

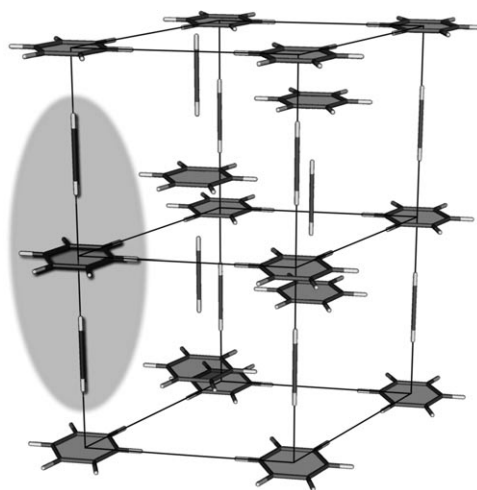
# Isomerenselektive IR-Spektroskopie von Benzol-Acetylen-Clustern: Vergleich mit der Struktur des Benzol-Acetylen-Cokristalls\*\*

Matthias Busker, Thomas Häber, Michael Nispel und Karl Kleinermanns\*

Cokristalle mit definierter molekularer Zusammensetzung können durch gleichzeitige Kondensation zweier gasförmiger Verbindungen und anschließende Schmelz-/Kühlvorgänge erzeugt werden. Verschiedene Cokristalle mit molaren Verhältnissen von 1:1 und 1:2 konnten auf diese Weise hergestellt und analysiert werden.<sup>[1,2]</sup> Die grundlegenden Struktur motive der Elementarzellen könnten im Prinzip mit der Struktur von Nanokristallen verglichen werden, die bei der adiabatischen Abkühlung in Überschallexpansionen entstehen. Allerdings können kooperative Effekte zu isomeren Kristallstrukturen führen, die nicht notwendigerweise den globalen Minimumstrukturen der Cluster entsprechen. Jedoch werden unter den Nichtgleichgewichtsbedingungen der Überschallexpansionen oft auch höherenergetische Clusterisomere gebildet. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, die Motive der Elementarzellen in Form von isolierten Clustern zu untersuchen. Im Folgenden werden die Strukturen kleiner Benzol-Acetylen-Cluster vorgestellt und mit der Struktur des 1:1-Cokristalls verglichen.

Starke C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ( $\leq 2.5$  kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup> haben in der Vergangenheit wegen ihrer wichtigen Rolle bei der Stabilisierung von supramolekularen Aggregaten und Kristallen, in der molekularen Erkennung und bei der Faltung von Proteinen ein großes Interesse gefunden.<sup>[4–6]</sup> Ein typisches Beispiel für solch eine starke C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung ist das T-förmige Benzol-Acetylen(BA)-Dimer. Wir haben uns speziell für die Untersuchung kleiner Benzol-Acetylen-Cluster entschieden, weil sich diese direkt mit dem 1:1-Cokristall<sup>[1]</sup> vergleichen lassen. Hier präsentieren wir die IR-Spektren von BA<sub>2</sub>, BA<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>A. In Überschallexpansionen existiert BA<sub>2</sub> in zwei isomeren Formen, von denen aber bisher nur eine mithilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.<sup>[7,8]</sup> Hier präsentieren wir erstmalig das IR-Spektrum des anderen Isomers. Dieses Isomer hat eine doppelt T-förmige Struktur, wie sie sich auch im Cokristall entlang der *c*-Achse findet (Abbildung 1). Bei diesem Isomer könnte es sich um den Kristallisationskeim des Cokristalls handeln.

Experimentell wurden die IR-Spektren der C–H-Streckschwingung von Acetylen-Benzol-Aggregaten in Lösung,<sup>[9]</sup> isoliert in einer Argonmatrix<sup>[10]</sup> sowie in Überschallexpansionen untersucht.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 1.** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des Benzol-Acetylen-Cokristalls<sup>[1]</sup> mit T-förmigen BA-Einheiten, bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse. Die Elementarzelle wird aus drei BA-Dimeren aufgebaut.

