defname
            #constructing export array <expdata>:
231
            if xtype == 'wn':
                try:
                    xtype_dict['wn'] = self.__wnaxis.reshape((-1,1))
                except AttributeError:
                    print('Curry.export(): wavenumbers not available for current data,
236
                        please run Curry.convert(). Pixel values exported instead!\n
                        ----')
                    xtype = 'px'
            elif xtype not in xtype_dict:
                print('Curry.export(): Invalid value for <xtype> parameter: Pixel
                    values exported instead. \n-----')
                xtype = 'px'
241
            xs = xtype_dict[xtype]
            if ytype == 'avg':
                ytype_dict['avg'] = self.__avgdata.reshape((-1,1))
            elif ytype == 'des':
                ytype_dict['des'] = self.__desdata
246
            elif ytype == 'fin':
                ytype_dict['fin'] = self.__findata
```

```
elif ytype == 'smooth':
               ytype_dict['smooth'] = self.__smoothdata
           elif ytype == 'raw':
251
               ytype_dict['raw'] = self.__fulldata
           else:
               print('Curry.export(): Invalid value for <ytype> parameter. PROGRAM
                   TERMINATED\n-----')
               sys.exit()
256
           ys = ytype_dict[ytype]
           expdata = np.append(xs, ys, axis=1)
                                                    # generating export array from
               chosen x-values and y-values
            #provide head_string with neccessary header and log information:
           header_dict = {'vers': self.__version, 'aut':self.__author, 'inpdata': self
261
               .__fullfilename, 'lwl': '-', 'calname': '-', 'calfit': '-', 'niter': '-
               ', 'des': 'Despiked' , 'avg': '', 'disc': '-', 'smooth':'', 'smooth-
               entry':''}
           xtype_string_dict = {'px': 'detector position (in px)', 'wn': 'Stokes shift
                (in cm**-1)'}
           header_dict['xdim'] = xtype_string_dict[xtype]
           if 'fin' in ytype_dict:
               header_dict['des'] = 'Finned'
266
           if 'avg' in ytype_dict:
               header_dict['avg'] = ' and averaged'
           if 'smooth' in ytype_dict:
               header_dict['smooth'] = ' and smoothed'
               header_dict['smooth-entry'] = 'Smoothing: Gaussian filter with window
                   size: {winsize} px and standard deviation: {stdev} px\n'.format(**
                   self.__smoothdict)
           if 'wn' in xtype_dict:
271
               header_dict['lwl'] = self.__globalSettings['laserWL']
               header_dict['calname'] = self.__calname
               header_dict['calfit'] = self.__r_squared
           if any(self.__discscans):
276
               header_dict['disc'] = self.__discscans
           trv:
               header_dict['niter'] = self.__niter
           except AttributeError:
281
               pass
           head_string = '{des}{avg}{smooth} data from {inpdata}:\n(by madras.Curry())
               Python 3 script: version: {vers}\tauthor: {aut})\n\ncalibration
               parameters:\nlaser wavelength = {lwl} nm\ndiscarded scans = {disc}\
               ncalibration data = {calname}\ncalibration quality (R**2) = {calfit} n
               nx-axis dimension (first data column): {xdim}\n{smooth-entry}'.format
               (**header_dict)
            #FIXME: cope for despike/finning procedure and niter in head_string
```

A Anhang

```
with open(finalfilename, 'wb') as fid:
286
               np.savetxt(fid, expdata, delimiter = '\t', header=head_string)
           print('Curry.export(): Dataset exported to {}'.format(finalfilename))
        # END OF export() ------
       291
        ## DATA MANIPULATION: ##
        def convert(self, *calname):
           "'conversion of self.__pxaxis (x-values in pixel) to wavenumbers (self.
296
               ___wnaxis) via import and 2nd order polynomial regression of nobel gas
               calibrarion data'''
           ___calImportOpt = {}
           __calImportOpt['defaultextension'] = '*.dat'
           __calImportOpt['filetypes'] = [('ASCII', ('*.dat', '*.asc')), ('all files',
                '*.*')]
           __calImportOpt['initialdir'] = self.__globalSettings['path']
301
           ___calImportOpt['title'] = 'Import calibration data...'
           try:
                _calname = str(calname[0])
           except IndexError:
306
               ___calname = ''
           if not os.path.isfile(__calname):
               print ('Curry.convert(): Not a valid calibration filename or file is not
                    existent!\nPlease choose file from input dialog!\n-----')
               self.root = Tk()
311
               self.root.withdraw()
               __calname = askopenfilename(**__calImportOpt)
               self.root.destroy()
               if not __calname:
                   print("Did not choose file; curry object terminated!")
316
                   sys.exit()
           with open(___calname, 'r') as fid:
               ___caldata = np.loadtxt(fid, dtype=float)
321
           self.__calname = __calname
           self.__caldata = __caldata
            __calfit = np.polyfit(__caldata[:, 0], __caldata[:, 1], 2, full=True)
           r_squared = 1-_calfit[1][0]
           self.__r_squared = r_squared
           print('Curry.convert(): polynomial regression with R**2 = {:f} n-----'.
326
               format (r_squared) )
           self.__wnaxis = 1.0e+7/self.__globalSettings['laserWL']-1.0e+7/(__calfit
               [0][0]*self.__pxaxis**2 + __calfit[0][1]*self.__pxaxis + __calfit
               [0][2])
        #END OF convert() -----
```

```
def despike(self, niter=6, high=1000, low=100, step=50, perm=False):
331
           '''classic despiking algorithm.
           _____
            Be careful: This algorithm is slow and could fail if an unfortunate
               combination of spikes occur. Make sure to have enough scans (> 6) and
               your single scans are not too long (< 600 s) to prevent excessive
               spike occurence. This method is only implemented for the sake of
               backwards compatibility to former despiking scripts!
            data: optional input argument. numpy array of data with each column
336
               representing a scan, no x-values, no head
            niter: optional number of iterations
            high: initial upper threshold
            low: initial lower theshold
            step: step size <high> is decreased with each iteration
            FIXME: perm: permutation of adjacent scans'''
341
           ___data = self.___fulldata
           print('Curry.despike() running ...')
           n = niter
346
           self.___niter = niter
           while n > 0 and low > 0:
              print ('Iteration {0}/{1}: with bounds = {2} and step-size = {3}'.format
                  (niter-n+1, niter, (high, low), step))
              while high >= low:
351
                  for rx, __row_array in enumerate(__data): # loop through the rows
                       of <data_corr> with row index <rx>
                      mx = np.argmax(__row_array)
                                                             # mx is index of
                          maximum in row_array
                      med = np.median(__row_array)
                                                            # find median of
                          __row_array
                      if __row_array[mx] - med >= high:
                          lx = mx - 1
                                                             # lx and hx are the
356
                              lower and higher neighbouring row indizes of mx,
                              respectively
                          hx = (mx + 1) %len(__row_array)
                          __data[rx, mx] = np.mean([__row_array[lx], __row_array[hx
                                    # new value for spike from is median of adjacent
                              11)
                              values
                   #loop end-----
                  high = high - step
               #loop end -----
361
              n -= 1
              if n == 0:
                  print('... Curry.despike() done.\n-----')
```

366			
	high = low		
	if low < 70:		
	low = low - 10		
371 step = 1			
	<pre>low = low//2 step = step//2 # loop end</pre>		
0.54	$\frac{1}{2}$ log cha		
3/0	selluesuala =uala		
# E1	ND OF despike()		
		1.0	
dei	<pre>'''new, faster despike algorithm</pre>		
381			
	'finning' refers to the brutal yet common practice of cutting of the dorsal		
	fins of living sharks and sell them as delicatesse while the animals		
	die in vain and agony and tries to rise a little awerness to this		
	obnoxious practice		
	This algorithm loops once through the data set row by row (row dimension is		
	time axis or number of scans and will be refered to as <code>'track</code> (Tr) <code>'</code>)		
	removing every maximum greater than median of Tr with a threshold of		
	the <stddev>-fold of the standard deviation. Returns averaged numpy array (alternative to Curry.avg()) as selffindata with finned data for alternative versions, see below'''</stddev>		
386	<pre># test for optional input variable <data>:</data></pre>		
	if data is not None:		
	data = data.astype(float)		
	else:		
	#apply self. reduce upon self. fulldata to eliminate discarded scans:		
391	data = self. reduce(np.array(self. discscans)-1)		
	#get the dimensions of input data < data>:		
	[detsize, nscans] = data.shape		
	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}$		
206		if, " preariocación or oucpue array	
370	for m in range (det size).		
