

**IR/R2PI-Doppelresonanz- Spektroskopie von
aromatischen Aminosäuren und deren Wasserclustern
in der Gasphase**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich

chemische und pharmazeutische Wissenschaften

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main

von

Fuat Altunsu

aus Niğde / Türkei

Frankfurt am Main 2008

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie (FB 14) der Johann Wolfgang Goethe- Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Herr Prof. Dr. H. Schwalbe

1.Gutachter: Herr Prof. Dr. B. Brutschy

2. Gutachter: Herr PD. Dr. C. Riehn

Datum der Disputation: 17.06.2008

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	6
2. Allgemeine Grundlagen.....	10
2.1 Intermolekulare Wechselwirkungen	10
2.2 Verschiebung des elektronischen Niveaus von einem Chromophor durch intermolekulare Wechselwirkungen	15
2.3 Kalte Moleküle und Clusterbildung.....	16
2.4 Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung Wasserstoffbrückengebundener Systeme	19
2.4.1 R2PI-Spektroskopie	19
2.4.2 IR/R2PI –Doppelresonanzspektroskopie	21
2.4.3 LIF- Spektroskopie	24
2.5 Überführung der Biomoleküle in die Gasphase.....	24
3. Experimenteller Aufbau	26
3.1 Das Ofensystem	27
3.2 Das Vakuumsystem	28
3.3.1 Das Lasersystem: UV –Quelle.....	30
3.3.2 Das Lasersystem: IR –Quelle.....	31
3.4. Das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer (RE-TOF-MS)	33
3.5. Das Datenerfassungs- und Experimentsteuerungssystem.....	34
3.6. Verwendete Substanzen	36

4. Ausgewählte theoretische Methoden	37
4.1.1 Hamilton Operator für die Kernbewegung	38
4.1.2 Hamilton Operator für die Elektronenbewegung.....	38
4.2. Geometrieoptimierung und Frequenzrechnungen.....	42
4.3 Basissätze und angewandte Methoden.....	42
5. Nieder-Temperatur-Substanz: Phenol/Ammoniak-System	44
5.1 Flugzeitspektrum.....	44
5.2. R2PI- Spektren des PhOH/NH ₃ - Systems.....	46
5.3. IR/R2PI- Spektrum von PhOH·NH ₃	50
6. L-Phenylalanin und L-Phenylalanin-Wasser-Cluster	52
6.1.1 Flugzeitmassen Spektrum von L-Phenylalanin (L-Phe)	52
6.1.2 R2PI-Spektrum	54
6.1.3 IR/R2PI-Depletion-Spektren von Phenylalanin.....	59
6.1.4 IR/R2PI-Depletion-Spektren von Phe·(H ₂ O) _{1,2}	61
6.1.5 <i>Ab Initio</i> Rechnungen	64
6.1.6 Diskussion des zwitterionischen Zustands von L- Phe·(H ₂ O) _n	77
6.2.1 Natürliche Erweiterung I: Das decarboxylierte L-Phe (PEA)	79
6.2.2 <i>Ab-Initio</i> Rechnungen	84
7. Hochtemperatur-Substanz 1: L-Tyrosin (L-Tyr)	88
7.1.1 Flugzeitmassenspektrum.....	88
7.1.2 R2PI-Spektrum L-Tyr.....	89
7.1.3 R2PI-Spektrum von L-Tyr(H,I)-H ₂ O.....	91
7.1.4 IR/R2PI-Spektrum von L-Tyr-Monomer.....	93
7.1.5 IR/R2PI-Spektrum von L-Tyr(H,I)-H ₂ O	95
7.1.6 <i>Ab initio</i> Rechnungen.....	97
7.2.1 Natürliche Erweiterung II: Das decarboxylierte L-Tyr(Tyramin)	101
7.2.2 IR/R2PI-Depletion-Spektren von Tyramin·(H ₂ O) ₁	105
7.2.3 <i>Ab Initio</i> Rechnungen	107

8. Hochtemperatursubstanz 2: L-Tryptophan (L-Trp)	111
8.1.1 Flugzeitmassenspektrum.....	111
8.1.2 R2PI-Spektrum von L-Trp.....	112
8.1.3 R2PI-Spektrum von L-Trp-H ₂ O	114
8.1.4 IR/R2PI-Spektren von L-Trp.....	116
8.1.5 <i>Ab-Initio</i> Rechnungen	117
8.2 Natürliche Erweiterung III: Das decarboxylierte L-Tryptophan (Tryptamin,TRA)	121
 9. Zusammenfassung und Ausblick	126
 Anhang	132
A1. Abkürzungen.....	132
 Tabellen	
Tabelle A2 : S ₁ ←S ₀ Übergangsenergien (in cm ⁻¹) der aromatischen Aminosäuren und deren Fragmente.....	133
Tabelle A3 : S ₁ ←S ₀ Übergangsenergien der aromatischen Aminosäuren in cm ⁻¹ .	134
Tabelle A4 : Berechnete Geometrien von L-Phe und korrigierte Nullpunktsschwingungsenergien, berechnet mit MP2/6-31+G*	136
Tabelle A5 : Berechnete Geometrien des L-Phe-H ₂ O- Systems	137
Tabelle A6 : Berechnete Geometrien des L-(Phe-H ₂ O) ₂ - Systems	138
Tabelle A7 : Berechnete Geometrien des L-(Phe-H ₂ O) ₃ - Systems	139
Tabelle A8 : Berechnete Geometrien des L-(Phe-H ₂ O) ₃ - Systems	140
Tabelle A9 : Berechnete Geometrien und relativen Energien von L-Tyrosin.....	141
Tabelle A10 : Berechnete Geometrien des L-Tyr-H ₂ O- Systems.....	142
Tabelle A11 : Berechnete Geometrien des PEA·H ₂ O und Tyramin·H ₂ O Systems	143

1. Einleitung

Intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen sind in der unbelebten wie auch in der belebten Natur für viele strukturelle und dynamische Phänomene verantwortlich. Ein Beispiel hierfür ist die Doppelhelixstruktur der DNA. Bei dieser bilden sich zwischen Adenin und Thymin sowie zwischen Guanin und Cytosin spezifische, mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen, und damit die so genannten Watson-Crick-Basenpaarungen [1-3], aus. Auch die räumlichen Strukturen der Peptide und Proteine, werden durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Um die Struktur und Dynamik solcher Makromoleküle besser verstehen zu können, sollten zuerst Modell-Strukturen, die Elemente der Makromoleküle beinhalten, auf molekularer Ebene näher untersucht werden. Da viele biochemische Prozesse im wässrigen Zustand ablaufen, ist die nicht-kovalente Wechselwirkung der Biomoleküle mit Wassermolekülen von besonderer Bedeutung [4-7].

In dieser Arbeit werden die drei natürlichen Aminosäuren (AAA) Phenylalanin (Phe), Tyrosin (Tyr), Tryptophan (Trp) sowie ihre Wasser-Cluster im Molekularstrahl mit Hilfe von laserspektroskopischen Techniken näher erforscht.

Aminosäuren liegen in Lösung als dipolare Moleküle (Zwitterionen) in der Form von $\text{H}_3\text{N}^+\text{-R-COO}^-$ vor [8]. In der Gasphase verlieren sie diese Eigenschaft und existieren dann in der neutralen Form $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$. Ein allgemeines Forschungsziel liegt darin, auch in isolierten Aggregaten in der Gasphase (molekulare Cluster) Aminosäuren in die zwitterionische Form zu bringen. Dazu muss eine Verbrückung mit Wassermolekülen zwischen der Carboxylgruppe (COOH) und Aminogruppe (NH_2) vorliegen, um eine Säure-Base-Reaktion auszulösen. Es sollen folgende Fragen beantwortet werden:

Wie beeinflussen die intermolekularen Kräfte die Molekülgeometrie?

Welche Konformere sind am stabilsten? Sind alle Konformere fähig intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden? An welchen charakteristischen Gruppen lagert sich das Wasser bevorzugt an? Wie viele Wassermoleküle sind notwendig für einen Übergang in den zwitterionischen Zustand?

Für die Untersuchungen müssen die pulverförmigen Aminosäuren in die Gasphase überführt werden. In einem speziellen temperaturgesteuerten und beschichteten Ofen, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und gebaut wurde, werden

sie in die Gasphase überführt und durch eine kleine gepulste Düse unter hohem Druck mit einem Edelgas als Trägergas ins Vakuum expandiert. Dabei bildet sich schließlich in der Vakuumapparatur ein Molekularstrahl aus. Diese sogenannte Molekularstrahltechnik hat viele Vorteile für die Spektroskopie. Zum einen werden rotations- und vibrationskalten Moleküle (10-20K) erzeugt. Dies vereinfacht die Spektren, da die Übergänge aus dem schwingungslosen Grundzustand (S_0) bei nur geringer Rotationsanregung erfolgen. Zum anderen können sich im Molekularstrahl Cluster, also molekulare Aggregate mit geringen Bindungsenergien, bilden.

Aufgrund der Existenz von mehreren Einfachbindungen sind Aminosäuren sehr flexible Moleküle. Um diese Einfachbindungen können charakteristische Gruppen derart rotieren, dass mehrere Konfigurationen sog. Isomere mit unterschiedlichen Energien auftreten können. Potenzialenergiehyperflächen (engl. potential energy surface, PES) werden durch theoretische Berechnungsmethoden (ab-initio, DFT, Kraftfeldmethode, usw.) derart dargestellt, dass die potenzielle Energie gegen die intermolekularen Koordinaten aufgetragen wird. Mit Hilfe der Hesse-Matrix werden durch Berechnung der Krümmungen auf der PES die Energieminima identifiziert und von Übergangszuständen unterschieden. Dabei kann jedem Energieminimum ein Konformer zugeordnet werden. Ist die Potenzialbarriere zwischen zwei Konformeren sehr gering [9], kommt eine dynamische Umformung zwischen den Konformeren schon bei Raumtemperatur vor. Im Molekularstrahl können bestimmte Konformere, durch das Einstellen der Kühlungsbedingungen stabilisiert werden. Dabei werden die stabilsten bzw. energetisch günstigsten Konformere bevorzugt, da diese bei den besten Abkühlungsbedingungen gebildet werden.

Unterschiedliche Konformere besitzen dieselbe Summenformel und dadurch auch dieselbe Masse. Sie unterscheiden sich aber durch ihre Atomanordnungen, Anregungsenergien und können somit aus dem Molekularstrahl im elektronischen Anregungsschritt selektiert werden. Dies geschieht im vorliegende Fall über die R2PI (Resonante zwei Photonen Ionisation) - Spektroskopie kombiniert mit einem Flugzeit-Massen-Spektrometer. Hier werden die kalten Aminosäuren durch ein Photon in einem Zwischenzustand resonant angeregt und mittels eines zweitens Photons in das Ionisationskontinuum überführt. Die dabei auftretenden Resonanzen (Peaks der Ionenintensität, aufgetragen gegen die UV-Wellenlänge) sind konformerspezifisch.

Als UV- Chromophor fungieren dabei die Aromaten Benzol, Phenol und Indol, die Teile der Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan sind.

Durch die Beimischung von Wasserdampf zum Trägergas bilden sich Molekül-Cluster im Strahl, die in der Form $AAA \cdot (H_2O)_n$ beschrieben werden, wobei hier AAA für Aromatic Amino Acid steht und n die Anzahl der Wassermoleküle im Aggregat bedeutet. Die Größe der Cluster wird über die experimentellen Parameter wie Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis der beiden Komponenten sowie Abtastzeitpunkt des Molekularstrahls mit dem UV-Laser bestimmt.

Um charakteristische Schwingungen innerhalb des Streckschwingungsbereiches der OH- und NH- Gruppen zu messen und dadurch für verschiedene Konformere bzw. Cluster Informationen über deren Strukturen im neutralen Zustand zu erhalten, wird die IR/R2PI- Methode eingesetzt. Diese Methode wurde erstmals von Prof. Brutschy und Mitarbeitern entwickelt und zur Strukturbestimmung von Clustern angewandt [10-19]. Bei dieser Doppelresonanzmethode erhält man Abschwächungen der R2PI-Signale, in dem ein IR-Laser ein Schwingungsniveau im elektronischen Grundzustand des untersuchten Moleküls anregt. Danach kann oft der UV-Laser das schwingungsangeregte Molekül nicht mehr elektronisch anregen und ionisieren. Bei der Identifikation von intramolekularen Schwingungen in Clustern wird dasselbe Prinzip verwendet. Wird hier durch die Schwingungsanregung die Dissoziationsgrenze des Clusters überschritten, so zerfällt der Cluster und steht somit für die Ionisation nicht mehr zur Verfügung. Dies führt wiederum zu einer Abschwächung der R2PI-Signale. Die allgemeine Vorgehensweise um die Strukturen von Clustern zu bestimmen, ist zunächst die Identifikation der charakteristischen Monomerschwingungen um diese dann mit den charakteristischen Schwingungen der Aggregate zu vergleichen. Bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu bestimmten Gruppen in einem Cluster werden deren charakteristische Schwingungen verschoben. Daraus können dann die Strukturen der Cluster abgeleitet werden. Eine genauere Aussage über die Geometrien wird durch Vergleich der experimentell bestimmten Schwingungsbanden mit den aus *ab initio* Rechnungen erhaltenen Schwingungen möglich. Bei der Überführung von Aminosäuren mit Hilfe eines Ofens in die Gasphase mussten einige Schwierigkeiten überwunden werden. Zum einen entstehen bei Temperaturen über 200°C Instabilitäten bei der Stempel-Düsen-Anordnung, wodurch Instabilitäten im Molekularstrahl entstehen. Zum anderen tauchen in allen Flugzeit-Massen-Spektren

neben Cluster-Ionen und Muttermasse-Ionen, die unvermeidlichen thermischen Zersetzungsprodukte (decarboxylierte AAA, $m(\text{AAA})-m(\text{CO}_2)$) der jeweiligen Aminosäure auf. Durch die thermische Zersetzung werden die Intensitäten der Mutter-Ionen bzw. deren Cluster-Ionen abgeschwächt. Die thermischen Zersetzungsprodukte sind die Neurotransmittermoleküle Phenylethylamin (Zersetzungsprodukt von Phenylalanin mit der Masse 121 Da), Tyramin (Zersetzungsprodukt von Tyrosin mit der Masse 137 Da) und Tryptamin (Zersetzungsprodukt von Tryptophan mit der Masse 160 Da). Im Folgenden soll kurz die Gliederung und der Kapitel Aufbau der Arbeit vorgestellt werden. Das erste Kapitel gibt einen Überblick über die Theorie und Klassifikation intermolekularer Kräfte und eine kurze Einführung in die theoretischen Molekülrechnungen sowie in die experimentelle Methodik. Das Kapitel 2 befasst sich mit dem experimentellen Aufbau. In den folgenden Kapiteln 5-8 werden experimentelle Ergebnisse präsentiert und Vergleiche mit theoretischen Berechnungen gezogen, sowie die daraus folgenden strukturellen Konsequenzen diskutiert.

In Kapitel 5 wird das Phenol/Ammoniak-System besprochen, das als Prototyp der $\text{OH}\cdots\text{NH}$ Wasserstoffbrückenbindung angesehen wird. Die Messungen erfolgen hier über die dissoziativen Protonen-Transfer (dPT)-Produkte. Das von verschiedenen Gruppen [48-55] gut erforschte Phenol/Ammoniak-System, dient hier nur als Testsystem. In Kapitel 6 werden expansionsgasabhängige d.h. kühlungsabhängige Spektren der Phenylalanin-Konformere, Schwingungsspektren von Phenylalanin sowie $\text{Phe}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ vorgestellt; d. h. die ersten Schritte der Solvation von Phe wurden untersucht. Diese werden dann mit den gerechneten Spektren (DFT- bzw. MP2-Methode) verglichen. Hier werden auch die R2PI-Messungen von Phenylethylamin (thermische Zersetzungsprodukt von Phe), sowie IR/R2PI-Spektrum von Phenylethylamin/Wasser-System vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 7 werden die Messungen der Tyrosin-Konformere und $\text{Tyr}\cdot(\text{H}_2\text{O})_1$ analysiert. Diese Messungen werden ebenfalls mit den berechneten Spektren der *ab initio* Methode verglichen. Auch die Spektren der thermischen Zersetzungsprodukte von Tyramin und des Tyramin/Wasser-System werden analysiert. In Kapitel 8 werden die R2PI-Spektren von Tryptophan, das Tryptophan/Wasser-System und Tryptamin besprochen.

2. Allgemeine Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den intermolekularen Kräften, die Aggregate zusammen halten. Es wird auf die Molekularstrahltechnik eingegangen, mit der man in der Gasphase die Aggregation von Molekülen bei tiefen Temperaturen herbeiführen kann. Anschließend werden spektroskopische Methoden, die zur Strukturaufklärung der Aggregate dienen, erläutert.

2.1. Intermolekulare Wechselwirkungen

In diesem Kapitel werden intermolekulare Kräfte vorgestellt, die die Bildung von Cluster (siehe Kapitel 2.3) bewirken. Diese Kräfte sind für die in der Natur vorkommenden vielfältigen Phänomene verantwortlich. Die Vereinigung der einzelnen Moleküle zu Flüssigkeiten oder zu Festkörpern, Löslichkeitseigenschaften sowie Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten usw. werden durch intermolekulare Kräfte bestimmt. Bindungen die durch intermolekulare Kräfte entstehen, besitzen andere Charaktereigenschaften als die der kovalenten Bindungen. Durch die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle untereinander verändern die intermolekularen Kräfte die chemischen Eigenschaften der Moleküle nicht, weshalb sie auch als nicht reale chemische Bindungen bezeichnet werden. Die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen liegt bei 0,3 bis 0,8 nm. Unterhalb von 0,3 nm existieren nur abstoßende Kräfte. Die Bindungsenergie pro Bindung liegt bei 0.3 eV.

Die Existenz der intermolekularen Kräfte wurde erstmals im Jahre 1873 durch van der Waals bei der Aufstellung der Zustandsgleichung der realen Gase als Korrekturfaktor gegenüber den idealen Gasen berücksichtigt. Im Allgemeinen können diese Kräfte, wie folgt, als Summe von repulsiven und attraktiven Kräften ausgedrückt werden:

$$V = V_{\text{repulsiv}} + V_{\text{attraktiv}} = V_{\text{repulsiv}} + V_{\text{elektrostatisch}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{dis}} + V_{\text{CT}} \quad (2.1)$$

Dabei sind hier $V_{\text{elektrostatisch}}$ die elektrostatische Wechselwirkungsenergie,

V_{ind} die Induktionsenergie,

V_{dis} die Dispersionsenergie und

V_{CT} die Ladungstransferwechselwirkungsenergie.

Dieses Potenzial kann in Abhängigkeit des absoluten Abstands zweier Molekülen mit Hilfe des Lennard-Jones (12,6)-Potenzials ausgedrückt werden:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

Hier beschreibt der r^{-12} Term die Abhängigkeit bei kurzen Distanzen und beschreibt den repulsiven Charakter des Lennard-Jones Potenzials. Dieses entsteht durch die Kern-Kern-Abstoßung, sowie durch die Überlappung der Elektronenorbitale (Pauli-Verbot). Der r^{-6} Term beschreibt das attraktive Potenzial. Bei $r=\sigma$ sind die beiden Potenziale gleich groß und die resultierenden Potenziale verschwinden. Der Parameter ε gibt das Potenzialminimum bei $r = 2^{1/6}\sigma$ an (siehe Abb. 2.1). Hier nimmt das Gesamtpotenzial ein Minimum an, was einen bindenden Zustand beschreibt.

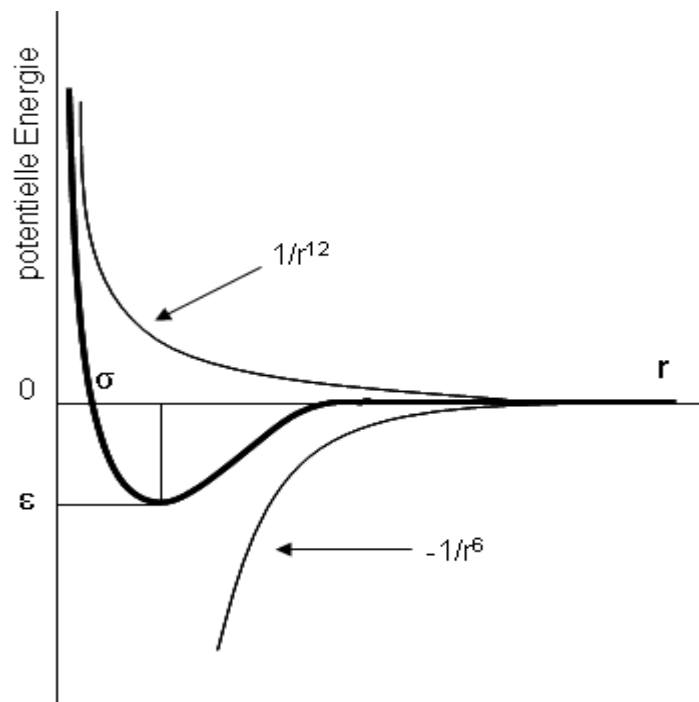


Abb.2.1: Lennard-Jones-Potenzial. Dargestellt ist die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen zwei Teilchen. Die Summe der oberen Kurve (Abstoßendes Potenzial) und der unteren Kurve (Anziehendes Potenzial) ergibt die mittlere Kurve, das Lennard-Jones-Potenzial.

Das attraktive Potenzial besteht aus der Summe der verschiedenen Potenziale, die auch als van der Waalschen Wechselwirkung bezeichnet wird. Im folgenden wird sie mit der abnehmenden Reihenfolge der Energien erläutert.

• **Elektrostatische Wechselwirkung:** Sie entsteht zwischen einem geladen und einem Teilchen, das ein permanentes Dipolmoment besitzt. Da hier sowohl der Monopol als auch der Dipol permanent vorhanden sind, werden diese Wechselwirkungen als statische Wechselwirkungen bezeichnet und leiten sich aus dem Coulombschen Gesetz ab. Im Falle zweier Punktladungen mit verschiedenen Vorzeichen lautet diese:

$$V(r) = -\frac{q_a q_b}{r} \quad (2.3)$$

Wenn ein neutrales Molekül, das ein permanentes Dipolmoment besitzt und mit einem geladenen Teilchen in Wechselwirkung steht, wird Gleichung (2.3) wie folgt formuliert:

$$V(r) = -\frac{q_a \mu_b}{r^2} \quad (2.4)$$

Hier ist μ_b der permanente Dipol des Moleküls b, q die Ladung und r der Abstand zwischen der Ladung und dem Dipol. Diese Wechselwirkung nimmt mit zunehmendem Abstand aufgrund der $1/r^2$ -Abhängigkeit schneller ab, als die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung (2.3). Sie ist beispielsweise verantwortlich für die Lösung der Ionen im Wasser.

• **Induktionskräfte:** Zwei Moleküle, in dem das eine einen permanenten Dipol besitzt und das andere polarisierbar ist, ziehen sich an. Am Ort des polarisierbaren Moleküls erzeugt das Molekül A mit dem permanenten Dipolmoment ein elektrisches Feld. Dieses Feld polarisiert das Molekül B, es entsteht ein induziertes Dipolmoment, schließlich ziehen sich der permanente Dipol und der induzierte Dipol an. Die so entstehende Wechselwirkung wird wie folgt formuliert:

$$V(r) \approx -\frac{\mu_A^2 \alpha_B}{r^6} \quad (2.5)$$

μ_A ist der permanente Dipol von Molekül A, α_B ist die Polarisierbarkeit von Molekül B.

•**Dispersionskräfte:** Wenn von vornherein beide Moleküle kein permanentes Dipolmoment haben, existiert trotzdem eine schwache attraktive Wechselwirkung. Aufgrund der Fluktuation der Elektronendichte in einem Molekül werden temporäre Dipole (Multipolen) erzeugt. Die so erzeugten Dipole werden in einem benachbarten Molekül weitere Dipole induzieren. Das Potenzial wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben; Die Abstandabhängigkeit wird mit der London-Formel angegeben:

$$V(r) \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \quad (2.6)$$

wobei I das Ionisationspotenzial und α die Polarisierbarkeit ist. Unter den van der Waals-Bindungen ist die durch Dispersionskräfte hervorgerufene Bindungsenergie am schwächsten und beträgt pro Bindungspaar 0.5-200 meV. Edelgasdimere werden hauptsächlich durch diese Art der Bindungskräfte zusammengehalten.

Ladungstransfer- Wechselwirkung: Diese Bindungsart kommt dadurch zustande wenn eine Elektronenübertragung von einem HOMO-Orbital eines Moleküls(A) auf einen LUMO –Orbital des anderen Moleküls(B) stattfindet. Durch die Ladungsübertragung entstehen partiell geladene Moleküle $A^{-\delta}$ und $B^{+\delta}$ die sich zusammenziehen.

Wasserstoff-(H)-Brückenbindung: Ein wichtiger Vertreter der intermolekularen Wechselwirkungen, zusammen mit der van der Waals-Bindung, ist die Wasserstoffbrückenbindung. Sie ist verantwortlich für viele Phänomene in der Biochemie und Stereochemie; für den flüssigen Aggregatzustand von Wasser, die Erhöhung des Siedepunkts, die komplementären Basenpaarungen der DNA und RNA und für die Stabilisierung der Proteine. Die Bindungsenergie dieser Verbindung liegt zwischen der van der Waals-Bindungsenergie (20kJ/mol) und der Kovalentbindungsenergie (200 kJ/mol).

Eine H-Brückenbindung entsteht, wenn sich ein Wasserstoffatom mit einem stark elektronegativen Atom (F,O,N) kovalent verbindet. Dabei wird das Wasserstoffatom

partiell geladen (δ^+) wobei der kovalent gebundene Bindungspartner eine negative partielle Ladung (δ^-) besitzt (Abb.2.2). Dieser Effekt bewirkt, dass die Bindung stark polarisiert ist und nur an bestimmten Stelle eines Moleküls existieren kann. Nähern sich zwei so entstandene, partiell geladene Bindungen, so wird eine elektrostatische Anziehungskraft zwischen beiden partiellen Ladungen δ^+ und δ^- zustande kommen. Formal wird es mit $A-H\cdots B$ bezeichnet.

A ist hierbei ein elektronegatives Atom (C, O, N, S, Halogen, aromatische π -Systeme) und B besitzt ein freies Elektronenpaar. Die Stärke der Bindung ist abhängig von der Elektronegativität von A und dem Dipolmoment von B. Je stärker die Bindung wird, umso länger wird der Bindungsabstand $A-H$ und desto kürzer der $H\cdots B$ Bindungsabstand. Dies kann mittels IR-Spektroskopie mit verschiedenen solvaten Anlagerungsmolekülen an ein Chromophor bestimmt werden. Ferner wird durch die Anlagerung eines solvaten Moleküls an ein Chromophor das elektronische Niveau des Chromophors über die intermolekulare Wechselwirkung verschoben. Dieser Sachverhalt wird in nächsten Unterkapitel näher erläutert.

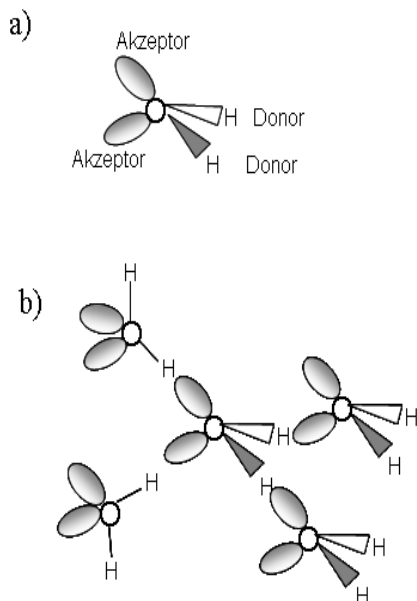


Abb.2.2: a) Wassermolekül
 b) Wasserstoffbrückenbindung unter Wassermolekülen. Das elektronegative Atom (O) ist kovalent an das H-Atom gebunden; O—H ist somit partiell positiv geladen. Die freie Elektronenpaare eines anderen O-Atoms werden stark angezogen.

2.2. Verschiebung des elektronischen Niveaus von einem Chromophor durch intermolekulare Wechselwirkungen

Die Aggregation, durch intermolekulare Wechselwirkungen eines Chromophors mit Solvatmolekülen, lässt sich durch die Verschiebung der Übergangsfrequenzen im Vergleich zu einem ungebundener Chromophor erkennen. Die Verschiebung deutet darauf hin, dass die beteiligten Niveaus durch die Aggregation unterschiedlich stabil sind. Wir betrachten zwei elektronische Niveaus - S_0 den elektronischen Grundzustand und S_1 den ersten elektronisch angeregten Zustand (Singulett Zustände). Der Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ entspricht hier einer π, π^* -Anregung im Chromophor. Bei der Aggregation mit einem unpolaren Molekül, stabilisiert sich der S_1 Zustand gegenüber dem S_0 Zustand. Durch die Anregung erhöht sich die Polarisierbarkeit im S_1 -Zustand des Chromophors. Diese Polarisierbarkeitserhöhung verursacht eine stärkere Dispersionswechselwirkung zwischen dem Chromophor und dem Solvatmolekül laut der Formel 2.6 und führt zu einer Stabilisierung des S_1 -Zustandes. Die Übergangsenergie $S_1 \leftarrow S_0$ sinkt im Vergleich zur Chromophor Übergangsenergie. Diese wird als Rotverschiebung bezeichnet. Die polaren Solvatmoleküle besitzen permanente Dipole. Wenn diese mit einem Chromophor wechselwirken, spielt neben der Dispersionswechselwirkung auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine große Rolle. Durch die Anregung wird hier die Dispersionswechselwirkung weiter erhöht. Für den Dipol des Chromophors kann diese nicht vorher gesagt werden. Wenn der Dipol im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist, dann resultiert eine Rotverschiebung, umgekehrt führt eine Stabilisierung des Grundzustandes gegenüber dem angeregten Zustand zu einer Blauverschiebung. Diese beiden Verschiebungsarten sind in Abb.2.3. dargestellt.

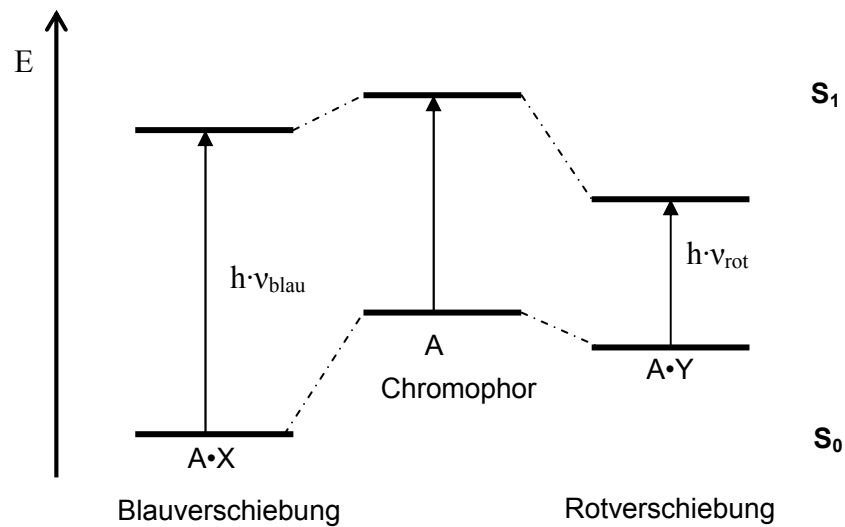


Abb.2.3: Blau- und Rotverschiebung: Einfluss der intermolekularen Kräfte auf das Anregungsenergie von einem Chromophor. Hier ist A das Chromophor, X und Y sind Solvatmoleküle.

2.3. Kalte Moleküle und Clusterbildung

Das Wassermolekül besitzt zwei Akzeptorstellen und durch die zwei freien ungepaarten Elektronen am Sauerstoff zwei Donorstellen. Bei Raumtemperatur werden zwischen den Wassermolekülen ständig Wasserstoffbrückenbindungen bis vier Nachbarmolekülen gebildet und wieder gebrochen (Lebensdauer 4 Pikosekunden). Dadurch kann keine Struktur durch die Anzahl der Wassermoleküle auf mikroskopischer Ebene angegeben werden. Die spektroskopischen Untersuchungen von Gasphasen zeigen aufgrund der Besetzung von höheren Boltzmann-Niveaus linienreichere Spektren, die nicht analysiert werden können. Mit Hilfe der Überschallkühlung können sowohl die Anzahl der Moleküle, die sich zu Clustern anhäufen, als auch die Strukturen von Clustern gezielt manipuliert werden. Dabei werden die inneren Freiheitsgrade der Moleküle eingefroren und die Spektren vereinfacht, da die Anregungen aus dem Schwingungsgrundzustand und den energetisch niedrigsten Rotationszuständen stattfinden. Abbildung 2.4 [58] zeigt diesen Vorgang. Von einem Hochdruckreservoir (1-5 bar), wo die Analytmoleküle noch eine breitere Geschwindigkeitsverteilung besitzen, werden sie durch eine gepulste Düse ins Vakuum expandiert. Diese Expansion erfolgt adiabatisch. Innerhalb der Entfernung in der

Maßeinheit von ein paar Düsenöffnungen ausgehend von der Düsenöffnung selbst, finden durch Dreierstöße unter den Analytmolekülen Aggregationen statt. Dabei muss die Düsenöffnung größer als die freie Weglänge der Moleküle sein. Der Reaktionsmechanismus für Clusterbildung wird wie folgt formuliert:



Überschussenergie zweier Moleküle wird von einem dritten Stoßpartner übernommen wodurch ein Dimer stabilisiert werden kann. Durch weitere Zusammenstöße werden höhere Cluster stabilisiert.

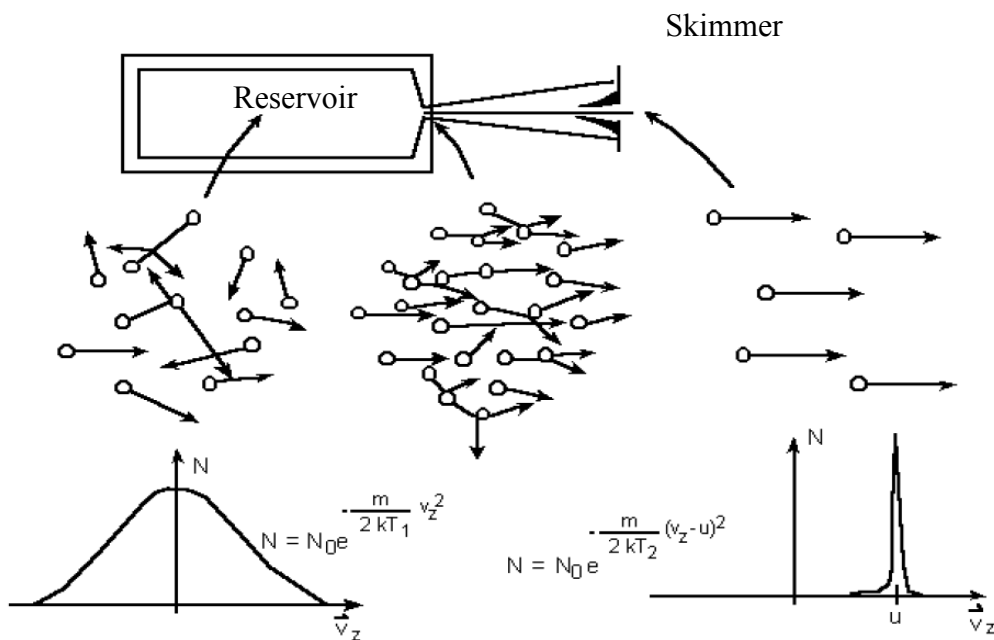


Abb.2.4: Überschallexpansion: im Hochdruckreservoir finden unregelmäßige Bewegungen der Analytmoleküle statt, durch die Expansion ins Vakuum und anschließende Schälung mit einem Skimmer in gerichtete eingengte Translationsbewegung umgewandelt.

Durch die Zusammenstöße der Moleküle untereinander werden die ungeordneten Bewegungen in eine gerichteten Translationsbewegung mit einer engen Geschwindigkeitsverteilung umgewandelt. Die nach der Expansion eingengte Geschwindigkeitsverteilung kann mit Hilfe der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung einer Translationstemperatur zugeordnet werden. Durch die Anbringung eines Skimmers parallel und deckungsgleich im Abstand von 15mm hinter der Düsenöffnung, werden die Randbereiche abgeschält und es passiert nur der kalte Kern des Molekülstrahls den Skimmer. Dadurch wird die Translationstemperatur

senkrecht zur Flussrichtung stark gekühlt. In der Praxis werden die Analytmoleküle mit einer großen Menge von inertem Gas (He, Ar) coexpandiert. Durch die Zusammenstöße der Analytmoleküle mit dem einatomigen Inertgas wird eine bessere Kühlung erzielt, weil die einatomigen Gase keine inneren Freiheitsgrade besitzen und somit die innere Energie der Analytmoleküle auf das inerte Gas übertragen wird. Diese Methode wird als Seeded Beam Methode bezeichnet, die Inertgasatome dienen hier als Kältereservoir für die Analytmoleküle. Wird mit der Seeded-Beam-Technik gearbeitet, so wird die Clusterbildungsreaktionsgleichung (2.7), mit A-Analytmoleküle und I-Inertgasatome wie folgt erweitert:



Gleichung 2.8 beschreibt einen möglichen Reaktionskanal. Hier bezeichnet der obere Stern, dass die innere Freiheitsgrade angeregt sind, erst durch den Stoß mit dem Inertgas I wird eine bessere Kühlung gewährleistet und ein stabiler Cluster gebildet. Durch die Stöße werden die inneren Freiheitsgrade (Vibration, Rotation) und die Translationsfreiheitsgrade, aufgrund des verschiedenen Stoßwirkungsquerschnitts σ , verschieden eingefroren. Zwischen den Stoßquerschnitten gilt die folgende Beziehung:

$$\sigma_{\text{trans} \rightarrow \text{trans}} > \sigma_{\text{rot} \rightarrow \text{trans}} \gg \sigma_{\text{vib} \rightarrow \text{trans}}
 \tag{2.9}$$

Die Beziehung 2.9, beschreibt die Effektivität der Energieübertragungen durch die Stöße. Daraus folgt für die Translationstemperatur (T_{trans}), Vibrationstemperatur (T_{vib}) und Rotationstemperatur (T_{rot}):

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}}
 \tag{2.10}$$

Es herrscht kein Gleichgewicht zwischen den Temperaturen, die Ungleichung (2.10) besagt, dass die verschiedenen Freiheitsgrade im Molekularstrahl unterschiedlich einfrieren.

Im Molekularstrahl können tiefe Temperaturen erreicht werden, bei denen nur die elektronischen Grundzustände bezüglich Rotation und Vibration besetzt werden. Mit einem durchstimmbaren Laser können Moleküle aus diesen Niveaus angeregt und

ionisiert werden. Da die Anregung aus wenigen besetzten Zuständen erfolgt, vermindert sich die Zahl der Übergangslinien bei der Molekularstrahltechnik im Vergleich zu den Gasphasenuntersuchungen stark und die Spektren lassen sich einfacher analysieren.

2.4. Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung Wasserstoffbrückengebundener Systeme

Aufgrund der schmalbandigen, kohärenten und intensiven Strahlungseigenschaften der Laser, ist dies ein fundamentales Werkzeug zur spektroskopischen Untersuchung von Molekülen und Clustern. Bei der Massenspektroskopie werden die Laser hauptsächlich für die Desorption und Ionisation eingesetzt. Mit einem Lichtquant $E = h \cdot \nu$ werden Valenzelektronen der Analytsubstanzen in das Ionisationskontinuum überführt. Das Analytmolekül, welches dabei ein Elektron verliert, kann so mit Hilfe einer Ionenoptik kombiniert mit einer Detektoreinheit massenselektiv nachgewiesen werden. Eine weitere Selektivität bietet die Durchstimbarkeit des eingesetzten Farbstofflasers. So können Analytmoleküle derselben Masse, aber verschiedener Zusammensetzungen oder unterschiedlicher Konformere aus dem Molekularstrahl nach ihren Anregungsenergien herausgefiltert werden.

Zur Strukturaufklärung eines Aggregats wurden in dieser Arbeit zwei Laserspektroskopische Methoden angewandt. Zum einen wurde mittels eines durchstimmbaren UV-Lasers von Molekülen (Phe, PAE, Tyr, TRA, Trp, PhOH, Trypthamin) und deren Wassercluster die elektronischen Zustände (S_1) und die angeregten Zustände im S_1 abgetastet; zum anderen wurden mit einem durchstimmbaren IR-Laser die charakteristischen OH-, NH-Schwingungen von Molekülen und deren Aggregaten identifiziert.

2.4.1. R2PI-Spektroskopie

Bei der R2PI(Resonant 2 Photon Ionisation)-Spektroskopie absorbieren die untersuchten UV-Chromophore zwei Photonen, wobei die erste Photonenabsorption resonant erfolgt. Durch Absorption des ersten resonanten Photons wird das Molekül aus dem Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 überführt. Innerhalb der Lebensdauer von S_1 findet die zweite Photonenabsorption statt. Mit dieser Energie wird das System ionisiert. Dafür muss im Laserpuls eine genügend große Photonendichte vorhanden sein um beide Absorptionsschritte zu gewährleisten.

Gewöhnlich wurde in dieser Arbeit mit UV-Intensitäten zwischen 40-100 μJ bei einer Pulslänge von ca. 15ns gearbeitet. Als Chromophor fungieren hier aromatische Moleküle, dessen Übergang $S_0 \leftarrow S_1$ einer π, π^* -Anregung entspricht. Das Ionisationspotenzial (IP) liegt bei 8-10 eV und die Anregungsenergie des Lasers bei ca. 4,5 eV. Diese Anregungsenergie wird mit einem Farbstofflaser, dessen Ausgangsstrahlung auf 250-280 nm frequenzverdoppelt wird, erreicht. Die oben genannte Methode erläutert das allgemeine Prinzip der zwei Photonenabsorptionen. In der Praxis werden 1C-R2PI und 2C-R2PI angewendet. Diese beiden Anwendungsmethoden sind von der Lage der Energieniveaus der Moleküle abhängig. Bei der 1C-R2PI Methode, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde, absorbieren die Moleküle oder Cluster aus demselben Laserpuls zwei Photonen gleicher Wellenlänge. Da die Anregung resonant stattfindet, spiegeln die Banden in den UV-Spektren reale Zwischenzustände wieder. Die 1C-R2PI Spektroskopiemethode (Abb.2.5) wird gewöhnlicher Weise eingesetzt, wenn die Anregungsenergie ($S_1 \leftarrow S_0$) vergleichbar groß ist wie die Energie zum Überführen der Analytmoleküle aus S_1 in das Ionisationskontinuum ($\text{IK} \leftarrow S_1$). Ist der $\text{IK} \leftarrow S_1$ Übergang gegenüber der Anregungsenergie ($S_1 \leftarrow S_0$) kleiner, werden meistens Photofragmenten beobachtet. Diese Fragmentationsvorgänge können durch eine sanfte Ionisation vermieden werden. Ein Ausweg bietet die 2C-R2PI Methode. Bei dieser Methode wird für den Ionisationsschritt eine zweite Farbe eingesetzt. Die Abbildung 2.6 zeigt das physikalische Schema einer 2C-R2PI Methode. Hier wird mit fest gehaltener Anregungsenergie und schwacher Laserintensität der resonante Übergang (Anregung) gewährleistet. Innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands wird die durchstimmbare zweite Farbe eingekoppelt. Wird nun die IP mit dem zweiten Laser erreicht, wird eine stufenförmige Ionenintensität empfangen. Dadurch können mit 2C-R2PI Ionisationspotentiale bestimmt werden [20].

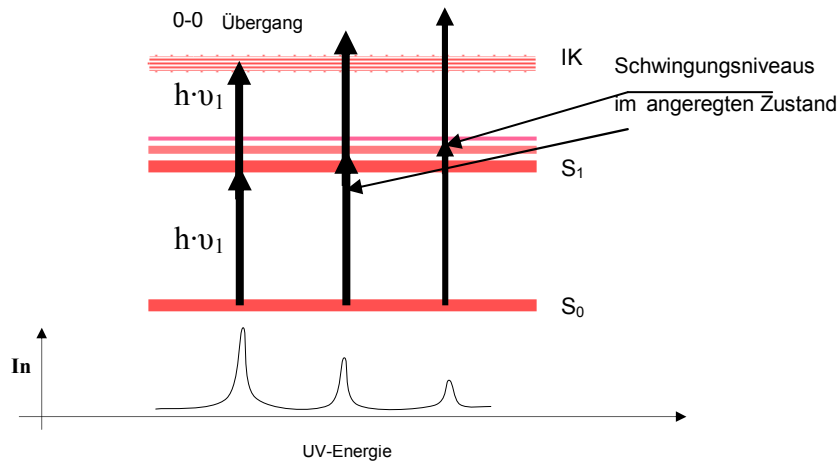


Abb.2.5: 1C-R2PI-Technik. Sowohl für Anregung des Zwischenzustandes S_1 als auch für Ionisation absorbiert das untersuchte System zwei Photonen mit gleicher Energie.

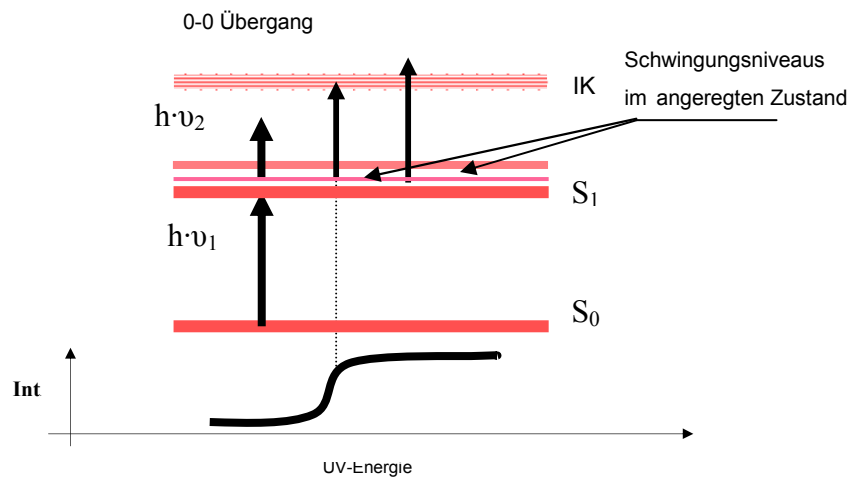


Abb.2.6: 2C-R2PI-Spektroskopie: für Anregung und für Ionisation werden zwei verschiedene Photonen mit der Energien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ absorbiert.

2.4.2 IR/R2PI –Doppelresonanzspektroskopie

Für die Strukturaufklärung von Molekülaggregaten ist die IR/R2PI-Technik eine bedeutende Methode. Es werden zuerst die charakteristischen Schwingungsbanden in S_0 -Zustand von einem Chromophor gemessen. Durch die Einstellung unterschiedlicher Expansionsbedingungen werden Aggregate unterschiedlicher Größen einer Überschallexpansion erzeugt. Nun werden die charakteristischen Schwingungsbanden

der Molekülcluster vermessen und mit den Spektren von Chromophor-Schwingungsbanden verglichen. Wird eine charakteristische Bande verschoben, folgt daraus, dass das Solvatmolekül an die verschobene charakteristische Gruppe gebunden ist.