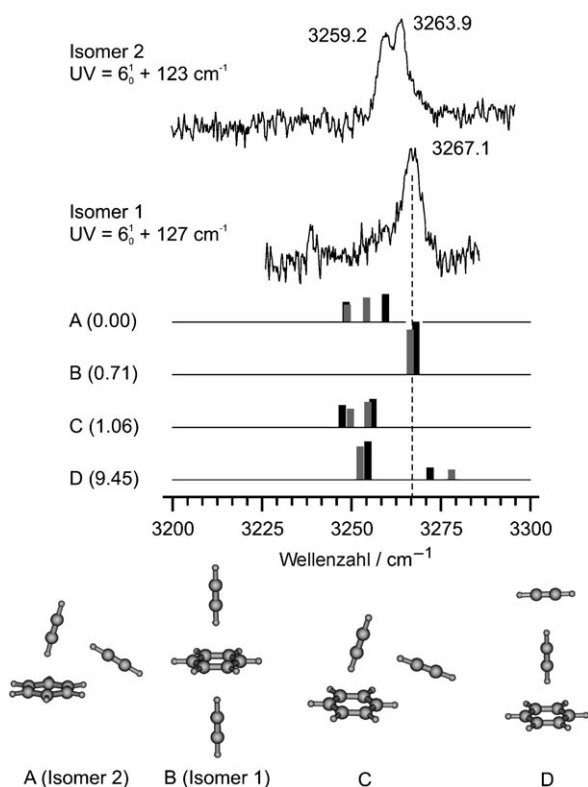
NMR-Messungen deuten auf einen engen C–H $\cdots\pi$ -Kontakt.<sup>[11]</sup> Das Packungsmotiv des 1:1-Cokristalls<sup>[1]</sup> besteht aus einer Anordnung von T-förmigen BA-Einheiten (Abbildung 1).

Frühere Gasphasenmessungen konzentrierten sich auf kleine B<sub>1</sub>A<sub>m</sub>-Cluster (*m* = 1, 2, 3). Mithilfe der resonanten Zweiphotonenionisationsspektroskopie (R2PI)<sup>[7,8,12,13]</sup> konnten UV-Absorptionen bei Verschiebungen von +137 cm<sup>-1</sup> (BA), +127 cm<sup>-1</sup> (BA<sub>2</sub>, Isomer 1), +123 cm<sup>-1</sup> (BA<sub>2</sub>, Isomer 2) sowie +116 cm<sup>-1</sup> (BA<sub>3</sub>) relativ zur 6<sub>01</sub>-Bande von Benzol<sup>[14]</sup> bei 38606 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden. Die Blauverschiebung in den UV-Spektren deutet auf eine verminderte Clusterstabilität im elektronisch angeregten Zustand hin, die durch eine aus der  $\pi\pi^*$ -Anregung resultierende, niedrigere Elektronendichte im Benzolring zustandekommt, wie es bei anderen Clustern mit Wasserstoffbrücken zum aromatischen  $\pi$ -System beobachtet wurde.<sup>[15,16]</sup>

Ab-initio-Rechnungen prognostizieren für das BA-Dimer eine T-förmige Struktur, bei der sich das Acetylenmolekül längs der sechszähligen Symmetrieachse des Benzols anordnet und eine Wasserstoffbrücke mit dem aromatischen  $\pi$ -System bildet.<sup>[17–20]</sup> IR-UV-Doppelresonanzexperimente bestätigen die T-förmige Struktur des BA-Dimers, während das Isomer 2 von BA<sub>2</sub> eine eher ringförmige Struktur hat.<sup>[8]</sup> Über die Strukturen der anderen Benzol-Acetylen-Cluster ist bisher nur wenig bekannt, wenngleich diese mit den Strukturmotiven des Benzol-Acetylen-Cokristalls korrelieren könnten.

[\*] M. Busker, Dr. T. Häber, Dr. M. Nispel, Prof. K. Kleinermanns  
Institut für Physikalische Chemie  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)  
Fax: (+49) 211-811-5195  
E-Mail: Kleinermanns@uni-duesseldorf.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (FOR 618-TPE) unterstützt.