	Tr = doto[m :]	# (Track of pixel (m/ in all goard	
	$\frac{11}{2} = \frac{1}{2} \frac$	# median of Track	
	mir – np.median(ir)	# median of flack	
	sir = np.sca(ir)	# standard deviation of frack	
401	<pre>chkIr = np.ones(nscans) for future elimination)</pre>	# vector of Track's size filled with ones (
	<pre>n = int(np.argmax(Tr))</pre>	<pre># array index of max(Tr)</pre>	
	i = 0		
	<pre>while Tr[n] > mTr + stddev * sTr: # repeat as long as maximum of Tr</pre>		
	is greater than mean + standard deviation * factor <stddev> (=</stddev>		
	i + 1	#cycle counter	
	T 1 = T	TUYULE COUNCEL	

```
Tr[n] = np.median(Tr)
406
                   chkTr[n] = 0
                   mTr = np.median(Tr)
                                            # update median of Track
                   sTr = np.std(Tr)
                                            # update standard deviation of Track
                   n = int(np.argmax(Tr)) # update index of max(Track)
               Trx = np.multiply(Tr, chkTr)
411
               mTrx = np.sum(Trx)/np.sum(chkTr)
                                                  #mean of Tr with all former spikes
                   neglected
                ___result[m] = mTrx
               print('Curry.finning(): row: {} took {} cycles'.format(m, i))
           print (' -----')
           if 0 in __result: #checks for full substitution of all initial zeros of
416
               ___result
               print ('Curry.finning(): Rare exception! This couldn''t have happened at
                    all. You crashed the universe! Thanks for nothing... \n-----') #
                   DELME
               sys.exit()
           else:
               self.__findata = __result
421
               return __result
       # END OF finning() -------
       def fin_median(self, data=None, stddev=1.0):
426
           '''Alternative version of the finning-algorithm where spiked data points
               are replaced by the rows median.
           This yields a self.__desdata array which can be processed with further
               methods. -- for alternative versions, see below'''
           # test for optional input variable <data>:
           if data is not None:
431
               ___data = data.astype(float)
           else:
               #apply self.__reduce upon self.__fulldata to eliminate discarded scans:
               ____data = self.___reduce(np.array(self.___discscans)-1)
           #get the dimensions of input data <__data>:
436
           [___detsize, ___nscans] = ___data.shape
           for m in range(__detsize):
                                        # 'Track' of pixel 'm' in all scans
               Tr = _____data[m, :]
               mTr = np.median(Tr)
                                       # median of Track
441
               sTr = np.std(Tr)
                                        # standard deviation of Track
               n = int(np.argmax(Tr))
               i = 0
               while Tr[n] > mTr + stddev * sTr:
                                                    # repeat as long as maximum of Tr
                   is greater than median + standard deviation * factor <stddev> (=
                   boundary condition (b.c.))
                   i += 1
446
                    '''VAR3: Substitute spike value with adjusted mean value (absolute
```

```
mean omitting current position) instead of just of adjacent
                       neighbours. Prevents incomplete despiking!'''
                    #Tr[n] = (np.sum(Tr)-Tr[n])/(len(Tr)-1)
                   Tr[n] = np.median(Tr)
                   mTr = np.median(Tr)
                                            # update median of Track
                   sTr = np.std(Tr)
                                            # update standard deviation of Track
451
                   n = int(np.argmax(Tr))  # update index of max(Track)
               ____data[m, :] = Tr
               print('Curry.finning(): row: {} took {} cycles'.format(m, i))
           print ('-----')
           self.__desdata = __data
456
           return ___data
        # END OF fin_median() ------
       def fin_adjac(self, data=None, stddev=1.0):
            '''Alternative version of the finning-algorithm where spikes are replaced
461
               by the mean of adjacent values.
           Needs specila treatment of the first and last value in the row and can trap
                itself in an endless loop.
           Might be useful, if there's a significant change in signal over time. The
               self.__lev method might be a better option!'''
            # test for optional input variable <data>:
           if data is not None:
466
               ___data = data.astype(float)
           else:
                #apply self.__reduce upon self.__fulldata to eliminate discarded scans:
                ___data = self.___reduce(np.array(self.___discscans)-1)
471
           #get the dimensions of input data <__data>:
           [___detsize, ___nscans] = ___data.shape
           for m in range(__detsize):
               Tr = \__data[m, :]
                                        # 'Track' of pixel 'm' in all scans
476
               mTr = np.mean(Tr)
                                       # mean of Track
               sTr = np.std(Tr)
                                        # standard deviation of Track
               n = int(np.argmax(Tr))
                                        # (preallocation)
               n_old = None
               i = 0
481
               while Tr[n] > mTr + stddev * sTr:
                                                   # repeat as long as maximum of Tr
                   is greater than mean + standard deviation * factor <stddev> (=
                   boundary condition (b.c.))
                   i += 1
                    '''Testing for endless loop trap:'''
                   if n == n_old: #Being stuck in an endless loop (n of last cycle (
486
                       n_old) is the same as n of this cycle) can only happen if
                       maximum peak and adjacent peaks are of the same value, thus
                       this is only possible for n == 0, since np.argmax always takes
                       the first value if more than one maximum exists:
```

```
Tr[n+1] = mTr + stddev * sTr #Next neighbour of trapped value
                           is forced to the current threshold
                   '''getting lown and highn (lower and higher adjacent row indizes of
                        n, respectively):'''
                   if n == 0:
                                           # if spike is the first element of Track,
                       their is no neighbour below, thus the second and third values
                      are used for averaging
                       lown = 1
491
                       highn = 2
                   elif n == len(Tr) - 1: # if spike is the last element of Track,
                       their is no neighbour above, thus the second and third to last
                       values are used for averaging:
                       lown = n - 2
                      highn = n - 1
                   else:
496
                       lown = n - 1
                       highn = n + 1
                   '''Spike is replaced by mean of adjacent values (data replacement
                       considers signal change over time):'''
                   Tr[n] = np.mean([Tr[lown], Tr[highn]]) # Replace value at n with
501
                      mean of adjacent values (see special conditions for boundary
                       values)
                   mTr = np.mean(Tr)
                                          # update mean of Track
                   sTr = np.std(Tr)
                                           # update standard deviation of Track
                   n_old = n
                   n = int(np.argmax(Tr)) # update index of max(Track)
                _data[m, :] = Tr
506
               print('Curry.finning(): row: {} took {} cycles'.format(m, i))
           print ('-----')
           self.__desdata = __data
           return __data
       # END OF fin_adjac() ------
511
       def discard(self, scans):
           '''generates numpy array <self.__discscans> of scans to discard in further
               processing from input list <scans>
           (both lists are 1-indexed):'''
516
            _scans = np.array(scans)
           if np.max(__scans)-1 <= self.__nscans and np.min(__scans) > 0:
               self.__discscans = __scans
               self.__dindex = np.delete(np.arange(self.__nscans), __scans-1)
               print ('Curry.discard(): These scans were removed as columns from the
                  full dataset: {}!\n-----'.format(__scans))
521
           else:
               print ('Curry.discard(): at least one number in <scans> exceeds actual
                   number of scans or is negative!
 \ \
               return
       # END OF discard() ------
```

```
526
       def undiscard(self):
           '''deletes all discard action done before with Curry.discard()'''
           self.__discscans = np.array([])
           self.__dindex = np.arange(self.__nscans)
       # END OF undiscard() ------
531
       def __reduce(self, index, dataset='full'):
           '''internal funtion to return a <u>reddata matrix stripped of all</u>
           columns of __data wich are indexed by __ndiscscans-1 (due to 1-indexing in
               scan numbers).
           <return> is a numpy array with all elements greater 0 but not greater than
               self.__nscans .
           option <dataset> enables to change between reducing the self.__fulldata (
536
              default setting 'full') and the already despiked dataset in self.
              ___desdata ('des')'''
           dataset_dict = {'full': self.__fulldata.astype(float) }
           #Test for self.__desdata:
           trv:
               dataset_dict['des'] = self.__desdata.astype(float)
541
           except AttributeError:
               print('Curry.__reduce(): Hint: No despiking values found so far...')
           try:
546
                _data = dataset_dict[dataset]
           except:
               print('Curry.__reduce(): Despiking neccessary for option ''des''.