Abb.2.7 zeigt die physikalische Methode wie ein IR/R2PI Spektrum aufgenommen wird. Der durch die R2PI- Spektroskopie gemessene $S_0 \leftarrow S_1$ Übergang wird mit einem UV-Laser fixiert. Durch diese festgehaltene UV-Übergangsenergie erhält man zeitlich ein konstantes Ionensignal. Strahlt man einen durchstimmbaren IR-Laserpuls, der auf einen Übergang im Solvatmolekül abgestimmt ist, vor dem UV-Laserpuls ein, so werden die Moleküle aus dem elektronischen, schwingungslosen Grundzustand depopuliert. Dadurch ist eine UV-Resonanz nicht mehr möglich und die Ionenintensität sinkt ab. Wird der IR-Laser wieder außer Resonanz gebracht, so steigt die Ionenintensität wieder auf das ursprüngliche Niveau. Obwohl man diese Methode als Doppelresonanzspektroskopie bezeichnet, wird hier die UV-Resonanz mit Hilfe eines frühzeitig gekoppelten IR-Pulses gestört. Anders ausgedrückt, werden die mittels Überschallexpansion gekühlten Moleküle mit einem IR-Puls gezielt wieder beheizt. Da die UV-Resonanz auf kalte Moleküle eingestellt worden ist, kommt es zu einer Intensitätsabsenkung der Ionen.

Obwohl das R2PI-Spektrum von überschallgekühlten Molekülen sehr vereinfacht ist, werden verschiedene UV-Banden beobachtet. Im Molekülstrahl werden je nach Kühlungsbedingungen verschiedene Struktur- bzw. Konformationsisomere (siehe Kapitel 6) des Chromophors vorliegen, die für jedes Isomer charakteristische $S_0 \leftarrow S_1$ Übergänge besitzen. Desweiteren können durch elektronische Anregung intramolekulare Schwingungen angeregt werden. Bei Aggregaten können durch elektronische Anregung intermolekulare Moden (vdW) angeregt werden. Auch die verschiedenen Anordnungen der solvat Moleküle (vdW-Isomere), sowie vdW-Fragmentation von höheren Aggregaten, können in Spektren von niedrigen Aggregaten zusätzliche Banden liefern.

Der letztgenannte Effekt beruht auf Anregung der intramolekularen Moden im ionischen Zustand. Dadurch kann das Aggregat unter Verlust eines Solvat-Moleküls stabilisiert werden.

Die Zuordnung der oben genannten Banden können mit Hilfe der R2PI/IR-Spektroskopie [12] durchgeführt werden. Bei dieser Spektroskopiemethode wird der umgekehrte Weg wie bei der IR/R2PI-Methode angewandt. Zuerst werden die charakteristischen Schwingungsfrequenzen von einem bestimmten Konformer fest gehalten; wird danach ein R2PI- Spektrum aufgenommen, so werden die Banden, die zum selben Konformer gehören im R2PI-Spektrum abgeschwächt.

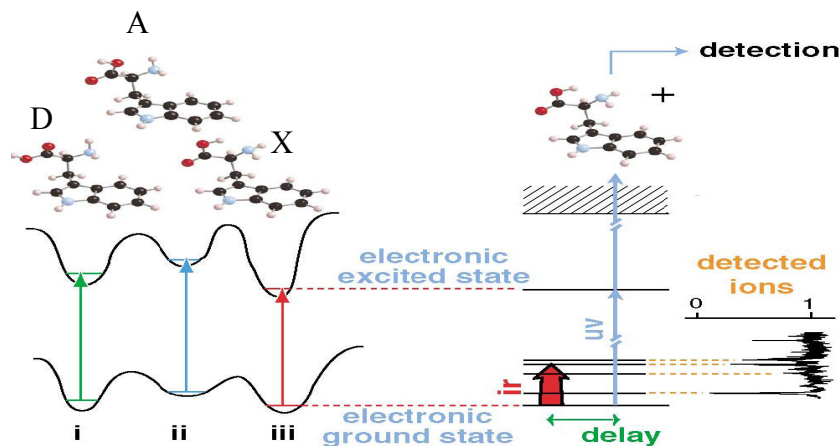


Abb.2.7: IR/R2PI-Aufnahmetechnik: Im Molekularstrahl liegen hier drei Tryptophan-Konformerisomere A,D,X vor, die sich durch ihre $S_0 \leftarrow S_1$ Übergangsenergie unterscheiden. Am UV-Laser wird die $S_0 \leftarrow S_1$ Übergangsenergie von Konformer X festgehalten und der elektronische Grundzustand durch Scannen mit einem IR-Laser entvölkert; dadurch wird die UV-Resonanz gestört und wird eine kleinere Ionenintensität beobachtet. Abbildung entnommen aus Ref. [98]

Eine weitere effektive Methode um Banden im R2PI- Spektren zu untersuchen ist die UV-UV-Verarmungsspektroskopie (UV-UV hole burn spectroscopy) [21-23].

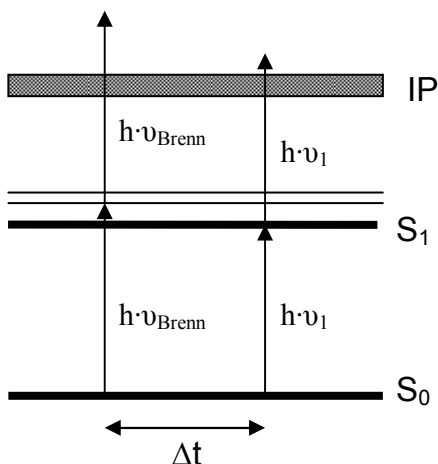


Abb.2.8:
UV-UV Lochbrennspektroskopie:
Hier wird vorzeitig mit einem durchstimmbaren UV-Laser (Brennlaser) der Grundzustand entvölkert. Dadurch wird der Resonante Schritt von R2PI unterbrochen, dies führt wiederum zu einer Intensitätsabschwächung der Ionen.

Die Vorgehensweise ist prinzipiell ähnlich zu der IR/R2PI-Technik. Hier bei wird der Grundzustand mit einem UV-Laser depopuliert und mit einem weiteren UV-Laser abgefragt (Abb.2.8). Im R2PI-Spektrum werden so ebenfalls alle Banden, die zum selben Konformer gehören abgeschwächt.

2.4.3 LIF- Spektroskopie

Eine zur R2PI-Spektroskopie vergleichbare Messtechnik ist die LIF (Laser Induzierte Fluoreszenz)-Spektroskopie[24,116]. Hier werden wie in Abb.2.9 gezeigt, mit einem durchstimmbaren UV-Laser Schwingungsniveaus im S_1 -Zustand der Moleküle oder Aggregate angeregt und so Fluoreszenz-Spektren aufgenommen. Der Vorteil liegt darin, dass man unabhängig von Ionisationspotenzial Spektren aufnehmen kann. Keine Massenselektivität oder strahlungslose Übergänge wie beim Inter-System-Crossing (ISC) wirken sich hier nachteilig aus. Eine Strukturaufklärung wie bei der IR/R2PI Methode kann mit Hilfe der IR/LIF-Spektroskopie ebenfalls betreiben werden [25].

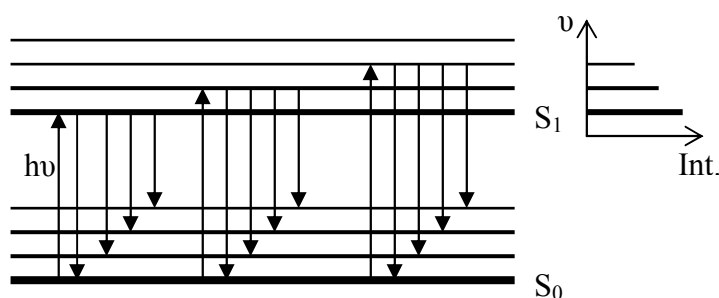


Abb.2.9: LIF-Spektroskopie: Mit einem durchstimmbaren UV-Laser werden Moleküle angeregt. Es wird die Fluoreszenz aufgenommen, die die realen Zwischenzustände im angeregten Zustand widerspiegeln.

2.5. Überführung der Biomoleküle in die Gasphase

Um schwerflüchtige Substanzen wie Biomoleküle in die Gasphase bringen, können verschiedene Methoden wie z.B. thermisches Heizen oder die Laser-Desorptionmethoden [26], MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) [27,28], Mikrotröpfchen Methode (LILBID) [29-31] angewendet werden.

In dieser Arbeit wurde die thermische Heizmethode angewendet. Dazu wurde als Quelle eine selbstgebaute Heizkammer (Ofen) kombiniert mit einem General Valve-9

Pulsdüse verwendet. Diese gepulste Quelle hat aufgrund längerer Messzeiten (20 Std. für temperaturanfällige Substanzen wie Tryptophan) einen großen Vorteil gegenüber vergleichbaren Methoden. Es wurden Ioneninstabilitäten bei höheren Temperaturen (über 200°C) beobachtet. Ab dieser Temperatur muss auch eine thermische Ausdehnung des Nadelventils und des Ofenkörpers in Kauf genommen werden. Abgesehen von diesen Nachteilen, ist die Ofenquelle eine der am Einfachsten zu realisierenden und mechanisch stabilsten Quellen. In Kapitel 3 wird dies näher erklärt.

3. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die Hauptbestandteile der experimentellen Anordnung näher erläutert. Um Moleküle oder molekulare Komplexe (schwerflüchtige Substanzen) in einer Überschallexpansion mittels kohärenter Lichtquellen untersuchen zu können, wird die folgende experimentelle Anordnung (Abb.3.1) benötigt:

- Das Ofensystem:** Eine Quelle (Ofen), um schwerflüchtige Substanzen in die Gasphase zu überführen
- Das Vakuumsystem:** Vakuumkammer, um die Ausbildung einer Überschallexpansion zu gewährleisten
- Das Lasersystem:** IR- und UV- Lasersysteme zum Anregen und Ionisieren der Substanzen (und Gewährleistung der Wellenlängenselektivität)
- Das RE-TOF-MS:** Massenspektrometer zur Massenselektivität
- Das Datenerfassungs- und Experimentsteuerungssystem**

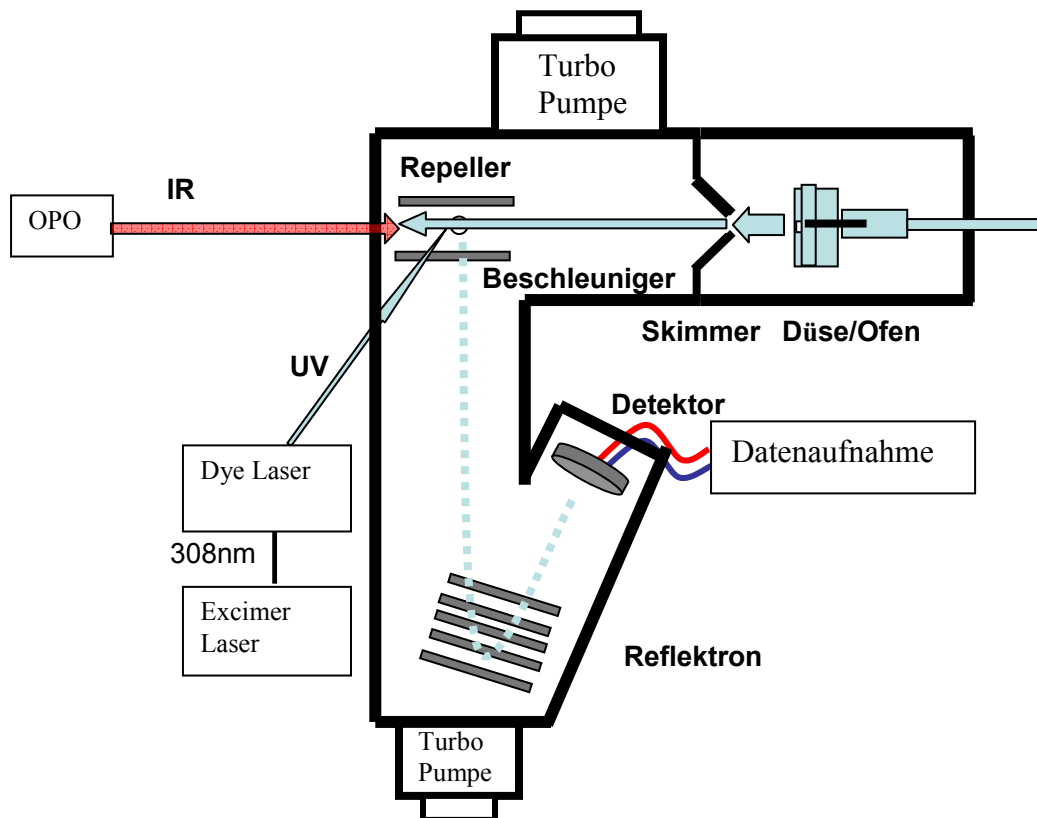


Abb.3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus; Molekülstrahl und IR-Strahl sind kollinear überlagert, der UV-Laserstrahl wird senkrecht dazu eingekoppelt

3.1. Das Ofensystem

Um Biomoleküle in die Gasphase überführen zu können, wurde ein dafür speziell hergestellter Edelstahllofen benutzt (Abb.3.2). Er ist zylinderförmig aufgebaut. In die Probenkammer werden ~150 mg Substanz eingefüllt. Hier werden Moleküle durch Heizen in die Gasphase gebracht und durch die Düse mit inertem Trägergas ins Vakuum expandiert. Für den gepulsten Düsenbetrieb wurde ein Stempel aus PEEK integriert in eine General Valve Spule, angebracht. Zwischen Ofenkörper und Düsendeckel wurde ein goldbeschichteter Kupferdichtungsring (C16, UHV) gepresst. Mit dem außen aufgebrauchten Heizdraht kann man den Ofen bis zu einer Temperatur von ca. 500 °C heizen; allerdings sind mit einem PEEK-Stempel oder Kalrez-Stempel nur Temperaturen bis ca. 300 °C möglich. Um den Temperaturgradienten innerhalb des Ofens zu minimieren, sind zwei PT1000-Tempersensoren im Ofenkörper eingelassen; einer nahe am Heizdraht, der andere nahe am Tiegel. Beide sind mit einem Thermogussmaterial in zwei Bohrungen einzementiert. Das Ofensystem wird mit einer speziell hierfür hergestellten Mikroprozessorsteuerung, die von Dipl. Ing.(FH) Martin Engels entwickelt worden ist, betrieben. Mit solch einer Ofenanordnung kann im Hochvakuum innerhalb von wenigen Minuten eine Temperatur von 300 °C erreicht werden. Die Temperaturschwankung am Ofen (Tiegel) beträgt während einer Messphase $\pm 0,5$ °C.

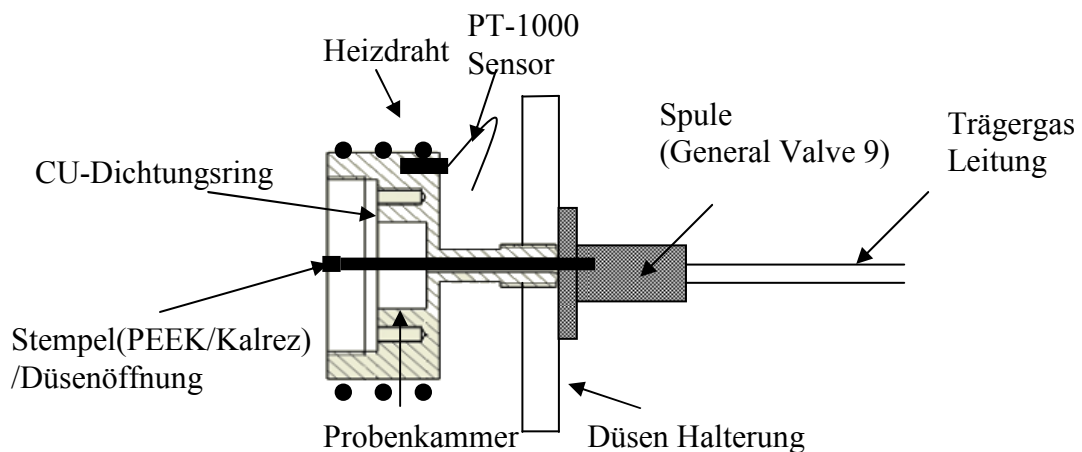


Abb.3.2: Thermische Quelle zum überführen der Biomoleküle in die Gasphase.

Mit diesem Ofen konnten Langzeitmessungen von bis zu 20 Std. durchgeführt werden. Ein begrenzender Faktor für die Messungen ist die thermische Zersetzung der Moleküle, was nicht vermeidbar ist. Ein anderer Nachteil besteht darin, dass, wenn der Ofen über 200 °C hochgefahren wird, durch eine thermische Ausdehnung des Nadelventils die Düse blockiert wird. Dies wurde durch eine Schrittmotoreinheit gelöst, die durch Zurückschieben der Nadelventileinheit wieder den gepulsten Zustand hergestellt hat. Bei dieser Quelle spielt der Düsendurchmesser eine große Rolle. Mit kleineren Düsenöffnungen (unterhalb 500 µm) ist die Aufenthaltsdauer von Molekülen im Ofenbereich im Vergleich zu einer Düse mit einer Düsenöffnung von 800 µm viel größer. Es wurden dadurch vermehrt thermische Zersetzungsprodukte beobachtet als bei Verwendung größerer Düsenöffnungen.

3.2. Das Vakuumsystem

Abb.3.3 zeigt die Schnittzeichnung des Vakuumsystems. Das System ist mit einer konischen Blende (Skimmer S) auf zwei Unterräume, Expansionskammer (EK) und Ionisationskammer (IK), aufgeteilt. Durch den Skimmer werden heiße Randstrahlen vom Molekülstrahl abgeschält und nur der kalte Zentralstrahl wird in den Ionisationsraum gelassen. Die spezielle Form des Skimmers ist gut geeignet um herausgeschälte Randstrahlen nicht in den Molekülstrahl zu reflektieren. Die so herausselektierten heißen Moleküle werden mit Vakuumpumpen aus der Expansionskammer abgepumpt. Der Ofen mit der integrierten und gepulsten Düse (D) (General Valve, Serie 9) zur Erzeugung des Überschallstrahls befindet sich in der Expansionskammer. Dieser Raum wird mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe (Saugleistung 3000 l/s) evakuiert (DP: Varian VHS 400). Ohne den Betrieb der gepulsten Düse beträgt das Endvakuum $\sim 10^{-6}$ mbar und mit Betrieb $\sim 10^{-4}$ mbar. Mit dem Plattenventil (PV) kann die Öldiffusionspumpe von der Expansionskammer entkoppelt werden. Die Dampfsperre(DS) verhindert, dass Öldämpfe in die Apparatur gelangen.

In der Ionisationskammer befindet sich das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer (RE-TOF-MS). Dieser Raum wird mit Hilfe zweier Turbomolekularpumpen (Leybold-Heraeus Turbovac TP1: 1000, 250 und TP2: 361; 160) evakuiert. Die Vakuümüte liegt bei $\sim 10^{-7}$ mbar, diese wird durch den Betrieb der Düse auf $\sim 10^{-6}$ mbar reduziert. Eine Wälzkolbenpumpe (Balzers WKP 500) und eine zweistufige Drehschieberpumpe

(Balzers DUO 60A) sind mit beiden Räumen gekoppelt um eine Vorvakuumgüte von mind. 10^{-3} mbar zu gewährleisten. Dies ist notwendig um die Öldiffusionspumpe und danach die beiden Turbopumpen betreiben zu können. Zur Messung der Vakuumgüte dient ein Wärmeleitungsvakuummeter (Balzers TPG 300) und ein Ionisationsvakuummeter (Balzers, BA-Röhre 1MR120).

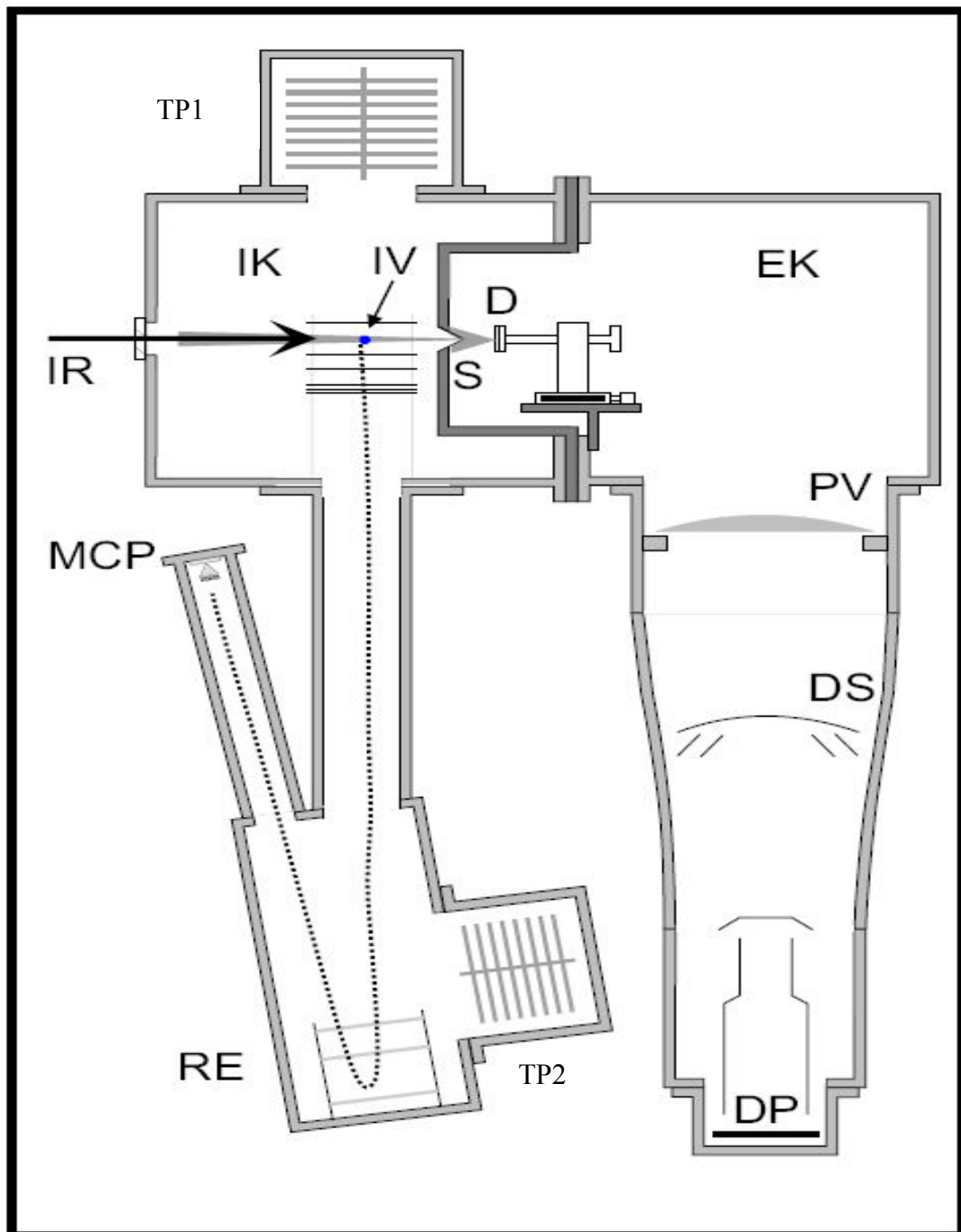


Abb.3.3: Gesamtaufbau des Vakuumsystem

3.3.1 Das Lasersystem: UV -Quelle

Für die elektronische Anregung von Molekülen oder Molekülkomplexen wird ein UV-Laser, hierfür dient ein Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2002), der mit Hilfe eines XeCl-Excimerlasers (Lambda Physik LPX 200) gepumpt wird. Der XeCl-Excimerlaser wird mit einer Frequenz von 10 Hz betrieben und emittiert einen bei einer Wellenlänge von 308 nm und einer Pulsbreite von 20 ns. Die maximale Pulsenergie beträgt 500 mJ bei einer Betriebsspannung von 22 kV. Im Laufe des Betriebs altert die Gasfüllung; nach ca. $5 \cdot 10^6$ Schüssen erreicht man nur noch eine Pulsenergie von ca. 100 mJ. Da diese Energie nicht mehr zur Anregung des Farbstofflasers ausreicht, muss die Gasfüllung gewechselt werden.

Wie der Name sagt, besteht beim Farbstofflaser das aktive Lasermedium aus organischen, in Alkohol gelösten Farbstoffen. Aufgrund der großen Anzahl von Atomen (50-100) haben gelöste Farbstoffmoleküle nahe beieinander liegende Rotations-Schwingungsniveaus, es entsteht eine breitbandige Emission. Um die Durchstimbarkeit zu gewährleisten, werden in den Resonator wellenlängenselektive Elemente eingebaut. In diesem Fall wird die Durchstimmung durch das Drehen einer Littrow-Gitter-Anordnung [32] realisiert. Hierbei wird an Stelle eines Resonatorspiegels ein Littrow-Gitter eingesetzt. Der Farbstofflaser wird mit Coumarin 153 ($\lambda_{\max}=540$ nm) betrieben und kann auf einer Breite von 50nm durchgestimmt werden. Da für das elektronische Anregen von organischen Molekülen 7-10 eV benötigt werden, muss die Frequenz des Farbstofflasers verdoppelt werden bzw. dessen Emissionswellenlänge halbiert werden. Diese sog. Erzeugung der zweiten harmonischen Oberwelle(SHG) geschieht mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls aus Barium- β Borat (BBO). Ein Auto-Tracker-System (Radiant Dyes) dreht den Kristall jeweils so, dass auch beim Durchstimmen der Wellenlänge eine Phasenanpassung und somit eine Konvertierung in die zweite Harmonischen immer gewährleistet ist. Durch den Einsatz eines Kompensationskristalls aus Quarz wird ein Strahlversatz ausgeglichen.

Der so erzeugte und zur Ionisation verwendete Laserstrahl hat einen Durchmesser von 2 mm und eine Pulsenergie von 40-180 μ J. Die Messung der Energie des Laserpulses erfolgt mit Hilfe eines pyroelektrischen Detektors (Laser Precision RjP 735).

3.3.2 Das Lasersystem: IR –Quelle

Viele Moleküle besitzen im Spektralbereich $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ CH, NH, OH – Streckschwingungen. Um diese nachzuweisen oder anzuregen, wurde in dieser Arbeit ein so genannter optisch parametrischer Oszillator (OPO) verwendet. Der in dieser Arbeit verwendete IR-OPO ist, zwischen $2900 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ durchstimmbare. Der Aufbau ist in Abb.3.4 dargestellt. Dieser ist ein weiterentwickelter Aufbau, ausgehend von dem erstmals vorgestellten Aufbau von Huiskens [33]. Der zwischen zwei Resonatorspiegeln (2) auf einem Drehtisch angebrachte LiNbO_3 –Kristall wird mit einem intensiven Pumplaser (160mJ/Puls) durchstrahlt. Als Pumplaser für den OPO dient ein Nd:YAG-Laser ($\lambda=1064\text{nm}$, Pulsdauer 10ns, Continuum NY 81). Der Pumpstrahl wird mit den Spiegeln (9) umgelenkt und nach einer Verzögerungsstrecke durch einen Polarisator (1) und ein Brewster-Fenster (4) zum LiNbO_3 –Kristall über den Spiegel (3) eingekoppelt. Im Kristall werden, Idler- und Signalstrahlen generiert. Nachdem der Pumpstrahl den OPO-Kristall passiert hat, wird dieser mit dem Spiegel (3), der für die Idler- und Signalstrahlen transparent ist, aus der OPO Strahlachse heraus zu einem Beamdump (7) hin reflektiert. Durch das mehrfache Passieren von Idler und Signal innerhalb des Resonators, werden die Idler- und Signalstrahlen verstärkt. Dabei ist der in Austrittsrichtung angebrachte Resonatorspiegel für die Idlerstrahlung durchlässig. Die so generierte und verstärkte Idlerstrahlung ist breitbandig ($\Delta\nu=20 \text{ cm}^{-1}$) und noch nicht optimal für die Messungen geeignet. Zur Reduzierung der Bandbreite wird der OPO mit einer schmalbandigen IR-Strahlung der gleichen Zentralwelle geseedet. Ein Bruchteil der zweiten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{VIS}}=532 \text{ nm}$ wird über den teildurchlässigen Spiegel (8) in den Farbstofflaser (Continuum ND 60, Farbstoff DCM) als Pumpstrahl weitergeleitet. Im Farbstofflaser wird durchstimmbare Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{\text{Dye}}=610\text{-}670 \text{ nm}$ generiert. Diese wird mit dem restlichen Teil des zweiten harmonischen Strahles ($\lambda_{\text{VIS}}=532 \text{ nm}$) parallel überlagert und anschließend über ein Umlenkprisma (10) durch die Brewster-Fenster (4) auf den Seeder-Kristall, der ebenfalls ein LiNbO_3 –Kristall ist, eingekoppelt. Im Kristall wird die Differenzfrequenz der beiden Strahlen gemäß folgender Beziehung generiert:

$$\frac{1}{\lambda_{IR}} = \frac{1}{\lambda_{532}} - \frac{1}{\lambda_{Dye}} \quad (3.1)$$

Dabei muss die Phasenanpassungsbedingung $\mathbf{k}_{IR} = \mathbf{k}_{532} + \mathbf{k}_{Dye}$ erfüllt sein, diese wird durch das Drehen des Seeder-Kristalls eingehalten.

Die Bandbreite des Differenzfrequenzstrahles beträgt $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und wird mit der Fehlerfortpflanzung der Gleichung (3.1) berechnet. Sie ist von der Bandbreite des YAG und Farbstofflasers abhängig und wird mit folgender Gleichung berechnet.

$$(\Delta v_{DFG})^2 = (\Delta v_{VIS})^2 + (\Delta v_{Dye})^2 \quad (3.2)$$

Schließlich wird der OPO-Resonator mit der schmalbandigen Differenzfrequenz geseedet; dadurch strahlt der OPO mit derselben Bandbreite wie der Seeder-Strahl mit derselben Wellenlänge.

Die Wellenlängeabstimmung der Idlerstrahlung erfolgt durch Drehen des OPO- und des DFG- Kristalls mit Hilfe einer Schrittmotorsteuerung (Mike Oriel 18011). Der Seederstrahl wird, bevor er zur Idlerstrahlung einkoppelt, mit Hilfe eines Siliziumfenster (6) von den beiden Strahlen λ_{Dye} und λ_{532} getrennt. Ein kleiner Teil der Intensität wird auf einem pyroelektrischen Detektor (5) reflektiert und auf einem Oszilloskop zur Überwachung dargestellt. Der Idlerstrahl hat eine Leistung von bis zu 10 mJ/Puls und wird mit einem Goldspiegel durch ein Calciumfluoridfenster in die Vakuumapparatur kollinear zum Molekülstrahl eingekoppelt.

Durch OH-Ionen im OPO-Kristall wird die Idlerstrahlung zwischen $3460\text{-}3530 \text{ cm}^{-1}$ stark absorbiert. Bei 3480 cm^{-1} hat die Idlerstrahlung aufgrund dieser Absorption nur noch eine Ausgangsleistung von 1mJ/Puls .

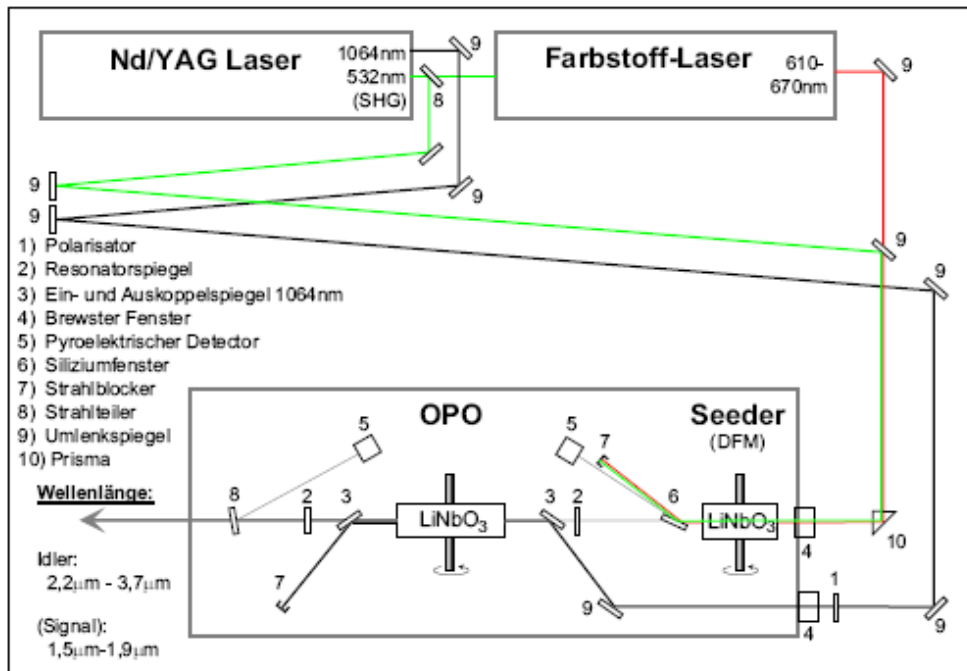


Abb.3.4: Gesamtaufbau des hochauflösenden IR-Lasersystems

3.4. Das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer (RE-TOF-MS)

Nach dem die kalten Moleküle den Skimmer passiert haben, werden sie zwischen dem Repeller und der Beschleunigerelektrode (IV) von dem UV-Laser ionisiert. Die Ionen werden mit dem Repeller (Spannung +3,4 kV) zur Beschleunigerelektrode hin beschleunigt. Die Beschleunigerelektrode hat ein Potenzial von +2,8kV und besitzt eine Öffnung, die mit einem Goldnetz bedeckt ist. Mit dem Passieren der Beschleunigerelektrode werden die Ionen über eine Flugstrecke von 130 cm auf das Reflektron[34] hin beschleunigt. Das Reflektron besteht aus parallel hintereinander angebrachten Lochelektroden, die ebenfalls mit Gold Netzen bestückt sind. Die einzelnen Reflektronelektroden sind zueinander über Widerstände von 1M Ω gekoppelt, um einen sanften Spannungsabfall zu gewährleisten. Das Reflektron wird mit einer Spannung von +4,9 kV betrieben. Standort des Reflektrons ist der Ortsfokus der Ionen, wo sie räumlich vereint sind (Wiley-McLaren Anordnung) [35]. Im Reflektron werden

die Ionen an der ersten Elektrode stark abgebremst, durch die weiter folgenden Elektroden werden sie auf den Detektor hin reflektiert. Schnellere Ionen werden in das Reflektorn tiefer eindringen als die langsameren Ionen. So kann durch eine Variation des Potentials am Reflektorn der Energiefokus auf den Detektor verschoben werden. Der Detektor ist in einer Tandem-Anordnung aufgebaut und besteht (Chevronanordnung) aus zwei Mikrokanalplatten, wie in Abbildung 3.5 gezeigt (MCPs Micro Channel Plates, Galileo). Er ist 50 cm vom Reflektorn entfernt montiert. Die vom Reflektorn reflektierten Ionen werden durch das Anlegen eines negativen Potentials ($V_{MCP} = -1,9 \text{ kV}$) am Micro Channel Plate (MCP) angezogen. Das Funktionsprinzip eines MCP's ist ähnlich wie ein Sekundärelektronenvervielfacher; ein Unterschied des MCPs ist, dass sie dicht beieinander liegende Mikrokanäle, um 8° zum Ionenstrahlachse geneigt, besitzen. Passiert ein Ion einen Kanal, so löst es im Kanal Elektronen aus; diese Elektronen wiederum lösen durch Passieren des zweiten MCP's durch einen lawinenartigen Effekt weitere Elektronen aus. Mit solch einer Anordnung wird am Ende eine Verstärkung mit Faktor 10^7 erzielt.

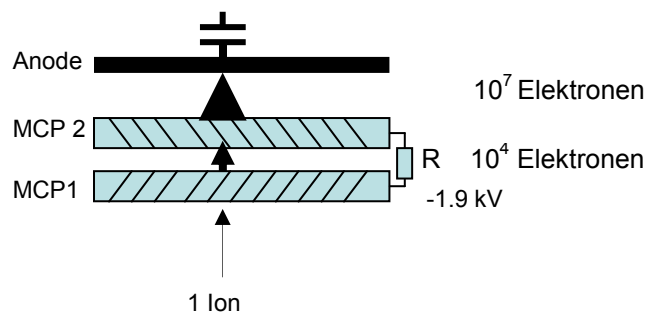


Abb.3.5: Chevron Anordnung von zwei parallel angebrachten MCP's.

3.5. Das Datenerfassungs- und Experimentsteuerungssystem

Die zeitliche Synchronisation von IR-, UV-Pulse und Molekülstrahl sowie dem Datenaufnahmezyklus werden durch zwei Delay-Generatoren (Stanford Research DG 535) gesteuert (Abb.3.6). Der erste Delay-Generator (DG1) wird intern betrieben und steuert den Q-Switch (Kanal A) und die Blitzlampe (Kanal C) des Nd:YAG-Lasers, die gepulste Düse (Kanal B) sowie den Excimer-Laser (Kanal D). Der zweite Delay-Generator (DG2) wird durch Aufnahme von Streulichtpulsen des Excimer-Lasers extern

getriggert. Die Startzeit für die Datenaufnahme sowie die Online-Beobachtung des Signals am Oszilloskop wird mit Hilfe dieses Delay-Generators gewährleistet.

In Abbildung 3.7 wird die zeitliche Hierarchie der verschiedenen Pulse zur Aufnahme eines IR/R2PI-Spektrums gezeigt.

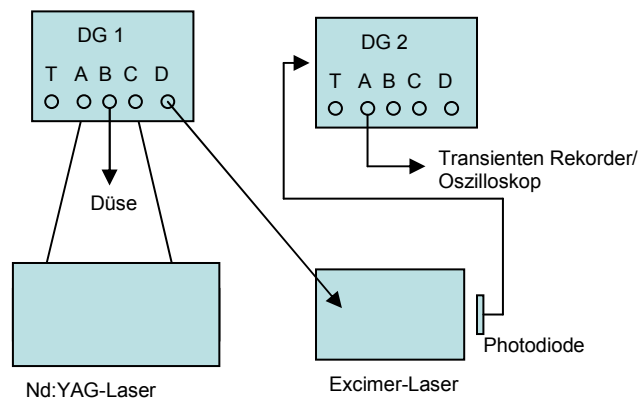


Abb.3.6: Blockschaltbild der Auslöseeinheiten.

Die aus dem MCP's ausgelösten Elektronen werden im Detektor in ein Stromsignal umgewandelt. Dieses wird mit einer Anode (Arbeitswiderstand 50Ω) in eine Spannung transformiert. Die Spannung wird mit einem Verstärker verstärkt und zu einem Transientenrekorder weitergeleitet. Der Transientenrekorder ist über eine CAMAC-Schnittstelle an einem Computer angeschlossen und die Daten werden auf diese Weise visualisiert. Um die experimentellen Parameter zu optimieren, werden die Signale synchron auf einem Oszilloskop dargestellt.

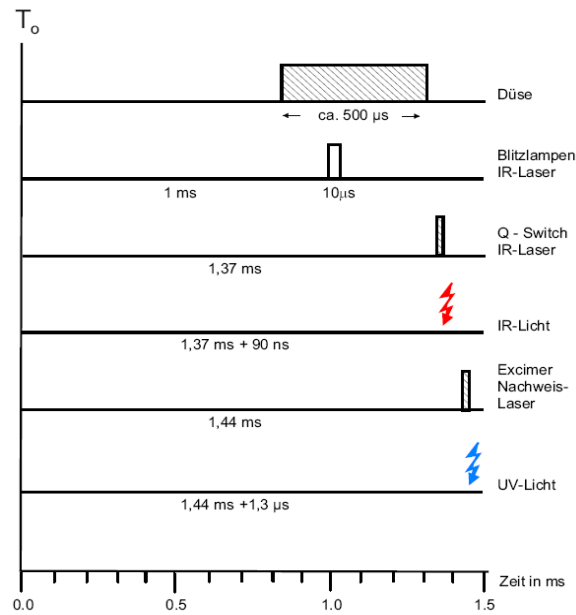


Abb.3.7: Zeitliche Hierarchie der eingestellten Auslösepulse.

3.6. Verwendete Substanzen

In dieser Arbeit wurde als Trägergas Xe (Linde, Reinheit 4,0), Ne (Air Liquide, Reinheit 5,0), Ar (Messer, Reinheit 4,8), He (Air Liquide, Reinheit 4,6) bzw. ein Ammoniak/He-Gemisch (Messer, 1,01 Vol-% Ammoniak) verwendet. Es werden die Aminosäuren Phenylalanin (Aldrich), Tyrosin (Fluka), Tryptophan (Fluka) mit einer Reinheit über 99% ohne weitere Reinigung verwendet. Das Wasser wurde bidestilliert verwendet.

4. Ausgewählte theoretische Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Rechenmethoden zur Untersuchung der verschiedenen Konformere von Aminosäuren und ihrer Wassercluster verwendet. Ziel ist es dabei optimierte Molekülgeometrien (Energiminimums-Strukturen) zu erhalten. Aus diesem Grund soll hier kurz auf dabei verwendete Näherungsmethoden eingegangen werden.

Der Gesamt Hamilton-Operator H_G für ein Molekül wird durch die kinetische Energien T und potenzielle Energien V mit folgender Gleichung beschrieben:

$$H_G = T_N + V_{N,N} + T_E + V_{E,E} + V_{E,N} \quad (4.1)$$

Wobei hier gilt:

- T_N : Kinetische Energie der Kerne
- $V_{N,N}$: Kern –Kern-Wechselwirkungsenergie
- T_E : Kinetische Energie der Elektronen
- $V_{E,E}$: Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie
- $V_{E,N}$: Elektron-Kern-Wechselwirkungsenergie

Um die Gesamtenergie eines Moleküls (Vielteilchen-Problem) zu bestimmen, muss die nichtrelativistische, stationäre Schrödinger-Gleichung gelöst werden.

$$H_G |\Psi_G\rangle = E_G |\Psi_G\rangle \quad (4.2)$$

Diese beschreibt, aufgrund gegenseitiger Beeinflussung der Koordinaten in den Termen der potenziellen Energie, ein nicht exakt lösbares, nichtlineares gekoppeltes Differentialgleichungssystem 2-ter Ordnung. Deshalb werden zur Lösung der Schrödinger-Gleichung verschiedene numerische Näherungsmethoden verwendet. Eine Voraussetzung zur Anwendung dieser Methoden ist die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung), die aufgrund der trägeren Kernmasse die Kern- von der Elektronenbewegung durch einen Separationsansatz (4.3) in die Gleichungen (4.4) und (4.5) entkoppelt.

$$H_G = H_K + H_{el}, \quad |\Psi_G\rangle = |\Psi_K\rangle |\Psi_{el}\rangle \quad (4.3)$$

$$H_K |\Psi_K\rangle = E_K |\Psi_K\rangle \quad (4.4)$$

$$H_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Psi_{el}\rangle \quad (4.5)$$

4.1.1 Hamilton Operator für die Kernbewegung

Die relative zeitlich veränderliche Lage der Kerne zueinander in einem Molekül wird als Schwingungsbewegung dieses Moleküls aufgefasst. Die zugehörigen Energiezustände werden durch Lösen der Schrödinger-Gleichung (4.4) für die Kerne erhalten. Dabei setzt sich H_K wieder aus potenzieller Energie V und kinetischer Energie T zusammen. Zudem sind die Kernbewegungen über die gemischten Koordinaten in den Termen der potenziellen Energie miteinander gekoppelt. Dadurch wird ein N -atomiges Molekül durch $3N$ gekoppelte Differentialgleichungen zweiter Ordnung beschrieben. Um diese $3N$ Differentialgleichungen von einander entkoppeln zu können, wird eine orthogonale Transformation durchgeführt, durch die man die Normalmoden (Eigenwerte) und die Eigenfunktionen der Kerne gewinnt.

4.1.2 Hamilton Operator für die Elektronenbewegung

Der durch die BO-Näherung von der Kernbewegung entkoppelte elektronische Hamilton Operator H_{el} in Gleichung (4.5) setzt sich aus den Operatoren $T_E + V_{E,E} + V_{E,N}$ zusammen, wobei diese jeweils wiederum ein Mehrteilchenproblem beschreiben und sich nicht analytisch berechnen lassen. Eine Näherungslösung bietet die Hartree-Fock-Methode (HF-Methode). Hier werden alle gekoppelten Koordinaten in den Termen der potenziellen Energie durch ein effektives Potenzial ersetzt. Dadurch bewegt sich ein Elektron in dem gemittelten Feld der restlichen Elektronen. Hier wird die Gesamtelektronenwellenfunktion Ψ_{el} durch N Einelektronenwellenfunktionen $\Phi_i(\vec{r})$ unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips mit der Slater-Determinante wie folgt beschrieben:

$$|\Psi_{el}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_N(\vec{r}_1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.6)$$

Die Eielektronwellenfunktionen $\Phi_i(\vec{r})$ sind orthonormiert und lassen sich mit den Entwicklungskoeffizienten c_{ik} und atomaren Basisfunktionen ξ_k wie folgt schreiben:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_k c_{ik} \xi_k(\vec{r}_k) \quad (4.7)$$

Mit der Wellengleichung (4.7) und der Slater–Determinante (4.6) wird nach dem Rayleigh-Ritz-Prinzip die das Molekül optimal beschreibende gesamte elektronische Wellenfunktion erhalten, dabei wird die minimale Energie durch den Erwartungswert wie folgt ausgedrückt:

$$E_0 = \langle \Psi_{el} | H_{el} | \Psi_{el} \rangle \quad (4.8)$$

Hier werden die Eielektronen-Schrödingergleichungen über die Hartree-Fock-Gleichung (4.9) mit dem Fockoperator f beschrieben:

$$\hat{f}_i |\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle \quad (4.9)$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{r_{ij}} + V_{HF}(i) \quad (4.10)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben den Wasserstoff-Hamiltonoperator und $V_{HF}(i)$ ist das Hartree-Fock-Potenzial:

$$V_{HF}(i) = \sum_k (\hat{J}_k(i) - \hat{K}_k(i)) \quad (4.11)$$

wobei hier die J_k jeweils das Coulomb-Potential und die K_k jeweils den Austauschoperator darstellen. Da die Eielektron-Wellenfunktionen über J_k und K_k

miteinander gekoppelt sind, wird eine iterative Methode verwendet, die eine Anfangstestwellenfunktion $|\Phi'_i\rangle$ erfordert. Im Allgemeinen geschieht dies mit folgendem Schema:

$$\begin{aligned} \hat{f}_i(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N) |\Phi'_i\rangle &= \varepsilon'_i |\Phi'_i\rangle \\ \hat{f}_i(\Phi'_1, \Phi'_2, \dots, \Phi'_N) |\Phi''_i\rangle &= \varepsilon''_i |\Phi''_i\rangle \\ &\vdots \\ \hat{f}_i(\Phi_1^{k-1}, \Phi_2^{k-1}, \dots, \Phi_N^{k-1}) |\Phi^k_i\rangle &= \varepsilon^k_i |\Phi^k_i\rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

Wird nach k-1 Iterationen $\varepsilon_i^k = \varepsilon_i^{k-1} \pm \delta_i$ die Konvergenzgrenze mit sehr kleinem Energieunterschied δ_i erreicht, ist das Problem gelöst. Diese Methode wird als Self-Consistent-Field (SCF) bezeichnet.