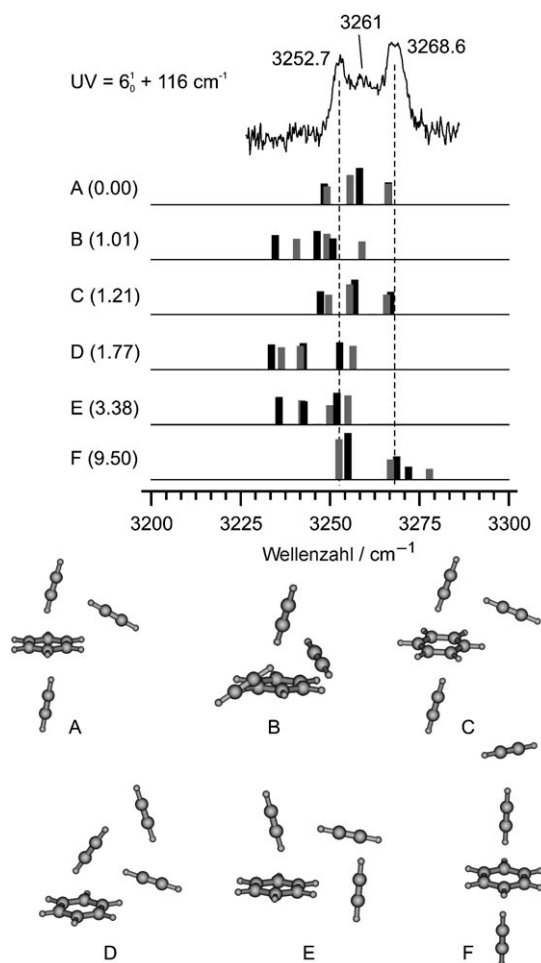
**Abbildung 2.** Isomerenselektive IR-UV-Lochbrennspektren der Isomere 1 und 2 von  $\text{BA}_2$  (oben). Darunter sind die auf RIMP2/TZVP- (schwarz) und RIMP2/TZVPP-Niveau (grau) berechneten und skalierten Strichspektren abgebildet. In Klammern sind die relativen Clusterenergien (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) auf dem RIMP2/TZVPP-Niveau angegeben.

Abbildung 2 zeigt die IR-UV-Lochbrennspektren der beiden  $\text{BA}_2$ -Isomere, wobei der UV-Laser auf die Frequenzen  $6_0^1 + 127 \text{ cm}^{-1}$  (Isomer 1) und  $+ 123 \text{ cm}^{-1}$  (Isomer 2) gesetzt wurde. Wegen der schnellen Fragmentierung der Clusterionen sind die Spektren nur für die BA-Masse zu beobachten, wie durch „velocity map imaging“-Spektren eindeutig gezeigt wurde.<sup>[9]</sup> Des weiteren sind die berechneten und skalierten Strichspektren der stabilsten Clusterstrukturen abgebildet. Die Strichspektren sind mit zunehmender Energie von oben nach unten sortiert.

Isomer 2 zeigt zwei Absorptionen bei 3259.2 und 3263.9  $\text{cm}^{-1}$ . Nach einem Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen war dem Isomer 2 bereits früher die ringförmige Struktur A zugeordnet worden.<sup>[8]</sup> Dabei bildet das erste Acetylenmolekül eine C–H $\cdots\pi$ -Wasserstoffbrücke mit dem Benzolring, während das zweite Acetylenmolekül eine Wasserstoffbrücke zum  $\pi$ -System der C=C-Bindung des ersten Acetylenmoleküls bildet und sich gleichzeitig seitlich an die C–H-Bindungen des Benzolrings anlagert. Von den Rechnungen werden nur für die Strukturen A und C zwei nahe beieinander liegende Absorptionen ähnlicher Intensität vorhergesagt, was gut mit dem experimentellen Spektrum von Isomer 2 übereinstimmt. Die beiden Strukturen unterscheiden sich nur in einer Drehung des Benzolrings um 30°. Das spektrale Muster hängt nur wenig vom verwendeten Basissatz ab (Abbildung 2).

Dagegen zeigt das Isomer 1 nur eine einzige Absorption bei 3267.1  $\text{cm}^{-1}$ , die nahezu identisch ist mit der IR-Absorption des T-förmigen BA-Dimers bei 3266.7  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[8]</sup> Diese Ähnlichkeit deutet bereits auf eine hochsymmetrische, doppelt T-förmige Struktur des Isomers 1 hin. Die berechneten Spektren sagen nur für die zweitstabilste Struktur B, die in der Tat aus zwei T-förmigen BA-Einheiten besteht, das Vorliegen einer einzigen Absorption voraus (Abbildung 2). Die hohe Symmetrie führt zu einer Kopplung der beiden antisymmetrischen C–H-Streckschwingungen, sodass nur eine IR-aktive Schwingung verbleibt. Isomer D schließen wir wegen seiner höheren Energie und der deutlichen Rotverschiebung der dominierenden IR-Bande als Strukturmöglichkeit aus. Das Isomer 1 (B) spiegelt eines der Strukturmotive des Co-kristalls wider (hervorgehoben in Abbildung 1).