                  Please run Curry.despike() method on your data first!n-----')
               sys.exit()
           return np.delete(__data, index, axis=1)
       # END OF reduce() ------
551
       def lev(self):
           ''corrects level (or baseline) by shifting the scans by their total mean
               difference and results in self.__levdata'''
           try:
               ___desdata = self.___desdata
556
           except AttributeError:
               print ('Despiking neccessary. Please run Curry.despike() on your data
                   first!\n-----')
               return
           #check for possible discarded data:
561
           __data = self.__reduce(np.array(self.__discscans)-1)
           ___scanmean = np.mean(__data, axis=0)
           ____scanmin = np.min(___scanmean)
           __meandiff = __scanmean - __scanmin
           self.__levdata = __data - __meandiff
       # END OF lev() ------
566
                                             _____
```

```
def avg(self):
           '''averages input dataset <__data> to a single column averaged data array <</pre>
               self.__avgdata>
           This method needs a despiked dataset as input for meaningful results, e.g.
               <self. desdata>:'''
571
           try:
                _desdata = self.__desdata
           except AttributeError:
               print ('Despiking neccessary. Please run Curry.despike() method on your
                   data first!\n-----')
               return
           __data = self.__reduce(np.array(self.__discscans)-1, dataset='des')
576
           __avgdata = np.mean(__data, axis=1)
           self.__avgdata = __avgdata
       # END OF avg() ------
581
       def smooth(self,datatype='fin', winsize=11,stdev=2):
           "''smoothing of <data> with gaussian filter window of size <winsize> with a
                standard deviation <stdev>'''
           data_dict = \{\}
           if datatype == 'avg':
               data_dict['avg'] = self.__avgdata.reshape((-1,1))
586
           elif datatype == 'fin':
               data_dict['fin'] = self.__findata
           else:
               print ('Curry.smooth(): Wrong input. Only Despiked and averaged or
                   finned data can be smoothed! PROGRAM TERMINATED\n-----')
591
               sys.exit()
           data = data_dict[datatype]
           win = signal.gaussian(winsize, std=stdev).reshape((-1,1))
           self.___smoothdata = signal.convolve(data, win, mode='same')/sum(win)
           self.___smoothdict = {'winsize': winsize, 'stdev': stdev, 'datatype':
               datatype}
596
       ## ___globalSettings ##
       ''' this dictionary is load from <curry_constants.json> or newly created upon
           object creation.
        it contains general keys such as <laserWL> or <path>.'''
601
       def __loadGlobalSettings(self):
           '''global settings are stored as a dictionary in the json file <
              curry_constants.json> in the current directory:'''
           trv:
               ccid = open('curry_constants.json', 'r')
606
           except IOError:
               print('No <curry_constants.json> found in the current directory!
                   Standard values are taken!\n-----')
```

```
self.__globalSettings = {'laserWL': float(532), 'path': os.getcwd(), '
                 det_size': 1340}
              self.___storeGlobalSettings()
611
          else:
              self.__globalSettings = json.load(ccid)
              ccid.close()
       # END OF __loadGlobalSettings() -----
616
       def ___storeGlobalSettings(self):
           '''store __globalSettings as <curry_constants.json> in current directory:
              ...
          with open('curry_constants.json', 'w') as ccid:
              json.dump(self.__globalSettings, ccid)
       # END OF ___storeGlobalSettings() ------
621
       ## "SET/GET ARGUMENT" METHODS: ##
       def setLaserWL(self, laserwavelength):
626
          self.__globalSettings['laserWL'] = float(laserwavelength)
       def getLaserWL(self):
          return self.__globalSettings['laserWL']
631
       def getDetSize(self):
          return self.__globalSettings['det_size']
636
       def getPXaxis(self):
          return self.__pxaxis
641
       def getWNaxis(self):
          return self.___wnaxis
646
       def getDIndex(self):
          return self.__dindex
       def getCalData(self):
          return self.__caldata
651
       def getCalFit(self):
          return self.__calfit
```

656

```
def getFullData(self):
                                                  return self.__fulldata
661
                                 def getDesData(self):
                                                  return self.__desdata
                                 def getFinData(self):
                                                  return self.___findata
666
                                 def getLevData(self):
                                                  return self.__levdata
671
                                 def getAvgData(self):
                                                  return self.__avgdata
                                 @staticmethod
676
                                 def getVersion():
                                                  return Curry.___version
                                 @staticmethod
                                def getAuthor():
681
                                                  return Curry.__author
                                 ## curry object file handling (COF): ##
                                 686
                                 ^{\prime\prime\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{\prime}{}^{
                                 retrieving an curry object is done by the load method.'''
                                def load(self, *filename):
691
                                                   ''Load "Curry" object from "curry object file" (*.cof).
                                                  If no filename is given, an askopenfile dialog is used!'''
                                                   #FIXME: To be implemented in a later version
                                                  pass
696
                                def save(self, *filename):
                                                   '''Save current object to "curry object file" (*.cof)
                                                  If no filename is given, the one stored in __COFname is used (and
                                                                 overwritten!).
                                                  If ___COFname is empty, an askopenfile dialog is used!'''
                                                   #FIXME: To be implemented in a later version
701
                                                  pass
                                 ## PLOTTING SECTION ##
```

```
706
       def disc_plot(self):
            def ___checkButtons_action(label):
                index = labels.index(label)
711
                lines[index].set_visible(not lines[index].get_visible())
                plt.draw()
            def __radioButtons_action(label):
                try:
716
                    xdata = x_dict[label]
                except (NameError, TypeError, KeyError):
                    radio.set_active(0)
                    print('Curry.disc_plot(): Using wavenumber scale needs prior
                        calibration via Curry.convert() method. Instead px scale is
                        used!\n----')
                else:
721
                    [line.set_xdata(xdata) for line in lines]
                    ax.set_xlim(xlim_dict[label])
                    plt.draw()
            def __discButton_action(event):
726
                checked = check.get_status()
                disc_index = [i for j, i in enumerate(__scans) if not checked[j]]
                if disc_index:
                    discscans = np.array(disc_index) + 1
731
                    self.discard(discscans)
                else:
                    print('Curry.disc_plot(): "DISCARD button": No scans were unchecked
                        , nothing to discard!')