Der mit der HF-Methode beschriebene Hamilton-Operator beinhaltet aufgrund der Annahme eines effektiven Potenzials keine korrelierten Bewegungen von Elektronen, und liefert daher ein systematisch ungenaues Ergebnis. Ein genaueres Ergebnis wird erzielt, wenn die Korrelationsenergie der Elektronen berücksichtigt wird, z. B. mittels der Møller-Plesset (MP)–Störungstheorie[36], wo die Korrelationsenergie als Störfaktor berücksichtigt wird.

Eine Alternative zur HF-Theorie bietet die Dichtefunktional-Theorie (DFT), welche ebenfalls eine Näherungsrechnung für die Grundzustandsenergie eines Moleküls darstellt. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem [37,38] besitzt der Grundzustand eines N-Elektronen-Systems eine eindeutige ortsabhängige Elektronendichte, wobei die Gesamtenergie, die aus folgenden Energie-Termen zusammen geschrieben wird, mit den Funktionalen der Elektronendichten ausgedrückt werden:

$$E(\rho) = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.13)$$

Die Energien sind hier:

$V_{ne}[\rho]$: Elektron-Kern-Coulomb-Wechselwirkungsenergie

$T[\rho]$: Gesamte kinetische Energie der Elektronen

$V_{ee}[\rho]$: Elektron-Elektron Coulomb-Abstoßungsenergie

Wird von der Gleichung (4.13) einmal $J[\rho]$ und $T_s[\rho]$ addiert und einmal subtrahiert, hat die Gesamtenergie folgende Gestalt:

$$E(\rho) = \int v(r)\rho(r)dr + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.14)$$

Wobei hier das Integral das Elektronen-Kern-Potential, $T_s[\rho]$ die kinetische Energie der wechselwirkungsfreien Elektronen und $J[\rho]$ die Coulomb-Abstoßung beschreibt. Der Austausch-Korrelationsenergie-Term $E_{xc}[\rho]$ (exchange correlation) sorgt für eine Korrektur des Vielteilchenproblems, die in der Hartree-Fock-Theorie nicht mit berücksichtigt wird. Nun kann mit Gleichung (4.15) folgende Einteilchen-Schrödinger-Gleichung geschrieben werden, die nach ihren Entdeckern Kohn-Sham-Gleichung (K-S) benannt wird:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) |\varphi_i(x)\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(x)\rangle \quad (4.15)$$

$|\varphi_i(x)\rangle$ sind die Kohn-Sham-Funktionen. Mathematisch wird das effektive Potenzial V_{eff} durch Ableitung der einzelnen Energien nach der Dichte erhalten. Die N-Einelektronen-Schrödinger-Gleichungen (4.15) sind miteinander über die Dichten gekoppelt, weshalb sie wieder iterativ gelöst werden müssen. Als Startpunkt der Iteration wird testweise ein effektives Potenzial V_{eff} (mit einer Testdichte: $V_{eff}[\rho_1]$) gewählt, welches wie die Methode 4.12 gelöst wird. Daraus ergibt sich mit den K-S-Wellenfunktionen die folgende Elektronendichte des Grundzustandes:

$$\rho_0(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (4.16)$$

Die K.-S.-Gleichung (4.14) kann erst gelöst werden, wenn die unbekannte Austausch-Korrelationsenergie V_{xc} , die in V_{eff} vorkommt, bekannt ist. Für die Austausch-Korrelationsenergie gibt es Näherungslösungen wie Lokale Dichtenäherung (LDA), Gradienten-Näherung (GGA) und Hybrid-Methoden wie B3LYP[39,40].

4.2. Geometrieoptimierung und Frequenzrechnungen

Wird die Gesamtenergie eines Moleküls gegen mindestens zwei interne Kernkoordinaten aufgetragen, spricht man von einer Potenzialenergiehyperfläche (PES). Um die stabilste Geometrie eines Moleküls zu identifizieren, werden auf der PES Extremum-Probleme durch Variation der Kernkoordinaten gelöst. Dabei muss die Summe aller auf einen Kern ausgeübten Kräfte Null ergeben. Die Kräfte werden hier durch Gradienten der Gesamtenergie berechnet. Liegt auf der Potenzialhyperfläche ein Minimum, Maximum oder ein Sattelpunkt, so verschwindet der Gradient. Die Energieminima werden durch Bildung der Hesse-Matrix erhalten. Ist die Hesse-Matrix an irgendeiner Stelle auf der Potentialfläche positiv, liegt eine energetisch günstige Geometrie vor. Aus der Hesse-Matrix werden auch die Frequenzen eines Moleküls ermittelt. Dabei werden die Matrixelemente mit den Kernmassen gewichtet und anschließend die Matrix diagonalisiert. Die so gewonnenen Eigenwerte entsprechen den Frequenzen (positive Eigenwerte) und die Eigenvektoren sind die Schwingungswellenfunktionen.

4.3 Basissätze und angewandte Methoden

Die Molekülorbitale in der HF-Theorie werden mit atomaren Basisfunktionen (4.7) dargestellt. Ein analytischer Ausdruck für Basisfunktion kann nur für das Wasserstoffatom- und ähnliche Systeme hergeleitet werden. Durch Probefunktionen können mit dem Rayleigh-Ritz-Prinzip die tatsächlichen Molekülorbitale angenähert werden. Dabei müssen die Probefunktionen stetig, normiert und orthogonal zu einander sein. Des Weiteren müssen die Probefunktionen den Wasserstoffwellenfunktionen ähneln, die die Elektronenverteilung in Kernnähe und im Unendlichen realistisch beschreiben. Solche Probefunktionen werden als Basisfunktionen, die in einer Rechnung verwendete Menge aller Basisfunktionen als Basissatz bezeichnet. Die Rechnungen werden gewöhnlich mit Slater type orbitals (STO) [41] und Gaussian type orbitals (GTO) [42] durchgeführt.

Die theoretischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden von Prof. P. Tarakeshwar (University of Las Vegas, USA) durchgeführt. Die Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse wurden sowohl mit DFT/6-31+G* und B3LYP-Funktionalen als auch mit MP2 (Møller-Plesset –Störungstheorie 2.Ordnung)/6-31+G* und mit dem

aug-cc-pVDZ Basissätzen durchgeführt. Die Nullpunktsschwingungsenergien wurden aus den mit MP2/6-31+G* und aug-cc-pVDZ berechneten Frequenzen ermittelt. Die mittels MP2 berechneten Bindungsenergien sind aufgrund des basis-set superposition error (BSSE) nicht sehr genau. Dieser Fehler kommt dadurch zustande, dass jede Monomereinheit innerhalb eines Clusters von den Basissätzen der benachbarten Monomereinheiten stabilisiert wird. Dieser Energiegewinn wurde mit der counterpoise (CP) Methode von Boys und Bernadi [43] korrigiert. Dabei werden als erstes die Bindungsenergien des Clusters wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{Cluster} = E(AB)^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (4.17)$$

Hier ist $E(AB)^*$ die Energie des Clusters und $E(A)$ bzw. $E(B)$ sind die Energien der isolierten Monomereinheiten A und B, berechnet mit Basisfunktionen a bzw. b.

Der CP-Energiekorrekturterm wird wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad (4.18)$$

Hier beschreiben $E(A)_{ab}^*$ die Energie des Monomers A, berechnet mit Basisfunktionen a und b in der Clusterstruktur und $E(A)_a^*$ die Energie des Monomers A in der Clusterstruktur, berechnet mit der Basisfunktion a.

Die CP korrigierte Bindungsenergie lautet dann:

$$\Delta E_{Cluster}^{CP} = \Delta E_{Cluster} - \Delta E_{CP} \quad (4.19)$$

Die Schwingungsfrequenzen werden im Gebiet des Energieminimums, wo der Potenzialtopf noch harmonische Gestalt hat, berechnet. Die Berechnungen liefern dabei systematisch größere Frequenzen als die gemessenen, was mit einem Skalierungsfaktor korrigiert wird. In dieser Arbeit wurden die berechneten Frequenzen mit 0,97 skaliert. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 03 [44] durchgeführt.

5. Nieder-Temperatur-Substanz: Phenol/Ammoniak-System

Folgende Systeme wurden sowohl experimentell, mittels Düsenstrahlquelle, als auch theoretisch, mittels quantenchemischen Rechnungen, durch mehrere Gruppen gründlich untersucht: Phenol/Solvat – Systeme, wie Phenol/Wasser [45-47], Phenol/Ammoniak [48-55], Phenol/Alkohol [56,57] und Phenol/Säure [58] sowie Solvent/Ammoniak-Systeme wie Toluol/Ammoniak, Benzol/Ammoniak, Halogenbenzolderivate/Ammoniak [18] und Anisol/Ammoniak [59].

Bei den einfachsten aromatischen $\text{OH}\cdots\text{N}$ wasserstoffgebundenen Clustersystem Phenol/ Ammoniak fungiert das Ammoniak als Protonenakzeptor und bei Systemen wie Anisol/Ammoniak als Protonendonator [50,59]. In dieser Arbeit dient das Phenol/Ammoniak-System als Testsystem für den neu konstruierten Ofen. Strukturell besteht Phenol aus einer Hydroxyl (OH)- Gruppe und einem Benzolring. Er ist auch der Chromophor der Aminosäure Tyrosin. Bei Raumtemperatur ist es kristallförmig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 41 °C. Da Phenol bei Raumtemperatur einen genügend großen Dampfdruck besitzt, kann es im Molekularstrahl laserspektroskopisch untersucht werden. Wird es dagegen im Ofen geschmolzen, so werden deutlich stabilere Ionen detektiert als bei Raumtemperatur. Die vorgestellten Spektren wurden bei 80°C aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist das Signal/Rausch-Verhältnis sehr hoch. Um Phenol/Ammoniak-Cluster zu erzeugen, wurde als Trägergas ein He-Ammoniak-Gemisch verwendet.

5.1. Flugzeitspektrum

Kleinermanns et al. [50] untersuchten das Phenol/Ammoniak-Clustersystem bis 4 Ammoniak Molekülen mittels der 1C-R2PI Methode. Sie beobachteten dissoziative Protonentransfer-Produkte (dPT = dissoziativer Protonentransfer), ferner zeigten sie, dass dPT-Produkte dieselbe Spektraleigenschaft haben wie die unfragmentierten Cluster. In dieser Arbeit wurden die Messungen auch über das dPT- Produkt durchgeführt.

Um die gewünschten Cluster zu erzeugen, werden die experimentelle Parameter wie Stagnationsdruck (3 bar Helium-Ammoniak-Gemisch), Laserintensität (40 μJ) und Time-Delay zwischen Laserpuls und Molekulpuls optimiert. Das in Abb.5.1 dargestellte

Flugzeitmassenspektrum (TOF, Time of Flight) wurde bei der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergie des (1:1)-Clusters aufgenommen. Unterhalb der Monomer-Masse $(1:0)^+$ bei 94amu tauchen hier die dissoziativen Protonentransfer-Produkte $H(NH_3)_m^+$ für $m=4$ ($m=1-4$) auf, oberhalb sind unfragmentierte Ionenmassen des $PhOH(NH_3)_n^+$ bis $n=6$ zu sehen. Das Phenol hat im Grundzustand S_0 einen $pK_a=10$ und im angeregtem Singulett-Zustand S_1 einen $pK_a=4$, und ist somit im angeregten Zustand saurer als im Grundzustand [60]. Dadurch entsteht eine treibende Kraft und die Protonen werden vom saueren Phenol zum basischen Ammoniak transferiert. Das Fragmentationsverhalten wurde auch mittels Einphotonen Ionisation im fernen UV untersucht [55], hier wurden keine dPT-Produkte beobachtet. Da die dPT-Produkte dieselbe Spektraleigenschaft haben wie die unfragmentierten Cluster folgt, dass dPT im angeregtem Zustand stattfindet.

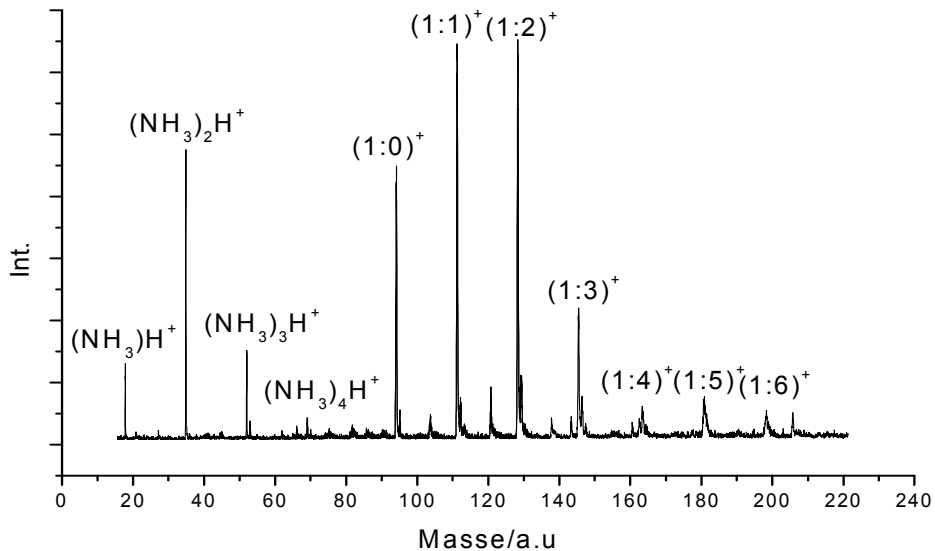
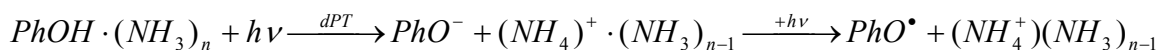


Abb.5.1: 1C- R2PI Massenspektrum von Phenol/Ammoniak-System. Aufgenommen bei der Wellenzahl 35711cm^{-1} .

Das dPT-Verhalten von $PhOH \cdot (NH_3)_n$ wird formal mit folgendem Prozess beschrieben:



Auch am Toluol/Ammoniak-System wurde von Brutschy et al. [61] ein vergleichbarer dPT-Prozess vorgestellt, hier findet der Transfer des Protons aber Ion statt.

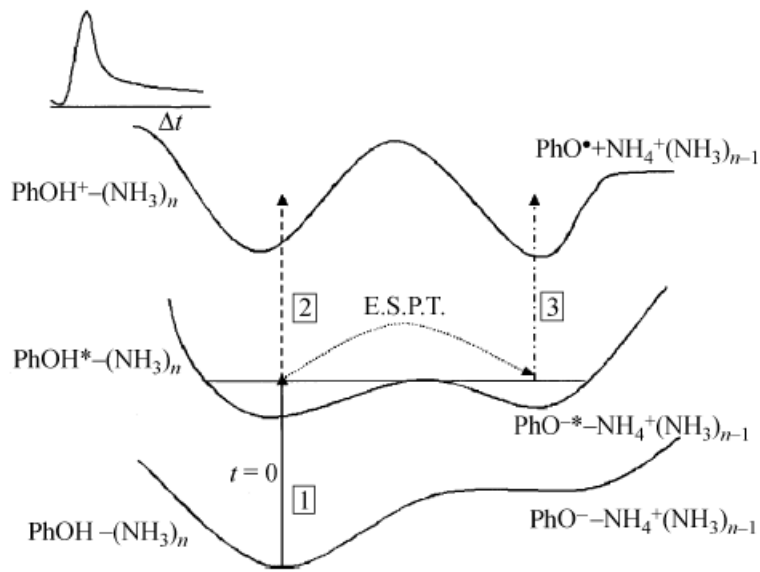


Abb.5.2: Potenzialenergie Fläche des $\text{PhOH}/(\text{NH}_3)_n$ -Systems. Entnommen aus Ref.[55].

In Abbildung 5.2 ist das Potenzialenergie Diagramm gezeigt. Hier wurde ein pikosekunden Pump-Probe Experiment durchgeführt um die Dynamik des Systems zu untersuchen. Das Clustersystem wird mit einem Pikosekunden UV Laserpuls (1) angeregt. Wird der Probelaserpuls, bevor dPT stattfindet, eingekoppelt, werden unfragmentierte Clusterionen dedektiert (2). Wird der Probelaserpuls 70 Pikosekunden nach dem Pumplaserpuls eingekoppelt, so wird eine Intensitätserhöhung der dPT-Produkte beobachtet (3). Mit in dieser Arbeit verwendeten nanosekunden Lasersystemen werden beide Ionisationswege gleichzeitig beobachtet. Eine ausführliche Diskussion ist in der Literatur [55] zu finden.

5.2. R2PI- Spektren des PhOH/NH_3 - Systems

Die 1C-R2PI-Spektren der PhOH , $(\text{NH}_4)^+$ und $(\text{NH}_3)_2\text{H}^+$ Ionensignalen sind in Abb.5.3 gezeigt. Die Spektren 5.3.b und c wurden über dPT-Produkte aufgenommen und entsprechen den Ausgangsaggreganten $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)$ und $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$.

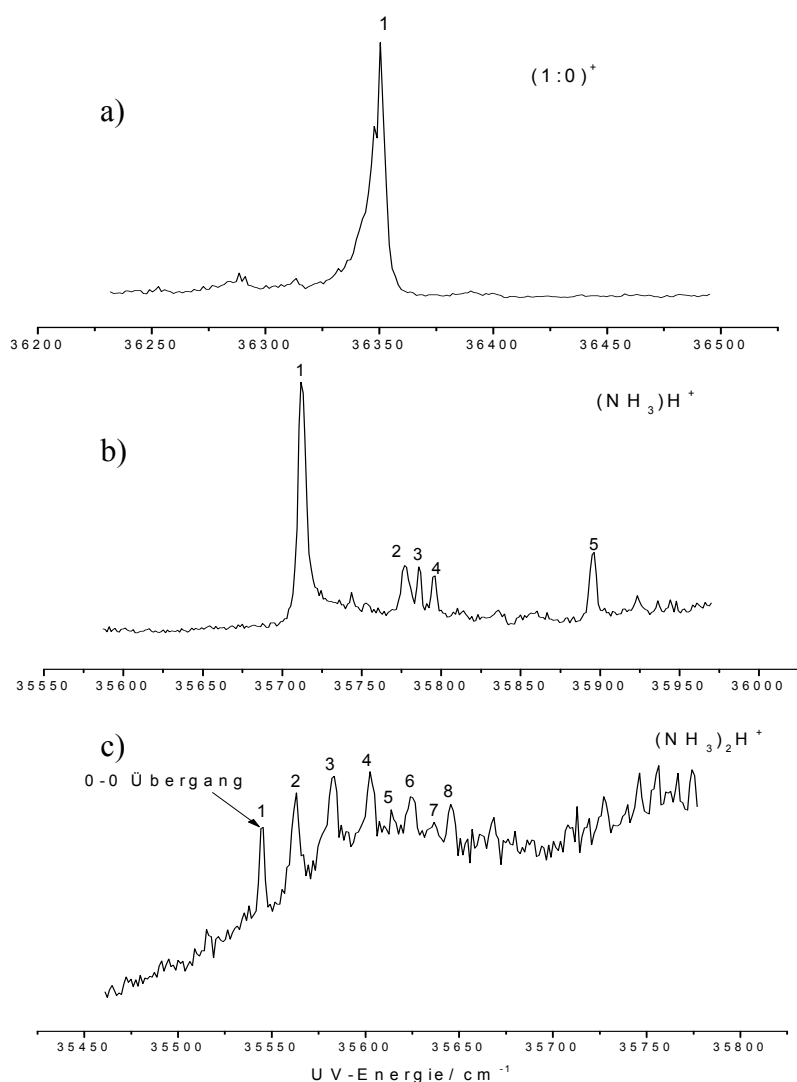


Abb.5.3: IC-R2PI Spektren von a) Phenol Monomer b) $(\text{NH}_4)^+$ und c) $(\text{NH}_3)_2\text{H}^+$ Ionenkanal

Sofern keine heiße Banden existieren und keine höheren Cluster im Molekülstrahl gebildet werden, wird die energetisch niedrigste Bande dem $S_0 \leftarrow S_1$ Übergang zugeordnet. Die weiteren Banden, die im Vergleich zum Ursprungsübergang blauverschoben sind, können entweder verschiedene Konformationsisomere oder wie es hier der Fall ist, Schwingungen im angeregten Zustand zugeordnet werden.

Die Bande 1 bei 36350cm^{-1} in Abb.5.3a ist der Bandenursprung von Phenol. Die Ursprungsbande vom dPT-Produkt $(\text{NH}_4)^+$ in Abb.5.3.b liegt bei 37512cm^{-1} und ist durch die Anlagerung eines Ammoniakmoleküls um 638cm^{-1} rotverschoben im Vergleich zum freien Phenol. Das dPT-Produkt $(\text{NH}_3)_2\text{H}^+$, dessen Ursprungsaggregat

PhOH•(NH₃)₂ ist, besitzt mehrere Banden im angeregten Zustand. Die Ursprungsbande liegt bei 35545cm⁻¹ und ist im Vergleich zu Phenol um 805cm⁻¹ rotverschoben. Durch die Anlagerung eines weiteren Ammoniakmoleküls an das Chromophor verschiebt sich der Ursprung weiter zu niedrigeren Energien [52]. Die Bandenpositionen in den UV-Spektren und die Zuordnung der Banden (relative Verschiebungen) werden in Tabelle 5.1 gezeigt.

Tabelle 5.1: Zuordnungen und Positionen der UV-Banden des PhOH•(NH₃)_n Systems für n=0-2.

Massenkanal	UV-Banden	Zuordnung der Banden	UV-Energie/cm ⁻¹	Ausgangsaggregat
Phenol ⁺	1	S ₀ ← S ₁	36350	(1:0)
(NH ₄) ⁺	1	S ₀ ← S ₁	35712	(1:1)
	2	ρ ₁	+64	(1:1)
	3	β ₁	+74	(1:1)
	4	δ	+84	(1:1)
	5		+184	(1:1)
(NH ₃) ₂ H ⁺	1	S ₀ ← S ₁	35545	(1:2)
	2	ν ₁	+18	(1:2)
	3	2ν ₁	+37	(1:2)
	4	3 ν ₁	+57	(1:2)
	5	ν ₂	+71	(1:2)
	6	4 ν ₁	+78	(1:2)
	7	ν ₁ + ν ₂	+89	(1:2)
	8	5 ν ₁	+93	(1:2)

Die Banden 2,3,4 und 5 im (NH₄)⁺ -Ionenkanal wurden durch UV-UV Lochbrenn-Spektroskopie demselben Ursprung zugeordnet. Da sie relativ zum S₀ ← S₁ Übergang blauverschoben auftreten, werden sie als intermolekulare Schwingungen bezeichnet. Die möglichen Intermolekularen Schwingungen für das Phenol/Ammoniak-System im angeregten Zustand werden in Abbildung 5.4 gezeigt.

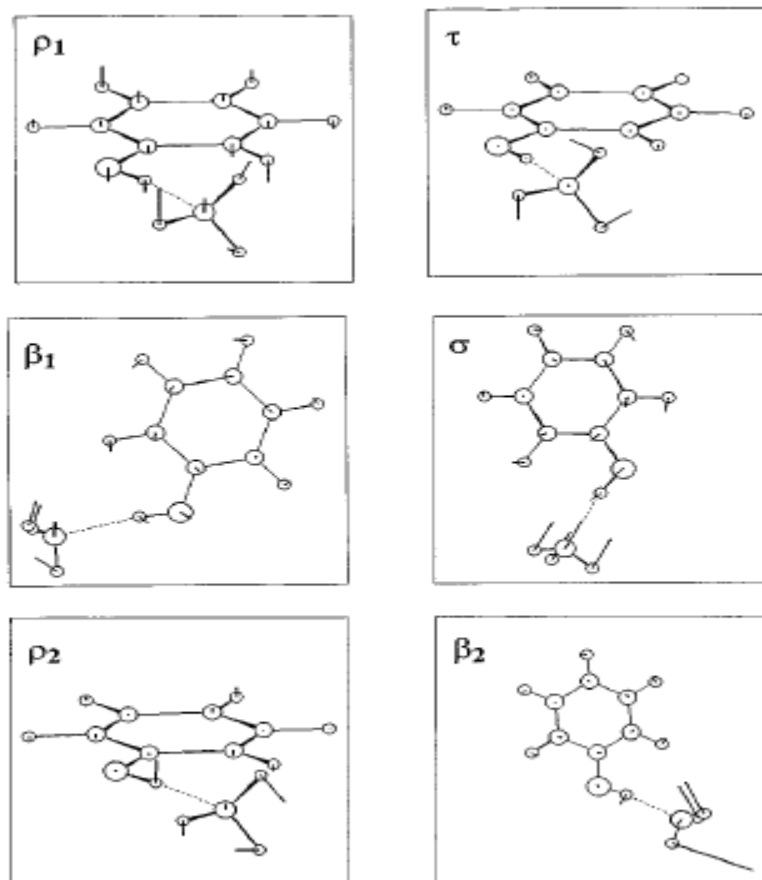


Abb.5.4: Intermolekulare Schwingungen des $\text{PhOH}\cdot\text{NH}_3$ Clusters

Die 6 intermolekularen Schwingungen werden wie folgt gemessenen Banden zugeordnet: bei den Schwingungen ρ_1 (Pendelmode), β_1 (Biegeschwingung) und δ (Streckschwingung), wo ein Stickstoffatom mitschwingt, erhöht sich die reduzierte Masse, wodurch kleinere Schwingungsfrequenzen erhalten werden. Demnach werden die Banden 2,3 und 4 den ρ_1 , β_1 und δ -Moden zugeordnet [49].

Das UV-Spektrum des $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ Clusters besitzt mehrere Schwingungen im angeregtem Zustand. Die Lage der niedrigsten Schwingung ist um 18cm^{-1} blauverschoben relativ zum Ursprung (Bande 2). Die weiteren Banden 3, 4, 6 und 8 tauchen äquidistant auf und werden niederenergetischen harmonischen Schwingungen mit der Verschiebung $(S_0 \leftarrow S_1) + n\nu_1$ zugeordnet. Die Bande 5 mit der Verschiebung ν_2 , sowie die Bande 7 mit der Verschiebung $\nu_1 + \nu_2$ zeigen eine Abweichung von der Harmonizität.

5.3. IR/R2PI- Spektrum von $\text{PhOH}\cdot\text{NH}_3$

Phenol OH schwingt bei 3657cm^{-1} [54] und das isolierte Ammoniak Molekül besitzt bei $\nu_1=3337\text{cm}^{-1}$ eine symmetrische Streckschwingung und bei $\nu_3=3444\text{cm}^{-1}$ eine zweifach entartete asymmetrische Streckschwingung. Abb.5.5 zeigt das IR-Spektrum des (1:1)-Clusters, welches bei fest gehaltener Wellenlänge des UV-Lasers auf Bande 1 in Abbildung 5.3.b aufgenommen wurde. Bei 3294cm^{-1} taucht hier eine intensive und breite Bande (6) auf, die einer OH-Streckschwingung zugeordnet wird. Als H-Brückendonator besitzt sie eine Rotverschiebung von 363cm^{-1} im Vergleich zur Phenol OH-Streckschwingung. Die schmalbandige intensive IR-Bande 7 bei der Wellenzahl 3333cm^{-1} ist die um 4cm^{-1} verschobene Streckschwingung der NH Schwingung des Ammoniaks. Ferner tauchen bei den Wellenzahlen 3429cm^{-1} (8) und 3438cm^{-1} (9) zwei asymmetrische Streckschwingungen auf, die durch die Störung der Symmetrie des Ammoniaks durch Anlagerung an das Phenol entstanden sind. Alle drei Ammoniak-Schwingungen sind im Vergleich zu den Ammoniak Moden sehr schwach verschoben, die Verschiebung der OH-Schwingungsfrequenz ist dagegen sehr stark. Daraus lässt sich schließen, dass Phenol OH als H-Brückendonator und das Ammoniak als H-Akzeptor fungieren.

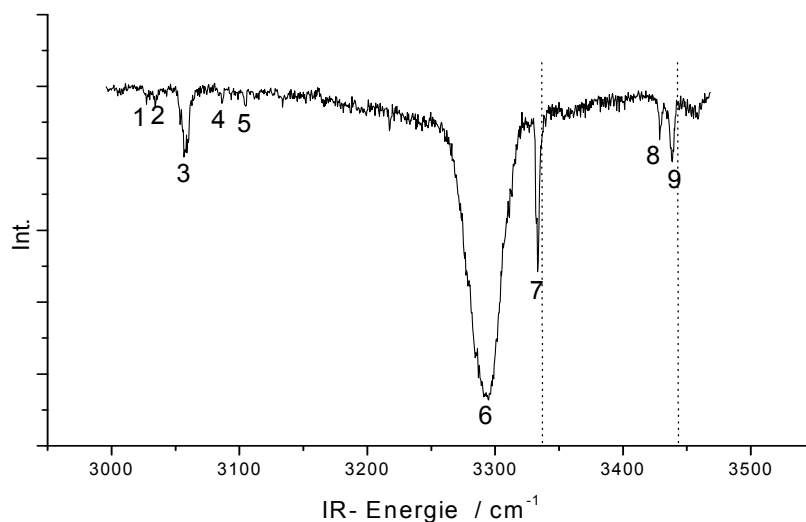


Abb.5.5: IR Spektrum des $\text{PhOH}\cdot\text{NH}_3$ Cluster. Die gestrichelten Linien zeigen die Lage der Schwingungen ν_1 und ν_3 des freien Ammoniaks in der Gasphase.

Aufgrund des sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis sind im IR-Spektrum auch die CH-Schwingungen (die Banden 1-5) des aromatischen Rings zu sehen. In Tabelle 5.2 sind

die gemessenen IR- Bandenpositionen und die berechneten zusammengefasst. Die berechneten relativen Intensitäten und Bandenpositionen stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

Tabelle 5.2: Gemessene und berechnete IR Bandenpositionen vom PhOH·NH₃ Cluster. In Klammern sind die berechneten Intensitäten angegeben. Die Berechnungen sind Ref.[54] entnommen.

IR- Banden	Position der IR-Banden [cm ⁻¹]	Bezeichnung	Berechnete Positionen [cm ⁻¹]
1	3026	CH	3013(4)
2	3034	CH	3022(9)
3	3058	CH	3034(44)
4	3085	CH	3046(29)
5	3104	CH	3060(8)
6	3294	OH(streck)	3329(823)
7	3333	NH ₃ (symm)	3353(99)
8	3429	NH ₃ (asymm)	3505(22)
9	3438	NH ₃ (asymm)	3510(20)

6. L-Phenylalanin und L-Phenylalanin-Wasser-Cluster

Die Aminosäuren sind die Grundbausteine von Proteinen. Sie enthalten eine Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) und eine Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$) und unterscheiden sich durch ihre Seitenketten (R). Es gibt in der Natur 21 verschiedene natürliche Aminosäuren mit deren Kombinationen Proteine aufgebaut sind. Sie sind nicht nur für die Biochemie von Interesse, sondern auch für die Strukturchemie, weil sie im festen Zustand und in polaren Lösungen Zwitterionen $\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{COO}^-$ bilden. In der Gasphase liegen sie als neutrale Moleküle in der Form $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ vor. Allerdings sind die Gasphasen-Untersuchungen sehr aufwendig, da bei der Überführung in die Gasphase häufig thermische Zersetzung auftritt.

6.1.1 Flugzeitmassen Spektrum von L-Phenylalanin (L-Phe)

Phenylalanin ist eine der drei natürlichen vorkommenden Aminosäuren (Phe, Tyr, Trp) mit einem aromatischem Ring als Seitenkette (Abb.6.1). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 281°C . Zwischen 160°C und 195°C wird nur die Monomermasse detektiert und oberhalb 195°C findet eine vollständige thermische Zersetzung statt. Ein stabiles Monomermassensignal erhält man bei 180°C .

In Abb.6.2 ist ein R2PI/TOF (Time-of-flight, Flugzeit)-Spektrum mit einer Argon-Expansion bei 3 bar Stagnationsdruck und 190°C gezeigt. Die Masse 121amu ($m(\text{Phe})-m(\text{CO}_2)$) entspricht PAE (Phenylethylamin) und ist ein thermisches Zersetzungsprodukt von Phe, das schon unterhalb der Temperatur des gewünschten Monomersignals von Phe auftritt.

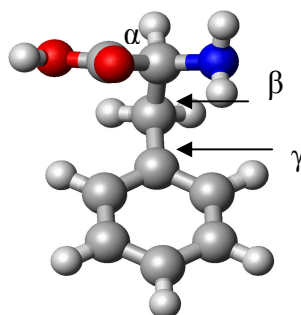


Abb.6.1: Schematische Struktur von L-Phe; α, β, γ sind die Bindungen die bei der Verdampfung brechen.

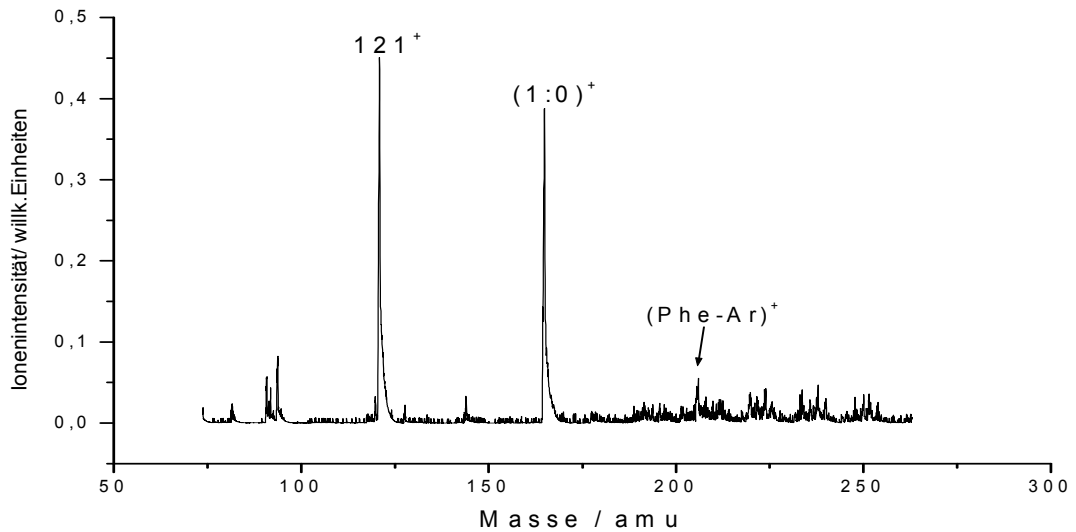


Abb.6.2: Flugzeitmassenspektrum von L-Phe aufgenommen bei einer Energie von 37598cm^{-1} bei 180°C unter 3bar Ar-Expansion.

Das Flugzeitmassenspektrum in Abb.6.3 ist in einem späteren Bereich des Expansionspulses bei 195°C unter Ar-Expansion aufgenommen worden. Hier sind die thermischen Zersetzungsprodukte intensiver. Es tauchen, außer dem Signals des Monomers, auch die Signale der Cluster $Phe\cdot H_2O$, $Phe\cdot Ar$ und des Dimers des decarboxylierten Phe (242 amu) auf.

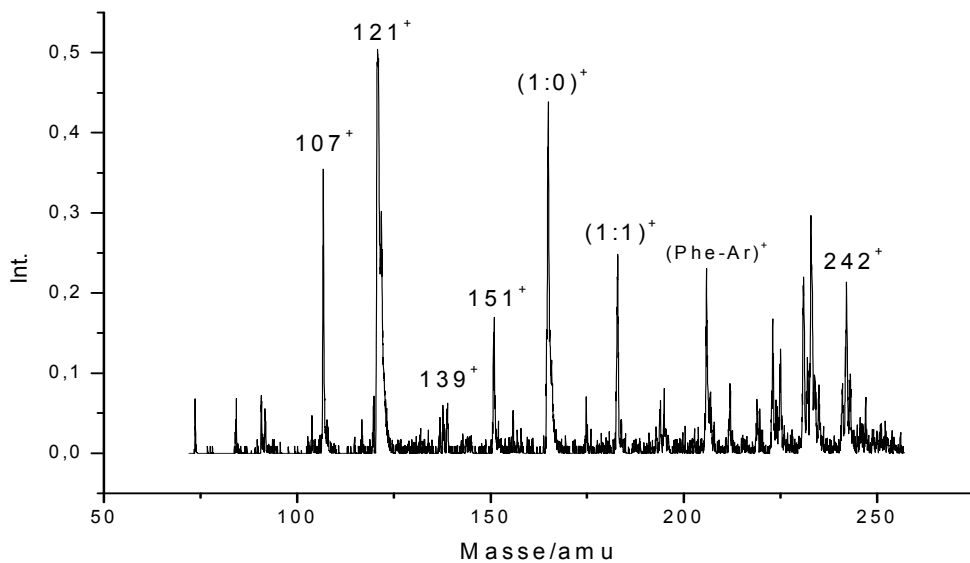


Abb.6.3: Flugzeitmassenspektrum von L-Phe, resonante Aufnahme bei einer Energie von 37598cm^{-1} unter 3bar Ar-Expansion.

6.1.2 R2PI-Spektrum

Gasphasen-Untersuchungen nach Überschallkühlung wurden mittels R2PI- und LIF – Spektroskopie von L-Phe bereits von anderen Gruppen durchgeführt [62-69]. Das in Abb.6.4 gezeigte Spektrum ist die erste Messung dieser Art von Phe und wurde mittels LIF-Spektroskopie von Levy [63] aufgenommen. Hier wurde ebenfalls die Abhängigkeit der resultierenden Bandenintensitäten von der Laserleistung untersucht. Allerdings konnten keine großen Änderungen der absoluten Bandenintensitäten beobachtet werden; die relativen Verhältnisse der Bandenintensitäten bleiben ebenfalls erhalten. Entsprechend der Ergebnisse von Levy wurden die fünf intensiven Banden A-E als Ursprung den fünf stabilsten Konformeren von Phenylalanin zugeordnet. Die schwächere Bande X bei 37605cm^{-1} konnte erst durch UV-UV hole-burning Spektroskopie [66] einem weiteren Konformer zugeordnet werden.

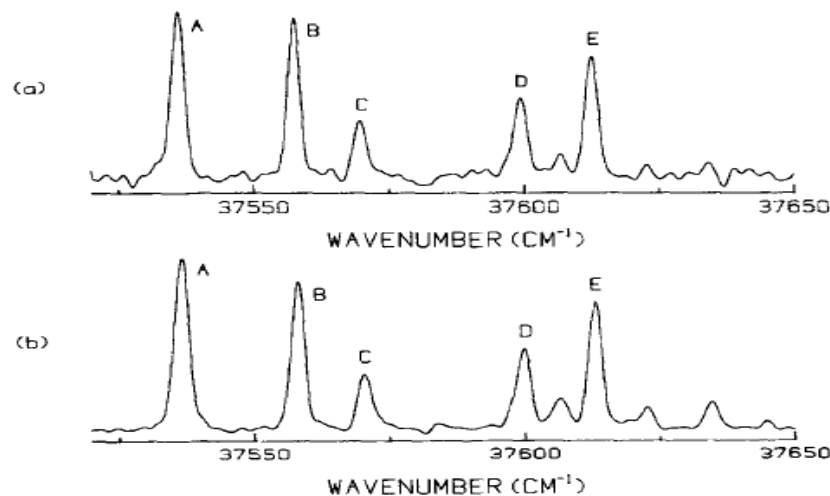


Abb.6.4: LIF- Spektrum von Phenylalanin. Spektrum (b) ist mit 100-facher Laserintensität aufgenommen als (a).

Abb.6.5 zeigt R2PI-Spektren von Jet-gekühltem L-Phe unter verschiedenen Expansionsbedingungen. Das in Abb.6.5a) gezeigte Spektrum wurde in einem frühen Bereich (außerhalb des Kühlungs-Maximum) des Xe-Expansionspulses aufgenommen. Hier tauchen die Konformerbanden A, B, C, D, X, F, G, H intensiv auf. Da unter Xe-Expansion eine bessere Kühlung erzielt werden kann, taucht die Bande E nicht auf. Das bedeutet, dass das Konformer E im Vergleich zu den anderen Konformeren weniger

stabil ist. Die Banden X und D besitzen die gleiche Intensität, deswegen kann man davon ausgehen, dass die beiden Konformeren vergleichbare Stabilität haben. Abb.6.5b) zeigt ein Spektrum, indem der Gaspuls in einem kälteren Bereich abgetastet wurde. Hier nimmt die Intensität von X deutlich ab. Beim Spektrum in Abb.6.5c) wurde der Stagnationsdruck auf 2,5 bar erhöht. Hier ist die Intensitätsabnahme von X noch deutlicher. Unter diesen Bedingungen tauchen weitere Banden auf, die von Wasser-Clustern stammen. Das Spektrum in Abb.6.5d) wurde unter He-Expansion mit 3 bar Stagnationsdruck aufgenommen. Die Bande E taucht nur bei He Expansion intensiv auf. Die relativen Intensitäten von Abb.6.5e), die unter 2 bar Ar-Expansion aufgenommen wurden, sind vergleichbar mit den relativen Intensitäten in Abb.6.5e). In Abb.6.5a) und in Abb.6.5e) ist die Kühlung nicht optimal; dennoch ist die Kühlung effektiver als unter He-Expansion, welches das Verschwinden der Bande E erklärt. In Abb.6.5f) ist die Kühlung maximal. Das Spektrum ist bei 3 bar Ar aufgenommen worden. Die Wasser-Cluster-Banden sind deutlich zu erkennen. Bei zunehmender Kühlung steigt die Intensität der Bande D am stärksten. Die Intensitäten der anderen Banden verringern sich bei besseren Kühlungsbedingungen. Daraus folgt, dass das Konformer D das stabilste Konformer darstellt, gefolgt von dem Konformer X. Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen aus *ab initio* Rechnungen überein. Die Banden F, G, H können Schwingungsniveaus in elektronisch angeregtem Zustand zugeordnet werden. Mittels UV-UV Lochbrennspektroskopie[66] wurde das Schwingungsniveau F dem Ursprung C, G dem Ursprung D und H dem Ursprung X zugeordnet. Zusätzlich kann diese Zuordnung mittels der IR-UV-Lochbrenntechnik überprüft werden. Hier wird ein IR-Laser auf einer IR-Absorptionsbande fixiert und parallel ein R2PI-Spektrum aufgenommen. Die zusammengehörigen Banden im R2PI-Spektrum werden wie im UV-UV-Lochbrennspektrum abgeschwächt. Die Bandenintensitäten sind, wie oben erwähnt, abhängig vom Stagnationsdruck, von der zeitlichen Verschiebung des Laserpulses gegenüber dem Gaspuls und von der Art des Expansionsgases. Durch Variation dieser experimentellen Parameter werden die Ursprungsbanden und zugehörigen Schwingungsbanden in gleichem Maße beeinflusst. Somit kann eine eindeutige Zuordnung zwischen Ursprungs- und Schwingungsbanden nicht getroffen werden. In Tabelle 6.1 sind die beobachteten UV-Banden, aufgenommen im Monomer-Kanal, dargestellt.

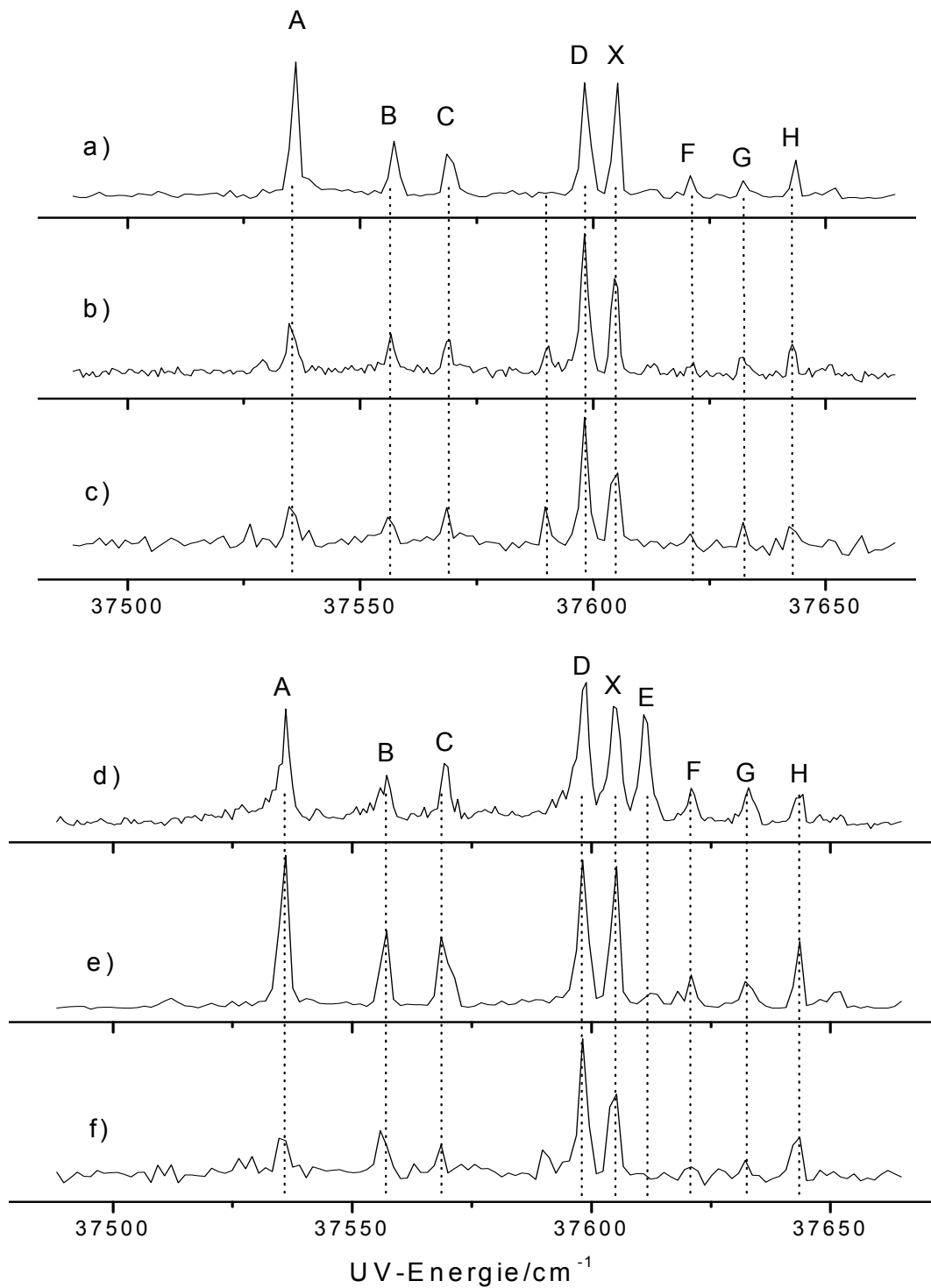


Abb.6.5: IR-R2PI-Spektren von L-Phe aufgenommen bei verschiedenen Expansionsbedingungen: (a) Expansion mit 2 bar Xe. (b) Expansion mit 2 bar Xe, hier wurde der kälteren Bereich des Expansionspulses abgetastet. (c) Expansion mit 2.5 bar mit Xe. (d) Expansion mit 3 bar He. (e) Expansion mit 2 bar Ar. (f) Expansion mit 3 bar Ar.