Die doppelt T-förmige Struktur bleibt im  $\text{BA}_3$ -Cluster erhalten. Das zugehörige IR-UV-Spektrum (Abbildung 3) zeigt drei Banden bei 3252.7, ca. 3261 und 3268.6  $\text{cm}^{-1}$ . Im Unterschied zu  $\text{BA}_2$  wurde nur ein Isomer in den UV-Spektren nachgewiesen.<sup>[7]</sup> Die Absorption bei 3268.6  $\text{cm}^{-1}$  ist nahezu identisch mit derjenigen von T-förmigem BA, sodass



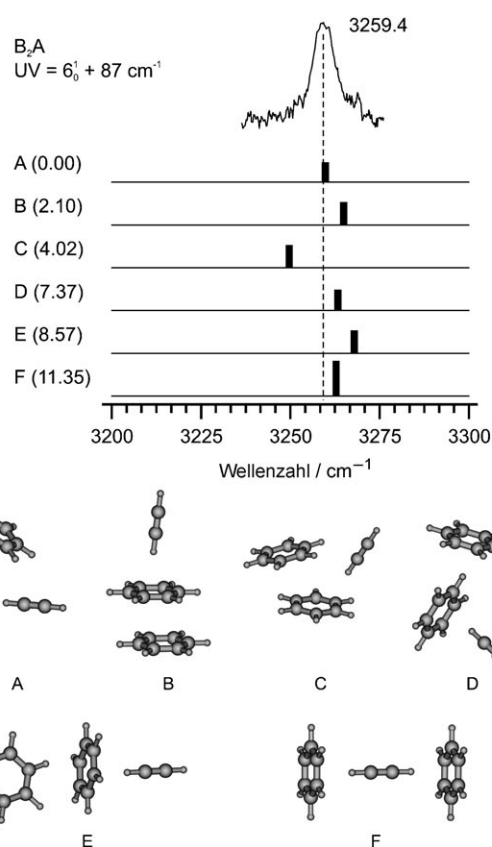
**Abbildung 3.** Isomerenselektives IR-UV-Lochbrennspektrum von  $\text{BA}_3$  (oben). Darunter sind die auf RIMP2/TZVP- (schwarz) und RIMP2/TZVPP-Niveau (grau) berechneten und skalierten Strichspektren abgebildet. In Klammern sind die relativen Clusterenergien (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) auf dem RIMP2/TZVPP-Niveau angegeben.

sich eines der drei Acetylenmoleküle wahrscheinlich in einer „BA-ähnlichen“ Anordnung befindet. In Abbildung 3 sind auch die berechneten Strichspektren der stabilsten BA<sub>3</sub>-Isomere dargestellt. Beim Vergleich zeigen nur die Spektren der Strukturen A und C eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Frequenzen. Die beiden Strukturen unterscheiden sich wiederum nur in einer 30°-Drehung des Benzolrings. Die Schwingungsfrequenzen der Strukturen B, D und E sind gegenüber dem Experiment um etwa 15 cm<sup>-1</sup> rotverschoben. Struktur F wird ausgeschlossen, da sie nicht das spektrale Muster von drei etwa äquidistanten Banden widerspiegelt. Daher ordnen wir das BA<sub>3</sub>-Spektrum der Struktur A zu.