            def __contButton_action(event):
               plt.close()
736
            def ___cancelButton_action(event):
                plt.close()
741
                sys.exit()
            #___init___
            __scans = np.arange(self.__nscans)
            ys = self.__fulldata
746
            fig, ax = plt.subplots() #figsize=(8,4)) #DELME
            fig.canvas.set_window_title('All scans of {}'.format(self.__fullfilename))
            #positioning:
                                        pos = [left, bottom, width, height]
            ax_{pos} = [0.3, 0.2, 0.65, 0.75]
            ax_check_pos = [0.05, 0.4, 0.15, 0.55]
751
            ax_radio_pos = [0.05, 0.2, 0.15, 0.15]
```

```
ax_discButton_pos = [0.05, 0.05, 0.15, 0.075]
           ax\_contButton\_pos = [0.6, 0.05, 0.15, 0.075]
           ax_cancelButton_pos =[0.8, 0.05, 0.15, 0.075]
           ax.set_position(ax_pos)
756
            #prepare x-axis:
           pxx = self.__pxaxis
           pxxlim = (np.min(pxx), np.max(pxx))
           x_dict = {'px':pxx}
761
           xlim_dict = {'px':pxxlim}
           try:
                wnx = self.__wnaxis
           except AttributeError:
766
                print('Using wavenumber scale needs prior calibration via Curry.convert
                    () method. Instead px scale is used!\n-----')
           else:
                wnxlim = (np.min(wnx), np.max(wnx))
                x_dict['cm**-1'] = wnx
                xlim_dict['cm**-1'] = wnxlim
771
            #Invoke line plots:
           lines = [ax.plot(pxx, ys[:,i], label='{}'.format(i+1))[0] for i in __scans]
           ax.set_xlim(xlim_dict['px'])
776
            #Invoke Checkboxes Axes:
           ax_check = plt.axes(ax_check_pos)
           labels = [str(line.get_label()) for line in lines]
           visibility = [line.get_visible() for line in lines]
           check = mwid.CheckButtons(ax_check, labels, visibility)
781
           check.on_clicked(__checkButtons_action)
            #Invoke Radiobutton Axes:
           ax_radio = plt.axes(ax_radio_pos)
            radio = mwid.RadioButtons(ax_radio, ('px', 'cm**-1'))
786
           radio.on_clicked(__radioButtons_action)
            #Invoke discButton:
           ax_discButton = plt.axes(ax_discButton_pos)
791
           discButton = mwid.Button(ax_discButton, 'Discard')
           discButton.on_clicked(__discButton_action)
            #Invoke contButton:
           ax_contButton = plt.axes(ax_contButton_pos)
           contButton = mwid.Button(ax_contButton, 'Continue')
796
           contButton.on_clicked(__contButton_action)
            #Invoke cancelButton:
           ax_cancelButton = plt.axes(ax_cancelButton_pos)
           cancelButton = mwid.Button(ax_cancelButton, 'Cancel')
801
```

```
cancelButton.on_clicked(__cancelButton_action)
           #plt.ion() #DELME
           plt.show()
        806
       def despike_plot(self, method='fin'):
           def __contButton_action(event):
               plt.close()
811
           def ____cancelButton_action(event):
               plt.close()
               sys.exit()
816
           # _____init___:
           despike_method = {'des': 'Despiked', 'fin': 'Finned'}
            ___scans = np.arange(self.___nscans)
           fig2, [ax_top, ax_bottom] = plt.subplots(nrows=2, ncols=1, sharex=True)
           fig2.canvas.set_window_title('{0} and averaged data of {1}: '.format(
821
               despike_method[method], self.__fullfilename))
           #prepare x-axis:
           try:
               xs = self.__wnaxis
826
           except AttributeError:
               print ('Using wavenumber scale needs prior calibration via Curry.convert
                   () method. Instead px scale is used!\n-----')
               xs = self.__pxaxis
           finally:
               xslim = (np.min(xs), np.max(xs))
831
       #Invoke line plots:
           # 1. plot fulldata with respect to discscans to ax_bottom
           # 2. check for average data
           # 2.1 if yes: plot avg data to ax_top
           # 2.2 if no: Exit with error message
836
           # 3. setup button to export results and a cancel button
           if self.__levdata.any():
               reddata = self.__levdata
841
           else:
               reddata = self.__reduce(np.array(self.__discscans)-1)
           ax_bottom.plot(xs, reddata)
           ax_bottom.set_xlim(xslim)
846
           if method =='fin':
               try:
                   ax_top.plot(xs, self.__findata)
```

```
except AttributeError:
851
                  print('Curry.despike_plot(): No finned data available. Use an
                     appropriate value for "method" argument!\n-----')
                  sys.exit()
          else:
              try:
                  ax_top.plot(xs, self.__avgdata)
              except AttributeError:
856
                  print ('Curry.despike_plot(): Dataset first needs to be averaged via
                      Curry.avg().n^{----'})
                  sys.exit()
          plt.subplots_adjust(bottom=0.2)
861
          #Invoke buttons:
          ax\_contButton\_pos = [0.6, 0.05, 0.15, 0.075]
          ax_cancelButton_pos =[0.8, 0.05, 0.15, 0.075]
          #Invoke contButton:
866
          ax_contButton = plt.axes(ax_contButton_pos)
          contButton = mwid.Button(ax_contButton, 'Continue')
          contButton.on_clicked(__contButton_action)
871
          #Invoke cancelButton:
          ax_cancelButton = plt.axes(ax_cancelButton_pos)
          cancelButton = mwid.Button(ax_cancelButton, 'Cancel')
          cancelButton.on_clicked(__cancelButton_action)
          plt.show()
876
       # END OF despike_plot() ------
   881
   if __name__ == "__main__":
      cobject = Curry()
      cobject.convert()
```

cobject.finning()
cobject.export()

886

Literaturverzeichnis

- [1] H. Bipp und H. Kieczka, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrsg. B. Elvers und F. Ullmann, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011, Bd. 16, S. 1–12.
- [2] Verband der Chemischen Industrie e.V., Hrsg., Chemiewirtschaft in Zahlen 2019, https: //www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemiewirtschaftin-zahlen-print.pdf (besucht am 04.01.2020).
- G. N. Ramachandran und V. Sasisekharan, in *Advances in Protein Chemistry*, Hrsg. C. B. Anfinsen, Academic Press, New York und London, 1968, Bd. 23, S. 283–437.
- [4] T. Miyazawa, in *Poly-[alpha]-amino acids*, Hrsg. Gerald D. Fasman, Dekker, New York, 1967, Bd. 1, S. 69–103.
- [5] K. B. Wiberg, Accounts of Chemical Research, 1999, **32**, 922–929.
- [6] A. Jabs, M. S. Weiss und R. Hilgenfeld, *Journal of Molecular Biology*, 1999, 286, 291– 304.
- S. Wawra und G. Fischer, in *cis-trans Isomerization in Biochemistry*, Hrsg. C. Dugave, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006, S. 167–193.
- [8] G. Fischer, Chemical Society Reviews, 2000, 29, 119–127.
- [9] W. J. Wedemeyer, E. Welker und H. A. Scheraga, *Biochemistry*, 2002, **41**, 14637–14644.
- [10] F. X. Schmid, R. Grafl, A. Wrba und J. J. Beintema, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1986, **83**, 872–876.
- [11] C. Schiene-Fischer, J. Habazettl, F. X. Schmid und G. Fischer, *Nature Structural Biology*, 2002, **9**, 419–424.
- [12] J. Gao, D. A. Bosco, E. T. Powers und J. W. Kelly, *Nature Structural & Molecular Biology*, 2009, 16, 684–690.
- [13] S. W. Pedersen, G. Hultqvist, K. Strømgaard und P. Jemth, *PLOS ONE*, 2014, 9, e95619.
- [14] V. Sereikaitė, T. M. T. Jensen, C. R. O. Bartling, P. Jemth, S. A. Pless und K. Strømgaard, *ChemBioChem : A European Journal of Chemical Biology*, 2018, **19**, 2136–2145.
- [15] 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 und D. J. Nesbitt, *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83, 1619–1636.
- [16] 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 und D. J. Nesbitt, *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83, 1637–1641.

- [17] C. Emmeluth, V. Dyczmons, T. Kinzel, P. Botschwina, M. A. Suhm und M. Yáñez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7, 991–997.
- [18] P. Zielke, Dissertation, Georg-August Universität, Göttingen, 2007.
- [19] W. A. Herrebout, K. Clou und H. O. Desseyn, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105, 4865–4881.
- [20] B. S. Thakkar, J.-S. M. Svendsen und R. A. Engh, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**, 6830–6837.
- [21] T. Maeyama, T. Shimamori und A. Fujii, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121, 4397–4403.
- [22] B. W. Matthews, Protein Science, 2016, 25, 776–777.
- [23] V. E. Bondybey, A. M. Smith und J. Agreiter, *Chemical Reviews*, 1996, **96**, 2113–2134.
- [24] M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro und M. Pi, *Journal of Low Temperature Physics*, 2006, **142**, 1–81.
- [25] S. B. Ryali und J. B. Fenn, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1984, 88, 245–253.
- [26] J. P. Toennies und A. F. Vilesov, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 2622–2648.
- [27] M. Y. Choi, G. E. Douberly, T. M. Falconer, W. K. Lewis, C. M. Lindsay, J. M. Merritt,
 P. L. Stiles und R. E. Miller, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2006, 25, 15–75.
- [28] H. E. Hallam, Vibrational spectroscopy of trapped species: [infrared and Raman studies of matrix-isolated molecules, radicals and ions], Wiley and Sons, [London], 1973.
- [29] S. Oswald, E. Meyer und M. A. Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, **122**, 2933–2946.
- [30] K. A. E. Meyer, J. A. Davies und A. M. Ellis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22, 9637–9646.
- [31] T. Wassermann, Diss., Georg-August Universität, Göttingen, 2010.
- [32] N. O. B. Lüttschwager, Raman spectroscopy of conformational rearrangements at low temperatures: Folding and stretching of alkanes in supersonic jets, Springer, Cham, 2014.
- [33] T. N. Wassermann und M. A. Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**, 8223–8233.
- [34] T. Miyazawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1961, **34**, 691–696.
- [35] P. Li, X. G. Chen, E. Shulin und S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 1116–1120.
- [36] R. E. Miller, Science, 1988, 240, 447–453.

- [37] M. A. Suhm und F. Kollipost, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 10702–10721.
- [38] P. Zielke und M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**, 2826–2830.
- [39] G. Sutherland, in Advances in Protein Chemistry, Hrsg. M. L. Anson, K. Bailey und J. T. Edsall, Academic Press, New York, 1952, Bd. 7, S. 291–318.
- [40] S. Krimm und J. Bandekar, in Advances in Protein Chemistry, Hrsg. C. B. Anfinsen, J. T. Edsall und F. M. Richards, Academic Press, New York, London und Sydney, 1986, Bd. 38, S. 181–364.