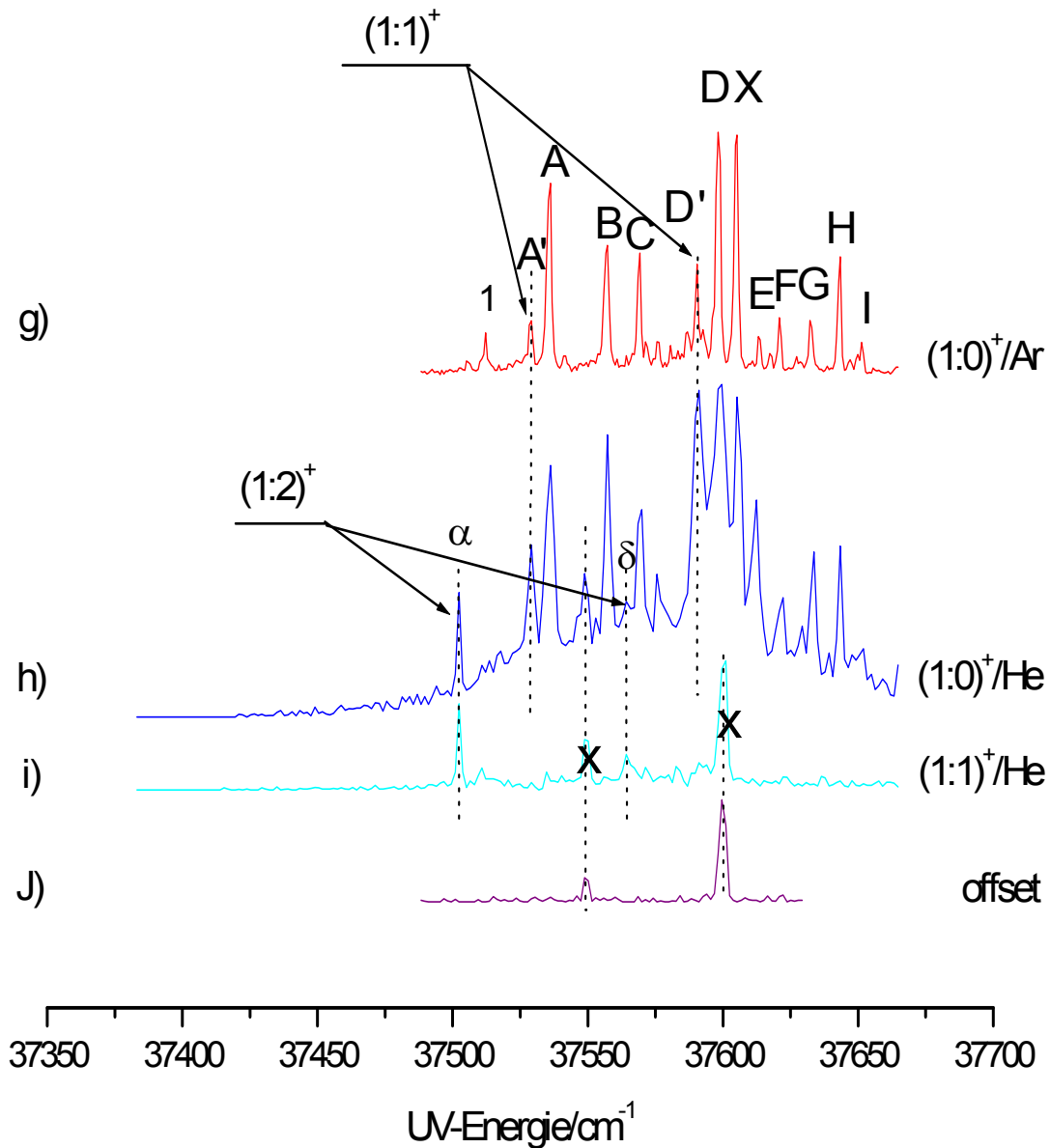


Abb.6.6: 1C-R2PI Spektren von L-Phe, koexpandiert mit Wasserdampf: (g) Monomer-Kanal bei 3 bar Ar-Expansion. (h) Monomer-Kanal bei 3bar He-Expansion

In Abb.6.6g) sind die experimentellen Parameter auf die Produktion von Wassercluster optimiert d.h, sie sind so eingestellt, dass die Intensität des 1:1-Clustersignals maximal ist. Im 1:1 Kanal tauchen, die mit α und δ bezeichneten Banden auf. Im 1:0 Kanal sind neue Banden A' und D' zu beobachten. Sie sind dem 1:1 Cluster zu zuordnen, der fast vollständig in den 1:0 Kanal fragmentiert. Somit muß es sich bei den Banden α und δ um die Resonanzen von 1:2 oder größeren Cluster handeln. Außer den Banden des 1:1 Clusters, ist auch die Bande des Phe·Ar-Clusters (mit 1 gekennzeichnet) zu sehen. Charakteristische Ar-Cluster sind 20-40 cm^{-1} rotverschoben relativ zum Monomer-Ursprung [70-72]. Die Bande 1 taucht nur unter Ar Expansion auf und ist um 24 cm^{-1}

rotverschoben bezogen auf Bande A. Somit kann es dem L-Phe(A)-Ar-Isomer zugeordnet werden. In Abb.6.6h) sind zusätzliche Banden zu sehen. Die Bande α liegt 34 cm^{-1} rotverschoben zur Bande A. Weiterhin ist die Bande δ relativ zu D um 35 cm^{-1} rotverschoben. Unter Berücksichtigung des R2PI-Spektrums kann eine Zuordnung der Bande α zum Ursprung des Konformers von L-Phe(A)-(H₂O)₂ und der Bande δ zum Ursprung von L-Phe(D)-(H₂O)₂ getroffen werden. Diese Zuordnung entspricht auch der Zuordnung, die von Kim [73] vorgeschlagen wurde.

Die Banden A' und D' die im Monomer-Kanal aufgenommen wurden, stammen vom 1:1-Cluster, der durch van der Waals-Fragmentation ein Wassermolekül verliert. Die Banden α und δ sind Ursprünge des (1:2)-Cluster-Systems. Aufgrund des Verlusts von zwei Wassermolekülen lassen sich auch in Monomer-Kanal nachweisen. In Abb.6.6i) ist das R2PI-Spektrum des (1:1)-Kanals dargestellt. Auch hier sind α und δ Bande zu sehen. Die Banden die mit einem Kreuz markiert sind, kommen auch im Offset-Kanal (ein Referenzkanal zur Überprüfung des Übersprechens der Grundlinie, Abb.6.6j) vor und sind keine realen Banden des (1:1)-Kanals.

Tabelle 6.1: Experimentell beobachtete UV-Banden von L-Phe.

Bande	cm ⁻¹	Zuordnung
A	37536	Konformer
A'	37528	L-Phe(A)·H ₂ O
α	37502	L-Phe(A)·(H ₂ O) ₂
B	37556	Konformer
C	37569	Konformer
D	37598	Konformer
X	37605	Konformer
D'	37591	L-Phe(D)·H ₂ O
δ	37563	L-Phe(D)·(H ₂ O) ₂
E	37612	Konformer
F	37621	Schwingungsniveau
G	37633	Schwingungsniveau
H	37643	Schwingungsniveau
I	37652	Schwingungsniveau
1	37512	L-Phe(A)·Ar

6.1.3 IR/R2PI-Depletion-Spektren von Phenylalanin

Die IR/R2PI-Spektren vom Phe-Monomer wurden erstmals von Simons et.al aufgenommen. Die in Abb.6.7 gezeigten Spektren können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- I. Die Konformere A, C, D besitzen im Bereich $3560\text{-}3590\text{cm}^{-1}$ schmalbandige Schwingungsbanden. Charakteristische ungestörte (freie) OH-Schwingungsfrequenzen liegen zwischen $3500\text{-}3750\text{cm}^{-1}$, deshalb werden diese Schwingungen, den Konformeren mit einer freien OH-Gruppe (der Carboxylgruppe) zugeordnet.
- II. Die Konformere B und X besitzen, relativ zu den freien OH-Streckschwingungsbanden um $\sim 300\text{cm}^{-1}$ rotverschobene und breite ($\sim 40\text{cm}^{-1}$) Banden. Solche stark rotverschobenen und breiten Banden deuten darauf hin, dass hier die OH-Gruppe der Carboxylgruppe eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung eingegangen ist.

Alle Konformere besitzen zwischen $3320\text{-}3440\text{cm}^{-1}$ zwei schmalbandige NH-Streckschwingungen. Die NH_s (symmetrische Streckschwingung) liegt dabei rotverschoben bezüglich der NH_{as} (asymmetrische Streckschwingung).

Die Konformere A, C, D, die zur Gruppe I gehören und freie Carboxyl-OH-Gruppen besitzen, werden als NIMHB (*non intramolecular hydrogen bonded*)-Konformere bezeichnet. Sie bilden also offene Konformere.

Die Konformere, die zur Gruppe II gehören, werden als IMHB (*intramolecular hydrogen bonded*)-Konformere bezeichnet. Das Carboxyl-OH bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus, somit entstehen geschlossene Konformere, bei denen alle Donorfunktionen abgesättigt sind.

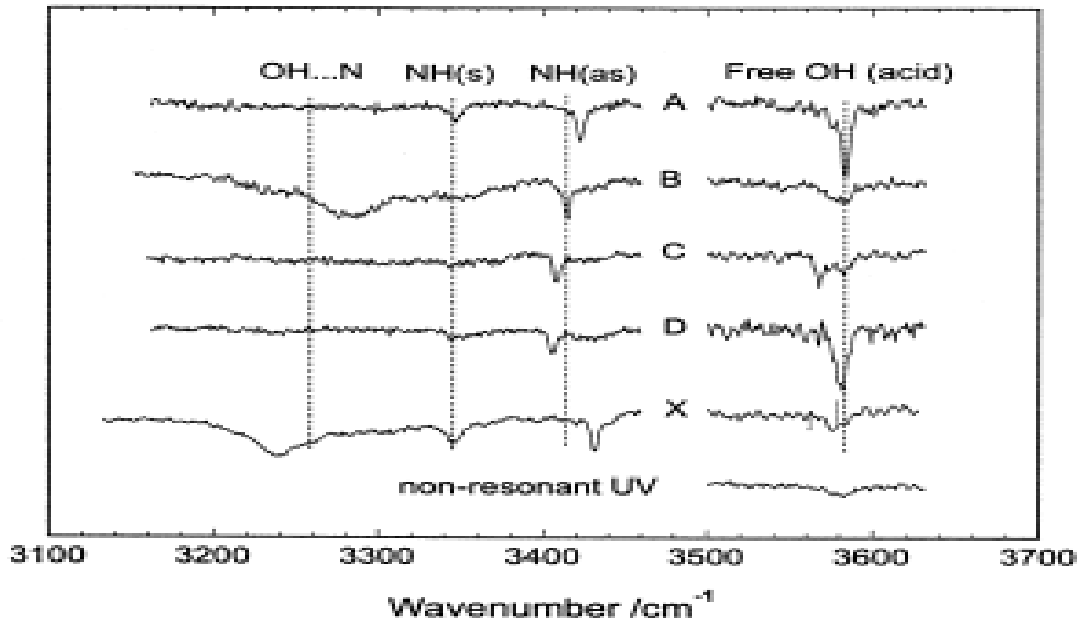


Abb.6.7: IR/R2PI-Spektren von L-Phe Konformeren. A, C, D sind NIMHB- und B und X sind IMHB-Konformere. Entnommen aus Ref. [66]

Abb.6.8 zeigt IR/R2PI-Spektren der offenen Konformeren E (unter He-Expansion), A und D. Die Carboxyl-OH-Streckschwingung des Konformers E liegt bei 3585cm^{-1} und damit gehört es zur Gruppe I.

Die experimentelle Beobachtung, ob ein Konformer offen oder geschlossen ist, geht zurück auf die Möglichkeit eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung auszubilden. Konformere, die keine intramolekulare H-Bindung besitzen, sind Kandidaten für Clusterbildung. Deshalb sind ihre IR/R2PI-Spektren von großer Bedeutung.

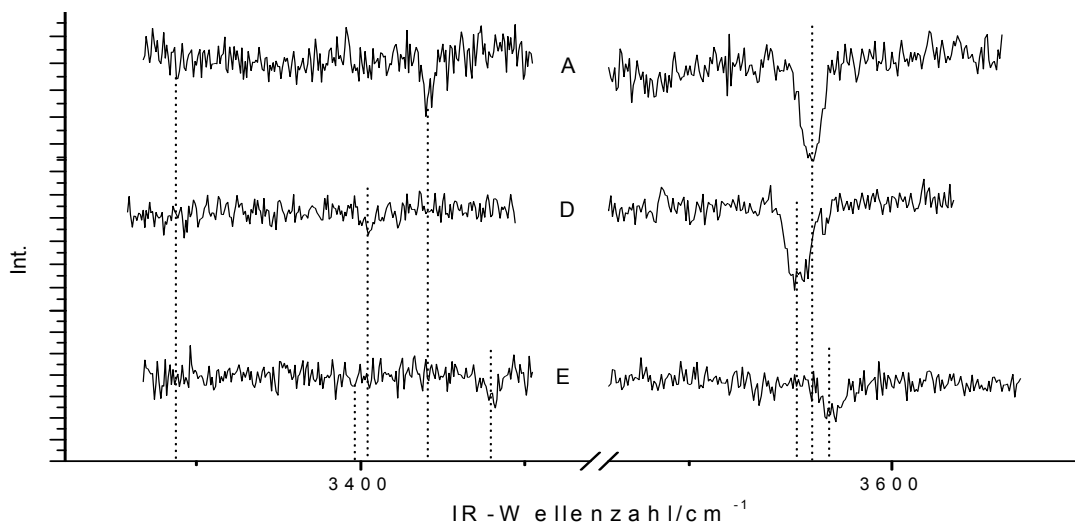


Abb.6.8: IR/R2PI-Spektren von drei NIMHB-Konformeren A, D, E. Die Carboxyl-OH-Streckschwingungen liegen bei 3581, 3576 und 3585 cm^{-1} .

6.1.4 IR/R2PI-Depletion-Spektren von $\text{Phe}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$

Abb.6.9 zeigt IR/R2PI-Spektren von zwei $\text{L-Phe}\cdot(\text{H}_2\text{O})_1$ -Isomeren, die a) auf den UV-Banden von A' und b) auf den Bande D' aufgenommen wurden. Im IR-Spektrum, aufgenommen auf der A' -Bande, ist ein breites Signal bei 3240cm^{-1} und zwei scharfe Signale bei 3418cm^{-1} und 3720cm^{-1} zu sehen. Die Bande 3418cm^{-1} wird der NH asymmetrische Streckschwingung der Aminogruppe und die Bande bei 3720cm^{-1} der asymmetrischen OH-Streckschwingung von Wasser zugeordnet. Die Intensität der Bande A' in den R2PI-Spektren zeigt eine Abhängigkeit der UV-Bandenintensität von A und ist um 7cm^{-1} rot-verschoben gegenüber der Bande A . Deshalb ist es wahrscheinlich, daß A' die mono-hydratisierte Form ($\text{L-Phe}(A)\cdot\text{H}_2\text{O}$) des Konformers A darstellt. Solch kleine Rotverschiebungen ($\sim 10\text{cm}^{-1}$) durch Hydratation wurden auch bei Experimenten mit 3-Indol-Propionsäure [74,75] und 3-Phenylpropionsäure [76,77] nachgewiesen. Diese Systeme tragen auch eine Carboxylgruppe ähnlich wie Phe und lassen sich strukturell gut vergleichen.

Durch Vergleich der beiden IR-Spektren A und A' kann experimentell eine Aussage über das Hydratationsprofil von $\text{L-Phe}(A)\cdot\text{H}_2\text{O}$ getroffen werden. Die Anwesenheit der OH-Schwingung bei 3240cm^{-1} von A' und die Abwesenheit der OH-Schwingung bei

3240cm^{-1} zu A, lässt darauf schließen, dass die erste Hydratation an der Carboxylgruppe erfolgt. Durch Hydratation bleiben die anderen Banden unverschoben.

Das IR-Spektrum der D'-Bande besitzt wie dasjenige der A'-Bande eine breite IR-Absorption bei der Wellenzahl 3250cm^{-1} und wird der Carboxyl-OH-Streckschwingung zugeordnet. Weitere Banden tauchen bei den Wellenzahlen 3400 cm^{-1} , 3515 cm^{-1} und 3722 cm^{-1} auf, die der Reihe nach, der asymmetrische NH Streckschwingungen der Aminogruppe, der gebundenen OH-Schwingung von Wasser und der freien OH-Schwingung von Wasser zugeordnet werden.

Die UV-Bande von D' ist um 8.5cm^{-1} rotverschoben gegenüber der D-Bande. Es wird somit angenommen, dass die Bande D' (L-Phe(D)-H₂O) der hydratisierte Form des Konformers D zugeordnet werden kann. Auch beim IR Spektrum von D' ist die Carboxyl-OH-Schwingung stark rotverschoben, während die anderen Schwingungsfrequenzen erhalten bleiben. Mit den gleichen Argumenten wie oben kann auch beim D- Konformer von der ersten Hydratation an der Carboxylgruppe ausgegangen werden.

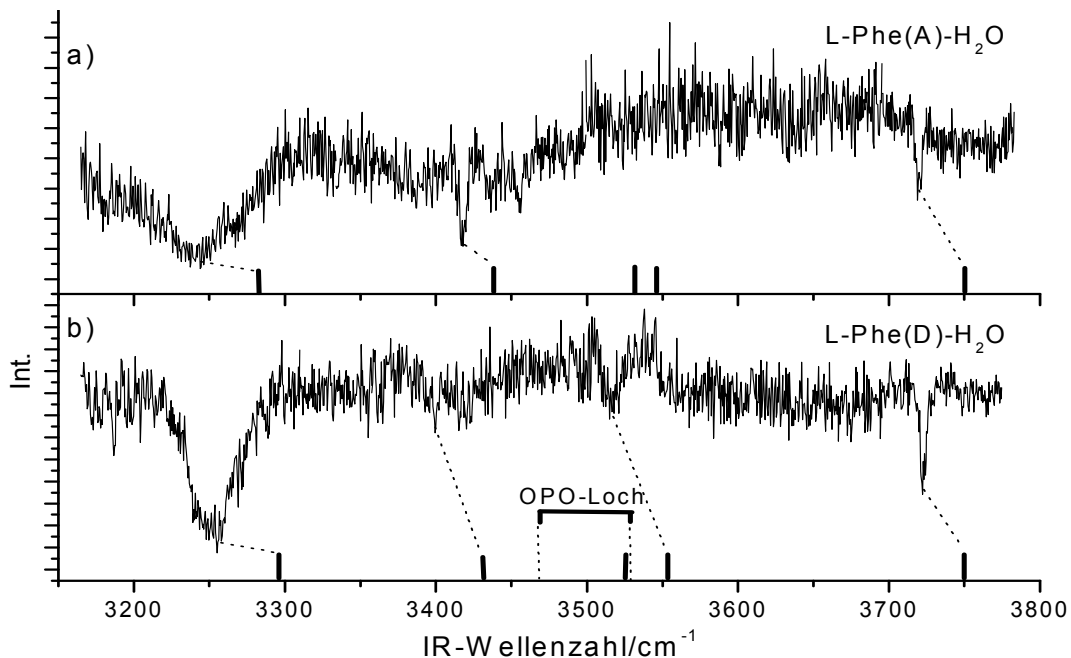


Abb.6.9: IR/R2PI-Spektrum von a) L-Phe(A)-H₂O und b) L-Phe(D)-H₂O. Die Carboxyl-OH-Schwingungen sind gegenüber den Monomer OH-Schwingungen stark rotverschoben.

Da die Selbst-Absorptionsbande des OPO-Kristalls zwischen $3470\text{-}3530\text{cm}^{-1}$ liegt, konnte die gebundene OH-Streckschwingung von Wasser beim Isomer L-Phe(A)-H₂O, aufgrund der schwächeren UV-Bandenintensität, nicht detektiert werden. Da die UV-Bandenintensität bei L-Phe(D)-H₂O deutlich stärker als L-Phe(A)-H₂O war, konnte hier bei 3515cm^{-1} die OH-Streckschwingung gemessen werden.

Das in Abb.6.10 gezeigte IR/R2PI-Spektrum wurde durch Festhalten der Wellenlänge des UV-Lasers auf Bande α' (37502cm^{-1}) aufgenommen. Es wurden vier intensive Banden beobachtet. Die stark rotverschobene breite Bande bei 3009cm^{-1} wird als Carboxyl-OH-Schwingung bezeichnet. Die Bande bei 3332cm^{-1} wird der gebundenen OH-Schwingung zwischen dem H-Atom des ersten Wassermoleküls (W1-H) und dem O-Atom des zweiten Wassermoleküls (W2-O) zugeordnet.

Die Banden bei 3680cm^{-1} und 3715cm^{-1} entsprechen den freien OH-Schwingungen des ersten und zweiten Wassermoleküls.

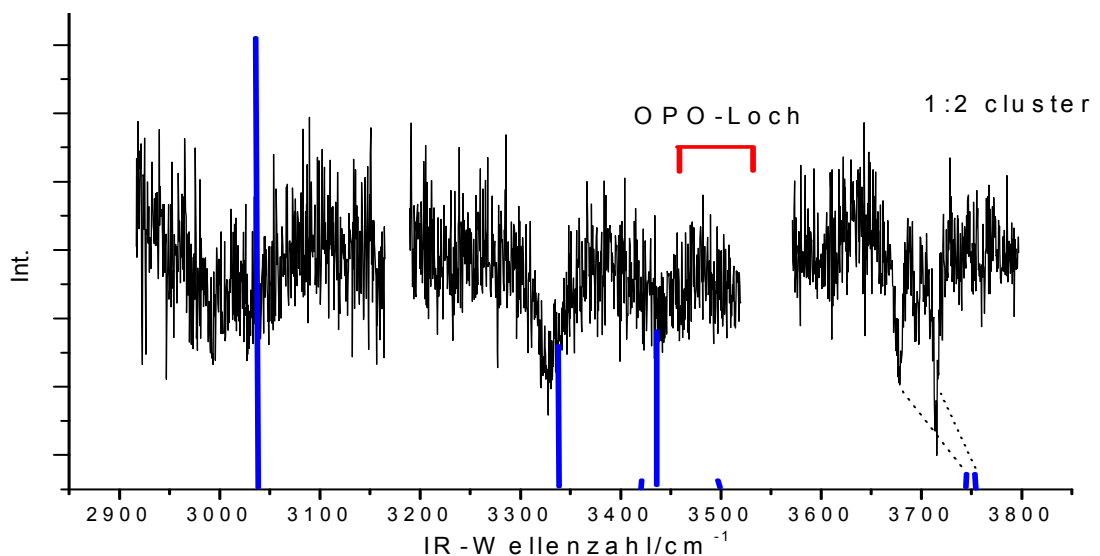


Abb.6.10: IR/R2PI-Spektrum von L-Phe-(H₂O)₂. Aufgenommen durch Fixieren der UV-Laser auf die Bande α .

Diese beiden freien OH-Schwingungen deuten daraufhin, dass zwei Wassermoleküle an Phenylalanin angelagert sind. Damit ist mittels IR-Spektroskopie bewiesen, dass die α -Bande im UV-Spektrum der Ursprung von L-Phe-(H₂O)₂ ist. Aufgrund der Rotverschiebung der α -Bande bezüglich der Bande A, kann der Cluster L-Phe-(H₂O)₂ dem L-Phe(A)-(H₂O)₂-Isomer zugeordnet werden. Aufgrund des OPO-Intensitätslochs

konnte die fünfte OH-Schwingung bei 3473.5 cm^{-1} , die als W2H gebundene OH-Schwingung bezeichnet wird, nicht aufgenommen werden. Sie wurde von Ebata et al. [78] beobachtet.

6.1.5 *Ab Initio* Berechnungen

In diesem Unterkapitel werden die quantenchemischen Berechnungen, die von P. Tarakeshwar durchgeführt wurden mit den gemessenen experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Geometrieoptimierung und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurden mit zwei unterschiedlichen quantenchemischen Methoden erhalten. Zum einen wurden DFT Rechnungen mit dem Funktional B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G* durchgeführt. Zum anderen wurde die Møller-Plesset-Methode zweiter Ordnung (MP2) mit den Basissätzen 6-31+G* und aug-cc-pVDZ eingesetzt. Die Nullpunktsschwingungsenergie(ZPVE)-Korrekturen wurden ebenfalls mit MP2/6-31+G* und MP2/aug-cc-pVDZ bestimmt und für die Basissatzkorrekturen wurde die counterpoise-Methode von Boys und Bernardi angewendet.

Tabelle 6.2: Die $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergien(cm^{-1}) der verschiedenen Konformere von L-Phe und die relative Energien (kJ/mol) berechnet mit der MP2-Methode. ΔG sind bei verschiedenen Temperaturen berechnete Freie Enthalpien (Gibbs Energien).

Banden	D	X	A	C	B	E
$S_1 \leftarrow S_0$	37598	37605	37536	37598	37556	37611
$\Delta E(\text{ZPVE})$	0.00	1.22	3.60	3.62	4.03	7.26
ΔG_{30}	0.00	1.22	3.61	3.63	4.02	7.21
ΔG_{50}	0.00	1.23	3.61	3.64	4.03	7.15
ΔG_{100}	0.00	1.32	3.63	3.65	4.08	6.94
$\Delta G_{298.15}$	0.00	2.31	3.84	3.55	4.70	5.86
ΔG_{300}	0.00	2.32	3.84	3.55	4.71	5.84

In Tabelle 6.2 sind die Übergangsenergien der sechs Konformere des L-Phe gegeben. Die Reihenfolge der Stabilitäten aus den experimentellen Ergebnissen stimmt mit den nach MP2/6-31+G* berechneten relativen Energien mit Nullpunktsschwingungsenergie-Korrektur überein. Auch die berechneten Freien Enthalpien spiegeln die experimentell beobachteten Stabilitäten wieder.

In Abb.6.11 sind die berechneten IR-Frequenzen und die optimierten Geometrien der verschiedenen Konformere dargestellt.

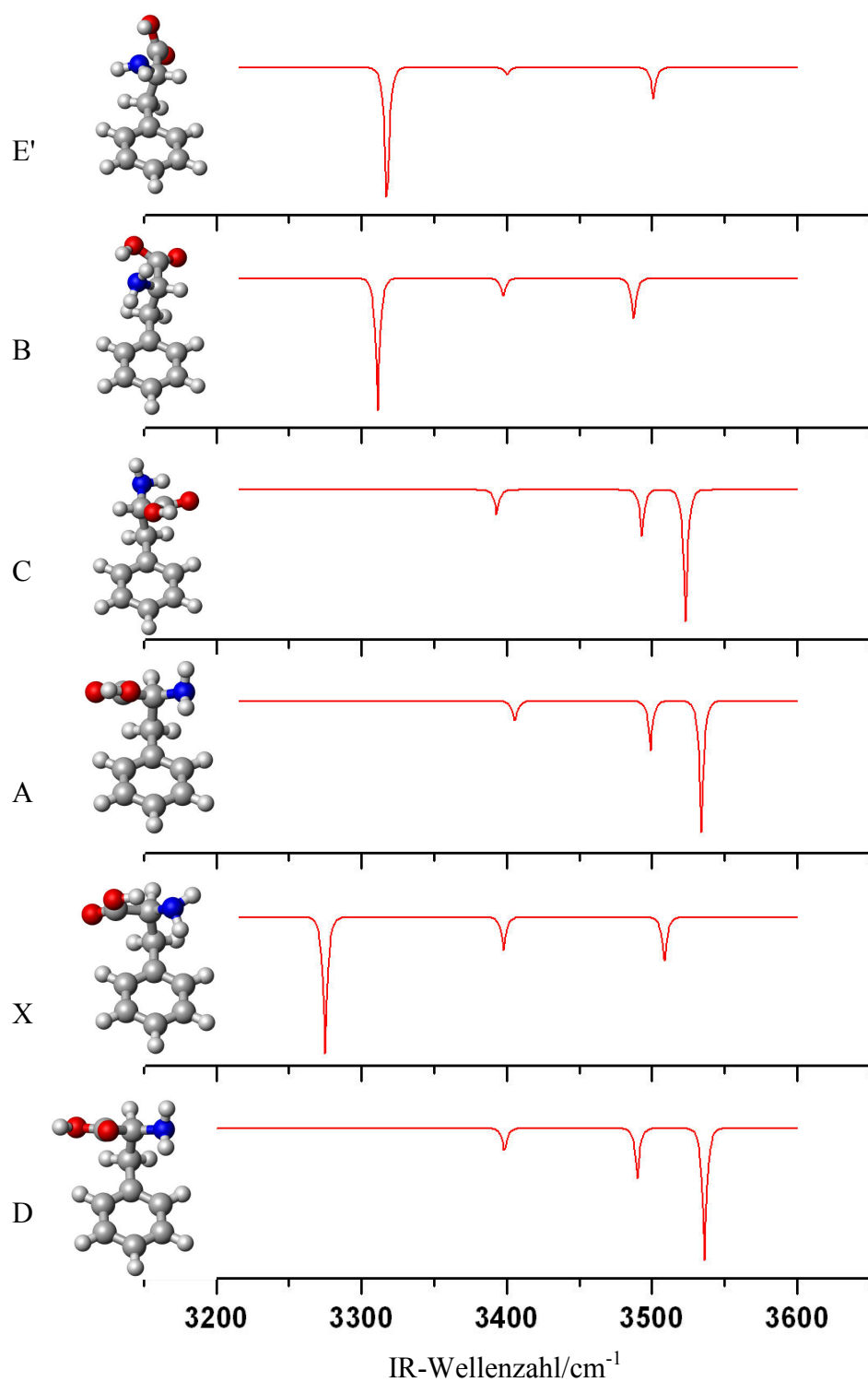


Abb.6.11: Berechnete IR-Banden und entsprechende optimierte Geometrien von L-Phe.

Bei den IMHB-Konformeren X, B, E' (E' ist experimentell nicht beobachtet worden) fungiert die Carboxylgruppe als Protonendonator und die Aminogruppe als Protonenakzeptor. Die Aminogruppe kann auch als Protonendonator wirken und das π -System des Phenylrings als Protonenakzeptor. Damit entsteht eine geschlossene Wasserstoffbindungskette: $\text{COOH}\cdots\text{NH}_2\cdots\pi$. Bei den NIMHB-Konformeren fungiert die Aminogruppe als Protonendonator. Als Protonenakzeptor stehen bei den Konformeren C und D die Carbonylgruppe und beim Konformer A die Hydroxylgruppe zu Verfügung. Bei diesen Konformeren ist die Hydroxylgruppe frei und kann eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu Wasser eingehen.

In Abb.6.12a) werden die experimentellen und berechneten IR-Banden des Konformers E gezeigt. Beide Spektren sind in guter Übereinstimmung.

In b) sind die mit B3LYP/6-31G* berechneten IR Banden des monohydratisierten E-Konformers zu sehen.

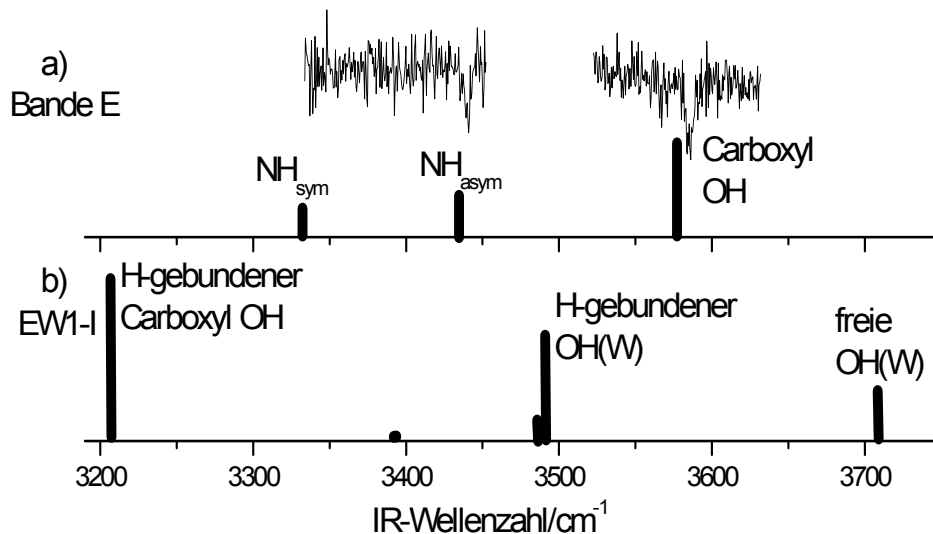


Abb.6.12: a) Gemessene IR/R2PI-Spektrum und berechnetes Spektrum des Konformers E. b) Berechnete IR-Banden des Konformers E mit ein Wassermolekül

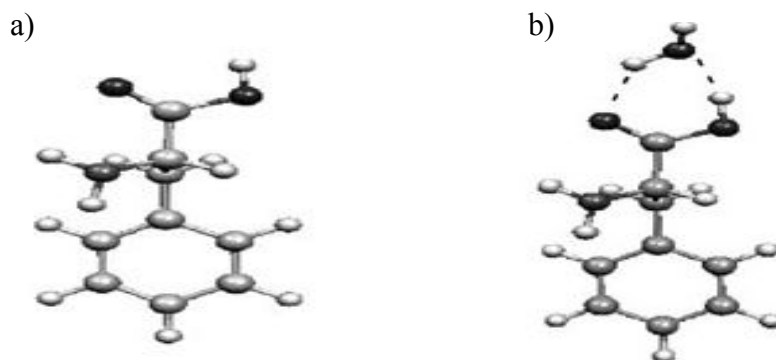


Abb.6.13: a) Optimierte Geometrie von Konformer E, b) und ihre hydratisierte Form.

In Abb.6.13 sind die optimierten Geometrien des Konformers E und dessen hydratisierte Form gezeigt. Bei dem Monomer fungiert die Aminogruppe als Protonendonator zum π -Systems des Phenylrings (Protonenakzeptor). Die Hydroxyl-Gruppe ist nicht gebunden. Bei der Solvataion dient diese als Protonendonator und das O-Atom des Wassers als Protonenakzeptor. Eines der Wasserstoffatome des Wassermoleküls ist frei, das andere dagegen bildet eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Carbonylgruppe aus.

Drei Isomere von $L\text{-Phe(A)}-(\text{H}_2\text{O})_1$ wurden berechnet mit der Methode MP2/6-31+G* und werden in der Abb.6.15b),c),d) gezeigt. Hier sind die geometrieoptimierten Strukturen mit dem Dichtefunktional B3LYP/6-31+G* berechnet. Bei dem Isomer in a) Aw1-I, mit der Energie $\Delta E=0\text{kJ/mol}$, fungiert die Hydroxylgruppe als Wasserstoffdonor und das Sauerstoffatom des Wassers als Wasserstoffakzeptor. Des Weiteren fungiert die Carbonylgruppe als Wasserstoffakzeptor mit der Formulierung $\text{COOH}\cdots\text{OH}_2\cdots\text{OC}$. Bei diesen Wechselwirkungen ist eines der H-Atome von Wasser frei. Das zweitstabilste Isomer in b) Aw1-II, mit der relativen Energie $\Delta E = +11.8\text{ kJ/mol}$, ist vergleichbar mit dem stabilsten Clusterisomer des Phenylethylamin(PEA)/Wasser-Systems [79,80]. Hierbei wechselwirkt das Wasser über die Carboxylgruppe mit der Aminogruppe. Diese fungiert als Wasserstoffakzeptor und das Wasser als Wasserstoffdonor laut der Formulierung $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HOH}$. Schließlich ist das Isomer c) Aw1-III mit der relativen Energie $\Delta E = +29.6\text{ kJ/mol}$, das instabilste Cluster-System. Bei dieser Konfiguration fungiert die Aminogruppe als Wasserstoffdonor und Wasser als Akzeptor. Das zweite H-Atom des Wassers wechselwirkt mit dem π -System des Phenylrings mit der Formulierung $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HOH}\cdots\pi$.

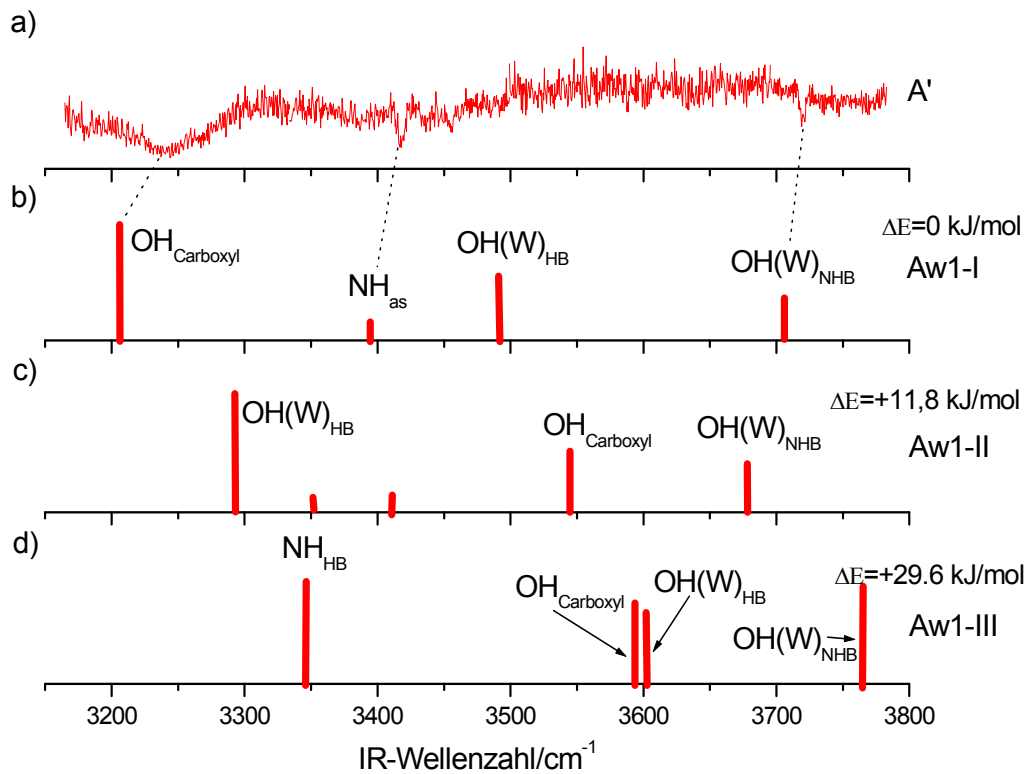


Abb.6.14: a) Experimentelles IR-Spektrum vom L-Phe(A)-Wasser-Isomer, b), c), d) zeigen die drei stabilsten berechneten L-Phe(A)-Wasser-Isomere.

Sowohl die berechneten als auch die gemessenen IR-Bandenlagen und die dazu gehörigen Intensitäten bestätigen, dass das Isomer Aw1-I in Abb.6.15a) das energetisch günstigste Isomer ist.

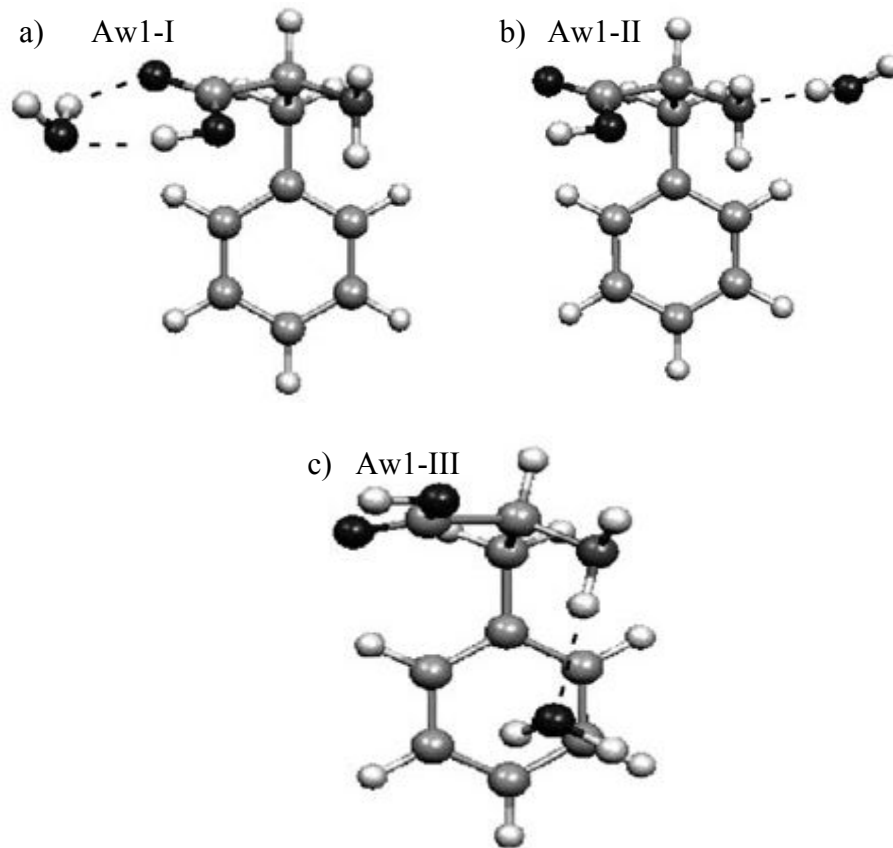


Abb.6.15: Optimierte Geometrien der drei stabilsten *L-Phe(A)*·*H₂O*-Isomere.

In Abb.6.16b),c),d) werden die berechneten Bandenlagen mit Intensitäten der verschiedenen *L-Phe(D)*-(*H₂O*)₁-Isomere dargestellt. Die dazugehörigen optimierten Geometrien sind in Abb. 6.17a), b), c) zusammengefasst. Auch hier bildet das Wassermolekül mit der Carboxylgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Es zeigte sich, dass das Isomer Dw1-I in Abb.6.17a), mit der relativen Energie $\Delta E = 0$ kJ/mol, die energetisch günstigste Konfiguration einnimmt. Die Carbonylgruppe fungiert hier als Wasserstoffakzeptor und die Hydroxylgruppe als Wasserstoffdonor mit der Formulierung $\text{COH}\cdots\text{OH}_2\cdots\text{OC}$. Das nächststabilere Isomer in Abb.6.17b) Dw1-II, mit der relativen Energie $\Delta E = +10.9$ kJ/mol, entsteht durch die Wasserstoffbrückenbindung $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{HOH}$. Bei dem instabilsten Isomer in Abb.6.17c) Dw1-III, mit der relativen Energie $\Delta E = +17.8$ kJ/mol, fungiert die Carbonylgruppe als Wasserstoffakzeptor und die Aminogruppe als Wasserstoffdonor. Hierbei wechselwirkt das andere H-Atom des Wassermoleküls mit dem π -System des Phenylrings. Dies wird formuliert als $\text{CO}\cdots\text{H-O-H}\cdots\pi\cdots\text{H}_2\text{N}$.

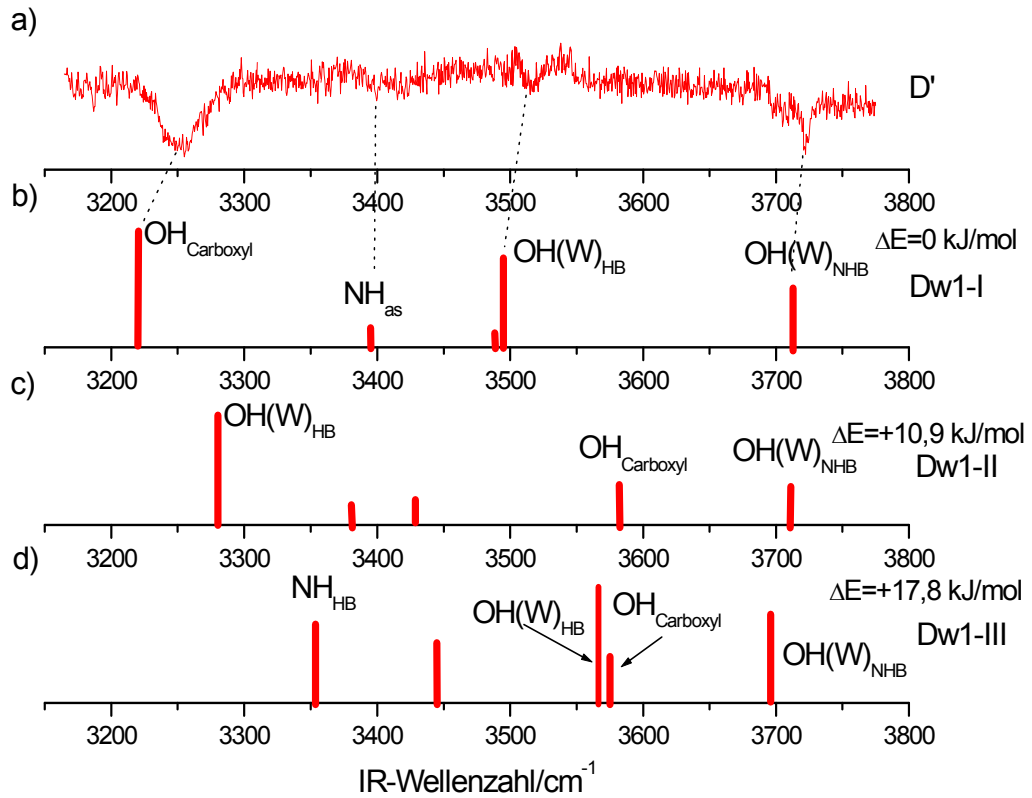


Abb.6.16: a) Experimentelles IR-Spektrum vom L-Phe(D)-Wasser-Isomer, b), c), d) zeigen berechnete Strichspektren der drei stabilsten L-Phe(D)-Wasser-Isomere.

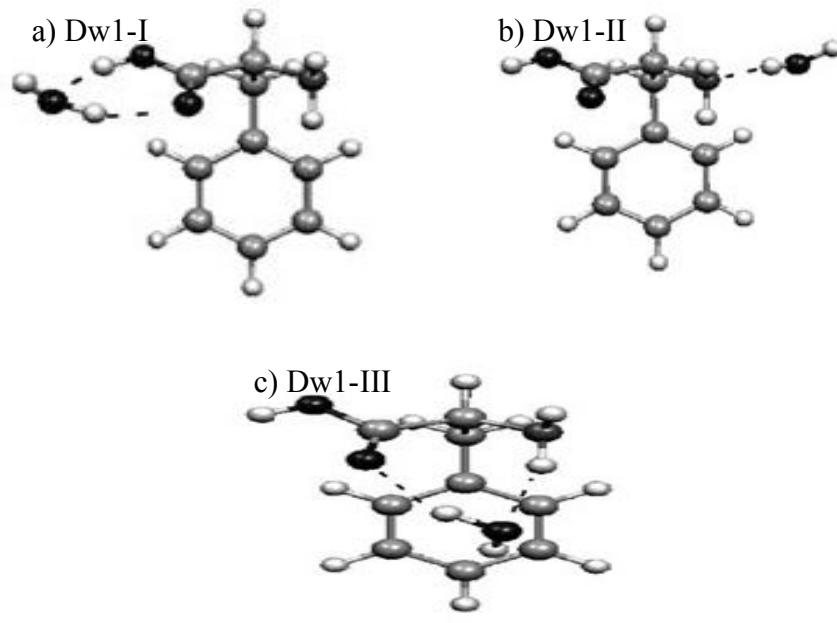


Abb.6.17: Optimierte Geometrien der drei stabilsten L-Phe(D)-H₂O Isomere.