Wie zu Beginn erwähnt, ist die Clusterbildung in Überschallexpansionen nicht allein thermodynamisch, sondern zu einem großen Teil kinetisch kontrolliert, sodass die Verteilung der Isomere durch ihre Bildungswahrscheinlichkeit beeinflusst wird. Wird BA<sub>3</sub> durch die Anlagerung eines Acetylenmoleküls an einen bereits existierenden BA<sub>2</sub>-Cluster gebildet, dann sind beide BA<sub>2</sub>-Isomere Vorstufen der Struktur A von BA<sub>3</sub>, während die Strukturen B und D nur ausgehend von dem Isomer 2 von BA<sub>2</sub> gebildet werden können. Die Bildung von Struktur A ist demgemäß – und im Einklang mit unserer Zuordnung – statistisch begünstigt. Umgekehrt stützt das alleinige Vorliegen von Struktur A einen schrittweisen Aggregationsmechanismus, in dem einzelne Acetylenmoleküle an bereits existierende BA<sub>m</sub>-Cluster angelagert werden, anstatt dass ein existierender Acetylencluster (z. B. das cyclische Trimer) an den Benzolring angelagert werden, was zur Bildung von Isomer D führen würde. Auch bei höheren relativen Acetylenkonzentrationen bis 10 % wurden von uns keine weiteren Isomere von BA<sub>3</sub> beobachtet.

Abschließend zeigt Abbildung 4 das IR-UV-Spektrum von B<sub>2</sub>A auf der B<sub>2</sub>-Masse, bei einer UV-Anregungsfrequenz von 6<sub>0</sub><sup>1</sup> + 116 cm<sup>-1</sup>, sowie die berechneten Spektren der sechs stabilsten Strukturen. Das experimentelle Spektrum zeigt nur eine einzige Absorption bei 3259.4 cm<sup>-1</sup>, deren Frequenz gut mit derjenigen der stabilsten Struktur A übereinstimmt. Anschaulich lässt sich Struktur A als eine Kombination aus dem T-förmigen B<sub>2</sub>-Dimer und dem T-förmigen BA-Cluster beschreiben – mit anderen Worten als Kombination der dominanten B<sub>2</sub>-<sup>[21]</sup> und BA-Strukturen<sup>[8]</sup> –, wobei unklar ist, welche der beiden Strukturen zuerst gebildet wird. Struktur B wird wegen der höheren Energie und der höheren Absorptionsfrequenz ausgeschlossen. Letztere liegt nahe bei der Absorption des T-förmigen BA-Clusters. Alle anderen Strukturen sind vermutlich energetisch zu ungünstig.

Zusammenfassend haben wir die isomeren-selektiven IR-Spektren von BA<sub>2</sub>, BA<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>A vorgestellt. Isomer 1 von BA<sub>2</sub> hat eine doppelt T-förmige Struktur, wie sie auch im Cokristall entlang der *c*-Achse vorliegt. Die Struktur von BA<sub>3</sub> deutet auf eine schrittweise Aggregation hin, in der Acetylenmoleküle an zuvor gebildete BA<sub>m</sub>-Cluster angelagert werden. Wie anfangs erwähnt, sind die Struktur-motive des Kristalls wahrscheinlich nicht mit den Strukturen der stabilsten Cluster gleicher Größe identisch. Daher ist es nicht überraschend, dass die stabilsten BA<sub>3</sub>- und B<sub>2</sub>A-Strukturen von der Anordnung im Cokristall abweichen. Es sind Untersuchungen an größeren Clustern notwendig, um die Frage zu



**Abbildung 4.** Isomeren-selektives IR-UV-Lochbrennspektrum von B<sub>2</sub>A (oben). Darunter sind die auf RIMP2/TZVP- (schwarz) und RIMP2/TZVPP-Niveau (grau) berechneten und skalierten Strichspektren abgebildet. In Klammern sind die relativen Clusterenergien (in kJ mol<sup>-1</sup>) auf dem RIMP2/TZVPP-Niveau angegeben.

klären, ob die anfänglich gebildeten Cluster nach Anlagerung weiterer Acetylenmoleküle isomerisieren. So könnte das doppelt T-förmige Motiv fortbestehen oder zugunsten einer kompakteren Struktur verlorengehen. Sollte es fortbestehen, dann könnte es ein möglicher Kristallisationskeim sein. Durch Änderung der Expansionsbedingungen können wir die Bildung von höherenergetischen Isomeren, wie dem Isomer 1 von BA<sub>2</sub>, fördern. Mit der IR-UV-Doppelresonanz-Technik können wir die verschiedenen Isomere experimentell unterscheiden, auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen bestimmten Strukturen zuordnen und schließlich mit der Struktur des Cokristalls vergleichen.