- [41] W. K. Surewicz und H. H. Mantsch, Biochimica et Biophysica Acta: Protein Structure and Molecular Enzymology, 1988, 952, 115–130.
- [42] R. Schweitzer-Stenner, *Vibrational Spectroscopy*, 2006, **42**, 98–117.
- [43] R. C. Lord, Applied Spectroscopy, 1977, **31**, 187–194.
- [44] R. Vargas, J. Garza, R. A. Friesner, H. Stern, B. P. Hay und D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 4963–4968.
- [45] C. Desfrançois, V. Périquet, S. Carles, J. P. Schermann und L. Adamowicz, *Chemical Physics*, 1998, 239, 475–483.
- [46] C. Dugave, in *cis-trans Isomerization in Biochemistry*, Hrsg. C. Dugave, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006, S. 143–166.
- [47] V. P. Manea, K. J. Wilson und J. R. Cable, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 2033–2039.
- [48] J. Eckert, M. Barthes, W. T. Klooster, A. Albinati, R. Aznar und T. F. Koetzle, *The Journal* of *Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 19–24.
- [49] R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar, *The Journal of Chemical Physics*, 1997, **107**, 499.
- [50] R. Ludwig, Journal of Molecular Liquids, 2000, 84, 65–75.
- [51] M. Albrecht, C. A. Rice und M. A. Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112, 7530–7542.
- [52] R. A. Mata und M. A. Suhm, Angewandte Chemie, 2017, 129, 11155–11163.
- [53] W. H. James, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, S. H. Gellman und T. S. Zwier, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**, 13783–13798.
- [54] V. Poterya, V. Profant, M. Fárník, L. Sistík, P. Slavícek und U. Buck, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 14583–14590.
- [55] S.-K. Lee, S.-J. Lee, A.-R. Ahn, Y.-S. Kim, A.-R. Min, M.-Y. Choi und R. E. Miller, *Bulletin* of the Korean Chemical Society, 2011, **32**, 885–888.
- [56] J. Zischang, Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, 2010.

- [57] T. Forsting, J. Zischang, M. A. Suhm, M. Eckhoff, B. Schröder und R. A. Mata, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**, 5989–5998.
- [58] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure and Applied Chemistry*, 1974, **40**, 291–308.
- [59] C. Dugave, in *cis-trans Isomerization in Biochemistry*, Hrsg. C. Dugave, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006, S. 1–5.
- [60] A. C. Fantoni, W. Caminati, H. Hartwig und W. Stahl, *Journal of Molecular Structure*, 2002, **612**, 305–307.
- [61] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangl, *Infrared Determination of Organic Structures*, van Nostrand, New York, NY, USA, 1. Aufl., 1949.
- [62] T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S.-i. Mizushima, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 408.
- [63] T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S.-i. Mizushima, *The Journal of Chemical Physics*, 1958, **29**, 611.
- [64] A. Warshel, M. Levitt und S. Lifson, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1970, **33**, 84–99.
- [65] K. Itoh und T. Shimanouchi, *Biopolymers*, 1967, **5**, 921–930.
- [66] N. G. Mirkin und S. Krimm, Journal of Molecular Structure, 1991, 242, 143–160.
- [67] S. Krimm, in *Infrared analysis of peptides and proteins*, Hrsg. B. R. Singh, American Chemical Society, Washington, 2000, Bd. 750, S. 38–53.
- [68] S. Ataka, H. Takeuchi und M. Tasumi, *Journal of Molecular Structure*, 1984, **113**, 147–160.
- [69] S.-i. Mizushima, T. Simanouti, S. Nagakura, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba und O. Fujioka, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72, 3490–3494.
- [70] R. M. Badger und A. D. E. Pullin, *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22, 1142.
- [71] T. Miyazawa, Journal of Molecular Spectroscopy, 1960, 4, 168–172.
- [72] Y. V. Venkatachalapathi, D. F. Mierke, J. P. Taulane und M. Goodman, *Biopolymers*, 1987, **26**, 763–773.
- [73] R. L. Jones, Journal of Molecular Spectroscopy, 1963, 11, 411–421.
- [74] F. Fillaux und C. de Lozé, Chemical Physics Letters, 1976, 39, 547–551.
- [75] N. E. Triggs und J. J. Valentini, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 6922–6931.
- [76] W. K. Surewicz, H. H. Mantsch und D. Chapman, *Biochemistry*, 1993, 32, 389–394.
- [77] T. Measey, A. Hagarman, F. Eker, K. Griebenow und R. Schweitzer-Stenner, *The Journal* of *Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 8195–8205.
- [78] J. Kubelka und T. A. Keiderling, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 10922–10928.

- [79] L. J. Bellamy, in *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Hrsg. L. J. Bellamy, Springer Netherlands, Dordrecht, 1975, S. 231–262.
- [80] I. Harada, Y. Sugawara, H. Matsuura und T. Shimanouch, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1975, **4**, 91–98.
- [81] S. Song, S. A. Asher, S. Krimm und K. D. Shaw, Journal of the American Chemical Society, 1991, 113, 1155–1163.
- [82] T. Jordan und T. G. Spiro, Journal of Raman Spectroscopy, 1995, 26, 867–876.
- [83] S. A. Asher, A. Ianoul, G. Mix, M. N. Boyden, A. Karnoup, M. Diem und R. Schweitzer-Stenner, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 11775–11781.
- [84] J. Bandekar, *Biochimica et Biophysica Acta: Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1992, **1120**, 123–143.
- [85] Y. Wang, R. Purrello und T. G. Spiro, *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111, 8274–8276.
- [86] T. Jordan und T. G. Spiro, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1994, **25**, 537–543.
- [87] S. Song, S. A. Asher, S. Krimm und J. Bandekar, *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**, 8547–8548.
- [88] X. G. Chen, R. Schweitzer-Stenner, S. A. Asher, N. G. Mirkin und S. Krimm, *The Journal* of *Physical Chemistry*, 1995, **99**, 3074–3083.
- [89] T. Jordan und T. G. Spiro, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**, 3990–3991.
- [90] S. A. Asher, P. Li, Z. Chi, X. G. Chen, R. Schweitzer-Stenner, N. G. Mirkin und S. Krimm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**, 3992–3994.
- [91] P. Hohenberg und W. Kohn, *Physical Review*, 1964, **136**, B864–B871.
- [92] W. Kohn und L. J. Sham, *Physical Review*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- [93] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 5648.
- [94] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785–789.
- [95] A. D. Becke, *Physical Review A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- [96] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, UK und Hoboken, NJ, 3. Aufl., 2017.
- [97] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 11623–11627.
- [98] J. P. Perdew und Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- [99] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, 1980, **58**, 1200–1211.
- [100] S. Kristyán und P. Pulay, Chemical Physics Letters, 1994, 229, 175–180.
- [101] J. M. Pérez-Jordá, E. San-Fabián und A. J. Pérez-Jiménez, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 1916–1920.

- [102] Q. Wu und W. Yang, The Journal of Chemical Physics, 2002, 116, 515–524.
- [103] U. Zimmerli, M. Parrinello und P. Koumoutsakos, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120, 2693–2699.
- [104] S. Grimme, Journal of Computational Chemistry, 2004, 25, 1463–1473.
- [105] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132, 154104.
- [106] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry*, 2011, **32**, 1456–1465.
- [107] L. Goerigk und S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 6670–6688.
- [108] T. N. Wassermann, J. Thelemann, P. Zielke und M. A. Suhm, *The Journal of Chemical Physics*, 2009, **131**, 161108.
- [109] H. C. Gottschalk, J. Altnöder, M. Heger und M. A. Suhm, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 1921–1924.
- [110] H. C. Gottschalk, A. Poblotzki, M. A. Suhm, M. M. Al-Mogren, J. Antony, A. A. Auer, L. Baptista, D. M. Benoit, G. Bistoni, F. Bohle, R. Dahmani, D. Firaha, S. Grimme, A. Hansen, M. E. Harding, M. Hochlaf, C. Holzer, G. Jansen, W. Klopper, W. A. Kopp, L. C. Kröger, K. Leonhard, H. Mouhib, F. Neese, M. N. Pereira, I. S. Ulusoy, A. Wuttke und R. A. Mata, *The Journal of Chemical Physics*, 2018, **148**, 014301.
- [111] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., 2004.
- [112] K. E. Otto, Dissertation, Georg-August Universität, Göttingen, 2015.
- [113] S. Bocklitz, Dissertation, Georg-August Universität, Göttingen, 2018.