Durch Vergleich der berechneten und gemessenen IR-Spektren lässt sich folgern, dass die Struktur des Dw1-I-Isomers dem gemessenen Isomer entspricht.

Die Bandenlagen und Intensitäten der gemessenen A' und D' Isomere stimmen mit den Bandenlagen und Intensitäten des berechneten L-Phe(E)·H₂O- Isomers überein, dennoch ist eine Zuordnung des berechneten L-Phe(E)·H₂O-Isomers zu diesen Banden ausgeschlossen, weil das Konformer E unter Ar Expansion nicht auftaucht.

Auch aufgrund der UV-Bandenintensitäten vom A' und D' ist eine Zuordnung zu L-Phe(C)·H₂O Clusterisomer ausgeschlossen, da die UV-Intensität des Konformers C im R2PI-Spektrum nur schwach ist.

In Abb.6.18 wird in a) das gemessene IR-Spektrum, das über die UV- Bande α aufgenommen wurde, gezeigt. Unter b), c), d) sind die berechneten IR-Banden der drei stabilsten L-Phe-(H₂O)₂ Isomere zu sehen. Die dazu gehörenden optimierten Geometrien sind in Abb.6.19a),b),c) zusammengefasst.

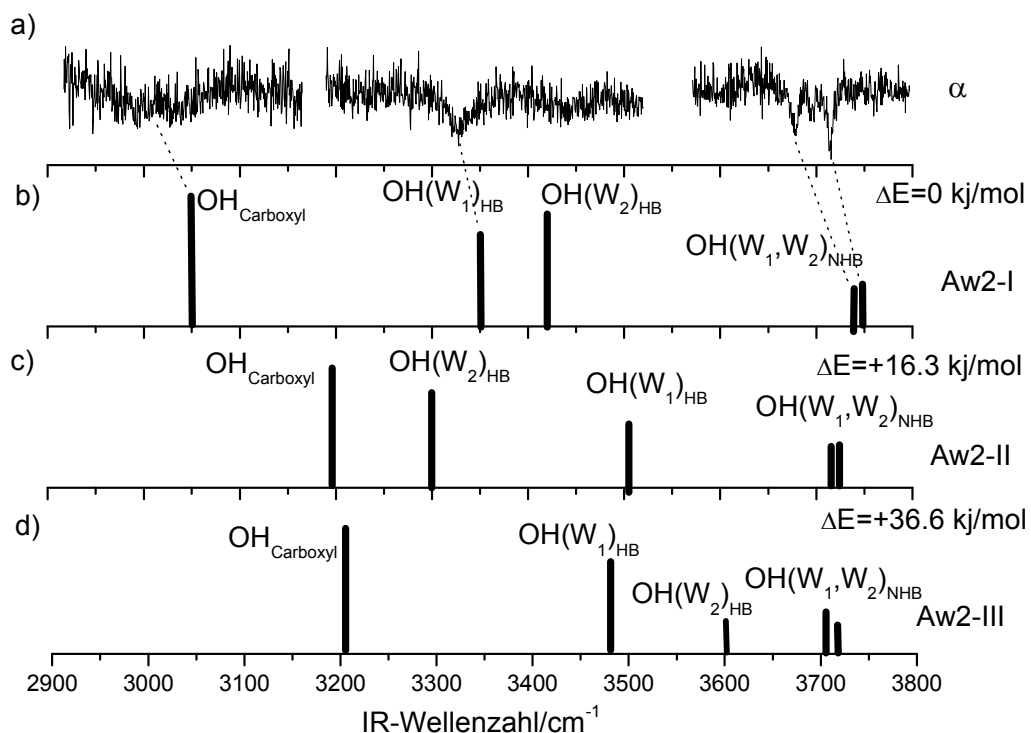


Abb.6.18: a) Das gemessene Wasser-Cluster von L-Phe(α), b), c), d) sind die drei stabilsten berechneten Isomere.

Wie erwähnt, liegt die Bande α rotverschoben zu den Banden A' und A. Deswegen kann diese Bande dem Ursprung des L-Phe(A) \cdot (H₂O)₂-Isomers zugeordnet werden. Die optimierte Geometrie in Abb.6.19a), Isomer Aw2-I, mit der relativen Energie $\Delta E = 0$ kJ/mol, ist das energetisch günstigste Isomer. Das bedeutet, durch Anlagerung zweier Wassermoleküle bildet sich eine zyklische Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen aus, in der das W1 als H-Akzeptor und COOH als H-Donor fungiert. Das W2 fungiert in einer weiteren H-Bindung als H-Donor und die Carbonylgruppe als H-Akzeptor. Bei dem nächststabileren Isomer b) Aw2-II, mit der relativen Energie $\Delta E = 16.3$ kJ/mol, fungiert die Hydroxylgruppe als H-Donor und W1 als Akzeptor. Des Weiteren fungiert W1 auch als H-Donor und die Carbonylgruppe als Akzeptor. Das zweite Wassermolekül wechselwirkt mit der Aminogruppe, wobei das Wassermolekül(W2) der H-Donor und die Aminogruppe der H-Akzeptor ist.

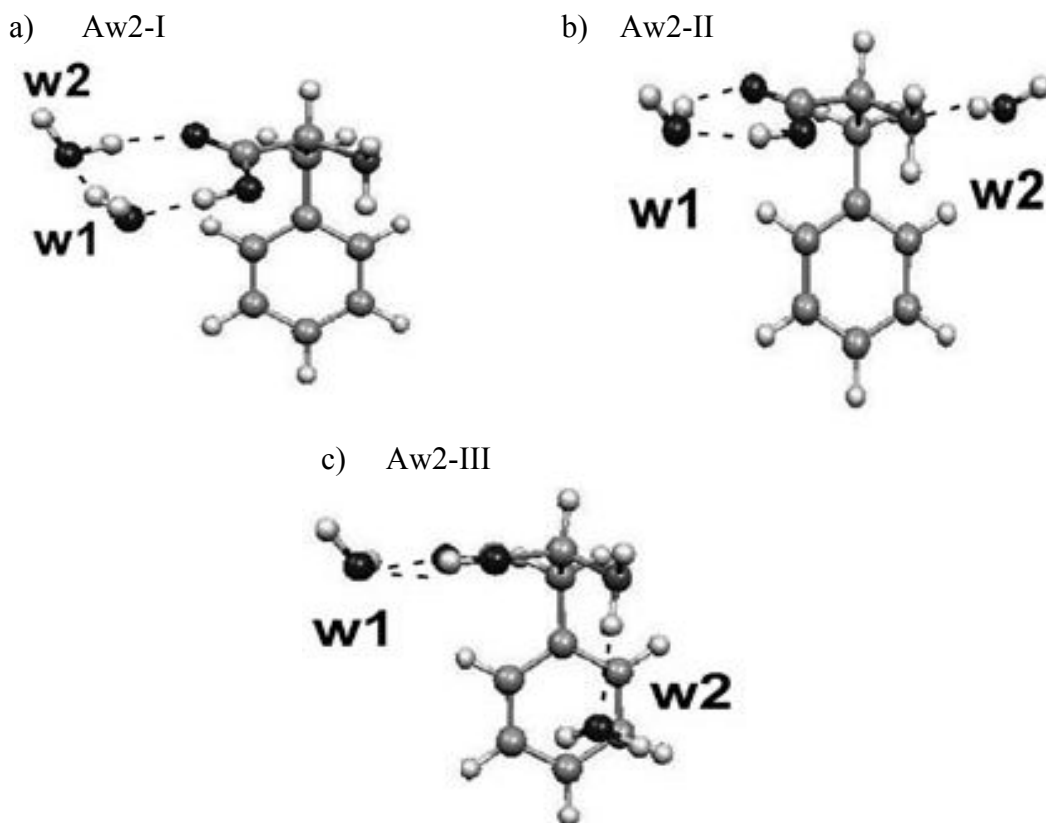


Abb.6.19: Optimierte Geometrien der drei stabilsten L-Phe(A) \cdot (H₂O)₂ Isomere.

Das instabilste Isomer c) Aw2-III hat eine relative Energie von $\Delta E = +36.6$ kJ/mol. Hier fungiert W1 als H-Akzeptor und die Hydroxylgruppe als H-Donor. Die Carboxylgruppe

wird geschlossen, indem das Wasser W1 als H-Donor fungiert und die Carbonylgruppe als H-Akzeptor. Das zweite Wassermolekül W2 wechselwirkt mit dem π -System des Phenylrings als H-Donor und gleichzeitig zur Aminogruppe als H-Akzeptor. Auch hier stimmen die Banden des berechneten energetisch günstigsten Isomers Aw2-I mit den Messungen überein. Deshalb wird die Bande α dem Ursprung des Aw2-I –Isomers zugeordnet. Schließlich zeigen die Geometrieoptimierungen sowohl für (1:1)- als auch für (1:2)-Cluster, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Wassermolekül und der Aminogruppe oder mit dem π -System des Phenylrings die Energie ansteigen lässt. Die beste Stabilisierung in diesem System findet man bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und der Carboxylgruppe. In Abb.6.20 werden unter a)-c) die gemessenen L-Phe(A) \cdot (H₂O)_{n=0, 1, 2} IR-Spektren gezeigt und das berechnete IR-Spektrum für n=3 ist in d) abgebildet. Es ist hier zu sehen, dass durch Addition von Wassermolekülen die OH-Schwingungsbande der Carboxylgruppe in den rotverschoben wird. Abb.6.21 zeigt das nach Anlagerung eines dritten Wassermoleküls sich dieses zwischen den schon gebundenen zwei Wassermolekülen verankert.

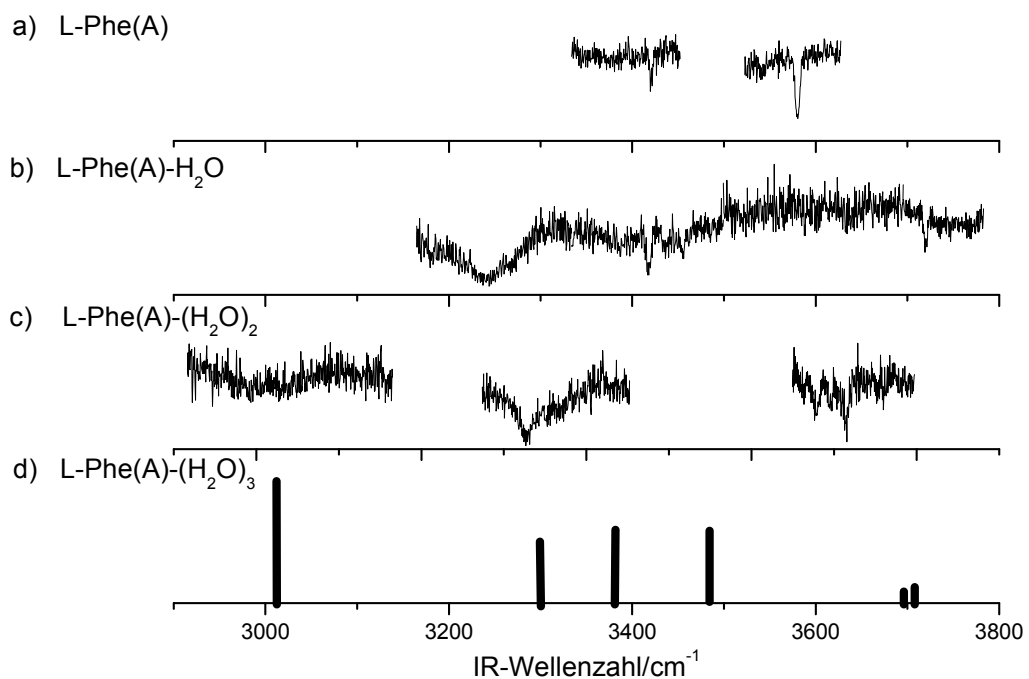


Abb.6.20: a),b),c) Die gemessenen IR-Spektren von L-Phe(A) \cdot (H₂O)_{n=0,1,2}, d) berechnetes IR-Spektrum für n=3.

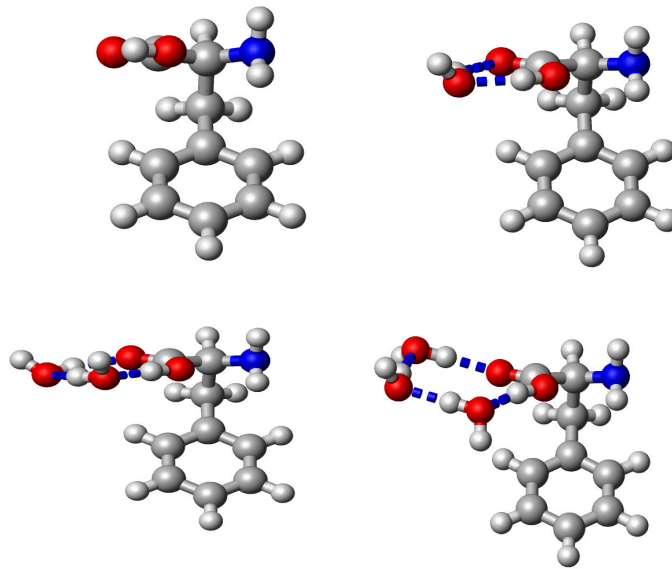


Abb.6.21: Berechnete Geometrien von $L\text{-Phe}(A)\cdot(H_2O)_{n=0-3}$.

Abb.6.22 a) und b) zeigen gemessene IR-Spektren von $L\text{-Phe}(D)\cdot(H_2O)_{n=0,1}$. c) und d) zeigen für $n=2,3$ die berechneten IR-Spektren. Da die Bande δ in Abb.4h) und i) sehr schwach ist, konnte kein IR-Spektrum für $L\text{-Phe}(D)\cdot(H_2O)_{n=2}$ aufgenommen werden. In Abb.6.23 werden die optimierten Geometrien von $L\text{-Phe}(D)\cdot(H_2O)_{n=0-3}$ gezeigt. Auch hier koppelt das dritte Wassermolekül an die Carboxylgruppe. Schließlich sind in Tabelle 6.3 die Wellenzahlen der berechneten und gemessenen IR-Banden für $L\text{-Phe}\cdot(H_2O)_{n=1,2}$ zusammengestellt. Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei Phe zunächst eine lokale Hydratisierung der Carboxylgruppe stattfindet, so dass in den weiteren Solvatationschritten die Konformerbildung von der Amminogruppe abhängt.

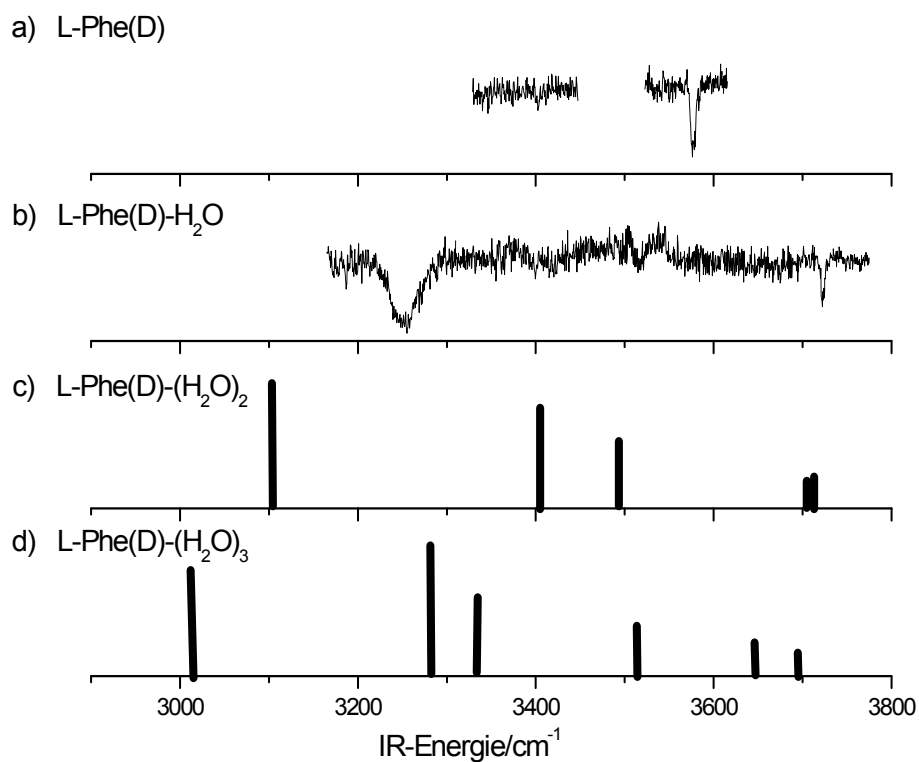


Abb.6.22: a),b),c) Experimentelle IR-Spektren von $L\text{-Phe(D)} \cdot (H_2O)_{n=0,1,2}$, d) berechnetes IR-Spektrum für $n=3$.

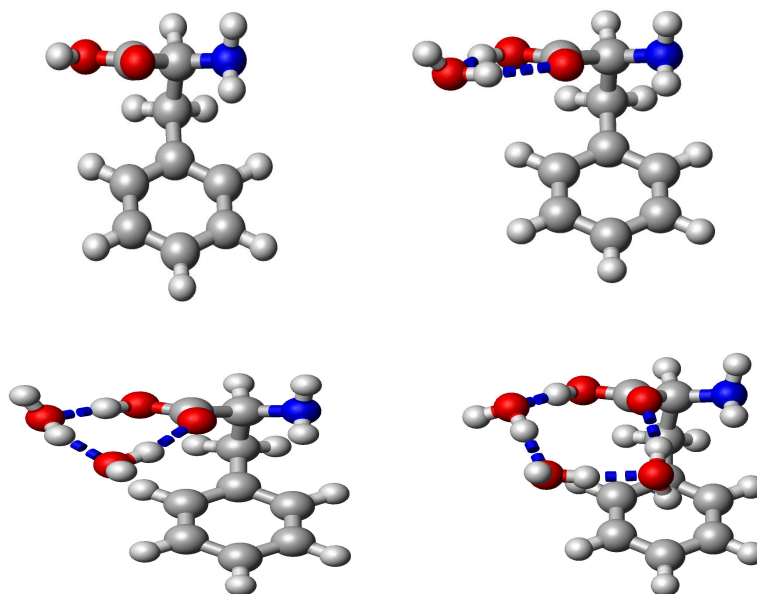


Abb.6.23: Berechnete Geometrien von $L\text{-Phe(D)} \cdot (H_2O)_{n=0-3}$.

Tabelle 6.3: IR/R2PI Frequenzen von L-Phe-(H₂O)_n (n =1,2) im Streckschwingungsbereich von OH und NH₂. Die mit B3LYP/6-31+G* berechneten Wellenzahlen sind mit einem Faktor 0.97 und die Berechnungen mit MP2 Werten sind mit 0.98 skaliert. Die Werte in den Klammern sind mit MP2/ aug-cc-VDZ berechnet und die Werte außerhalb mit dem Basissatz 6-31+G* .

Gemessene Werte		DFT	MP2	
L-Phe-(H ₂ O) ₁	Band A'	Bezeichnung	Isomer Aw1-I	
		(freie OH)		
		(H-gebundener OH)		
		(Carboxyl OH)		
		(NH ₂ asym)		
		(NH ₂ sym)		
	Band D'	Bezeichnung	Isomer Dw1-I	
		(freie OH)		
		(H-gebundener OH)		
		(Carboxyl OH)		
		(NH ₂ asym)		
		(NH ₂ sym)		
	L-Phe-(H ₂ O) ₂	Band α'	Bezeichnung	Isomer Aw2-I
			(W2 freie OH)	
		(W1 freie OH)		
		(W2 H-gebundener OH)		
		(W1 H-gebundener OH)		
		(Carboxyl OH)		
		(NH ₂ asym)		
		(NH ₂ sym)		
Band δ		Bezeichnung	Isomer Dw2-I	
		(W2 freie OH)		
		(W1 freie OH)		
		(W2 H-gebundener OH)		
		(W1 H-gebundener OH)		
		(Carboxyl OH)		
	(NH ₂ asym)			
	(NH ₂ sym)			

6.1.6 Diskussion des zwitterionischen Zustands von L- Phe•(H₂O)_n

Nackte Aminosäuren liegen in der Gasphase als neutrale Moleküle vor. Um eine Säure-Base-Reaktion in der Gasphase zwischen der Carboxylgruppe und der Aminogruppe auszulösen, müssen diese beiden Gruppen zu einander verknüpft werden. Dies geschieht im Molekülstrahl durch die Clusterbildung mit den Wassermolekülen. Dabei ist die Frage experimentell noch offen, ab wie viel Wassermolekülen diese Bindungen zwischen beiden Gruppen durch Anlagerung von Wassermolekülen ermöglicht wird. Theoretische Berechnungen geben eine Auskunft über die Anzahl der Wassermoleküle, die die Säure-Base-Reaktion auslösen, bei der ein Proton von der sauren Carboxylgruppe zu der basischen Aminogruppe transferiert wird. Durch diesen Transfer befinden sich die Aminosäuren in der isolierten Gasphase im zwitterionischen Zustand. Die Reaktionsgleichung (6.1) beschreibt die Bildung eines zwitterionischen Zustands mit drei Wassermolekülen. Die Ursprungsgruppen sind hier die Carboxyl- und die Aminogruppen. Die saure Carboxylgruppe gibt an das erste Wassermolekül ein Proton ab, dies wandert über die Wassermolekülketten durch Entstehung eines Hydronium-Ions (H₃O⁺). Schließlich wird das Proton von einem Hydronium-Ion an die basische Aminogruppe abgegeben. Dadurch wird die Carboxylgruppe negativ und die Aminogruppe positiv geladen. Im makroskopischen Sinne bleibt das gesamte Molekül neutral. R₁ und R₂ beschreiben hier die Restgruppen der Aminosäuren.



In verschiedenen theoretischen Arbeiten [81,82] sind zwitterionische Zustände von AAA berechnet worden. In Abb.6.24 wird die optimierte Geometrie des zwitterionischen Zustands von Phe unter Anlagerung von einem bis drei Wassermolekülen gezeigt. Unter a) ist die Struktur mit einem Wassermolekül zu sehen. Sie liegt als zwitterionischer Zustand, mit einer relativen Energie von 46,75kJ/mol vor. Dieses Clusterisomer ist instabiler als der wahrscheinlichste nicht zwitterionische Phe•H₂O –Cluster. b) Durch Anlagerung von zwei Wassermolekülen erhöht sich die Anzahl der möglichen Zwitterionenisomere. Deren relativen Energieunterschiede liegen nahe des wahrscheinlichsten Phe•(H₂O)₂ Isomers. Die drei Zwitterion-Cluster-Isomere

I, II, III in c), die durch Anlagerung von drei Wassermolekülen entstanden sind, beschreiben den wahrscheinlichsten zwitterionischen Zustand. Durch theoretische Berechnungen wurde gezeigt, dass auch bei Tryptophan [82] durch die Anlagerung von drei Wassermolekülen der zwitterionische Zustand erreicht werden soll.

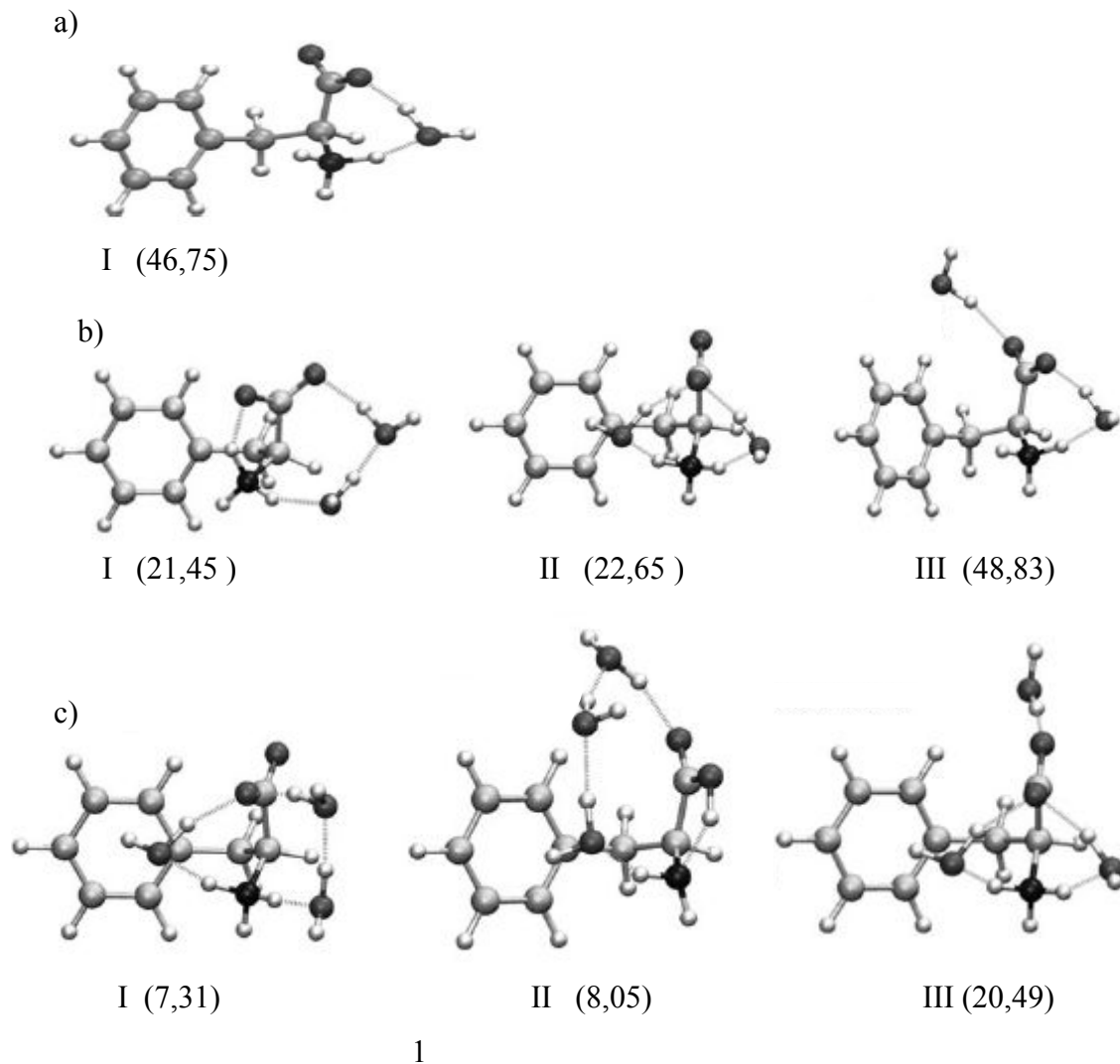


Abb.6.24: Zwitterion mit a) einem Wassermolekül, b) zwei Wassermolekülen c) drei Wassermolekülen. Abbildungen sind aus Ref.[81] entnommen. In den Klammern sind die relativen Energien in kJ/mol im Vergleich zu den nicht zwitterionischen Clusterisomeren angegeben.

6.2.1 Natürliche Erweiterung I: Das decarboxylierte L-Phe(PEA)

Phenylethylamin(PEA), welches zur Familie der aromatischen Neurotransmitter gehört, wurde in früheren Arbeiten [83-86] mittels Molekularstrahl-Technik experimentell und durch quantenchemische Rechnungen theoretisch ausführlich untersucht. Das überschallgekühlte PEA wurde spektroskopisch zuerst mittels LIF-Technik von Levy et al. [87] aufgenommen. Dabei wurden vier Banden beobachtet, die vier Konformeren zugeordnet wurden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen von PEA stammen aus der thermischen Zersetzung von L-Phe und wurden bei 180°C aufgenommen.

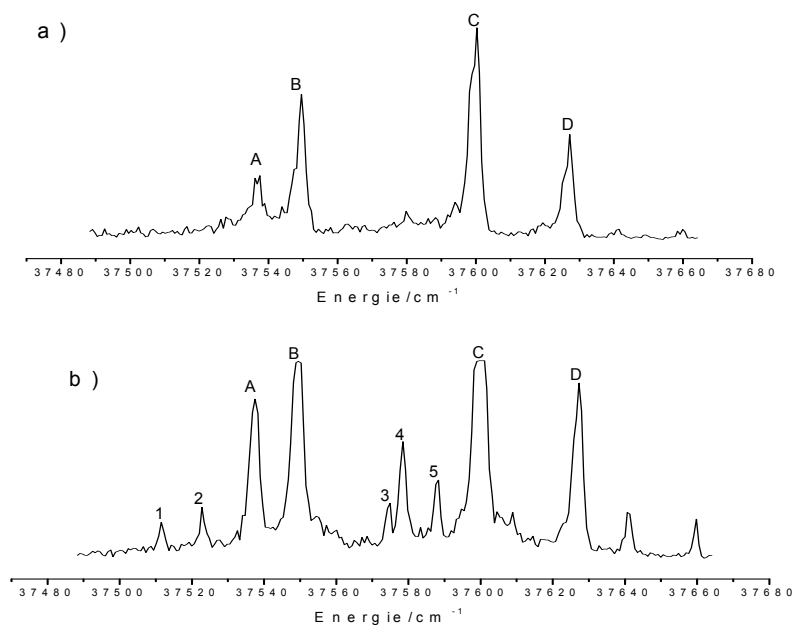


Abb.6.25: R2PI-Spektren von PEA wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:
a) 3bar He-Expansion und bei 40 μ J Laserintensität
b) 4 bar Ar- Expansion und bei 70 μ J Laserintensität

In Abb. 6.25a) und b) werden R2PI-Spektren von PEA aufgenommen unter verschiedenen Expansionsbedingungen gezeigt. Nur unter He-Expansion (a) sind die vier Konformeren-Ursprünge von A-D zu sehen. Das Spektrum in b), das mit der 4 bar Ar-Expansion und doppelter Laserintensität aufgenommen wurde, zeigt im Vergleich zu (a) zusätzlichen Banden von 1-5. Die Banden 1, 2, 3 sind relativ zu Banden A, B, C um 26cm⁻¹ rotverschoben und können PEA(A)·Ar, PEA(B)·Ar, PEA(C)·Ar zugeordnet werden. Die Banden 4 und 5 werden Schwingungen im angeregten Zustand zugeordnet.

Im Massenspektrum von Phenylalanin wurden sowohl Fragmente aus thermischem Zerfall als auch Photofragmente beobachtet. Dieses Fragmentationsverhalten von Phe wird in der Abb.6.26 schematisch dargestellt. Zuerst zersetzt sich ein Bruchteil von Phe im Ofen zu PEA und reagiert weiter zu Toluol. PEA kann sowohl direkt über die Muttermasse als auch nach Radikalbildung über $R=CH_2NH_2$ (Aminomethylradikal, $m=30\text{amu}$) oder C_7H_7 (Benzylradikal, $m=91\text{amu}$) nachgewiesen werden.

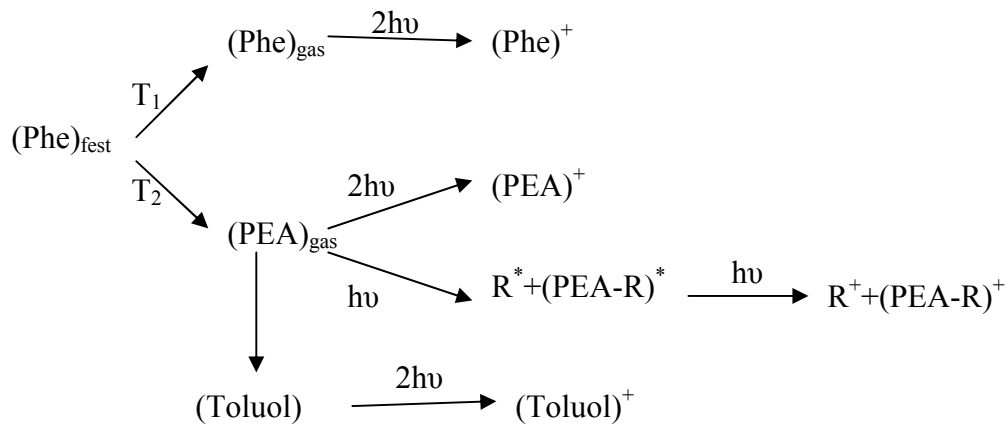


Abb.6.26: Thermische Fragmentation von Phe und thermische Fragmentation sowie Photofragmentation von PEA.

In Abb.6.27 werden die R2PI-Spektren von verschiedenen Fragmenten gezeigt. In a) und b) ist PEA nach Radikalbildung über $\cdot CH_2NH_2$ und C_7H_7 detektiert worden. In c) ist PEA über die Muttermasse nachgewiesen worden. Das R2PI-Spektrum des thermischen Zersetzungsprodukts Tol ist in d) gezeigt. Zum Vergleich ist die Aufnahme von reinem Tol in dem obigen kleinen Fenster abgebildet. In der Tabelle 6.4 sind die UV-Banden zusammengefasst und mit Referenzwerten verglichen.

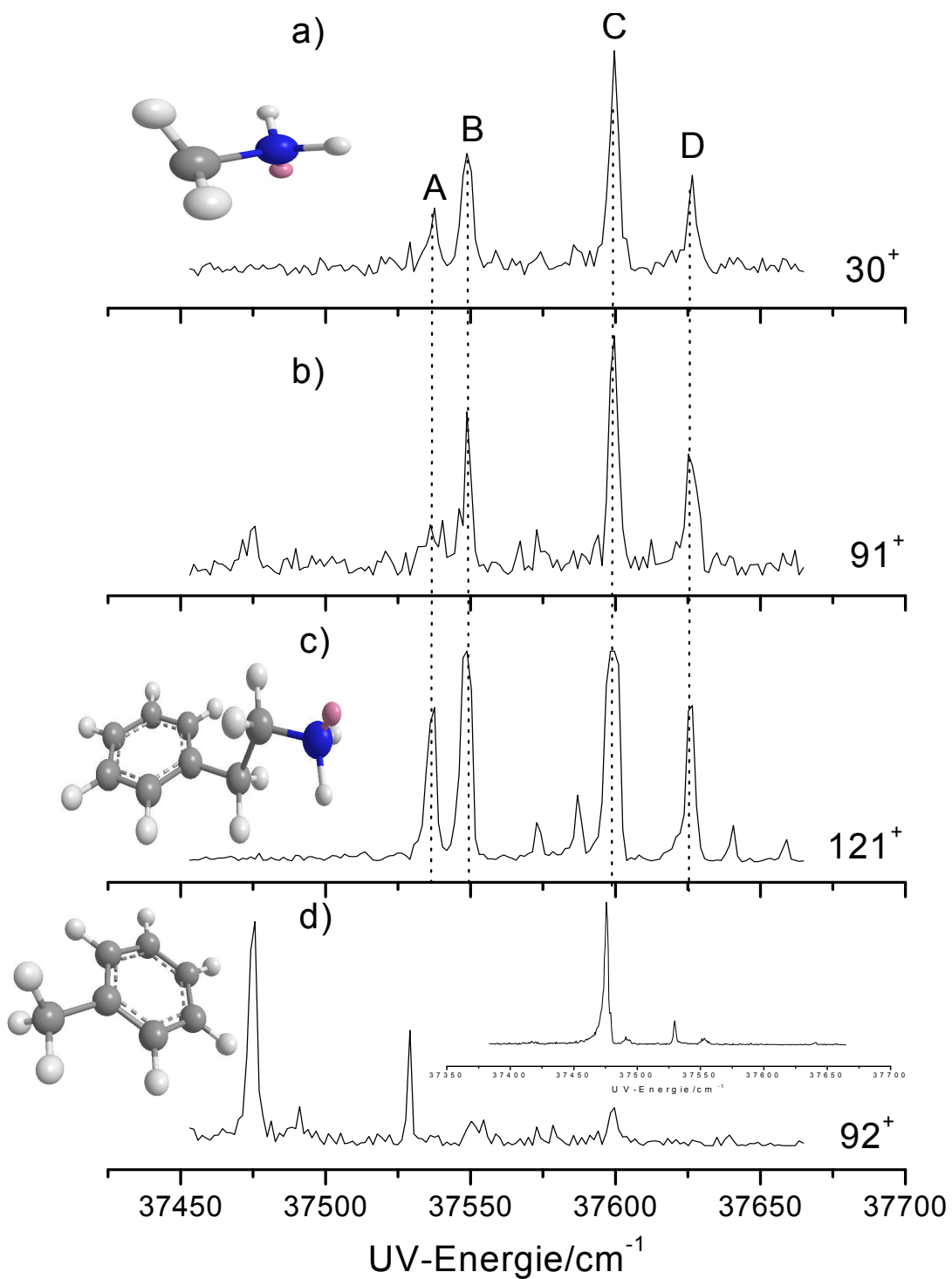


Abb.6.27: R2PI-Spektren der verschiedenen Fragmente von L- Phe:
 a) Methylaminoradikal ($R=CH_2NH_2$); Photofragment von PEA
 b) PEA-R, Benzylradikal ($m=91amu$); Photofragment von PEA
 c) PEA($C_8H_{11}N$); thermisches Zersetzungsprodukt von L-Phe
 d) Toluol(C_7H_8); thermisches Zersetzungsprodukt von PEA

Tabelle 6.4: UV-Banden-Positionen der PEA-Konformere und deren Cluster. Die relativen Energien sind aus Ref[83] genommen.

Bande	Bezeichnung	Position[cm ⁻¹]	Aus Ref.[87]	$\Delta E(ZPVE)$ [kJ/mol]
A	PEA	37536	37538	4,87
B	PEA	37549	37551	1,54
C	PEA	37600	37602	0,00
D	PEA	37627	37629	4,58
1	PEA(A)·Ar	37510		
2	PEA(B)·Ar	37522		
3	PEA(C)·Ar	37574		
4	Schwingungsniv.	37578		
5	Schwingungsniv.	37587		
E	PEA(C)·H ₂ O	37621		

In Abb.6.28 sind die R2PI-Spektren von PEA (a) und PEA·H₂O (b), das über die Ionenmasse (CH₂NH₂·H₂O)⁺ aufgenommen wurde, abgebildet. Die charakteristische Bande für PEA·H₂O ist um 21cm⁻¹ blauverschoben im Vergleich zum Konformerursprung von C. Unter Betrachtung der Intensitäten in den Monomer R2PI-Spektren, wird die Bande bei 37621cm⁻¹ dem PEA(C)·H₂O-Isomer zugeordnet. Das in Abb.6.29 gezeigte IR/R2PI-Spektrum wurde durch Festlegen des UV-Lasers auf die Bande 37621cm⁻¹ aufgenommen. Es wurden drei breite Banden bei 3351, 3370, 3392cm⁻¹ und eine scharfe IR-Bande bei 3716cm⁻¹ beobachtet. Die intensive Bande bei 3351cm⁻¹ wird der gebundenen OH-Streckschwingung des Wassermoleküls zugeordnet. Ein identisches Ergebnis wurde beim TRA·H₂O-System erhalten [88]. Die Bande bei 3716 cm⁻¹ wird der feinen OH-Streckschwingung des Wassermoleküls zugeordnet. Die beiden Banden bei 3370 und 3392cm⁻¹ entsprechen möglicherweise der symmetrischen bzw. asymmetrischen NH Streckschwingungen der Aminogruppe. Die stark rotverschobene OH-Schwingung bei 3351cm⁻¹ und die ungestörte Streckschwingung bei 3716cm⁻¹ deuten an, dass das Wassermolekül eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Aminogruppe in der Form O-H···NH₂ eingeht. Diese experimentelle Beobachtung wurde auch mit den Vorhersagen der *ab-initio*-Rechnungen bestätigt.

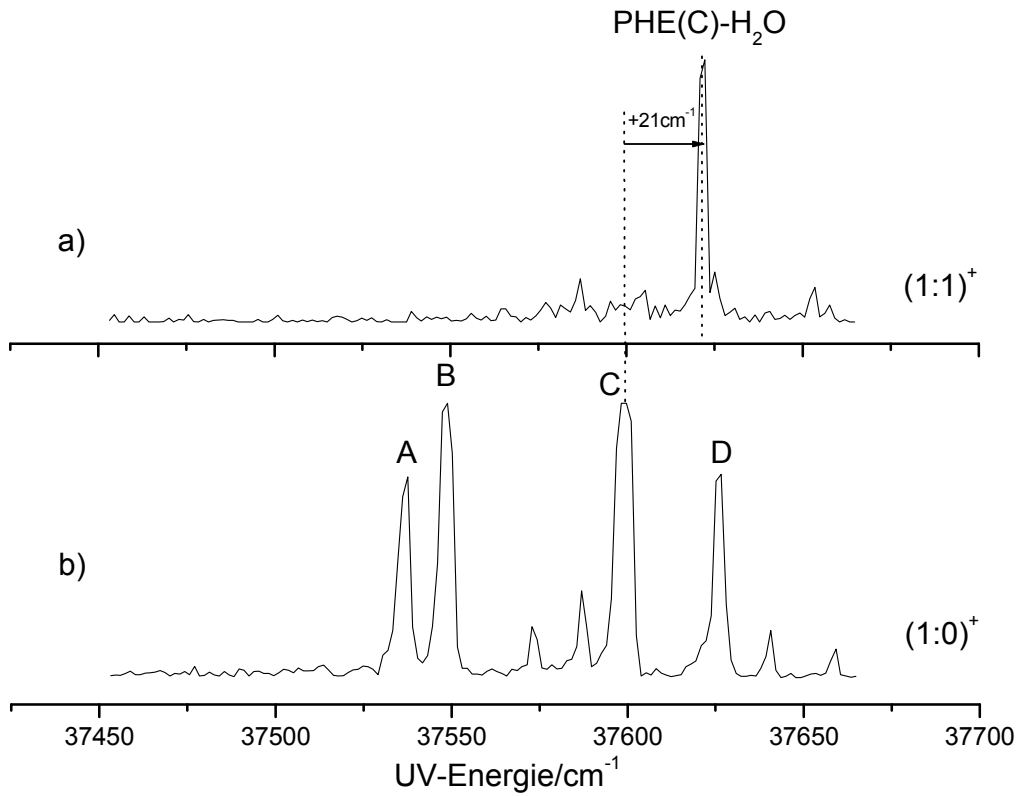


Abb.6.28: R2PI-Spektren von $(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^+$ -Masse(a) und PEA^+ (b)

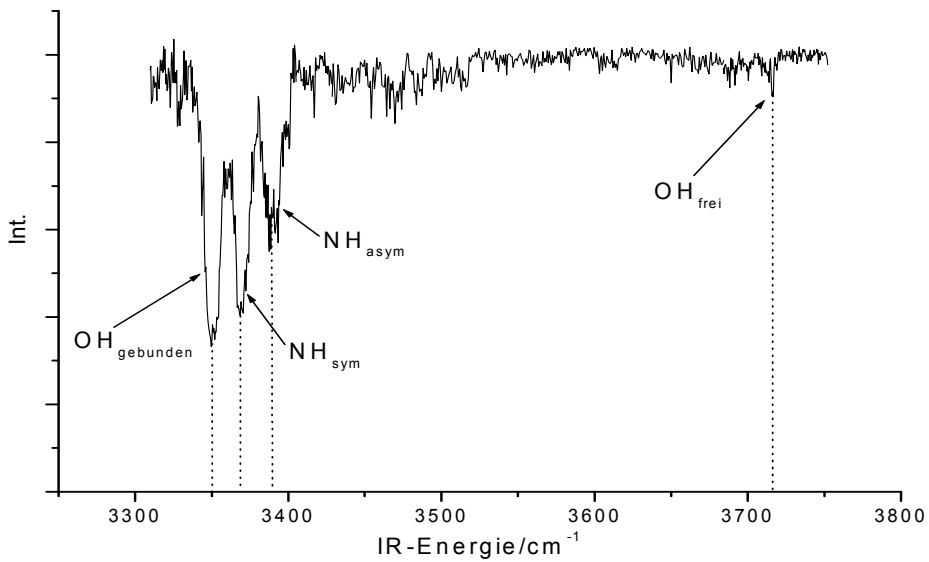


Abb.6.29: IR/R2PI-Spektrum des $(1:1)$ -Cluster.

6.2.2 *Ab Initio* Rechnungen

In Abb. 6.30 werden die fünf stabilsten PEA-Konformere, die mit MP2/6-311++G(d,p) Basissätzen berechnet wurden, gezeigt. Jeweils sind die relativen Energien in kJ/mol angegeben. Die Zuordnung der berechneten PEA-Geometrien zu den gemessenen Spektren erfolgt durch den Vergleich der relativen Intensitäten im R2PI-Spektrum (Abb.6.25).

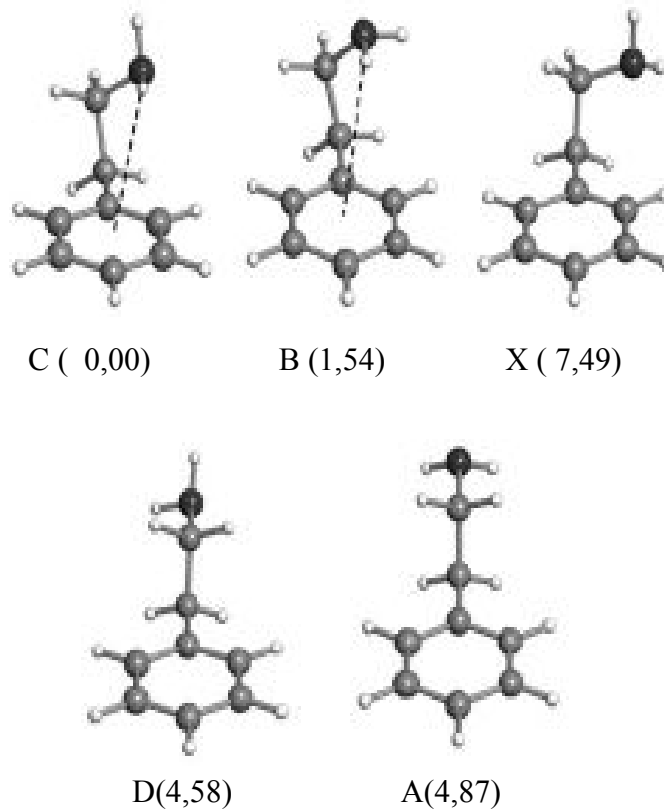


Abb.6.30: Vier fünf stabilsten PEA Konformere. Entnommen aus Ref.[83]

Im R2PI-Spektrum tauchen die Banden B und C am intensivsten auf. Aufgrund dieser hohen Intensität wird das stabilste Konformer mit der berechneten relativen Energie 0,00 kJ/mol der C Bande und das andere berechnete Konformer mit der relativen Energie von 1,54 kJ/mol der Bande B zugeordnet. Die Konformere deren Aminogruppe mit dem π - System des Benzolrings keine H-Brückenbindung ausbilden, sind die instabileren Konformere (D,A,X).

In Abb.6.31 wird die potentielle Energie in Abhängigkeit des Drehwinkels der Aminogruppe um die C-C Bindungsachse dargestellt. Die Konformere, bei denen eine H-Brückenbindung zwischen der Aminogruppe und dem π - System des Benzolrings existiert, sind stabiler (siehe Konformer C und B).