## Experimentelles

Der Aufbau unseres IR-UV-Doppelresonanz-Experiments wurde bereits früher detailliert beschrieben.<sup>[22–24]</sup> Eine Mischung von 0.8 % Benzol (Acros, > 99 %), 1.6 % Acetylen (Air Liquide, 2.6) und 97.6 % Helium (Air Liquide, 5.0) wurde durch die 300 µm große Öffnung einer gepulsten Düse (Series 9, General Valve) bei 3 bar ins Vakuum expandiert. Die Moleküle wurden dabei auf wenige Kelvin abgekühlt und bildeten Cluster.

Der Molekularstrahl (Skimmer-Durchmesser 1 mm) kreuzte den UV-Anregungslaser (LAS, frequenzverdoppelt, ca. 10 µJ Puls<sup>-1</sup>) und den Ionisationslaser (FL 2002, Lambda Physics, 274 nm, ca. 120 µJ Puls<sup>-1</sup>) orthogonal im Ionisationsbereich des linearen Flug-

zeit(TOF)-Massenspektrometers. Der gepulste IR-Laserstrahl (Brennlasers) verlief räumlich entlang der Achse des UV-Anregungslasers, wurde aber 150 ns früher eingekoppelt. Während der UV-Anregungslaser auf eine feste Resonanz eines Clusterisomers eingestellt wurde, wurde die IR-Laserfrequenz über den Bereich der Schwingungsfrequenzen abgestimmt und entfernte Moleküle aus dem Grundzustand, wenn Laser- und Schwingungsfrequenz übereinstimmen. Über die Beobachtung der Abnahme des Ionensignals als Funktion der IR-Frequenz konnten so massen- und isomeren-selektive IR-Lochbrennspektren aufgenommen werden.

IR-Laserstrahlung von 2800 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  wurde durch Differenzfrequenzmischung in einem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall erzeugt und im zweiten Schritt durch „optical parametric amplification“ (OPA) verstärkt.<sup>[25]</sup> Zur Kalibrierung der IR-Frequenzen wurde ein Spektrum der N-H-Streckschwingungen von Ammoniak aufgenommen.

Alle RI-MP2-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-V5.9-Programmpaket durchgeführt.<sup>[26]</sup> Die berechneten harmonischen Frequenzen wurden mit 0.9351 (TZVP Basissatz) oder 0.9516 (TZVPP) skaliert. Der Skalierungsfaktor wurde so gewählt, dass die berechneten und gemessenen C-H-Streckfrequenzen von Acetylen im BA-Dimer<sup>[8]</sup> übereinstimmen. Die angegebenen relativen Energien wurden um die Nullpunktsenergie (ZPE) korrigiert.

Eingegangen am 6. Mai 2008,

veränderte Fassung am 8. Juli 2008

Online veröffentlicht am 19. November 2008

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Cluster · IR-Spektroskopie · Kristallwachstum · Molekularstrahlen

- [1] R. Boese, T. Clark, A. Gavezzotti, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1085–1100.
- [2] R. Boese, M. T. Kirchner, W. E. Billups, L. R. Norman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2005–2007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1961–1963.
- [3] Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1490.
- [4] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ $\pi$  Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [5] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130–158.
- [6] M. Brandl, M. S. Weiss, A. Jabs, J. Sühnel, R. Hilgenfeld, *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357–377.
- [7] R. K. Sampson, S. M. Bellm, J. R. Gascooke, W. D. Lawrence, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 307–313.
- [8] A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2652–2658.
- [9] J. C. D. Brand, G. Eglinton, J. Tyrrell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5914–5919.
- [10] K. Sundararajan, K. S. Viswanathan, A. D. Kulkarni, S. R. Gadre, *J. Mol. Struct.* **2002**, *613*, 209–222.
- [11] N. Nakagawa, S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1634–1634.
- [12] E. Carrasquillo, T. S. Zwier, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4990–4999.
- [13] M. Y. Shelley, H.-L. Dai, T. Troxler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9081–9090.
- [14] K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 753–785.
- [15] A. J. Gotch, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3388–3401.
- [16] A. W. Garrett, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3402–3410.
- [17] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746–3753.
- [18] J. J. Novoa, F. Mota, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 345–354.
- [19] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [20] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [21] H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18790–18794.
- [22] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9898–9907.
- [23] I. Hünig, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2650–2658.
- [24] T. Häber, K. Seefeld, K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3038–3046.
- [25] M. Gerhards, *Opt. Commun.* **2004**, *241*, 493–497.
- [26] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.