- [114] D. H. Levy, Annual Review of Physical Chemistry, 1980, **31**, 197–225.
- [115] B. Maté, G. Tejeda und S. Montero, *The Journal of Chemical Physics*, 1998, **108**, 2676–2685.
- [116] R. S. Ruoff, T. D. Klots, T. Emilsson und H. S. Gutowsky, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 93, 3142–3150.
- [117] Lüttschwager, Nils O. B., T. N. Wassermann, R. A. Mata und M. A. Suhm, *Angewandte Chemie*, 2013, **125**, 482–485.
- [118] Saleh, Bahaa E. A und M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2008.
- [119] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*, Springer, Berlin/Heidelberg, 6. Aufl., 2011.
- [120] D. J. Schroeder, *Astronomical Optics*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 2. Aufl., 2000.
- [121] D. Groom, *Experimental Astronomy*, 2002, 14, 45–55.

- [122] C. A. Murray und S. B. Dierker, *Journal of the Optical Society of America A*, 1986, **3**, 2151.
- [123] G. R. Phillips und J. M. Harris, Analytical Chemistry, 1990, 62, 2351–2357.
- [124] W. Hill und D. Rogalla, Analytical Chemistry, 1992, 64, 2575–2579.
- [125] Y. Katsumoto und Y. Ozaki, Applied Spectroscopy, 2003, 57, 317–322.
- [126] H. Takeuchi, S. Hashimoto und I. Harada, *Applied Spectroscopy*, 1993, 47, 129–131.
- [127] D. Zhang, K. N. Jallad und D. Ben-Amotz, *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**, 1523–1531.
- [128] D. Zhang und D. Ben-Amotz, Applied Spectroscopy, 2002, 56, 91–98.
- [129] D. Zhang, J. D. Hanna und D. Ben-Amotz, *Applied Spectroscopy*, 2003, 57, 1303–1305.
- [130] J. Zhao, Applied Spectroscopy, 2003, 57, 1368–1375.
- [131] W. Hill, Applied Spectroscopy, 1993, 47, 2171–2172.
- [132] U. B. Cappel, I. M. Bell und L. K. Pickard, Applied Spectroscopy, 2010, 64, 195–200.
- [133] S. Li und L. Dai, Applied Spectroscopy, 2011, 65, 1300–1306.
- [134] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader und and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6), Gaithersburg, MD, 2018, https://physics.nist.gov/asd (besucht am 02.05.2018).
- [135] E. R. Peck und K. Reeder, Journal of the Optical Society of America, 1972, 62, 958.
- [136] F. Kollipost, Dissertation, Georg-August Universität, Göttingen, 2015.
- [137] M. Heger, Dissertation, Georg-August Universität, Göttingen, 2016.
- [138] C. Møller und M. S. Plesset, *Physical Review*, 1934, **46**, 618–622.
- [139] M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch, *Chemical Physics Letters*, 1988, 153, 503– 506.
- [140] V. Barone, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, **120**, 3059–3065.
- [141] V. Barone, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**, 14108.
- [142] J. Bloino und V. Barone, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **136**, 124108.
- [143] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7, 3297–3305.
- [144] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 1007–1023.
- [145] E. R. Davidson, Chemical Physics Letters, 1996, 260, 514–518.
- [146] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96, 6796–6806.

- [147] 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. J. A. Montgomery, 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox, *Gaussian 09*, Wallingford CT, 2009.
- [148] B. Paizs und S. Suhai, Journal of Computational Chemistry, 1998, 19, 575–584.
- [149] P. R. Rablen, J. W. Lockman und W. L. Jorgensen, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**, 3782–3797.
- [150] S. F. Boys und F. Bernardi, Molecular Physics, 1970, 19, 553–566.
- [151] T. M. Watson und J. D. Hirst, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 7858–7867.
- [152] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 82. Aufl., 2001.
- [153] T. E. Daubert und R. P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor & Francis, Washington, DC, USA, 1989.
- [154] C. L. Yaws, *Handbook of Vapor Pressure: Volume 1, C1–C4 Compounds*, Gulf Pub. Co, Houston, TX, USA, 1994.
- [155] J. A. Riddick, W. B. Bunger und T. K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley, New York, NY, USA, 4. Aufl., 1986, Bd. 2.
- [156] F. Ullmann, W. Gerhartz, S. Y. Yamamoto, T. F. Campbell, R. Pfefferkorn und J. F. Rounsaville, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publishing, Deerfield Beach, FL, USA, 5. Aufl., 1985.
- [157] S. Kim, P. A. Thiessen, E. E. Bolton, J. Chen, G. Fu, A. Gindulyte, L. Han, J. He, S. He, B. A. Shoemaker, J. Wang, B. Yu, J. Zhang und S. H. Bryant, *Nucleic Acids Research*, 2016, 44, D1202–13.
- [158] G. N. Ramachandran und A. K. Mitra, Journal of Molecular Biology, 1976, 107, 85–92.
- [159] L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86, 337–341.
- [160] R. H. Barker und G. J. Boudreaux, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1967, **23**, 727–728.
- [161] T. Drakenberg und S. Forsén, J. Chem. Soc. D, 1971, 3, 1404–1405.

- [162] A. Radzicka, L. Pedersen und R. Wolfenden, Biochemistry, 1988, 27, 4538–4541.
- [163] A. G. Garcia Martínez, E. T. Vilar, A. G. Fraile und P. Martínez-Ruiz, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 4942–4950.
- [164] M. Kimura und M. Aoki, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1953, 26, 429–433.
- [165] M. Kitano, T. Fukuyama und K. Kuchitsu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1973, **46**, 384–387.
- [166] J. L. Katz und B. Post, Acta Crystallographica, 1960, 13, 624–628.
- [167] A. T. Hagler, L. Leiserowitz und M. Tuval, *Journal of the American Chemical Society*, 1976, **98**, 4600–4612.
- [168] F. Fillaux und J. Tomkinson, Chemical Physics, 1977, 26, 295–300.
- [169] N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitake und J. Pyka, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2004, **227**, 28–42.
- [170] T. L. Teuteberg, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, 2011.
- [171] R. A. Russell und H. W. Thompson, Spectrochimica Acta, 1956, 8, 138–141.
- [172] H. Nakanishi und J. D. Roberts, Organic Magnetic Resonance, 1981, 15, 7–12.
- [173] M. Liler, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1, 720–725.
- [174] N. G. Mirkin und S. Krimm, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1991, 236, 97–111.
- [175] M. Albrecht, Biologisch relevante Wasserstoffbrückensysteme im Überschallstrahl: Steuerung der Aggregation durch Substitution, Sierke, Göttingen, 1. Aufl., 2009.
- [176] L. O. Paulson und D. T. Anderson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, **115**, 13659–13667.
- [177] L. C. Mayne und B. Hudson, The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95, 2962–2967.
- [178] P. U. Bai und K. V. Ramiah, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971, 44, 313– 315.
- [179] C. Y.-S. Chen und C. A. Swenson, *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, **73**, 2999–3008.
- [180] K. Pralat, J. Jadzyn und S. Balanicka, The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87, 1385–1390.
- [181] T. Köddermann und R. Ludwig, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 1867–1873.
- [182] Y. Zhou, G. Deng, Y.-Z. Zheng, J. Xu, H. Ashraf und Z.-W. Yu, *Scientific Reports*, 2016, 6, 36932.
- [183] I. B. Davydova, V. M. Senyavin, O. N. Zefirova, G. M. Kuramshina und Y. A. Pentin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 88, 671–680.

- [184] I. M. Klotz und J. S. Franzen, Journal of the American Chemical Society, 1962, 84, 3461– 3466.
- [185] S. K. Gregurick, G. M. Chaban und R. B. Gerber, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 8696–8707.
- [186] N. V. Tukachev, V. A. Bataev und I. A. Godunov, Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1113, 82–93.
- [187] G. Cuevas, V. Renugopalakrishnan, G. Madrid und A. T. Hagler, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 1490–1499.
- [188] G. V. Papamokos und I. N. Demetropoulos, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108, 7291–7300.
- [189] H. Fujisaki, K. Yagi, K. Hirao und J. E. Straub, *Chemical Physics Letters*, 2007, **443**, 6–11.
- [190] M. Bounouar und C. Scheurer, *Chemical Physics*, 2006, **323**, 87–101.
- [191] A. L. Kaledin und J. M. Bowman, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**, 5593– 5598.
- [192] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: Volume II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, R.E. Krieger Pub. Co, Malabar, Florida, 3. Aufl., 1991.