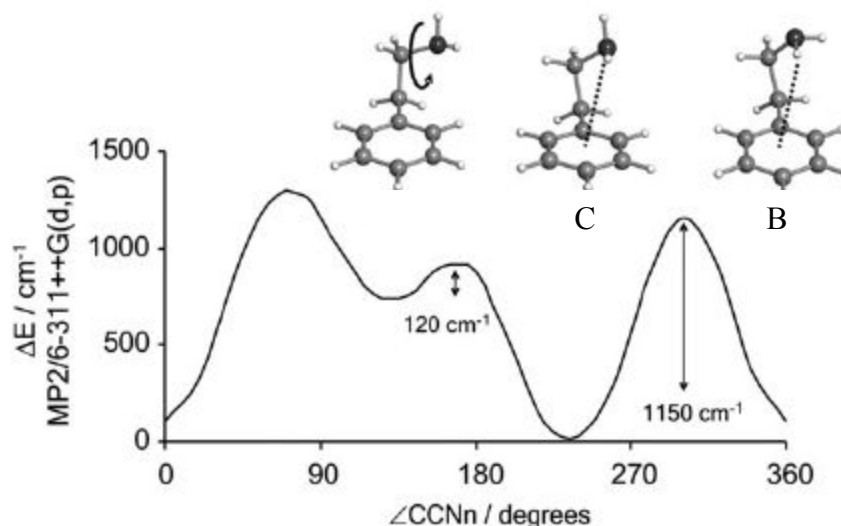


Abb.6.31: Eindimensionales Potentialenergiendiagramm von PEA. Auf der y-Achse sind die relativen Energien der Konformere 1-3, berechnet mit MP2/6-311++G(d,p), auf der x-Achse ist der Drehwinkel um die C-C Bindungsachse der Aminogruppe aufgetragen. Abbildung ist aus Ref.[83] entnommen.

In Abb.6.32 werden optimierte Geometrien von zwei Clusterisomeren gezeigt. Wie experimentell bewiesen wurde, zeigen auch die Berechnungen, dass die H-Brückenbindung zwischen dem Wassermolekül und der Aminogruppe von PEA in der Form von $O-H\cdots NH_2$ existiert. Bei der Anlagerung des zweiten Wassermoleküls wird eine zyklische H-Brückenbindung ausgebildet. Hierbei bilden die beiden Wassermoleküle mit der Aminogruppe jeweils die Form $NH\cdots OH_{w1}$ und $N\cdots OH_{w2}$ aus.

Der H-Brückenbindungskreis wird schließlich geschlossen, indem die beiden Wassermoleküle über die Form $\text{OH}_{w2} \cdots \text{OH}_{w1}$ in Wechselwirkung treten[79].

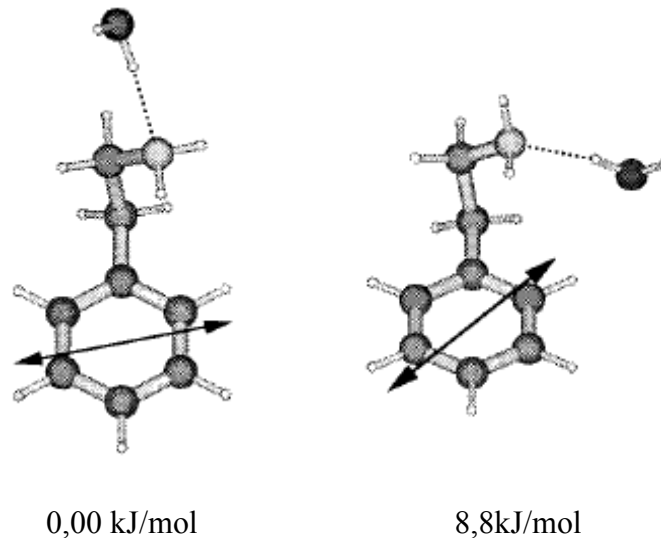


Abb.6.32: Mit MP2/6-31G* berechnete stabilste PEA•H₂O Clusterisomere, Ref.[79]

In Abb.6.33 werden die stabilsten (1:1)-Clustergeometrien durch Reduktion der verschiedenen funktionellen Gruppen gezeigt. Bei der ursprünglichen Substanz Phe (a) wird die Wechselwirkung von Wasser mit der Carboxylgruppe bevorzugt. Nach Entfernung der Carboxylgruppe (PEA)(b) erfolgt der Solvatationsschritt an der Aminogruppe. Hier stellt sich die Aminogruppe als H-Akzeptor zur Verfügung. In c) ist das System zusätzlich noch um die Aminogruppe(Toluol) reduziert. Das Wasser lagert sich hier an das π -System und durch Entfernung der Methylgruppe(d) kann die reine Benzol-Wasser-Wechselwirkung beobachtet werden. Auch hier lagert sich Wasser an das π -System an.

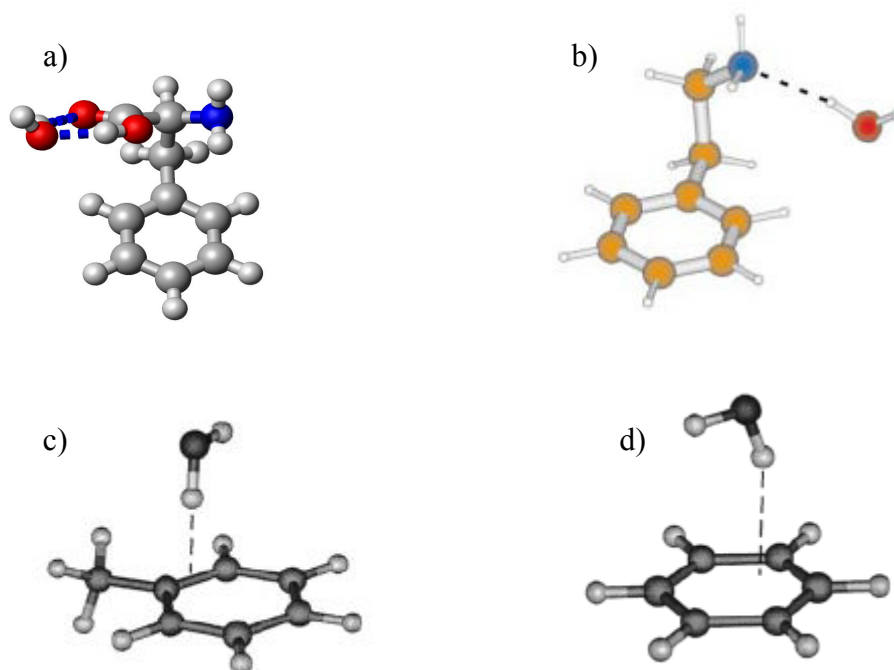


Abb.6.33: Die Gleichgewichtgeometrien der verschiedenen (1:1)-Cluster a) Phe•H₂O-Cluster in dieser Arbeit, b) PEA•H₂O-Cluster gemessen in dieser Arbeit, Geometrieoptimierung aus Ref.[79] c) Tol•H₂O-Cluster aus Ref.[89] , d) Bz•H₂O-Cluster aus Ref.[89]

7. Hochtemperatur-Substanz 1: L-Tyrosin (L-Tyr)

Die nichtessentielle Aminosäure L-Tyr ist eine durch eine Hydroxylgruppe (-OH) am Benzolring erweiterte Form von L-Phe. In der Festkörperphase liegt es als farbloses Pulver vor. Die Überführung von L-Tyr in die Gasphase durch thermische Beheizung ist im Vergleich zu L-Phe deutlich aufwendiger, da das Signal des decarboxylierten L-Tyr (Tyramin $m=137$ amu) schon einem brauchbaren Ionensignal auf der Muttermasse auftritt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden zwischen 215°C-243°C aufgenommen. Oberhalb von 245°C zersetzt sich die Substanz vollständig.

7.1.1 Flugzeitmassenspektrum

Abb.7.1 zeigt Flugzeitmassenspektren von L-Tyr mit 4bar He Expansion bei 220°C. Neben der Muttermasse (1:0, $m/z=181$ amu) sind thermische Zersetzungsprodukte bei 76amu, 107amu und 137amu zu sehen. Die Masse 76amu (Phenylring) kommt vermutlich durch Brechung der Bindungen δ und γ (Abb.7.2), die Masse 107amu durch Brechung der Bindung β und die Masse 137 durch Brechung der Bindung α zustande. Das Fragment 137amu (decarboxyliertes L-Tyr) steigt in seiner Intensität bei Temperaturerhöhung gegenüber den anderen Fragmenten und dem Mutterion sehr schnell an. Bei 199amu und 217amu sind auch das Tyr·H₂O und ein schwaches Tyr·(H₂O)₂ Signal zu erkennen.

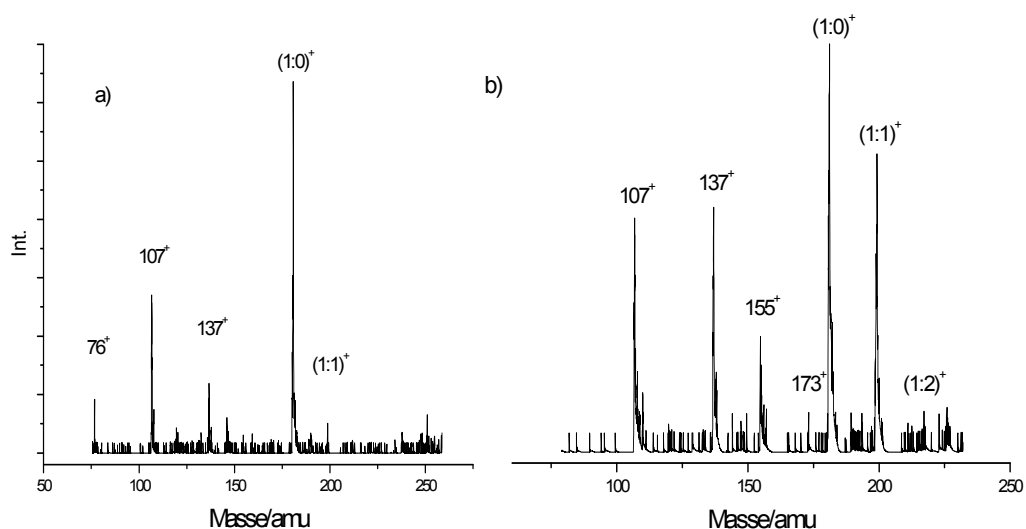


Abb.7.1: Flugzeitmassenspektrum von L-Tyr, a) aufgenommen bei einer Wellenzahl von 35638cm^{-1} resonant für das Monomer. b) Resonante Aufnahme bei einer Wellenzahl 35631cm^{-1} .

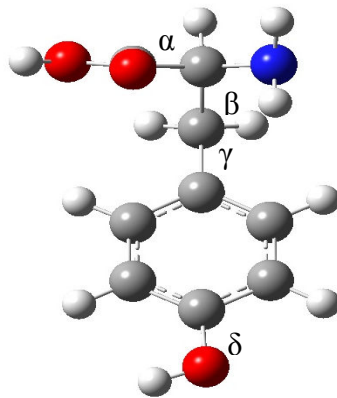


Abb.7.2 : Schematische Struktur von L-Tyr; $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind die Bindungen, die bei der Verdampfung brechen.

7.1.2 R2PI-Spektrum L-Tyr

Die elektronischen Gasphasen-Spektren von Jet-isoliertem L-Tyr wurden bereits von mehreren Gruppen[64,90-92] untersucht. Das erste Spektrum wurde von Lubman et al. mittels einer Laser-Desorptions-Methode[93] aufgenommen. Dabei beobachteten sie bei 35624, 35654 und 35670 cm^{-1} intensive Banden. Später wurde nach thermischer Verdampfung von Levy et al.[63] 10 intensiven Banden beobachtet (s. Abb.7.3).

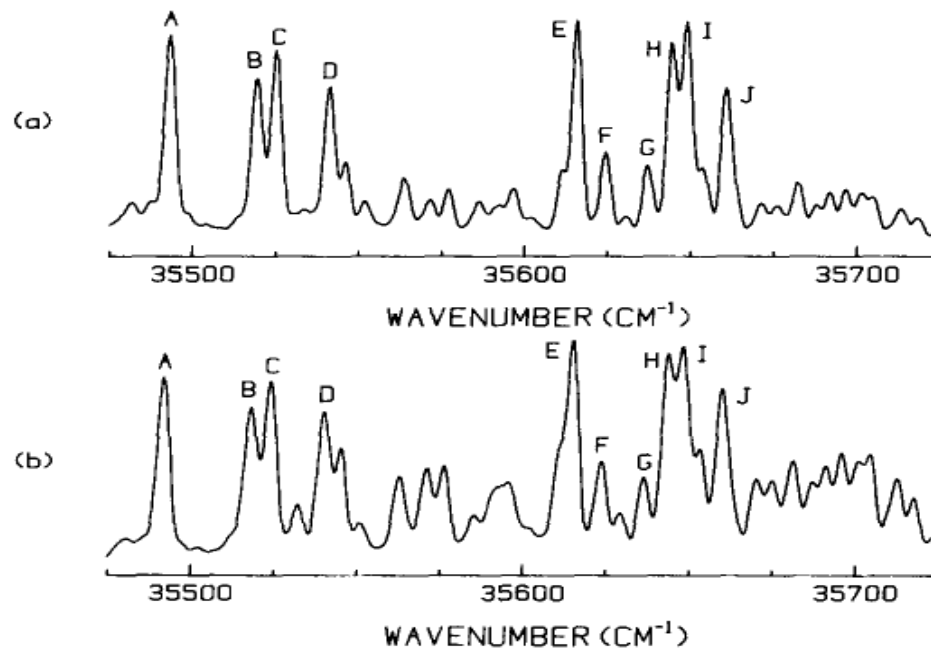


Abb.7.3: LIF-Spektrum von überschallgekühltem L-Tyr. a) Die Banden A-J wurden 10 verschiedenen Konformeren zugeordnet. b) Aufgenommen bei 100-facher Laserintensität im Vergleich zu a).

Abb.7.3b zeigt eine R2PI Aufnahme mit einer 100-fachen Laserintensität im Vergleich zu Abb.7.3a. Die relativen Intensitäten der 10 Banden sind unempfindlich gegen Variation der Laserintensität. Aus diesem experimentellen Befund leiteten die Autoren ab, dass die Banden A-J zu den Ursprüngen von zehn verschiedenen Konformeren gehören. In Untersuchungen von de Vries et al.[90] mittels einer Laser-Desorptions-Methode und von Ebata et al.[91] mittels thermischer Verdampfung wurde durch UV-UV Lochbrenn- Spektroskopie die Bande J einem angeregten Zustand des Konformer E zugeordnet. Abb.7.4 zeigt ein R2PI-Spektrum von L-Tyr, das in dieser Arbeit bei verschiedenen Edelgas-Expansionen aufgenommen wurde. Mit einer He-Expansion sind die Banden ungefähr um ein Drittel intensiver im Vergleich zur Expansion mit schwereren Edelgasen, wie z. B. Argon oder Neon. Dafür ist die Kühlung weniger effektiv; meistens existiert auch ein starker Untergrund und die Bandenauflösung ist verschlechtert. Ferner tauchen die Banden D', E' und F nur in einer He-Expansion intensiv auf (Abb.7.4a). In den Abb.7.4b) und 7.4c) taucht E' als Schulter der Bande E auf. F taucht nicht auf, womit die Banden D', E' und F dem instabilsten Konformer von L-Tyr zugeordnet werden können. Diese werden nicht mehr bei der Ar und Ne Expansionen bevölkert.

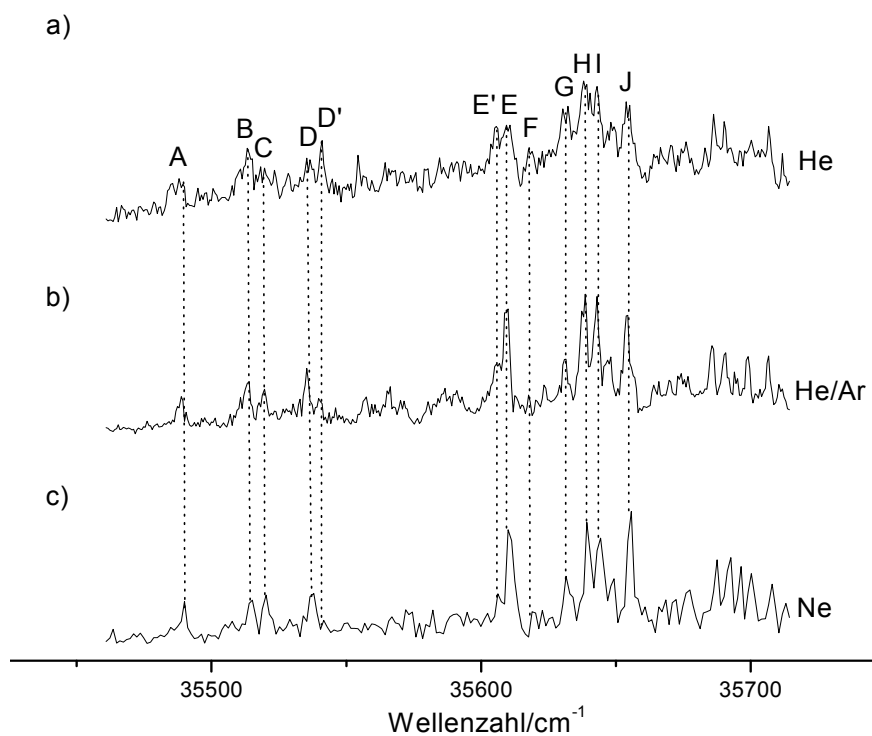


Abb.7.4: R2PI-Spektren von L-Tyr; a) mit 2 bar He b) 2bar He/Ar Gemisch und c) 2 bar Ne Expansion. Die spektralen Eigenschaften sind bei reiner Ne- bzw. Ar/Ne-Expansion identisch.

Durch den Vergleich der relativen Intensitäten der Banden A-I bei einer He- bzw. Ne-Expansion wird eine absinkende Stabilität in der Reihenfolge H, E, I, G, D, A, C, B, E', F, D' erhalten. Diese experimentell aus dem Abkühlverhalten abgeleitete Stabilitätsreihe wird durch theoretische Rechnungen bestätigt (Tabelle 7.1). Mit einer reinen Ar-Expansion sinken die Intensitäten der schwächer stabilen Konformer drastisch, dagegen steigt die Intensität der Fragmentionen mit den Massen 107amu und 137amu stark an. Ein Grund könnte die verlangsamte Geschwindigkeit der Expansion sein, wodurch die Thermolyse verstärkt wird.

7.1.3 R2PI-Spektrum von L-Tyr(H,I)-H₂O

Abb.7.5 zeigt R2PI Spektren von L-Tyr, L-Tyr·H₂O und Tyramin(137amu), die mit einer Ne-Expansion aufgenommen wurden. Die Banden H' und I' im (1:1)-Ionenkanal haben einen Abstand von 3cm⁻¹ und die Verschiebungen relativ zu H und I der Monomer-Banden betragen -7 cm⁻¹ und -8 cm⁻¹.

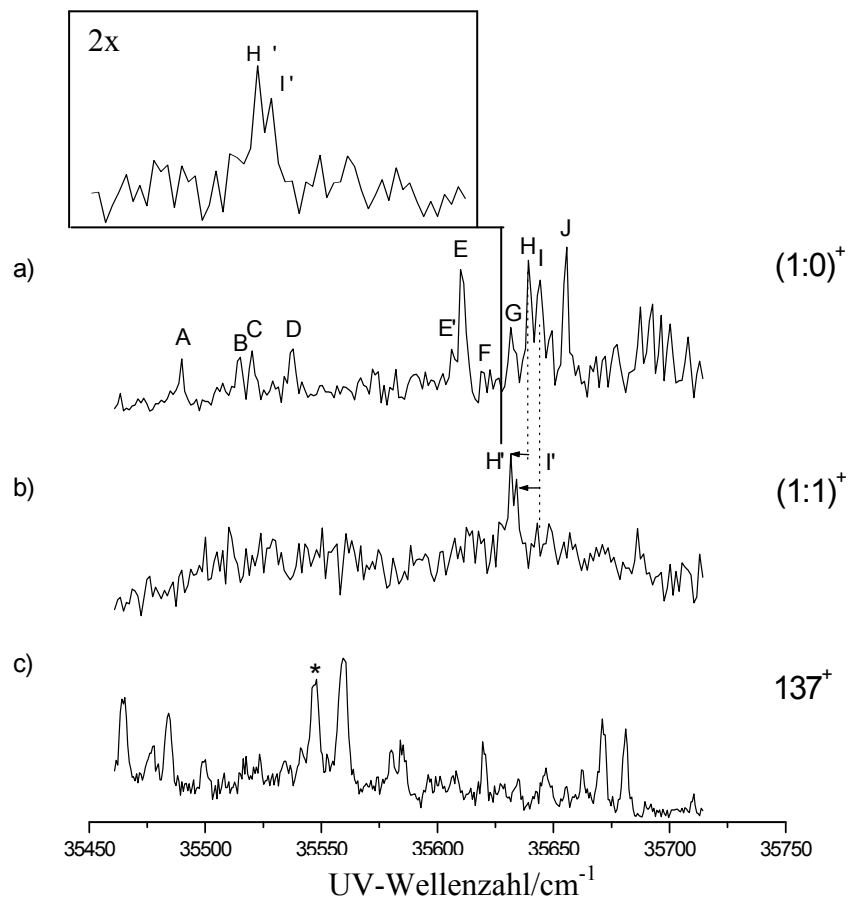


Abb.7.5: R2PI-Spektrum von a) reinem L-Tyr, b) L-Tyr·H₂O und c) Tyramin(137amu). Aufgenommen bei einer Temperatur von 225°C und mit 2bar Ne-Expansion.

Diese geringen Verschiebungen bedeuten, dass das Wasser mit dem π -System von Tyrosin sehr schwach wechselwirkt bzw. sich in großer Entfernung vom Benzolring anlagert. Zusätzliche Banden im 1:0 Spektrum konnten aufgrund vdW-Fragmentation der Cluster, wie es bei Phenylalanin der Fall war, nicht beobachtet werden. Mit reiner He-Expansion waren die Banden H' und I' nicht so schmal wie mit einer Ne-Expansion. Da die Banden H' und I' nicht im (1:0)⁺ Massenkanal detektiert werden konnten, sind die L-Tyr(H)·H₂O- und L-Tyr(I)·H₂O-Cluster photostabiler als L-Phe(A)·H₂O und L-Phe(D)·H₂O.

In Tabelle 7.1 sind die UV-Banden die in den R2PI-Spektren von Tyr, Tyramin, L-Tyr·H₂O vorkommen zusammengefasst. Für Tyrosin wurden die relativen Energien nach der Methode MP2/6-31+G berechnet und mit der Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert (ZPVE). In den Klammern ist die Notation der Phe-Konformere angegeben.

Tabelle 7.1: UV-Bandenlagen von L-Tyr, Tyramin und L-Tyr·H₂O. Nullpunktsschwingungs-korrigierte relative Energien ist mit MP2/6-31+G. berechnet. In Klammern sind die Phe-Notation sowie auch die Notationen von verschiedenen Gruppen angegeben.

Bande	Zuordnung	$\Delta E(\text{ZPVE})$ [kJ/mol]	Position[cm ⁻¹]	Ref.[63]	Ref.[90]
A	L-Tyr	7,45	35488	A	A
B	L-Tyr	7,57	35513	B	B
C (E)	L-Tyr	3,76	35519	C	B'
D (C)	L-Tyr	5,44	35534	D	C
D'	L-Tyr		35540		
E'	L-Tyr		35605		D
E (X)	L-Tyr	0.17	35609	E	D'
F	L-Tyr		35618	F	F
G (B)	L-Tyr	4,31	35631	G	G
H (D)	L-Tyr	0,00	35638	H	E
I (A)	L-Tyr	3,56	35643	I	E'
J	L-Tyr		35654	J	
H'	L-Tyr(H)-H ₂ O		35631		
I'	L-Tyr(I)- H ₂ O		35634		

7.1.4 IR/R2PI-Spektrum von L-Tyr-Monomer

Abb. 7.6a) und b) zeigen IR/R2PI Messungen von neun L-Tyr Konformeren im NH- und OH-Streckschwingungsbereich, die erstmals während dieser Arbeit gemessen wurden. Dabei wurde die Wellenlänge des UV-Lasers auf die Ursprungsbande des jeweiligen Konformers abgestimmt und der Grundzustand mit dem IR-Laser entvölkert. Zwischen 3400cm^{-1} und 3430cm^{-1} wurden die NH_{asym} -Schwingungen der von der Intensität her stärksten stabilsten Konformere E, H und I beobachtet (Abb.7.6b). Aufgrund der geringeren R2PI-Signal-Intensitäten sowie des zu kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses konnten von den Konformeren A, B, C, D, E' und G keine NH-Schwingungen beobachtet werden.

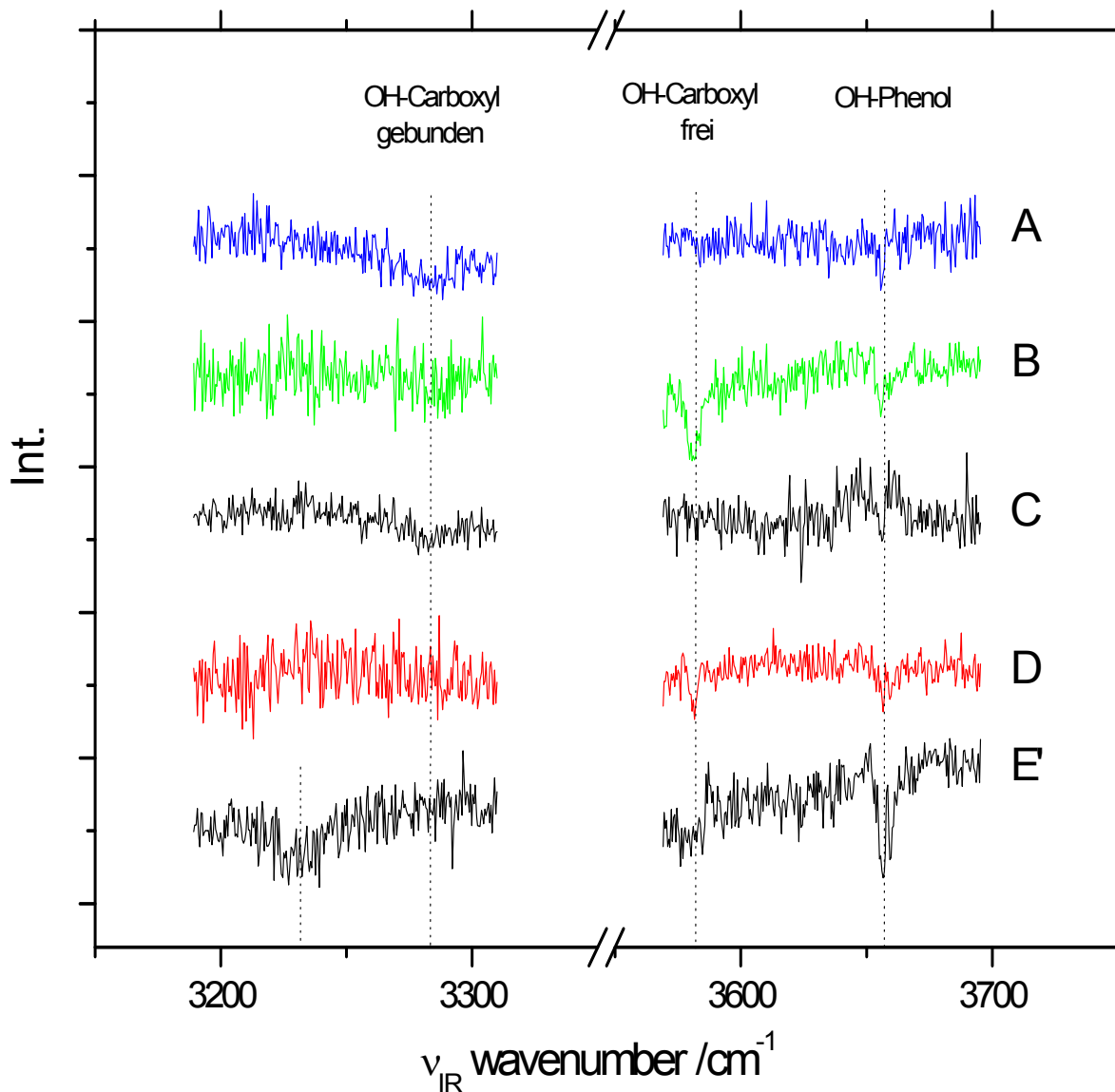


Abb.7.6a: IR/R2PI-Spektren der Tyrosin-Konformere A-E'.

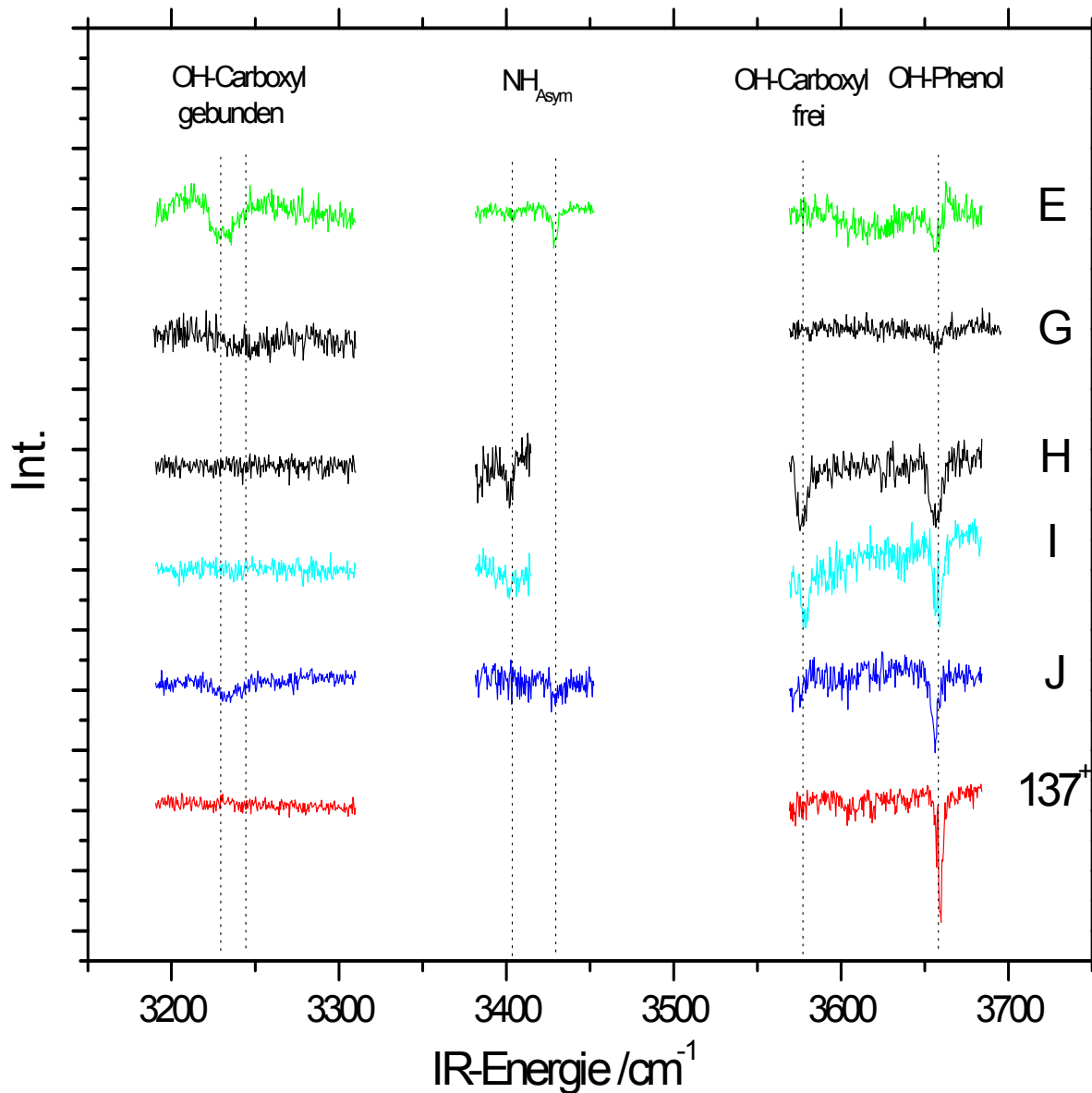


Abb.7.6b: IR/R2PI-Spektren von Tyrosin. Konformere E-I. Bei den intensiveren Banden sind NH-Schwingungen erkennbar. Die Spektraleigenschaften von E und J sind identisch. Auf dem Massenkanal 137 ist nur die Phenol-OH-Schwingung zu sehen.

Die Spektren können in drei OH-Streckschwingungsbereiche aufgeteilt werden: I) H-Brückengebundene Carboxyl-OH-Streckschwingungen im Wellenlängenbereich 3200-3300 cm^{-1} , II) freie Carboxyl-OH bei 3576 cm^{-1} und III) die Phenol-OH-Streckschwingungen bei 3656 cm^{-1} . Reines Phenol hat eine OH-Schwingung bei 3656 cm^{-1} , die bei allen Konformeren gefunden wurde.

Dies lässt vermuten, dass weder die Carboxylgruppe noch die Aminogruppe einen Einfluss auf die phenolische Hydroxylgruppe haben. Ebenso wie beim Phe wurden auch bei den Messungen von L-Tyr zwei verschiedenen Carboxyl-OH-Schwingungen beobachtet.

Die Konformere B, D, H und I besitzen unverschobene Carboxyl-OH-Streckschwingungen bei 3577cm^{-1} , somit werden sie den NIMHB-Konformeren zugeordnet. Dagegen besitzen die Konformere A, C, E', E und G um $\sim 340\text{cm}^{-1}$ rotverschobene Carboxyl-OH-Schwingungen. Diese gehören zur Gruppe der IMHB-Konformere, wobei sich eine intramolekulare H-Brücke zwischen COOH und NH_2 als O-H \cdots N-Bindung ausbildet. In der Tabelle 7.2 werden die Eigenschaften der Konformere zusammengefasst.

Die IR-Spektren der Konformere E und J waren im wesentlichen gleich. Da die oben genannten drei IR Banden für E und J identisch sind, kann die Bande J allein mit IR-Messungen zu dem Konformer E zugeordnet werden, wie in der Literatur behauptet wird. Das IR Spektrum von Masse 137amu wurde durch Abstimmen des UV-Lasers auf das Tyramin-D-Konformer Resonanz aufgenommen (Abb.7.5 mit Stern markiert). Im IR-Spektrum kommt die Carboxyl-OH-Schwingung weder frei noch gebunden vor. Die Abwesenheit der Carboxyl-OH-Bande bedeutet, dass die thermische Zersetzung von L-Tyr schon in der Festkörperphase stattfindet. Dieses bestätigt die Beobachtung der Masse 137amu. Die thermischen Zersetzungsprodukte entstammen somit nicht der Gasphase bzw. Photofragmentationsreaktionen, sondern werden bereits durch Zersetzung beim Verdampfungsprozess gebildet. Durch Vergrößerung der Düsenöffnungszeit oder des Düsendurchmessers, konnte die Verweildauer der Moleküle im Ofen verkürzt werden. Es zeigte sich dass die thermische Zersetzung nicht vermindert oder verhindert wird, anders als in der Literatur behauptet wurde [102].

7.1.5 IR/R2PI-Spektrum von L-Tyr(H,I)-H₂O

In Abb.7.7 sind die berechneten und gemessenen Spektren von zwei verschiedenen L-Tyr-H₂O-Isomeren gezeigt. Die beiden IR-Spektren sind durch Abstimmen des UV-Lasers auf die Banden I' und H' im (1:1)-Ionenkanal aufgenommen worden. Die IR-Spektraleigenschaften der beiden Banden sind gleich, wie man es auch erwarten würde, da H und I beide offene Konformere sind und sich nur durch die Drehung der

Carboxylgruppe COOH um die α -Bindung um 180° unterscheiden. Die IR-Messungen am Monomer zeigen, dass durch diese Drehung die charakteristischen Gruppenschwingungen nicht beeinflusst werden. Dieses Resultat ändert sich auch nicht durch Anlagerung eines Wassermoleküls an die Carboxylgruppe.

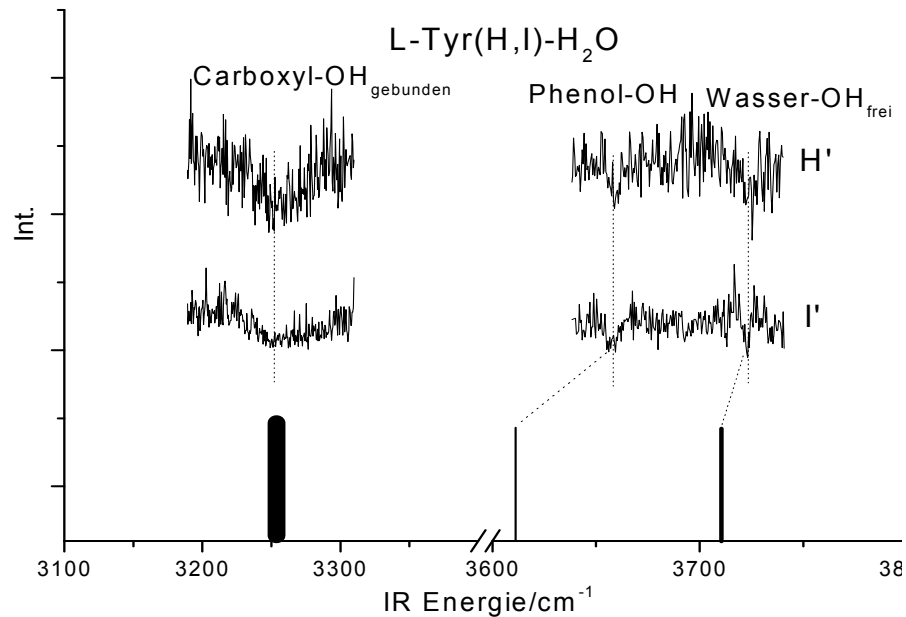


Abb.7.7: IR/R2PI-Spektren von $L\text{-Tyr}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die berechneten Frequenzen sind mit Balken gezeigt.

Es wurden drei OH-Schwingungen gemessen. Die unverschobene Phenol $-\text{OH}$ Schwingung bei 3656cm^{-1} , die gebundene und damit relativ breite Carboxyl-OH-Schwingung bei 3250cm^{-1} und die freie Wasser OH-Schwingung bei einer Wellenzahl von 3723cm^{-1} . Aufgrund der Wasserabsorption im OPO-Kristall zwischen 3470cm^{-1} und 3530cm^{-1} konnten keine gebundenen OH-Schwingungen von Wasser beobachtet werden. Sowohl $L\text{-Tyr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -R2PI-Spektren als auch IR-Spektren, die erstmals im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, zeigten eine Ähnlichkeit zu den $\text{Phe}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Spektren. Auch hier beginnt das erste Solvatationschritt an der Carboxylgruppe von NIMHB-Konformeren an.

7.1.6 *Ab Initio* Berechnungen

Die in Abb.7.8 gezeigten sieben stabilsten L-Tyr Konformere wurden mit MP2/6-31+G(d) Basis optimiert. Die Geometrien mit den zugeordneten Stabilitäten sind mit den Phe Geometrien der Stabilitätszuordnung übereinstimmend.

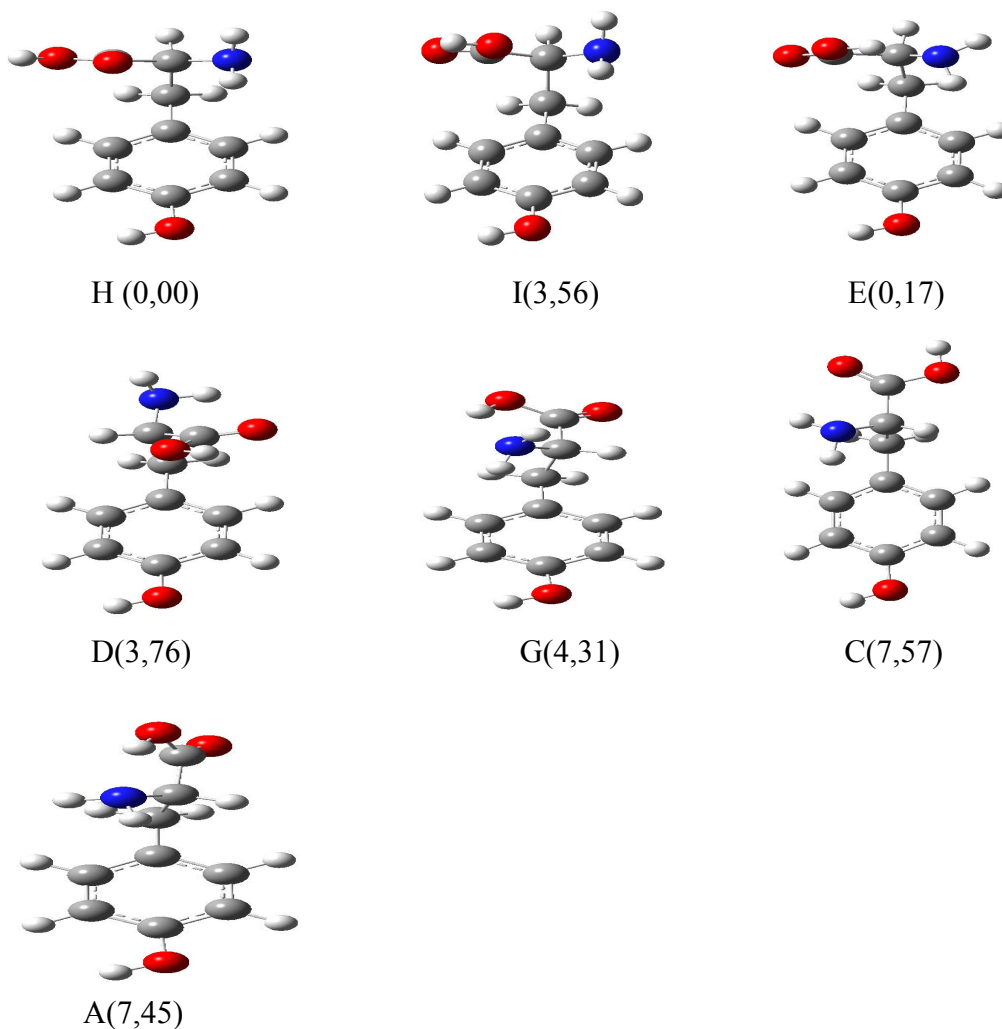


Abb.7.8: Die berechneten sieben stabilsten L-Tyr Konformere. Die relativen Energien sind in Klammern in kJ/mol angegeben.

Folgende Stabilitätsreihenfolge mit den Nullpunktenergien korrigierten relativen Energien wird erhalten:

H offen (0,00 kJ/mol) < E geschlossen (0,17 kJ/mol) < I offen (3,56kJ/mol) < geschlossen D (3,76 kJ/mol) < G geschlossen (4,31 kJ/mol) < A geschlossen (7,45 kJ/mol) < C offen (7,57 kJ/mol).

Nach den Nullpunktenergien korrigierten relativen Energiewerten ist das offene Konformer H die stabilste Form.

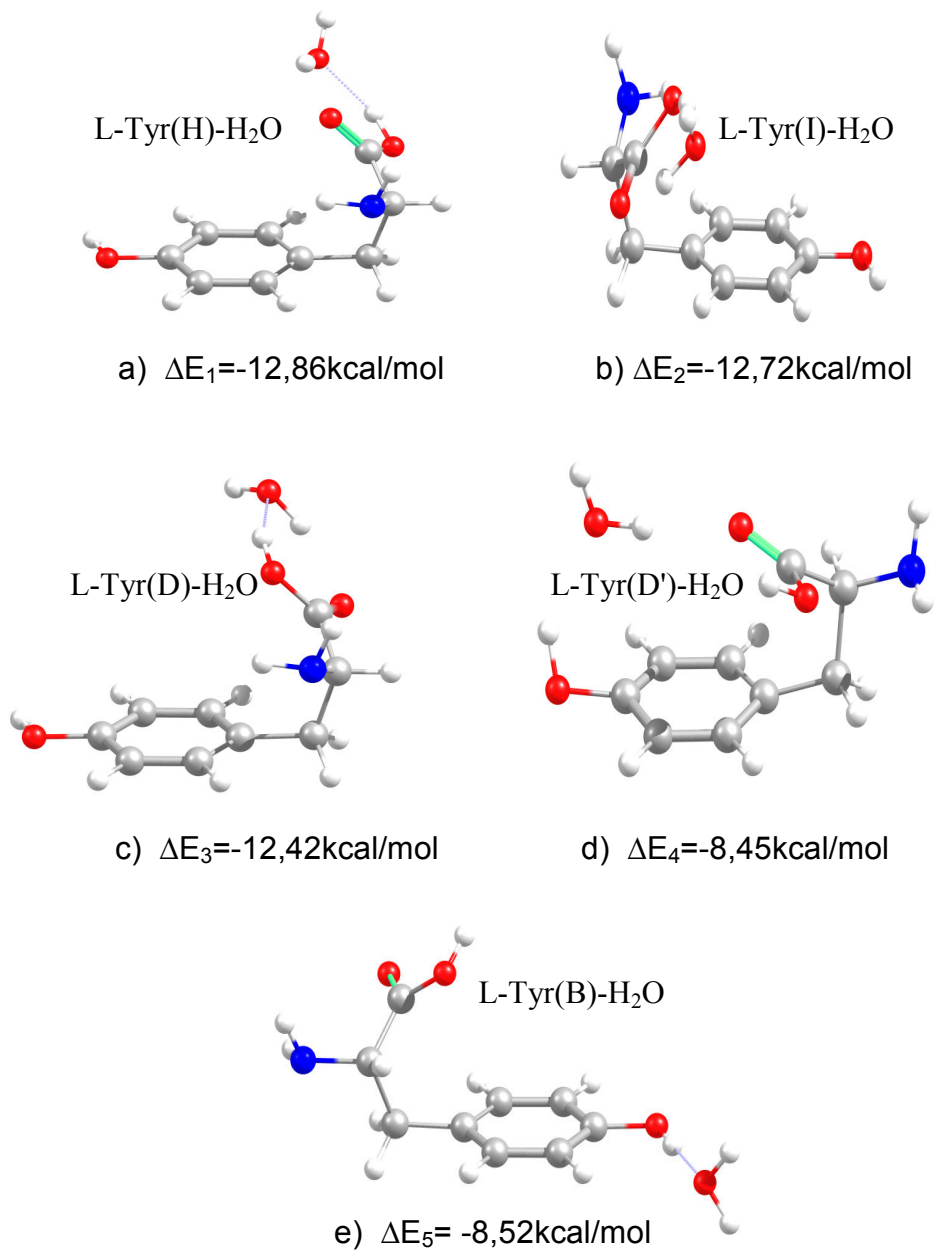


Abb.7.9: Die berechneten fünf L-Tyr-H₂O-Konformere.

Bei allen geschlossenen Konformeren fungiert die Hydroxylgruppe als Wasserstoffdonor und die Aminogruppe als Wasserstoffakzeptor. Durch diese intramolekulare Wechselwirkung verschieben sich die Schwingungsfrequenzen der aliphatischen Hydroxyl-OH-Schwingung.