- [193] K.-P. Huber und G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: 4: Constants of diatomic molecules*, van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1979.
- [194] V. Yatsyna, D. J. Bakker, P. Salen, R. Feifel, A. M. Rijs und V. Zhaunerchyk, *Physical Review Letters*, 2016, **117**, 118101.
- [195] H. Torii, T. Tatsumi, T. Kanazawa und M. Tasumi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 309–314.
- [196] J. Zhang und M. W. Germann, *Biopolymers*, 2011, 95, 755–762.
- [197] H. E. Hallam und C. M. Jones, *Journal of Molecular Structure*, 1970, 5, 1–19.
- [198] F. J. Luque und M. Orozco, *The Journal of Organic Chemistry*, 1993, **58**, 6397–6405.
- [199] V. Villani, G. Alagona und C. Ghio, *Molecular Engineering*, 1999, 8, 135–153.
- [200] Y. A. Mantz, H. Gerard, R. Iftimie und G. J. Martyna, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 13523–13538.
- [201] Y. A. Mantz, D. Branduardi, G. Bussi und M. Parrinello, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 12521–12529.
- [202] Y. K. Kang, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2001, 546, 183–193.
- [203] Y. K. Kang und H. S. Park, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2004, **676**, 171–176.
- [204] Lüttschwager, Nils O. B. und M. A. Suhm, Soft Matter, 2014, 10, 4885–4901.

- [205] N. S. Myshakina, Z. Ahmed und S. A. Asher, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112, 11873–11877.
- [206] R. Schweitzer-Stenner, G. Sieler, N. G. Mirkin und S. Krimm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**, 118–127.
- [207] R. Ludwig, O. Reis, R. Winter, F. Weinhold und T. C. Farrar, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 9312–9318.
- [208] M. Akiyama und H. Torii, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999, **56**, 137–144.
- [209] M. P. Gaigeot, R. Vuilleumier, M. Sprik und D. Borgis, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2005, **1**, 772–789.
- [210] L. Piatkowski und H. J. Bakker, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**, 11462–11470.
- [211] D. J. Nesbitt, Annual Review of Physical Chemistry, 1994, 45, 367–399.
- [212] T. Forsting, H. C. Gottschalk, B. Hartwig, M. Mons und M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 10727–10737.
- [213] G. Dellepiane, S. Abbate, P. Bosi und G. Zerbi, *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 73, 1040.
- [214] V. Barone, M. Biczysko und J. Bloino, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 1759–1787.
- [215] F. Kollipost, A. V. Domanskaya und M. A. Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119**, 2225–2232.
- [216] B. Mannfors, N. G. Mirkin, K. Palmo und S. Krimm, *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**, 1933–1943.
- [217] S. Ham und M. Cho, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 6915.
- [218] D. A. Dixon, K. D. Dobbs und J. J. Valentini, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98, 13435–13439.
- [219] K. Sakota, Y. Shimazaki und H. Sekiya, The Journal of Chemical Physics, 2009, 130, 231105.
- [220] R. W. Larsen, P. Zielke und M. A. Suhm, The Journal of Chemical Physics, 2007, 126, 194307.
- [221] M. Davies und D. K. Thomas, The Journal of Physical Chemistry, 1956, 60, 767–770.
- [222] S. Trabelsi, M. Bahri und S. Nasr, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**, 024502.
- [223] Z.-Y. Zeng, Y.-S. Wang und S. D. Chao, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1113, 1–7.
- [224] H. Guo und M. Karplus, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 7273–7287.
- [225] H. Guo und M. Karplus, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 7104–7105.

- [226] A. S. Mahadevi und G. N. Sastry, Chemical Reviews, 2016, 116, 2775–2825.
- [227] E. Gloaguen und M. Mons, Topics in Current Chemistry, 2015, 364, 225–270.
- [228] I. Dauster, C. A. Rice, P. Zielke und M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 2827–2835.
- [229] A. S. Davydov, Soviet Physics Uspekhi, 1964, 7, 145–178.
- [230] D. Chamma und O. Henri-Rousseau, Chemical Physics, 1999, 248, 53–70.
- [231] T. W. Whitfield, G. J. Martyna, S. Allison, S. P. Bates, H. Vass und J. Crain, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 3624–3637.
- [232] T. C. Cheam, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1992, 257, 57–73.
- [233] L. M. Kuznetsova, V. L. Furer und L. I. Maklakov, *Journal of Molecular Structure*, 1996, 380, 23–29.
- [234] M. Huelsekopf und R. Ludwig, Magnetic Resonance in Chemistry, 2001, 39, S127–S134.
- [235] X. Jiang und C. Wang, Science China Chemistry, 2010, 53, 1754–1761.
- [236] S. Trabelsi, S. Nasr, M. Bahri und M.-C. Bellissent-Funel, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 25021–25025.
- [237] R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101, 8861–8870.
- [238] M. M. Omar, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1980, **76**, 711.
- [239] R. L. Jones, Journal of Molecular Spectroscopy, 1958, 2, 581–586.
- [240] R. Jones, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1967, 23, 1745–1750.
- [241] I. Suzuki, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1962, 35, 540–551.
- [242] H. E. Hallam und C. M. Jones, Transactions of the Faraday Society, 1969, 65, 2607.
- [243] M. Kitano und K. Kuchitsu, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1974, 47, 67–72.
- [244] H. Ohtaki, S. Itoh und B. M. Rode, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1986, **59**, 271–276.
- [245] J. Neuefeind, P. Chieux und M. D. Zeidler, *Molecular Physics*, 1992, 76, 143–156.
- [246] M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre und A. N. Singh, Journal of the Chemical Society (Resumed), 1965, 0, 3179–3184.
- [247] J. Dorie, J. P. Gouesnard, B. Mechin, N. Naulet und G. J. Martin, *Organic Magnetic Resonance*, 1980, **13**, 126–131.
- [248] D. M. Pawar, A. A. Khalil, D. R. Hooks, K. Collins, T. Elliott, J. Stafford, L. Smith und E. A. Noe, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120, 2108–2112.
- [249] S. Shin, A. Kurawaki, Y. Hamada, K. Shinya, K. Ohno, A. Tohara und M. Sato, *Journal of Molecular Structure*, 2006, **791**, 30–40.

- [250] T. Miyazawa, Journal of Molecular Spectroscopy, 1960, 4, 155–167.
- [251] A. C. Fantoni und W. Caminati, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, **92**, 343.
- [252] Y. Kawashima, T. Usami, N. Ohashi, R. D. Suenram, J. T. Hougen und E. Hirota, *Accounts of Chemical Research*, 2006, **39**, 216–220.
- [253] Y. Kawashima, T. Usami, R. D. Suenram, G. Y. Golubiatnikov und E. Hirota, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2010, 263, 11–20.
- [254] M. Sałdyka, Z. Mielke, K. Mierzwicki, S. Coussan und P. Roubin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 13992–14002.
- [255] R. Crespo-Otero, A. Mardyukov, E. Sanchez-Garcia, M. Barbatti und W. Sander, *Chem-PhysChem*, 2013, **14**, 827–836.
- [256] J. Lee, Adaptive Aggregation über starke Wasserstoffbrücken in der Gasphase, Sierke, [Göttingen], 1. Aufl., 2012.
- [257] D. E. DeGraaf und G. B. B. M. Sutherland, *The Journal of Chemical Physics*, 1957, **26**, 716–717.
- [258] G. Nandini und D. N. Sathyanarayana, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2002, **579**, 1–9.
- [259] N. V. Tukachev, V. Bataev und I. Godunov, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, **177**, 291–300.
- [260] G. Eaton, M. C. R. Symons und P. P. Rastogi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1989, **85**, 3257.
- [261] Y. Sugawara, Y. Hamada, A. Y. Hirakawa und M. Tsuboi, *Chemical Physics Letters*, 1979, 67, 186–188.
- [262] F. A. L. Anet und M. Squillacote, *Journal of the American Chemical Society*, 1975, **97**, 3243–3244.
- [263] A. N. Troganis, E. Sicilia, K. Barbarossou, I. P. Gerothanassis und N. Russo, *The Journal* of *Physical Chemistry A*, 2005, **109**, 11878–11884.
- [264] A. García Martínez, E. Teso Vilar, A. García Fraile und P. Martínez-Ruiz, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**, 234305.
- [265] Bunkan, Arne Joakim C, J. Hetzler, T. Mikoviny, A. Wisthaler, C. J. Nielsen und M. Olzmann, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 7046–7059.
- [266] K. B. Wiberg und D. J. Rush, *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, **67**, 826–830.