In Abb.7.9 werden die berechneten fünf (1:1) Isomere gezeigt. Das stabilste Isomer mit der niedrigste Energie von $\Delta E_1 = -12,86 \text{ kcal/mol}$ in a) wird nun dem experimentell beobachteten L-Tyr(H)-H₂O zugeordnet. Hier fungiert die OH-Gruppe als H-Brückendonator und Wasser als H-Akzeptor mit der Formulierung OH...OH₂. Bei dem zweit-stabilsten Wasser-Isomer (b) mit der Energie von $\Delta E_2 = -12,72 \text{ kcal/mol}$ fungiert wieder die Carboxyl-OH-Gruppe als H-Brückendonator und das Wasser OH als H-Brückenakzeptor. Dies wird dem ebenfalls experimentell beobachteten L-Tyr(I)-H₂O-Isomer zugeordnet. Das nächste stabile (1:1)-Isomer c) mit der Energie $\Delta E_3 = -12,42 \text{ kcal/mol}$, welches nicht beobachtet worden ist, wird nach seiner Stabilität dem L-Tyr(D)-H₂O zugeordnet, da das Konformer D die nächst stabilere und als offene Konformer vorliegt. Schliesslich sind die Isomeren (d,e) mit der Energie $\Delta E_4 = -8,45 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta E_5 = -8,52 \text{ kcal/mol}$ die am wenigsten stabilsten berechneten Strukturen. Diese werden den wasserangelagerten Formen der wenig stabileren und offenen Konformeren D' und B zugeordnet. Wenn die Phenol-OH-Gruppe mit dem Wassermolekül in Wechselwirkung tritt, werden weniger stabile Isomere gebildet. Am instabilsten ist das Isomer in d), wobei die Phenol-OH-Gruppe aus der Benzolringebene rotiert ist (Drehung um die δ - Bindung). Hier lagert sich das Wasser zwischen der Phenol-OH- und der Carboxyl-Gruppe ein. Die so entstehenden H-Brücken werden in der Form OH...OH₂...OC beschrieben. In e) liegt die Phenol-OH wieder in der Benzolringebene. Wasser ist hier ein H-Brückenakzeptor und das Phenol-OH fungiert als H-Brückendonator in der Form OH...OH₂. In Tabelle 7.3 sind die beobachteten und berechneten Schwingungen, sowie Bindungsenergien der Isomere zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Berechnete und beobachtete OH- und NH-Streckschwingungen von L-Tyr Konformeren. Experimentelle Werte sind schwarz gedruckt. In Klammern sind die Intensitäten angegeben. Die berechneten Frequenzen sind mit 0.97 skaliert.

Band	OH-Carboxyl (cm ⁻¹)	NH _{asym} (cm ⁻¹)	NH _{sym} (cm ⁻¹)	OH-Aromatisch (cm ⁻¹)	Identifikation
A	3281 3319(256)	- 3339(1)	- 3500(11)	3656 3610(72)	Geschlossen
B	3581 3534(88)	- 3395(2)	- 3499(16)	3656 3609(72)	Offen
C	3284 3312(244)	- 3395(7)	- 3486(32)	3656 3609(74)	Geschlossen
D	3581 3522(64)	- 3393(2)	- 3492(8)	3656 3611(68)	Offen
E'	3230			3656	Geschlossen
E	3230 3270(254)	3429 3396(16)	- 3508(35)	3656 3609(72)	Geschlossen
F	-	-	-	-	
G	3243	-	-	3656	Geschlossen
H	3576 3533(72)	3402 3405(3)	- 3496(10)	3656 3610(67)	Offen
I	3576 3535(73)	3402 3398(3)	- 3490(11)	3656 3610(67)	Offen
E(J)	3230 3270(254)	3429 3396(16)	- 3508(35)	3656 3609(72)	Geschlossen
Tyramin (137amu)	-	-	-	3656	Keine COOH Gruppe

Table 7.3: Experimentelle und berechnete OH- Schwingungen(cm⁻¹) von L-Tyr•(H₂O)₁. Die berechneten Schwingungen sind mit 0.97 skaliert. In Klammern sind die berechneten Intensitäten angegeben.

Isomer	ΔE (kcal/mol)	OH-Carboxyl (cm ⁻¹)	NH _{asym} (cm ⁻¹)	NH _{sym} (cm ⁻¹)	H ₂ O(HB) (cm ⁻¹)	OH-Aromatic (cm ⁻¹)	H ₂ O(NHB) (cm ⁻¹)
I(H)	-12.86	3267(577)	3397(3)	3488(9)	3512(186)	3610(66)	3711(141)
II(I)	-12.72	3253(596)	3402(3)	3494(10)	3505(191)	3610(67)	3710(137)
III(D)	-12.42	3247(638)	3402(2)	3494(10)	3512(186)	3611(65)	3716(116)
IV(D')	-8.45	3536(75)	3403(3)	3505(9)	3571(142)	3517(188)	3718(148)
V (B)	-8.52	3524(62)	3392(2)	3491(6)	3609(15)	3487(674)	3711(108)
H'(obs)		3252	-	-	-	3658	3723
I'(obs)		3256	-	-	-	3657	3722

7.2.1 Natürliche Erweiterung II: Das decarboxylierte L-Tyr(Tyramin)

Auch das erste Tyramin UV-Spektrum wurde von Lubmann et al. [93] aufgenommen. Mittels einer Laser-desorptions-Methode beobachteten sie vier Konformerursprünge. Später wurde von Levy et al. [87] das in Abb. 7.10 gezeigte LIF-Spektrum aufgenommen. Durch eine thermische Quelle (Ofen, bei 105°C) brachten sie Tyramin in die Gasphase, um es anschließend laserspektroskopisch zu untersuchen. Durch die *power saturation*-Methode identifizierten sie 7 Konformere, die mit A-F benannt wurden.

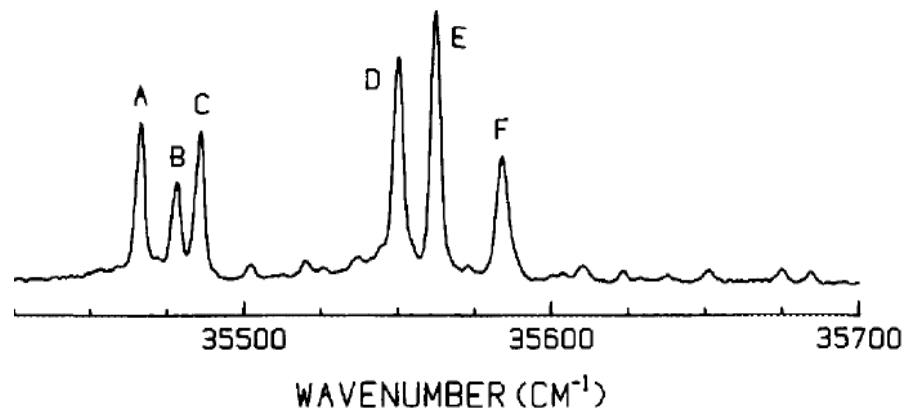


Abb.7.10: LIF-Spektrum von Tyramin

Das in Abb.7.11 gezeigte R2PI-Spektrum von Tyramin wurde durch thermische Zersetzung von Tyrosin bei 225°C aufgenommen. Neben den Ursprungsbanden der sieben Konformere sind auch Schwingungsanregungen im elektronisch angeregten Zustand zu sehen. Diese Zustände (1-17) wurden durch UV-UV-Lochbrennspektroskopie von B.Kim et al. [94] dem jeweiligen Konformer zugeordnet.

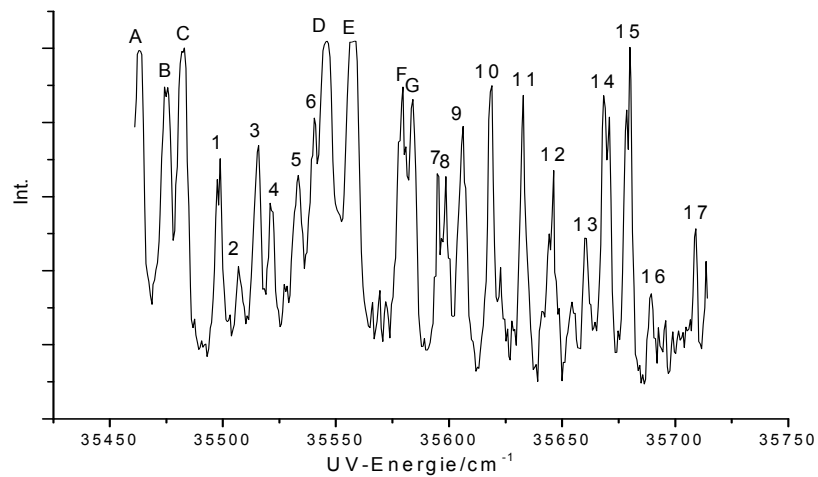


Abb.7.11: R2PI-Spektrum gemessen für den $(\text{Tyramin})^+$ -Kanal, aufgenommen durch thermische Zersetzung von Tyrosin bei einer Temperatur von 225°C . A-G sind die Ursprünge der Tyramin-Konformere. Die Banden 1-17 sind die dazu gehörigen Schwingungen im angeregten Zustand.

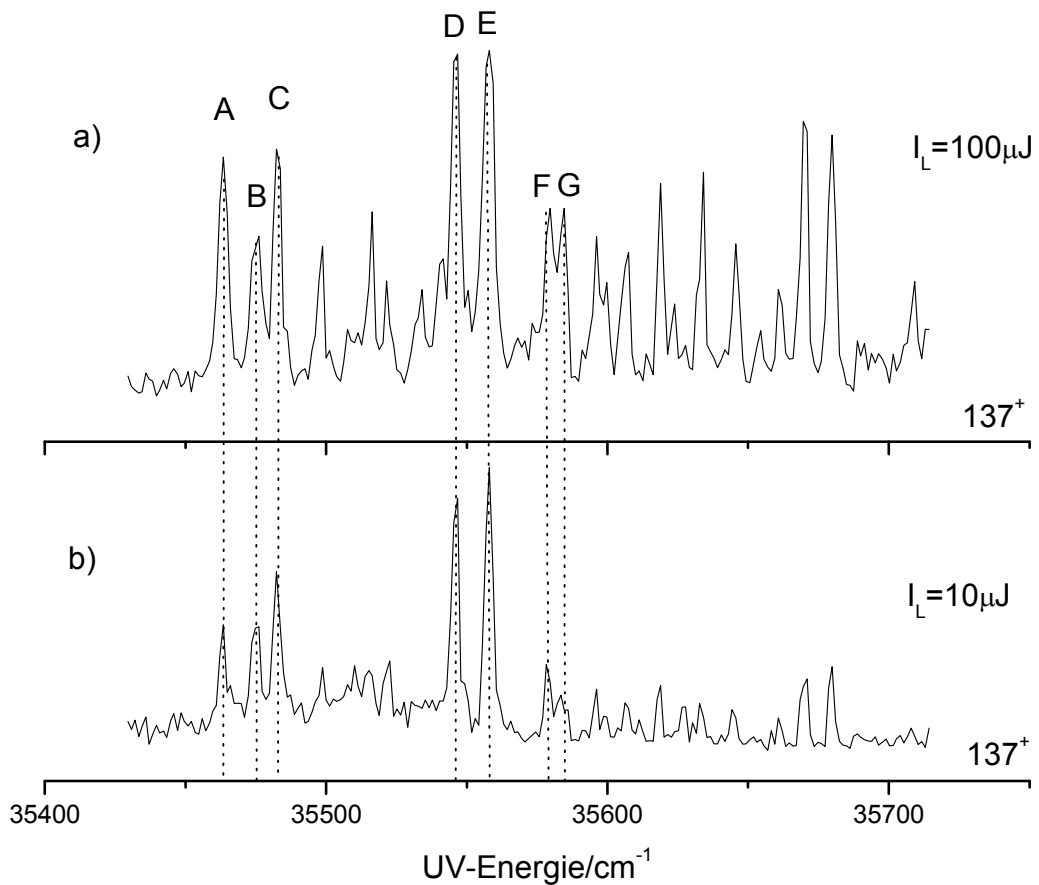


Abb.7.12: R2PI-Spektrum gemessen für den $(\text{Tyramin})^+$ -Kanal: a) mit einer Laserintensität von $100\mu\text{J}$ und b) mit $10\mu\text{J}$.

In Abb.7.12 sind laserintensitätsabhängige R2PI-Spektren von Tyramin gezeigt. Die Banden 1-17 sind bei der Aufnahme mit einer Laserintensität von $10\mu\text{J}$ deutlich schwächer als bei der Aufnahme mit einer Laserintensität von $100\mu\text{J}$.

Tabelle 7.4: UV-Bandenlagen von Tyramin Konformeren

Konformer	$S_1 \leftarrow S_0 / \text{cm}^{-1}$	Ref.[94]
A	35463	35465
B	35475	35476
C	35483	35484
D	35546	35547
E	35558	35559
F	35579	35580
G	35583	35582

Wie es auch bei PEA der Fall war, kann Tyramin alternativ über die durch Photofragmentation entstandenen Radikale nachgewiesen werden. Abb.7.13 zeigt den allgemeinen Zersetzungsmechanismus von Tyr. Im Ofen zerfällt ein Bruchteil von Tyr thermisch zu Tyramin. Dieses zerfällt wiederum thermisch zu p-Kresol (4-Methylphenol, $m=108\text{amu}$). Tyramin kann über seine Muttermasse sowohl als auch über die durch Photofragmentation entstandenen Radikale $\text{R}=\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Methylaminoradikal, $m=30\text{amu}$) und $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ (4-OH-Benzylradikal, $m=107\text{amu}$) nachgewiesen werden. In Abb.7.14 sind die R2PI-Spektren von thermischen Fragmenten und Photofragmenten gezeigt.

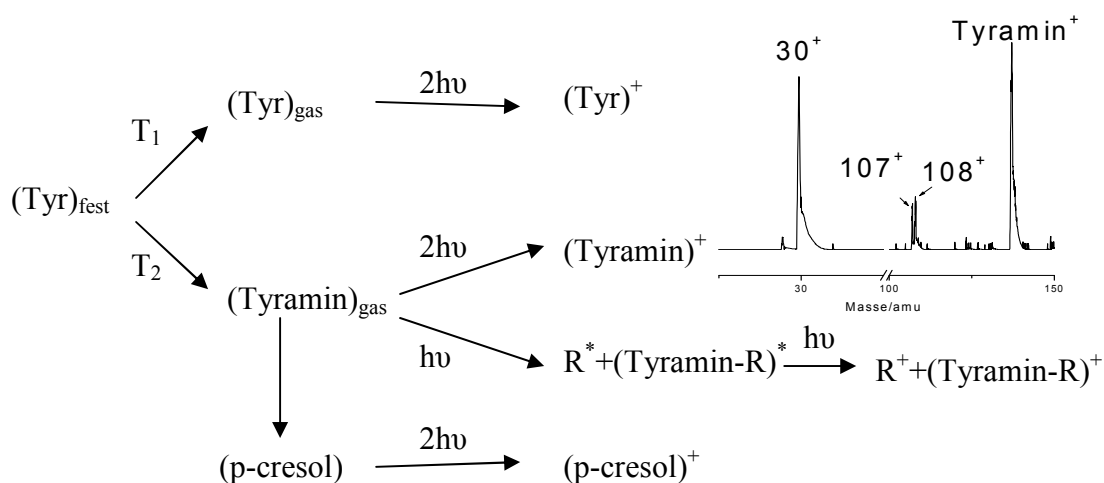


Abb.7.13: Fragmentationsverhalten von Tyrosin

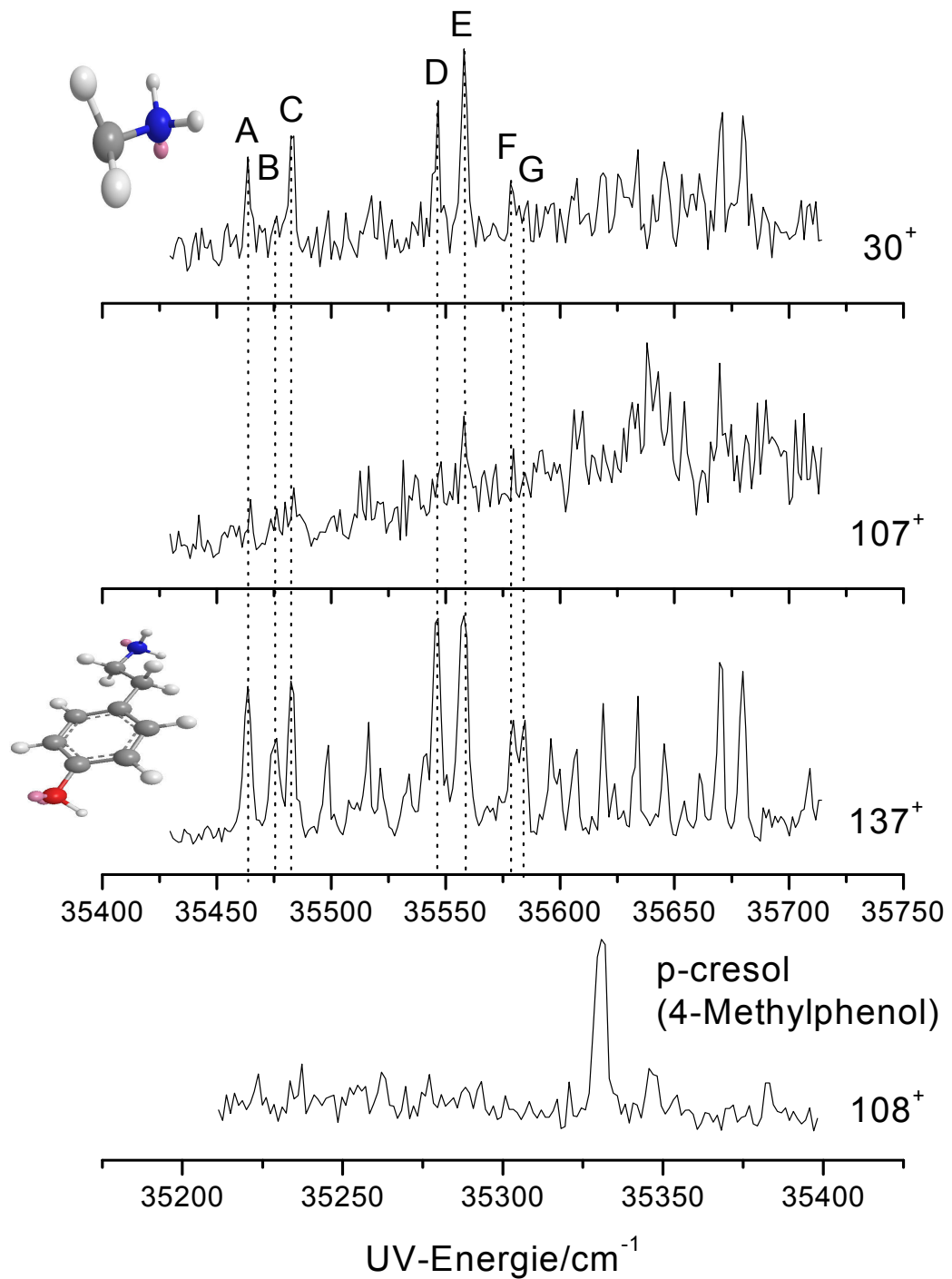


Abb.8.12: R2PI-Spektren der verschiedenen Fragmente von L- Tyr:

- e) Methylaminoradikal ($R=CH_2NH_2$); Photofragment von Tyramin
- f) Tyramin-R ($m=107\text{amu}$); Photofragment von Tyramin
- g) Tyramin ($C_8H_{11}NO$); thermisches Zersetzungsprodukt von L-Tyr
- h) p-Kresol ($CH_3-C_6H_4-OH$); thermisches Zersetzungsprodukt von Tyramin

Die R2PI-Spektren von Tyramin•H₂O-Clustern wurden schon von B.Kim [94] gemessen. Dabei wurden sehr schwache Ursprungsbanden von Tyramin/H₂O-Isomeren und relativ starke Schwingungsbanden im angeregten Zustand beobachtet. Die M- und N-Banden in Abb.7.15 entsprechen zwei Schwingungszuständen, die Tyramin(D)-H₂O bzw. Tyramin(E)-H₂O zugeordnet wurden. Die Ursprünge der beiden Isomere liegen bei 35195 und 35203cm⁻¹.

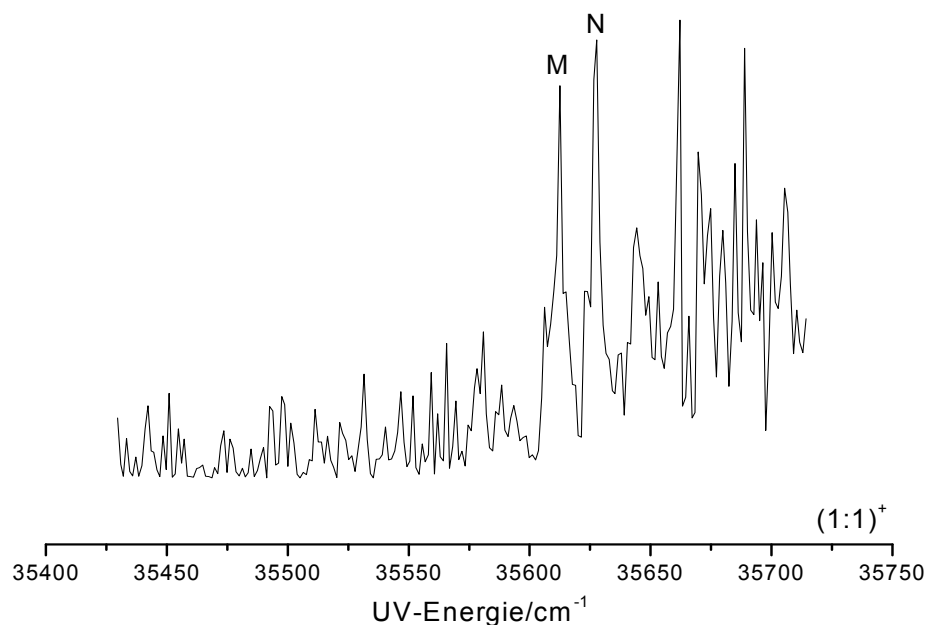


Abb.7.15: R2PI-Spektrum von (Tyramin•H₂O)⁺ Cluster. Die beiden Banden M (356613cm⁻¹) und N (35627cm⁻¹) sind Schwingungszustände von Tyramin(D)-H₂O bzw. Tyramin(E)-H₂O.

7.2.2 IR/R2PI-Depletion-Spektren von Tyramin•(H₂O)₁

Die in Abb.7.16a) gezeigten IR-Spektren der zwei Tyramin•(H₂O)₁- Clusterisomeren wurden aufgrund schwacher Ursprungsübergänge von Tyramin(D)-H₂O bzw. Tyramin(E)-H₂O über die M,N –Banden (Abb.7.15) aufgenommen. Es wurden für beide Isomere zwei schmalbandige OH-Schwingungen bei 3658cm⁻¹ und 3717 cm⁻¹ beobachtet. Die Bande 3717cm⁻¹ ist die freie OH-Streckschwingung von Wasser. Abb.7.16b) zeigt die Phenol-OH Schwingungen der verschiedenen Tyramin-Konformere, die bei allen Konformeren bei 3658cm⁻¹ liegt. Diese Bande bleibt bei der Aggregation mit Wasser unverschoben, wie es auch beim Tyrosin/Wasser-System der Fall war.

Durch die unverschobene Phenol-OH Streckschwingung folgt, dass das Wasser mit dem Phenol OH keine H-Bindung eingeht. Die dritte OH-Schwingung bei 3345cm^{-1} ist breitbandig (20cm^{-1}) und wird der OH Schwingung von gebundenem Wasser zugeordnet. Durch die Festlegung von freien und gebundenen OH-Schwingungen des Wassers bleibt nur die Möglichkeit, dass sich das Wasser als H-Donor zur Verfügung stellt und das N-Atom der Amminogruppe als H-Brücken-Akzeptor fungiert, formal als $\text{HOH}\cdots\text{N}$ beschrieben. Aufgrund schwacher UV-Bandenintensitäten sowohl vom Monomer als auch vom Cluster konnten keine NH-Schwingungen beobachtet werden.

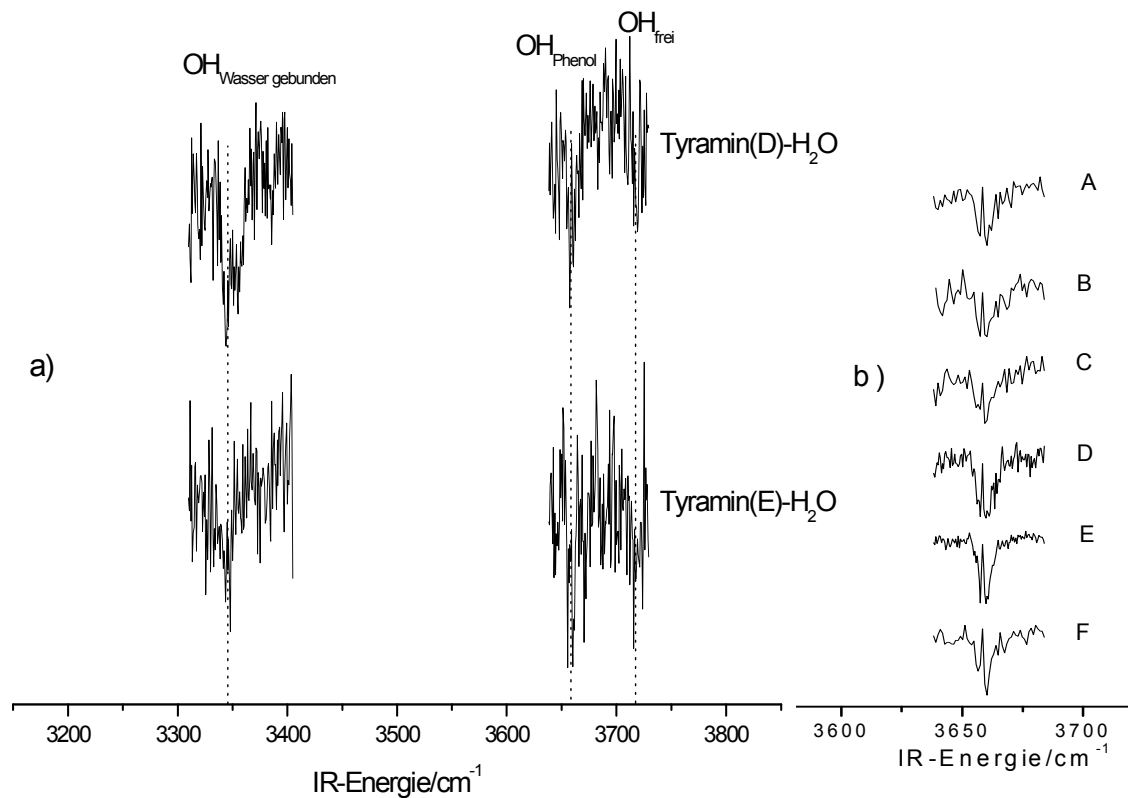


Abb.7.16: IR/R2PI-Spektren von a) Tyramin(D)-H₂O, Tyramin(E)-H₂O Cluster und b) phenolische-OH Schwingungen der Tyramin-Konformere A-F.

7.2.3 *Ab Initio* Rechnungen

Theoretisch wurden Tyramin Konformere und Tyramin•H₂O Isomere von verschiedenen Gruppen ausführlich untersucht [94-96]. Allgemein werden die Konformere durch Drehen der Einfachbindungen C_β-C_α, N-C_β und durch Drehen der Phenol-OH-Gruppe erhalten (Abb.7.17). Rechnungen zeigen, dass die relativen Energien durch Drehen der Phenol-OH-Gruppe nur geringfügig, durch Drehen der Ethylamingruppe hingegen stark beeinflusst werden.

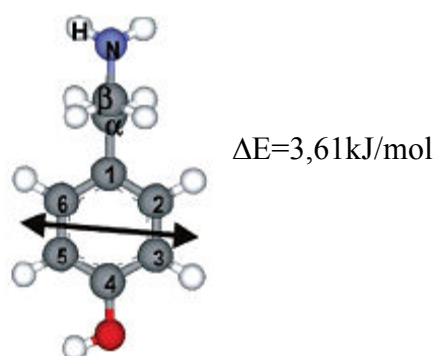


Abb.7.17. Flexible Bindungsstellen von Tyramin.

In Abb.7.18 werden optimierte Geometrien von neun Tyramin Konformern gezeigt. Um die optimierten Geometrien den entsprechenden Banden in den R2PI-Spektren zuzuordnen, werden hier wieder die relativen Energien und die Bandenintensitäten der verschiedenen Konformere in Betracht gezogen. Demnach können die beiden intensivsten Banden E und D den Geometrien mit dem relativen Energien 0,00 bzw. 0,34kJ/mol zugeordnet werden. Die Rechnungen zeigen, dass die vier stabilsten Konformere (A,E,C,D) sich durch ihre relativen Energien nur geringfügig unterscheiden. Die Orientierung der Aminogruppe bei diesen Konformeren ist in Richtung des π -System vom Phenolring gerichtet. Die Drehung des Phenol OH's um 180° hat eine sehr geringen Einfluss auf die relative Energien. Bei den Konformeren, bei denen die Aminogruppe keine H-Brückenbindung mit dem π -System des Phenolrings eingeht, sind deutlich instabiler. Diese Instabilität wird durch die fehlende Wechselwirkung der freien Elektronpaare der Aminogruppe mit dem π -Elektronensystem des Benzolringes erklärt.

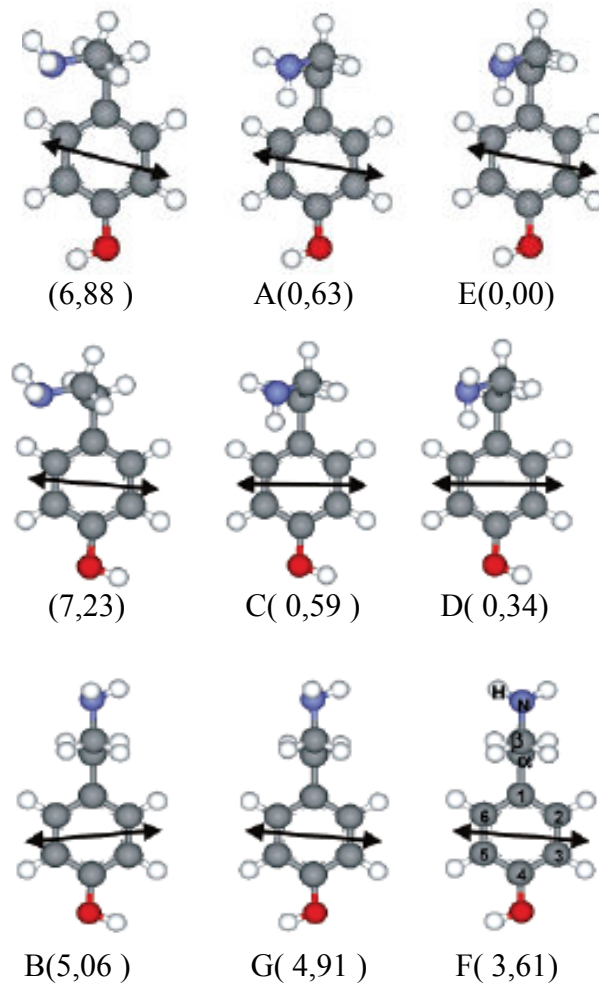


Abb.7.18: Die neun stabilsten Tyramin Konformere. Geometrie Optimierung wurde mit MP2/6-31G** vorgenommen. Die Pfeile am Benzolring geben die Lage des Übergangsdipolmomentes an und wurden mit CIS/6-31G** ermittelt. Die Zahlen unter den Molekülen sind die jeweiligen relativen Energien in kJ/mol.[94]

In Abb.7.19 werden berechnete Geometrien für Tyramin-(H₂O)₁ gezeigt, wobei das Wassermolekül einmal hauptsächlich mit der Aminogruppe in Wechselwirkung treten kann (a) oder eine Wechselwirkung mit der Phenol-OH-Gruppe eingeht (b). Laut Rechnung sind die Clusterisomere (7.19a.I) mit einer relativen Energie von 0,00 kJ/mol und (7.19a.II) mit einer relativen Energie 1,30 kJ/mol die energetisch günstigsten Clusterisomere. Sie werden den Tyramin(E)·H₂O und Tyramin(D)·H₂O Systemen zugeordnet. Dadurch werden die experimentell bestimmten Geometrien auch theoretisch bestätigt. Bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und der Phenol-OH-Gruppe, mit Wasser als H-Akzeptor; ist das System deutlich weniger stabil (7.19b.I und II).

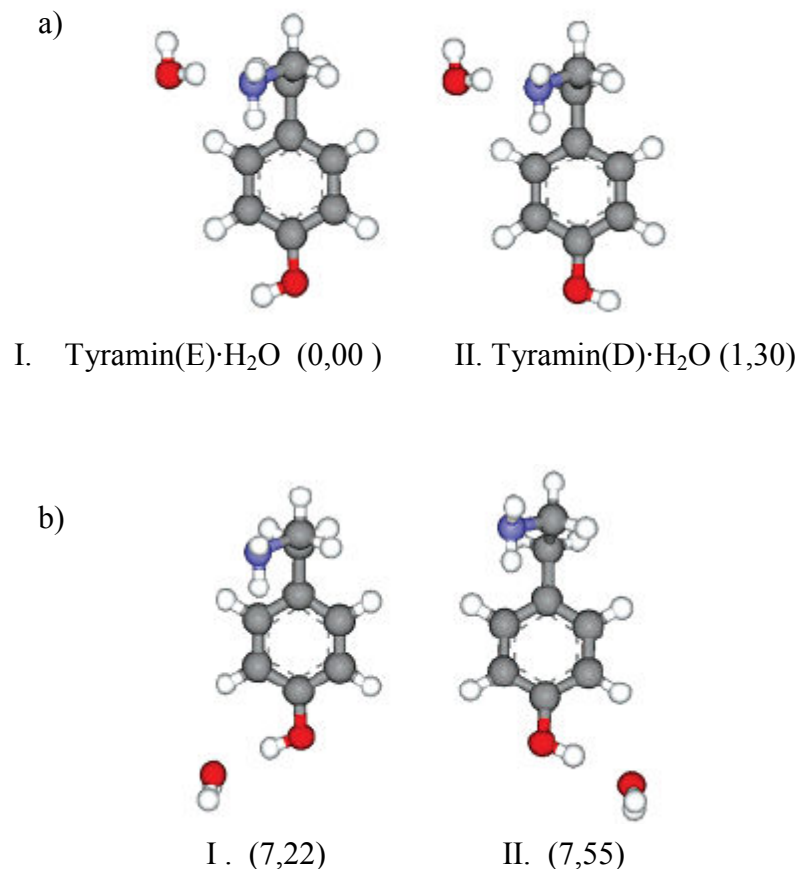


Abb.7.19: Mit MP2/6-31G** berechnete Tyramin-(H₂O)₁ Konformerisomeren: a) Die Aminogruppe fungiert als H-Akzeptor, b) Phenol OH fungiert als H-Donor. Entnommen aus Ref.[94]

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Phe und Tyr zeigen, dass der erste Solvatationsschritt an der Carboxylgruppe beginnt. Bei Molekülen wie Tyramin und PEA, die keine Carboxylgruppe besitzen, wird die Solvatation, laut obiger Überlegungen, an der Aminogruppe beginnen. Wird Tyramin weiter strukturell auf p-Kresol reduziert, wird das Wasser bevorzugt mit der Phenol-OH-Gruppe in Wechselwirkung treten, hier fungiert das Wasser als Protonenakzeptor, dies wird in ähnlicher Form auch beim Toluol/Wasser System beobachtet. Wenn es weiter strukturell reduziert wird bis das nackte Benzol übrig bleibt, werden Wassermoleküle mit dem π - System des Benzolrings in Wechselwirkung eintreten. In Abb.7.20 wird diese substratstrukturabhängige Mikrosolvatation schematisch dargestellt.

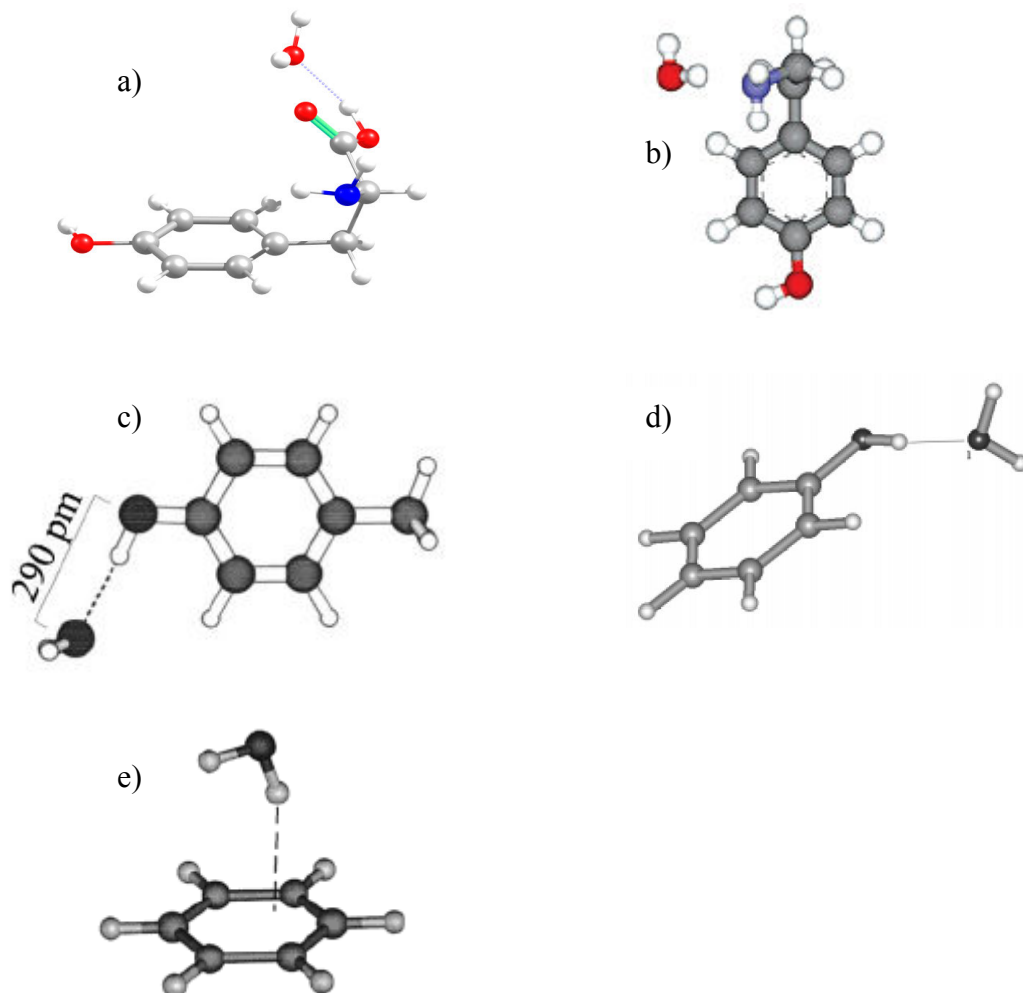


Abb.7.20: a) Tyr•H₂O Cluster in dieser Arbeit, b) Tyramin• H₂O-Cluster aus Ref.[94] , c) p-cresol•H₂O –Cluster aus Ref.[97] , d) PhOH•H₂O-Cluster aus Ref.[45] e) Bz•H₂O-Cluster aus Ref.[89]

8. Hochtemperatursubstanz 2: L-Tryptophan (L-Trp)

Die essenzielle aromatische Aminosäure Tryptophan ($C_{11}H_{12}NO_2$) mit der Masse 204 amu liegt bei Raumtemperatur als weißes kristallines Pulver vor. Mit dem Indolring besitzt diese die größte Seitenkette unter den aromatischen Aminosäuren. Bei einer Ofentemperatur von 190°C lässt sie sich in die Dampfphase überführen und in einem Molekularstrahl laserspektroskopisch untersuchen. In diesem Kapitel werden die relativen Stabilitäten der verschiedenen Konformere von L-Trp sowie deren Wassercluster untersucht und das Fragmentationsverhalten von L-Trp beschrieben.

8.1.1 Flugzeitmassenspektrum

In Abb.8.1a) und b) werden Flugzeitmassenspektren von L-Trp gezeigt, die bei verschiedenen Temperaturen mit 2 bar einer Ne-Expansion aufgenommen wurden. Analog zu L-Phe und L-Tyr wird auch hier eine thermische Zersetzung beobachtet. Bei 160 amu taucht das decarboxylierte L-Trp (Tryptamin, TRA) auf, das durch die Brechung der Bindung α entsteht (Abb.8.2). Die Masse 130 amu entsteht durch Brechung der Bindung β und ist eine Photofragment von Tyramin.

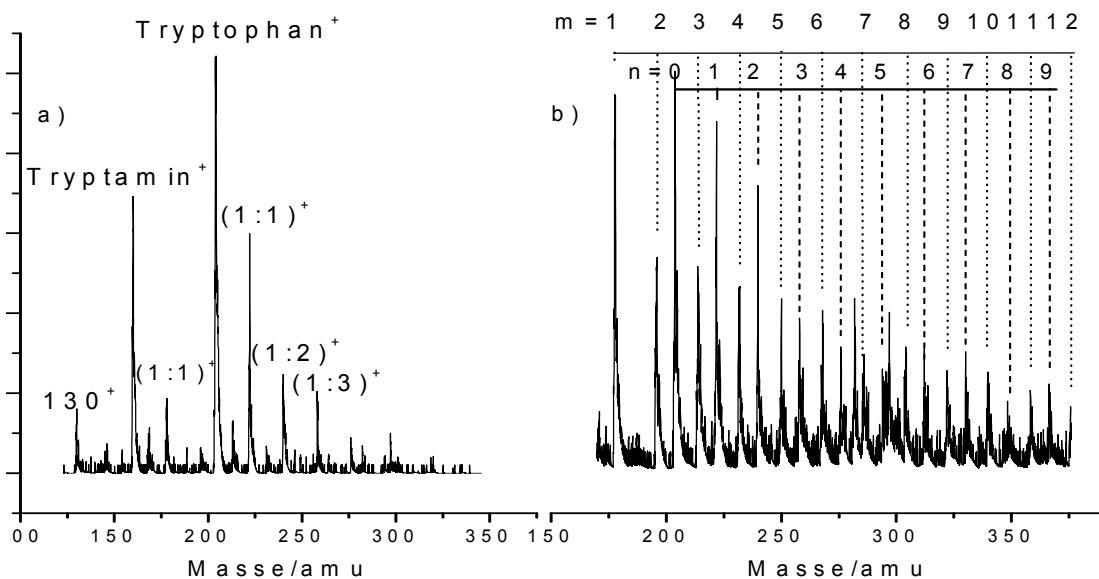


Abb.8.1: Flugzeitmassenspektren von L-Trp: a) aufgenommen bei einer Ofentemperatur von $T_{ofen} = 190^\circ\text{C}$, b) aufgenommen bei $T_{ofen} = 210^\circ\text{C}$. $L\text{-Trp}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n=0-9$ und $\text{TRA}\cdot(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m=0-12$.

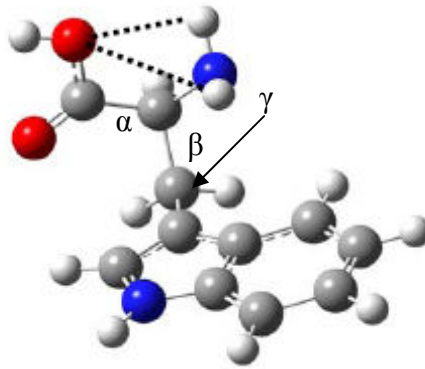


Abb.8.2: Schematische Struktur von L-Trp; α, γ sind die Bindungen, die bei der Verdampfung gebrochen werden und β ist die Bindung, die durch Anregen brechen.

In der Arbeit von Simons et. al [82] wurde durch thermisches Verdampfen von L-Trp eine Anlagerung mit bis zu zwei Wassermolekülen erreicht und durch die Laserdesorptionmethode wurde keine Wasseranlagerung beobachtet. In dieser Arbeit wurden L-Trp \cdot (H₂O)_n-Cluster bis n=9 und TRA \cdot (H₂O)_m-Cluster bis m=12 beobachtet. Ein (Trp)₂- sowie (TRA)₂-Cluster konnte nicht beobachtet werden. Die Abwesenheit der Dimerbildung ist auf die geringe Anzahl der Tryptophan- und Tyraminmoleküle im Molekularstrahl zurückzuführen.

8.1.2 R2PI-Spektrum von L-Trp

Aufgrund der relativ freien Drehungen der charakteristischen Gruppen um die Einfachbindungen α, β, γ , besitzt auch Trp, ähnlich wie Phe und Tyr, mehrere Konformere. In diesem Unterkapitel werden die Stabilitäten der verschiedener Konformerer durch Verwendung von verschiedenen Expansionsgasen näher untersucht. Dabei wird eine experimentelle Stabilitätsreihe der verschiedenen L-Trp Konformerer aufgestellt.

Im Molekularstrahl wurde das UV-Spektrum von Tryptophan zum ersten Mal von Levy et al. aufgenommen [99,102]. Zwischen 34850-35000cm⁻¹ beobachteten sie zahlreiche Banden, wobei durch eine leistungsabhängige Messung (*power saturation experiment*) sechs Konformerursprünge (A-F) identifiziert wurden. Simons und Mitarbeiter bestätigten dieses Ergebnis später durch UV-UV Lochbrennexperimente [100].

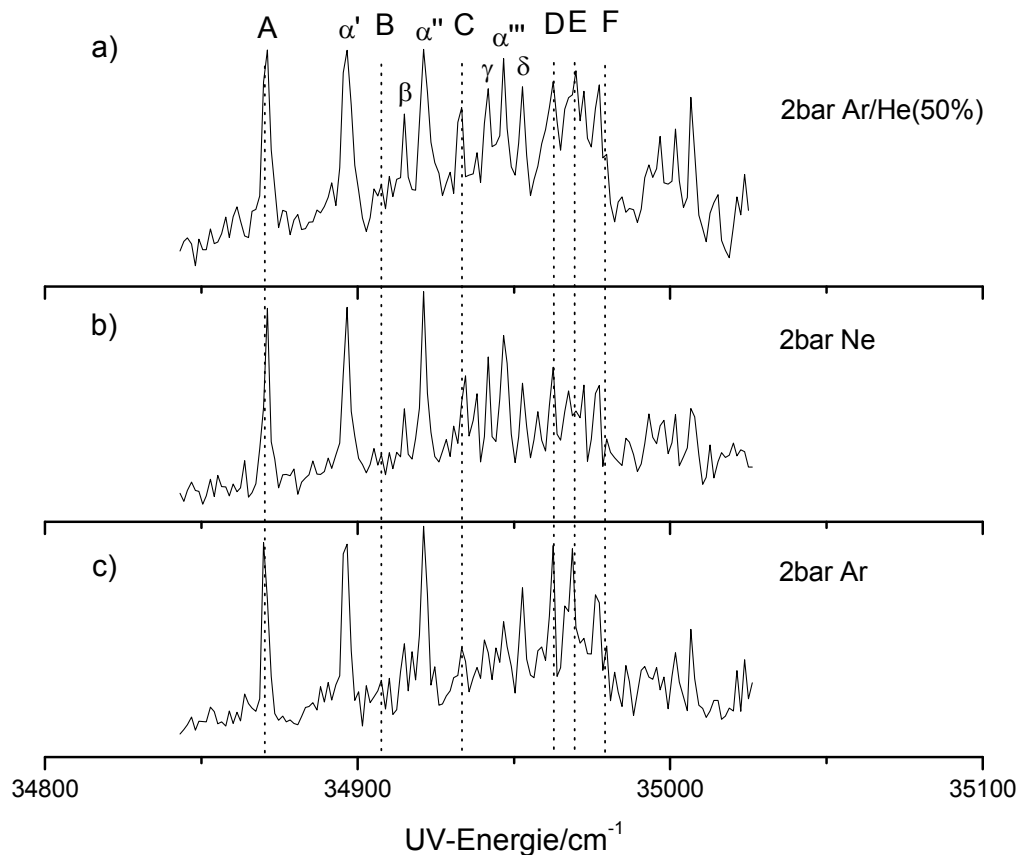


Abb.8.3: R2PI-Spektren von L-Trp, a) mit Ar/He-Expansion b) mit Ne-Expansion und c) mit Ar-Expansion aufgenommen; jeweils 2bar Stagnationsdruck.