- [267] R. Crespo-Otero, A. Mardykov, E. Sanchez-Garcia, W. Sander und M. Barbatti, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 18877–18887.
- [268] H. Tan, W. Qu, G. Chen und R. Liu, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109, 6303–6308.

- [269] J. Neuefeind, M. D. Zeidler und H. F. Poulsen, Molecular Physics, 1996, 87, 189–201.
- [270] F. Hammami, M. Bahri, S. Nasr, N. Jaidane, M. Oummezzine und R. Cortes, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **119**, 4419–4427.
- [271] C. Emmeluth, M. A. Suhm und D. Luckhaus, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118, 2242–2255.
- [272] A. Bourn, D. G. Gillies und E. W. Randall, *Tetrahedron*, 1964, **20**, 1811–1818.
- [273] R. E. Carter, R. J. V. Niklasson, B. Olofsson und P. H. Nielsen, Acta Chemica Scandinavica, 1968, 22, 2643–2652.
- [274] M. J. Deetz, J. E. Fahey und B. D. Smith, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2001, 14, 463–467.
- [275] I. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi und S. Mizushima, *Spectrochimica Acta*, 1960, **16**, 471–478.
- [276] S. Blanco, J. C. López, A. Lesarri, W. Caminati und J. L. Alonso, *Molecular Physics*, 2005, 103, 1473–1479.
- [277] J.-R. Aviles Moreno, D. Petitprez und T. R. Huet, *Chemical Physics Letters*, 2006, **419**, 411–416.
- [278] B. Omondi, M. A. Fernandes, M. Layh und D. C. Levendis, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 2008, **64**, o137–o138.
- [279] T. Nagata, K. Masuda, S. Maeno und I. Miura, *Pest Management Science*, 2004, **60**, 399–407.
- [280] I. I. Marochkin und O. V. Dorofeeva, Structural Chemistry, 2013, 24, 233–242.
- [281] J. A. Dickinson, M. R. Hockridge, E. G. Robertson und J. P. Simons, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**, 6938–6949.
- [282] D. Lauvergnat und P. C. Hiberty, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 9478–9482.
- [283] J.-R. Aviles Moreno, T. R. Huet und D. Petitprez, *Journal of Molecular Structure*, 2006, **780-781**, 234–237.
- [284] M. Miyazaki, J. Saikawa, H. Ishizuki, T. Taira und M. Fujii, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**, 6098.
- [285] E. G. Robertson, Chemical Physics Letters, 2000, 325, 299–307.
- [286] J. Klyne, M. Schmies und O. Dopfer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, **118**, 3005–3017.
- [287] F. D. S. Grasel, T. C. de Oliveira, L. A. M. Fontoura, I. J. Da Cruz Rigotti und P. A. Netz, International Journal of Quantum Chemistry, 2012, 112, 1678–1687.
- [288] S. Ullrich, G. Tarczay, X. Tong, C. E. H. Dessent und K. Müller-Dethlefs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3, 5450–5458.

- [289] S. Ullrich, G. Tarczay, X. Tong, C. E. H. Dessent und K. Müller-Dethlefs, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, **41**, 166–168.
- [290] Ottaviani, Melandri, Maris, Favero und Caminati, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2001, **205**, 173–176.
- [291] P. R. Andrews, Australian Journal of Chemistry, 1972, 25, 2243.
- [292] M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. Piuzzi, E. G. Robertson und J. P. Simons, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 969–973.
- [293] A. V. Fedorov und J. R. Cable, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 4943–4952.
- [294] K. Sakota, Y. Shimazaki und H. Sekiya, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 6411–6415.
- [295] C. Medcraft, S. Zinn, M. Schnell, A. Poblotzki, J. Altnöder, M. Heger, M. A. Suhm, D. Bernhard, A. Stamm, F. Dietrich und M. Gerhards, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18, 25975–25983.
- [296] A. Poblotzki, J. Altnöder und M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18, 27265–27271.
- [297] R. C. Millikan und K. S. Pitzer, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 3515–3521.
- [298] D. M. Hewett, S. Bocklitz, D. P. Tabor, E. L. Sibert III, M. A. Suhm und T. S. Zwier, *Chemical Science*, 2017, 8, 5305–5318.
- [299] M. Gawrilow und M. A. Suhm, in preparation, 2019.
- [300] F. Haaf, A. Sanner und F. Straub, *Polymer Journal*, 1985, 17, 143–152.
- [301] F. Fischer und S. Bauer, *Chemie in unserer Zeit*, 2009, **43**, 376–383.
- [302] E. F. Bandle, G. Wendt, U. B. Ranalder und K.-H. Trautmann, *Life Sciences*, 1984, **35**, 2205–2212.
- [303] D. Dell, G. Wendt, F. Bucheli und K.-h. Trautmann, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1985, **344**, 125–136.
- [304] R. Huisgen und H. Walz, Chemische Berichte, 1956, 89, 2616–2629.
- [305] R. Huisgen, H. Brade, H. Walz und I. Glogger, *Chemische Berichte*, 1957, **90**, 1437–1447.
- [306] K. S. Maiti, A. Samsonyuk, C. Scheurer und T. Steinel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 16294–16300.
- [307] A. E. Shchavlev, A. N. Pankratov, V. B. Borodulin und O. A. Chaplygina, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**, 10982–10996.
- [308] P. Pandey, A. K. Samanta, B. Bandyopadhyay und T. Chakraborty, *Vibrational Spectroscopy*, 2011, **55**, 126–131.

- [309] J. Jadzyn, J. Malecki und C. Jadzyn, *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, **82**, 2128–2130.
- [310] S. E. Krikorian, *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**, 1875–1881.
- [311] R. Goddard, O. Heinemann, C. Krüger, I. Magdó, F. Mark und K. Schaffner, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1998, **54**, 501–504.
- [312] J. A. Walmsley, E. J. Jacob und H. B. Thompson, *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, **80**, 2745–2753.
- [313] J. A. Walmsley, The Journal of Physical Chemistry, 1978, 82, 2031–2035.
- [314] K. de Smet, P. Kedziora, J. Jadzyn und L. Hellemans, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 7662–7668.
- [315] K. S. Maiti, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 24998–25003.
- [316] K. S. Maiti, *Chemical Physics*, 2018, **515**, 509–512.
- [317] A. J. Thakkar, *Chemical Physics Letters*, 2013, **560**, 71–74.
- [318] A. E. Parsons, Journal of Molecular Spectroscopy, 1961, 6, 201–204.
- [319] S. Oswald, M. Wallrabe und M. A. Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121, 3411–3422.
- [320] S. Oswald, M. A. Suhm und S. Coussan, Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21, 1277–1284.
- [321] K. A. E. Meyer und M. A. Suhm, The Journal of Chemical Physics, 2018, 149, 104307.
- [322] C. Cox, V. G. Young und T. Lectka, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 2307–2308.
- [323] C. Cox, H. Wack und T. Lectka, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 7963–7964.
- [324] C. Cox und T. Lectka, Accounts of Chemical Research, 2000, 33, 849–858.
- [325] J.-C. Micheau und J. Zhao, Journal of Physical Organic Chemistry, 2007, 20, 810–820.
- [326] P. Zielke und M. A. Suhm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 4528–4534.
- [327] Zhifeng Xue, Diss., Georg-August Universität, Göttingen, 2010.
- [328] R. J. Abraham, L. Griffiths und M. Perez, Magnetic Resonance in Chemistry, 2013, 51, 143–155.
- [329] Spectral Database of Organic Compounds (SDBS), Japan, http://sdbs.db.aist. go.jp (besucht am 24.04.2018).
- [330] V. Andrushchenko, P. Matejka, D. T. Anderson, J. Kaminsky, J. Hornicek, L. O. Paulson und P. Bour, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 9727–9736.
- [331] T. Hayashi, W. Zhuang und S. Mukamel, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109, 9747–9759.

- [332] J. J. Dannenberg, The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110, 5798–5802.
- [333] M. Avalos, R. Babiano, J. L. Barneto, J. L. Bravo, P. Cintas, J. L. Jiménez und J. C. Palacios, *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, **66**, 7275–7282.
- [334] Y. Sugawara, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato und K. Morokuma, *Chemical Physics*, 1981, **62**, 339–351.
- [335] W. Caminati, J. C. López, S. Blanco, S. Mata und J. L. Alonso, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 10230–10234.
- [336] M. G. Arnaudov, B. B. Ivanova, S. T. Todorov und S. I. Zareva, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, **63**, 491–500.