Wegen der Anwesenheit von zahlreichen, dicht beieinander liegenden Übergängen zeigen die R2PI-Spektren keine gut aufgelöste Struktur. Besonders bei nicht genügender Kühlung (mit He-Expansion) konnten die Banden nicht separat detektiert werden; es kam zu einem starken Untergrundsignal in den Spektren. Die in Abb.8.3a, b, c gezeigten R2PI-Spektren von L-Tryptophan wurden unter Verwendung verschiedener Trägergasexpansionen aufgenommen. Es ist zu sehen, dass mit Verwendung von Expansionsgasen größerer Atommasse die Bandenauflösung deutlich besser wird.

Die Banden B und F kommen nur extrem schwach im Spektrum vor und können deshalb den instabilsten Konformeren zugeordnet werden. Durch die Variation des Expansionsgases wurde bei Trp keine merkliche Änderung der relativen Intensitäten der UV-Banden beobachtet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Stärke der Ursprungsbanden die Stabilitätsreihe: A, E, D, C, F, B widerspiegelt.

Es tauchen außer den Ursprungsbanden auch zahlreiche Vibrationsbanden auf, die im Spektrum mit α' , α'' , α''' , β , δ markiert sind. Die Banden α werden dem Konformer A zugeordnet. Sie zeigen eine Progression von $+26\text{cm}^{-1}$ und sind vergleichbar intensiv wie die Bande A.

Tabelle 8.1: Positionen der UV-Banden von L-Trp und dem L-Trp/Wasser-System.

L-Tryptophan	UV-Banden/ cm^{-1}	Ref. [102]	Relative Energien [kJ/mol] Ref.[100]
A	34871	34873	0,00
α'	34897	34899	
α''	34922	34925	
α'''	34948	34951	
B	34907	34909	8,20
β	34915		
C	34934	34936	4,50
γ	34938		
δ	34952		
D	34962	34964	7,20
E	34969	34972	4,32
F	34979	34982	4,54
L-Trp-H ₂ O		Ref.[101]	
L-Trp(E)- H ₂ O	34957	34962	
L-Trp(E)- (H ₂ O) ₂	34936	34940	

Die Intensitäten der α -Banden deutet darauf hin, dass durch die elektronische Anregung eine starke Geometrieänderung des Konformers A stattfindet, wobei die Schwingungsprogression dann durch das Franck-Condon-Prinzip erklärt wird. In Tabelle 8.1 sind die Lage der Banden sowie ihre relativen Energien der Konformere zusammengefasst.

8.1.3 R2PI-Spektrum von L-Trp-H₂O

Die UV-Spektren von Trp-Clustern mit verschiedenen Solventmolekülen wurden erstmals von Sulkes et. al [101] aufgenommen. Durch die Addition von Wasser zum Expansionsgas beobachteten sie, die durch die van der Waals-Fragmentation hervorgerufene zusätzlichen Banden im Spektrum des Monomer-Kanals. In Abb.8.4 sind R2PI-Spektrum von L-Trp, L-Trp-H₂O und TRA gezeigt. Auch hier wurde im Monomer Kanal durch die Addition von Wasser zum Expansionsgas eine zusätzliche

schwache Bande (E') bei 34958cm^{-1} beobachtet. Diese Bande ist gegenüber der Ursprungsbande des Konformers E um $\sim 10\text{cm}^{-1}$ rotverschoben. Im $(\text{L-Trp-H}_2\text{O})^+$ -Ionenkanal taucht relativ zur Bande E die um 32cm^{-1} rotverschobene Bande E'' auf. Um eine Zuordnung der beiden Banden zutreffen, werden die relativen Verschiebungen mit den relativen Verschiebungen der L-Phe/Wasser- und L-Tyr/Wasser-Systeme verglichen. Danach wird die Bande, die um 10cm^{-1} relativ zu Bande E rotverschoben ist, dem Ursprung des L-Trp(E)-(H₂O)₁-Clusterisomer zugeordnet. Die um 32cm^{-1} rotverschobene Bande kann analog dem Ursprung des L-Trp(E)-(H₂O)₂-Clusterisomer zugeordnet werden.

Ein vergleichbares System: 3-Indol-Propionsäure/Wasser zeigt eine ähnliche UV-Verschiebung durch die Anlagerung eines Wassermoleküls bzw. von zwei Wassermolekülen [74,75] und unterstützt damit die oben getroffene Zuordnung.

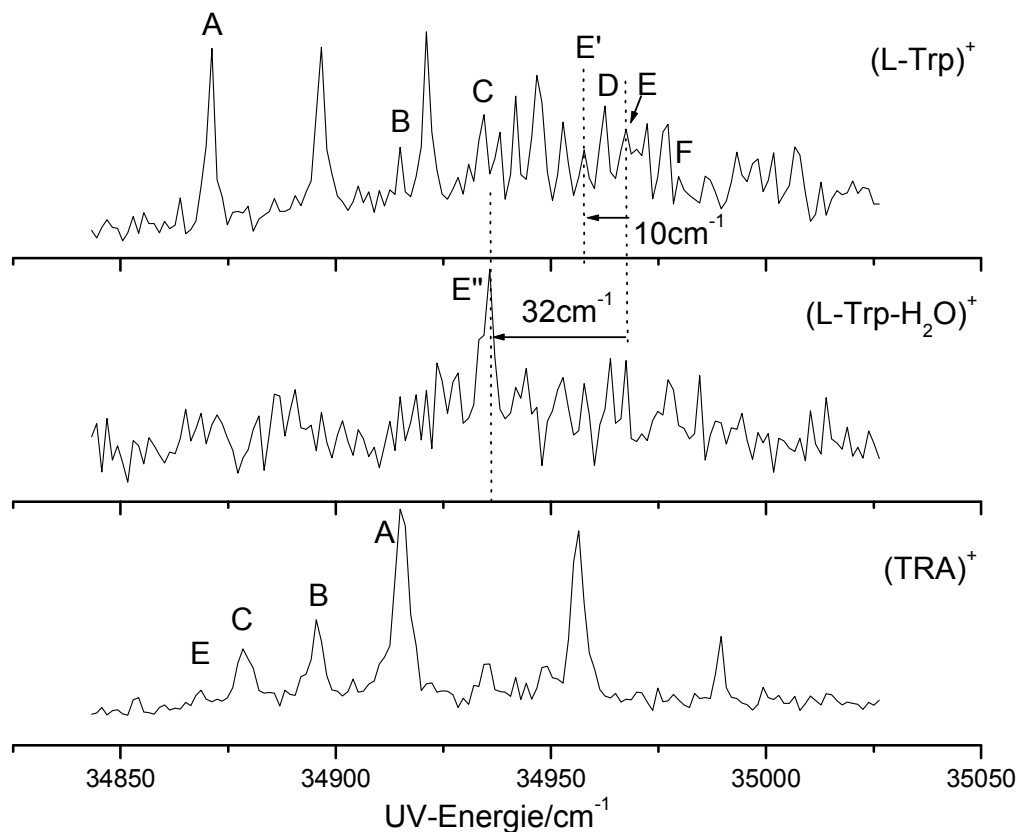


Abb.8.4: R2PI-Spektrum von L-Tyr, L-Trp-H₂O und TRA-Ionen-Kanal.

In Abb.8.5 wird das UV-Spektrum des (1:1)⁺ Kanals separat dargestellt. Das Spektrum zeigt einen starken Untergrund; die UV-Banden sowie ihre Intensitäten sind schwer zu

reproduzieren. Das starke Untergrundsignal könnte durch ineffiziente Kühlung, oder durch die Anwesenheit von größeren Clustern im Molekularstrahl erklärt werden.

Ein weiterer Grund könnte in der Überlagerung der UV-Banden isomerer (1:1)- bzw. (1:2)- Cluster mit geringfügig unterschiedlicher Geometrie liegen. Das Spektrum wurde aus diesen Gründen über fünf Messungen gemittelt. Die am leichtesten reproduzierbare Wasserbanden wurden mit E', E'' sowie die Lage der Konformerbande E mit einer gestrichelten Linie markiert.

Der (1:2)-Cluster mit der Ursprungsbande E'' bei 34936cm^{-1} verliert nach Photoionisation ein Wassermolekül und kann über den (1:1)-Ionenkanal nachgewiesen werden. Der Nachweis des (1:2)-Clusters im (1:0)-Ionenkanal, nach Verlust von zwei Wassermolekülen, war nicht möglich. Dieser Fragmentationsweg trat nicht auf.

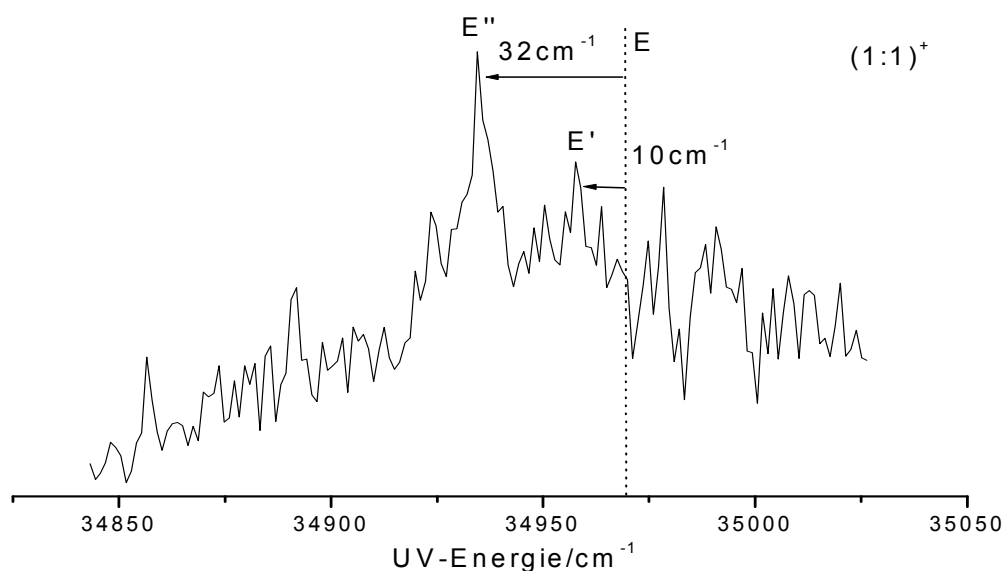


Abb.8.5: R2PI-Spektrum des (1:1)-Ionenkanals.

8.1.4 IR/R2PI-Spektren von L-Trp

In Abb.8.6 werden die IR/R2PI- Spektren von 6 Konformeren von L-Trp gezeigt, die von Simons et. al [100] aufgenommen wurden. Auch die IR-Spektren von L-Trp können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Zum einen die geschlossenen Konformere (*intramolecular hydrogen bond*, IMHB), wie A und F, deren Carboxyl-OH-Schwingungen bei $3220\text{-}3270\text{cm}^{-1}$ liegen, da sie intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Form $\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \pi$ ausbilden können; zum anderen die offenen Konformere (NIMHB) B, C, D und E, deren Carboxyl-OH-

Schwingungen bei $\sim 3580\text{cm}^{-1}$ liegen. Analog zu L-Phe und L-Tyr wird auch bei L-Trp erwartet, dass offene Konformere solvatisiert werden können.

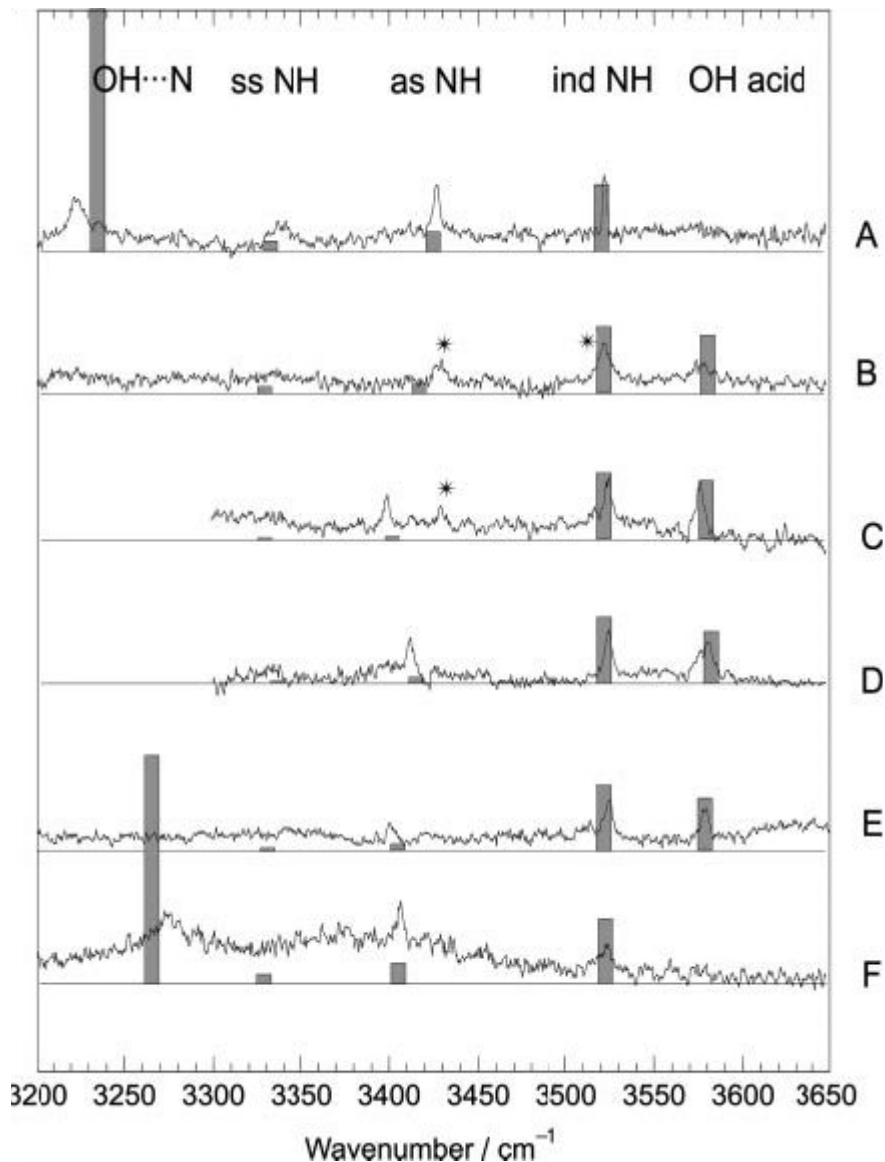


Abb.8.6: IR/R2PI-Spektren von L-Tyr Konformeren. A und F sind geschlossene; B,C,D und E sind offene Konformere.

8.1.5 *Ab Initio* Rechnungen

In Abb.8.7 sind optimierte Geometrien der L-Trp Konformeren: A-F gezeigt. Anhand dieser Strukturen ist zu erkennen, dass die Konformere, bei denen die Aminogruppe mit der π -Elektronenwolke über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft ist, stabiler als andere Konformere sind. Im R2PI-Spektrum ist die UV-Bande A am intensivsten, sie

wird dem berechneten stabilsten Konformer-Ursprung zugeordnet. Bei diesem Konformer wechselwirkt die Carboxylgruppe mit der Aminogruppe über eine H-Bindung. Aus diesem Grund bietet die Carboxylgruppe keine Bindungsmöglichkeit für externen H-Bindungen. Beim stabilsten offenen Konformer E mit der relativen Energie 4,32 kJ/mol würde man rechnerisch erwarten, dass die Aggregation bevorzugt an diesem Konformer beginnt. Die beiden rotverschobenen Banden E' und E'' im R2PI-Spektrum (Abb.8.5) unterstützen die theoretischen Rechnungen.

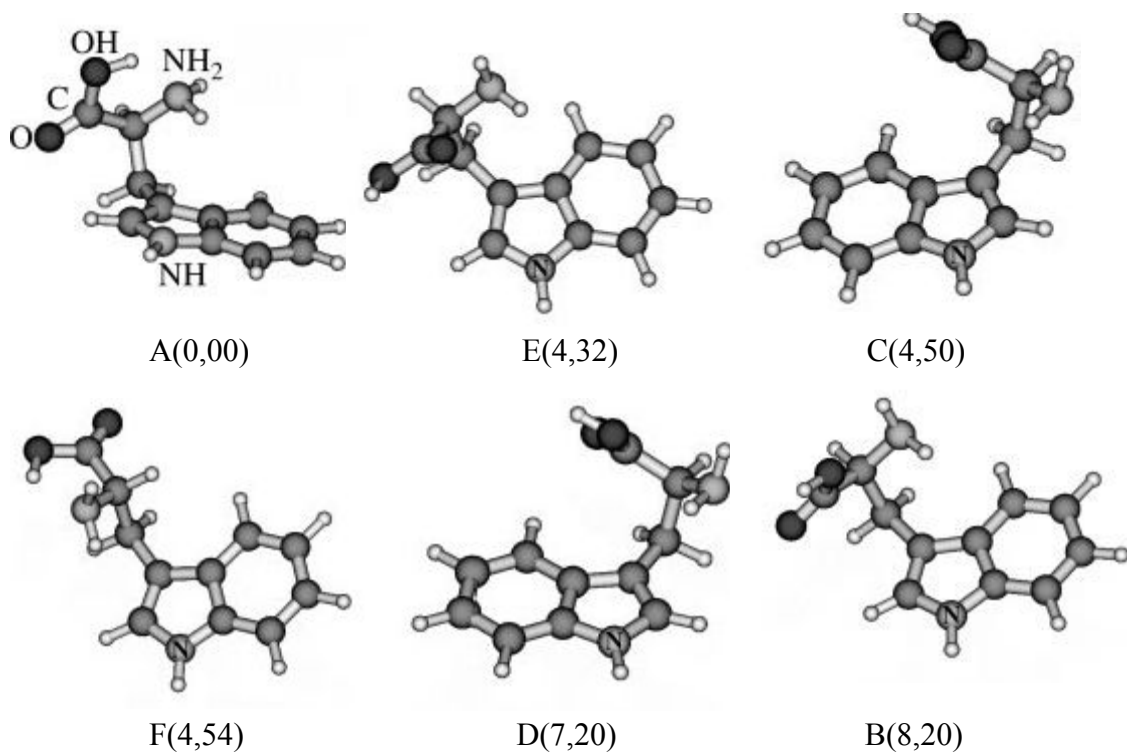


Abb.8.7: Berechnete Geometrien der L-Trp Konformern und deren relative Energien in kJ/mol. Entnommen aus Ref.[82]

In den Abb. 8.8-10 werden die optimierten Geometrien der L-Trp-(H₂O)_{n=1-3} Clusterisomere gezeigt. Bei allen Isomeren wurden die Geometrieoptimierungen mit DFT (B3LYP/6-31+G(d)) und die relativen Energien mit MP2/6-311+G(d,p) berechnet.

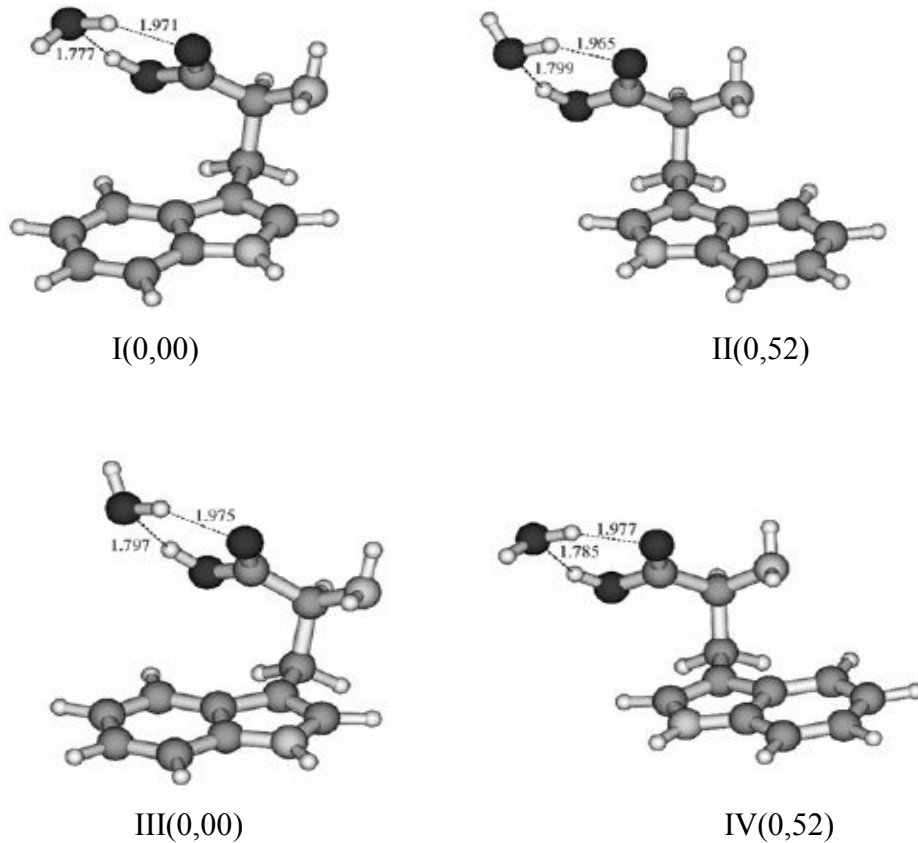


Abb.8.8: Optimierte Geometrien von L-Trp-(H₂O)-Clusterisomeren; Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-31+G(d) und relative Energien in kJ/mol mit MP2/6-311+G(d,p) berechnet. Entnommen aus Ref.[82]

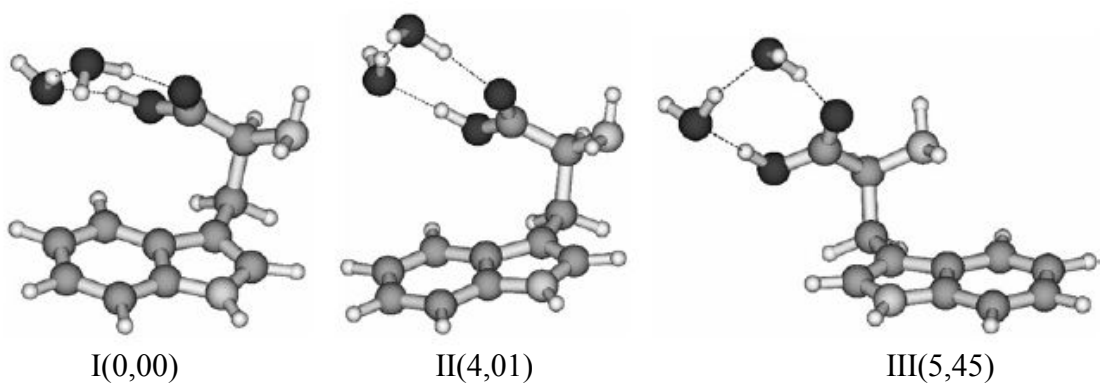


Abb.8.9: Optimierte Geometrien von L-Trp-(H₂O)₂-Clusterisomeren; Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-31+G(d) und relative Energien in kJ/mol mit MP2/6-311+G(d,p) berechnet. Entnommen aus Ref.[82]

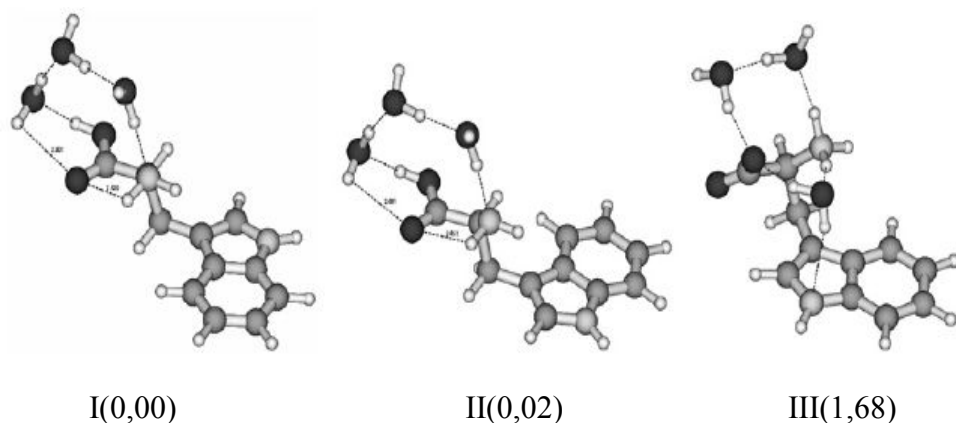


Abb.8.10: Optimierte Geometrien von L-Trp-(H₂O)₃-Clusterisomeren; Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-31+G(d) und relative Energien in kJ/mol mit MP2/6-311+G(d,p) berechnet. Entnommen aus Ref.[82]

In Abb.8.8 sind vier (1:1)-Grundzustands-Clusterisomere, die sich durch ihre Geometrie und dadurch auch durch ihre Stabilisierungsenergien geringfügig unterscheiden, abgebildet. Die Unterschiede liegen nun darin, dass die Carboxylgruppe einmal zur Seite des Indolringes hin orientiert ist, zum anderen ist die Aminogruppe zur Seite des Indolringes orientiert. Die beiden stabilsten Geometrien I, III bzw. II, IV unterscheiden sich nur durch die Orientierung des freien OH-Bindungen des Wassermoleküls.

Gemäß den oben berechneten stabilsten Geometrien werden folgende Zuordnungen getroffen: L-Trp(E) mit der Ursprungsbande 34969cm⁻¹ ist das stabilste offene Konformer. Bevorzugt lagert sich das Wasser an diesem Konformer an und verschiebt die Ursprungsbande um ~10cm⁻¹, die entsprechende optimierte Geometrie L-Trp(E)-(H₂O)₁ ist in der Abb.4.8. I mit der relativen Energie von 0,00 kJ/mol gezeigt.

Der zweite Solvatationsschritt, zum L-Trp(E)-(H₂O)₂, wird in Abb.8.9.I mit der relativen Energie 0,00 kJ/mol gezeigt. Die Ursprungsbande ist hier im Vergleich zu L-Trp(E) um 32 cm⁻¹ rot verschoben. Schließlich wird in Abb.8.10.I mit der relativen Energie von 0,00 kJ/mol L-Trp(E)-(H₂O)₃ gezeigt. Obwohl im Massenspektrum der (1:3)⁺-Cluster beobachtet wurde, konnten für diesen und höhere Cluster keine scharfen Banden im R2PI-Spektrum beobachtet werden. Das drittstabilste Clusterisomer in Abb.8.10.III mit der relativen Energie von 1,68 kJ/mol zeigt deutlich einen zwitterionischen Zustand.

8.2 Natürliche Erweiterung III: Das decarboxylierte L-Tryptophan (Tryptamin, TRA)

Im Massenspektrum von L-Trp wurden die Massen 30, 117, 130, 131 und 160 amu, als Resultat verschiedener Fragmentationsreaktionen, beobachtet. Erst bei $T_1 = 190^\circ\text{C}$ taucht das Trp-Muttermassensignal auf, welches durch R2PI-Spektroskopie, nachgewiesen wurde, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde. Bei $T_2 = 160^\circ\text{C}$ wurde die durch thermischen Zerfall erzeugte Fragmentmasse (decarboxyliertes Trp) bei 160amu beobachtet. Die Massen 30 und 130 sind Photofragmente der Masse 160 amu; die Massen 131amu und 117amu die thermischen Zersetzungsprodukte der Masse 160amu. Die in Abb.4.12 gezeigten R2PI-Spektren der verschiedenen Fragmenten wurden mit Literatur [103-107] verglichen. Es stellt sich heraus, dass das R2PI-Spektrum (Abb.8.12c) der Masse 160amu dem TRA (Tryptamin)-R2PI-Spektrum und die R2PI-Spektrum (Abb.8.12d) der Masse 131amu dem 3MI (3-Methylindol)-Spektrum entspricht [108,109]. Die R2PI-Spektren von Molekülen $\text{R}=\text{CH}_2\text{NH}_2$ (30amu) und TRA-R (130amu) in Abb. 8.12a,b) sind mit TRA-R2PI Spektrum identisch. Der Nachweis von TRA über drei Massen lässt sich dadurch erklären, dass sich das TRA einmal unfragmentiert nachweisen lässt; zum anderen fragmentiert ein Bruchteil von TRA im angeregten Zustand in zwei Radikale mit 30 und 130amu und lässt sich somit über diese Massen nachweisen. Der allgemeine Fragmentationsmechanismus, wie in Abb.8.11 gezeigt, wird über eine kombinierte Parallel- und Folgeraktion beschrieben.

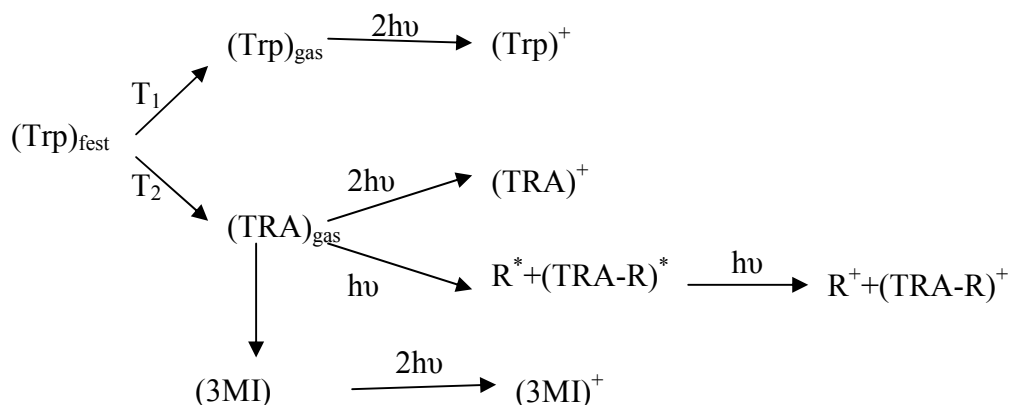


Abb.8.11: Fragmentationsverhalten von L-Trp.

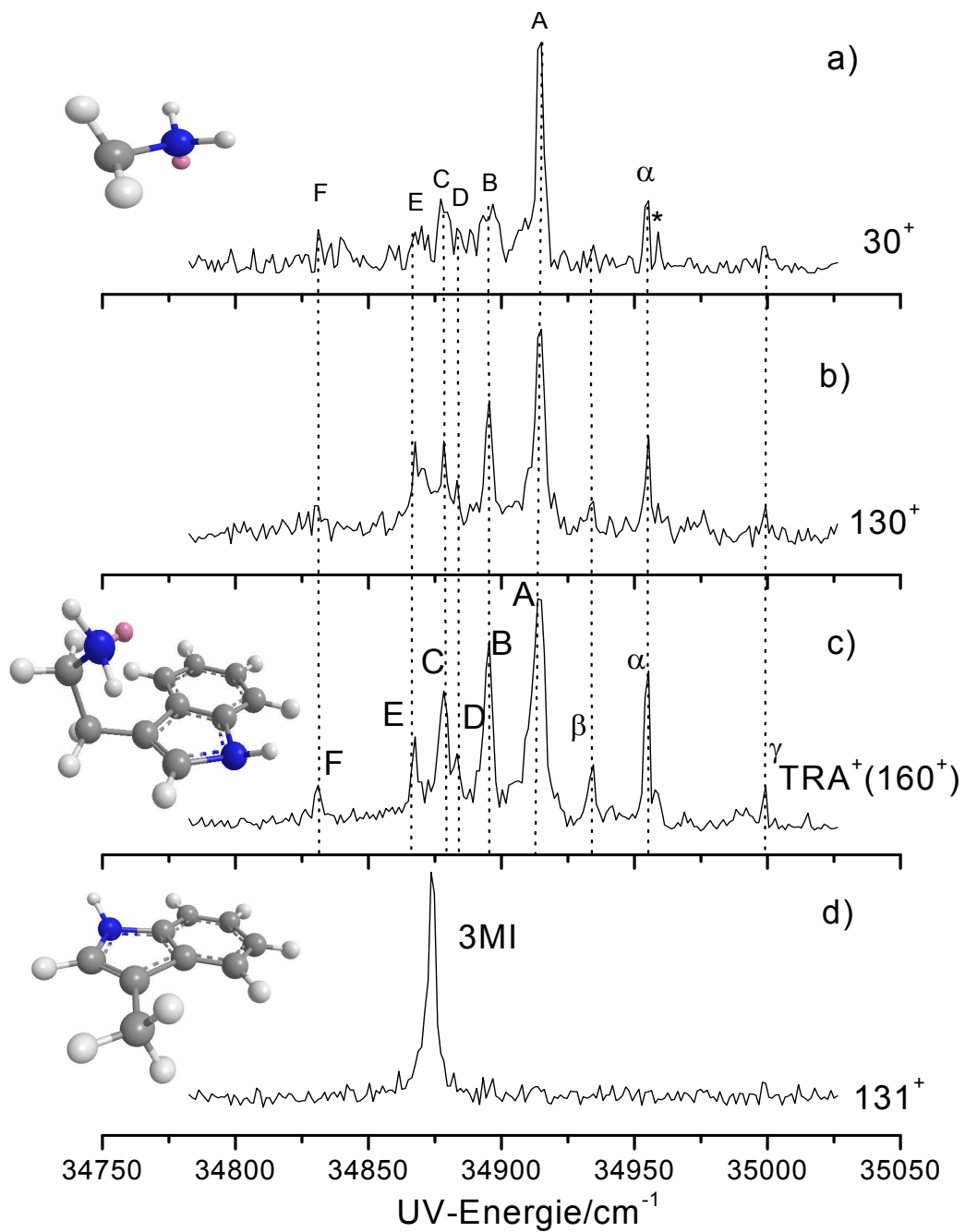


Abb.8.12: R2PI-Spektren der verschiedenen Fragmente von L- Trp:

- i) Methylaminoradikal ($R=\text{CH}_2\text{NH}_2$); Photofragment von TRA
- j) TRA-R ($m=130\text{amu}$); Photofragment von TRA
- k) TRA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$); thermisches Zersetzungsprodukt von L-Trp
- l) 3 Methylindole ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$); thermisches Zersetzungsprodukt von TRA

Ultraschall gekühltes TRA und dessen hydratisierte Form wurde von mehreren Gruppen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht[103-107,110-112]; es wurden die in Abb.8.12c) gezeigten sechs Konformere A-F identifiziert. Die Banden α , β und γ wurden angeregten Schwingungszuständen zugeordnet [106]. Die mit dem Stern markierte Bande an der Schulter von α in Abb.8.12a) stammt aus dem TRA•H₂O-System.

Tabelle 8.2: Positionen der UV-Banden und die relativen Energien von TRA. Die Energien sind mit B3LYB/6-31+G(d) und in Klammer angegebenen Energien sind mit B3LYB/aug-cc-pVDZ berechnet.

Tryptamin (TRA)	UV-Banden $S_0 \leftarrow S_1$ [cm ⁻¹]	Ref. [111]	Relative Energien [kcal/mol] Ref.[110]
A	34915	34916	0,00 (0,00)
B	34896	34896	0,26 (0,31)
C	34879	34879	0,54 (0,56)
D	34884	34884	0,73 (0,57)
E	34867	34868	0,59 (0,58)
F	34831	34832	0,84 (0,96)

Die Zuordnung der berechneten TRA-Geometrien (Abb.8.13) zu den gemessenen Spektren erfolgt hier wiederum durch den Vergleich der relativen Intensitäten im R2PI-Spektrum (Abb. 8.12c). Da nach wird eine absinkende Stabilität in der Reihenfolge A, B, C, E, D, F erhalten. Die Lage der UV-Banden sind mit den Literaturwerten sowie den Stabilisierungsenergien in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

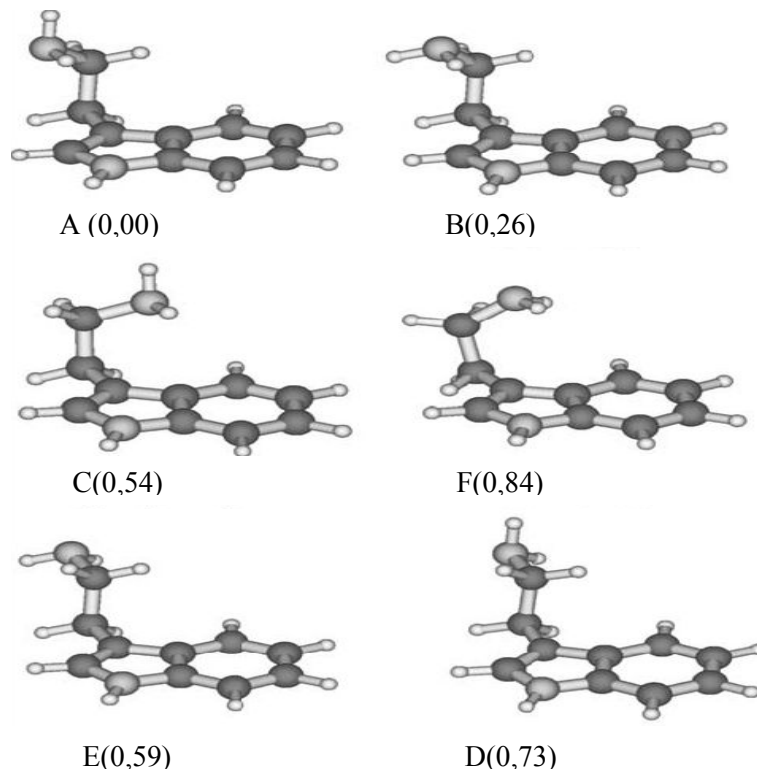


Abb.8.13: Optimierte Geometrien der Tryptamin Konformere, berechnet mittels MP2/6-311G(d,p) aus Ref. [112].

In Abb.8.14 werden die stabilsten Geometrien der (1:1)-Clustersysteme gezeigt. Folgende Punkte sind bemerkenswert: a) Auch beim Trp lagert das Wasser bevorzugt an die Carboxylgruppe an. Wird die Carboxylgruppe von Trp abgespalten, lagert sich das Wasser bevorzugt an die Aminogruppe von TRA an (b). Wird die Aminogruppe von TRA reduziert (3MI), tritt das Wasser mit dem Indol-OH in Wechselwirkung; dies ist auch der Fall wenn die Methylgruppe nicht existiert (d).

Es ergibt sich also auch hier wieder eine Hierarchie von Bindungsstellen für Wassermoleküle, die je nach Aminosäure(Substrat)-Struktur unterschiedlich zur intermolekularen Struktur beitragen. Die Bindungsstellen konnten durch kombinierte UV- und IR-Spektroskopie in Kombination mit theoretischen Rechnungen zugeordnet und charakterisiert werden.

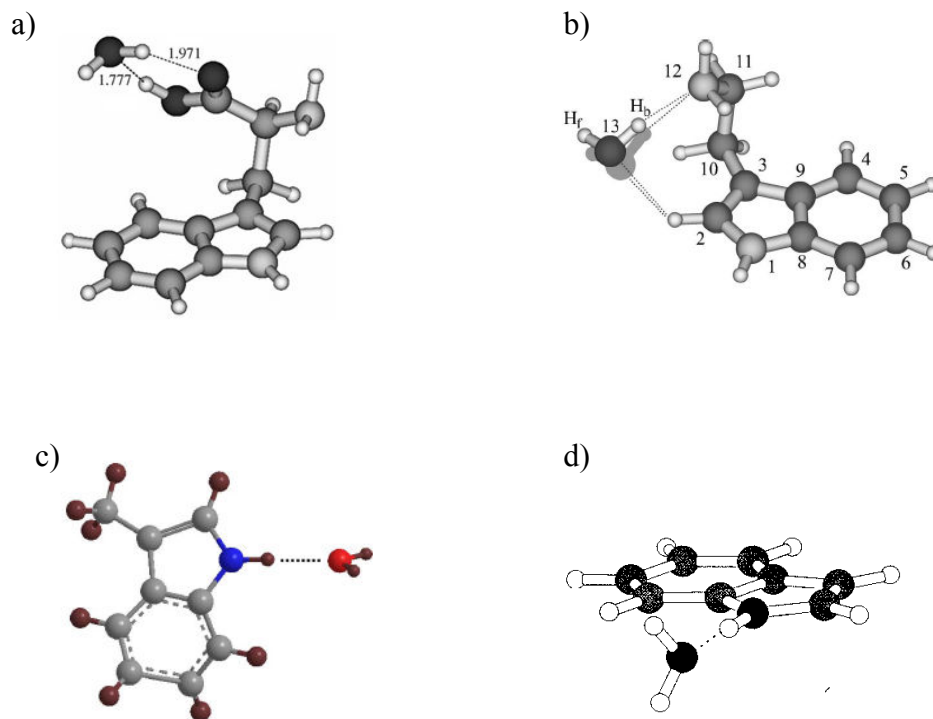


Abb.8.14: Energetisch günstigste Strukturen von: a) $L\text{-Trp}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Cluster aus Ref.[82]
 b) $\text{TRA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Cluster aus Ref.[112] c) $3\text{MI}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Cluster aus Ref.[108], d) $\text{In}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -
 Cluster aus Ref.[113].

9. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die spektroskopische Untersuchung der aromatischen Aminosäuren L-Phenylalanin (Phe), L-Tyrosin (Tyr) und L-Tryptophan (Trp) in der Gasphase. Dabei sollte bei den in der isolierten Gasphase als neutral vorliegenden aromatische Aminosäuren, der Übergang zur Bildung von Zwitterionen mit fortschreitender Solvatisierung untersucht werden. Der Wechsel von einer neutralen Konformation der Aminosäuren hin zum Zwitterion sollte sich mit Hilfe der IR/R2PI-Schwingungsspektroskopie beobachten lassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein spezieller Ofen als Quelle zur Überführung der Aminosäuren in die Gasphase entwickelt, da solche Ofen nicht käuflich sind. (Der Körper des Ofens besteht aus Edelstahl mit integrierter Heizung und das eine Ende ist mit einem Deckel mit integrierter Düse abgedichtet. Die Düsenöffnung ist mit einem hochoberflächenbeständigen langen Stempel abgedichtet, der mit Hilfe eines Magnetventils betrieben wird) Die in die Gasphase überführten Aminosäuren wurden mit einem Inertgas durch die Düsenöffnung ins Vakuum expandiert. Der Gasstrahl kreuzt in der Vakuumkammer einen UV-Laser. Durch die Expansion werden die inneren Freiheitsgrade der Moleküle eingefroren. Dadurch wird die Zahl der spektroskopischen Übergänge stark reduziert, da nur aus dem schwingungs- und rotationsarmen elektronischen Grundzustand Übergänge erfolgen können. Dies vereinfacht die Interpretation der Spektren. Durch die Kühlung werden ebenso die stabilsten Konformere der Aminosäuren im Molekülstrahl stabilisiert.

Die Untersuchung wurde an dem bereits gut erforschten Niedertemperatursystem Phenol/NH₃ begonnen und durch die Hochtemperatursubstanzen der aromatischen Aminosäuren L-Phenylalanin, L-Tyrosin und L-Tryptophan sowie deren Wassercluster erweitert.

Aminosäuren besitzen mehrfache Einfachbindungen, um welche sich die Methyl-, Carboxyl- und Aminogruppen relativ frei drehen können. Daraus resultieren in der Potenzialhyperfläche selbst bei tiefen Temperaturen mehrere Energieminima; dies bedeutet die Existenz von verschiedenen Konformeren. Durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindung) werden die Konformer-Geometrien sehr

stark beeinflusst, wobei diese wiederum die intermolekularen Geometrien in hydratisierten Molekülen beeinflussen. Durch die intramolekularen Kräfte sind nicht alle Konformere zur Ausbildung intermolekularer H-Bindungen fähig, da diese schon durch die intramolekularen H-Bindungen abgesättigt sind. Solche Konformere, die bei den aromatischen Aminosäuren intramolekulare H-Bindungen, der Art $\text{COOH}\cdots\text{NH}_2\cdots\pi$ ausbilden, werden als geschlossene Konformere bezeichnet. Bei den offenen Konformeren ist die Carboxylgruppe frei, für eine H-Brückenbindung.

Für die elektronische Anregung der Aminosäuren und ihrer Aggregaten wurde hier die 1C-R2PI-Methode angewendet. Dabei wurden die Moleküle mit einem UV-Photon resonant angeregt und mit einem zweiten, „farbgleichen“ Photon ionisiert. Durch die Auftragung der Anregungswellenlänge gegen die Ionenintensität erhält man ein R2PI-Spektrum. Die charakteristischen Schwingungen der Moleküle wurden durch die IR/R2PI-Methode ermittelt. Bei Einstrahlung auf einer UV-Resonanz wird zunächst mit R2PI ein (konstantes) Ionensignal erhalten. Depopuliert man aber mit Hilfe eines IR-Lasers vorher einen Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand, wird eine Ionensignal-Abschwächung erhalten. Bei Durchstimmen des IR-Lasers werden so alle IR-Resonanzen (Schwingungsbanden) durchlaufen. Durch Auftragung der Wellenzahl der IR-Laserstrahlen gegen die Ionenintensität erhält man IR/R2PI-Spektren.

Die eingesetzte IR/R2PI-Spektroskopie erlaubt die Bestimmung der Geometrien von AAA und $\text{AAA}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ Clustern über die Messung der Vibrationspektren im OH- und NH-Bereich, die dann mit den theoretisch berechneten Spektren verglichen wurden.

•L-Phenylalanin (L-Phe)

Gemessen wurden die Schwingungsspektren von L-Phenylalanin sowie $\text{L-Phe}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$, d. h. die ersten Schritte in der Solvatation von L-Phe. Es zeigte sich bei den tiefen Temperaturen des Düsenstrahls, dass die bekannten 6 Isomere des flexiblen L-Phe-Moleküls sich bei der Anlagerung eines Wassermoleküls auf 2 Clusterisomere und mit 2 Wassermolekülen auf ein Isomer reduzieren lassen. Somit sind mikrosolvatisierte Aminosäuren in ihrer konformationellen Variabilität sehr viel eingeschränkter als im isolierten Zustand. Für die Bildung von $\text{L-Phe}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ zeigte die Spektroskopie alle Charakteristika von Wasserstoffbrücken, die über Wassermoleküle zwischen dem OH- und CO-Teil der Carboxylgruppe gebildet werden. Dies wird auch durch Vergleich mit

den berechneten Spektren (DFT- bzw. MP2-Methode) quantitativ bestätigt. Die Minimums-Geometrien der Aggregate sind in der Abbildung 9.1 dargestellt. Im R2PI-Spektrum unter Ar Expansion taucht neben den Wasserclustern Signalen auch Phe·Ar Banden auf, diese sind um 24cm^{-1} rotverschoben bezogen auf das offene Konformer von Phe. Aufgrund geringer Teilchenkonzentration im Molekülstrahl konnten keine Phe Dimere beobachtet werden.

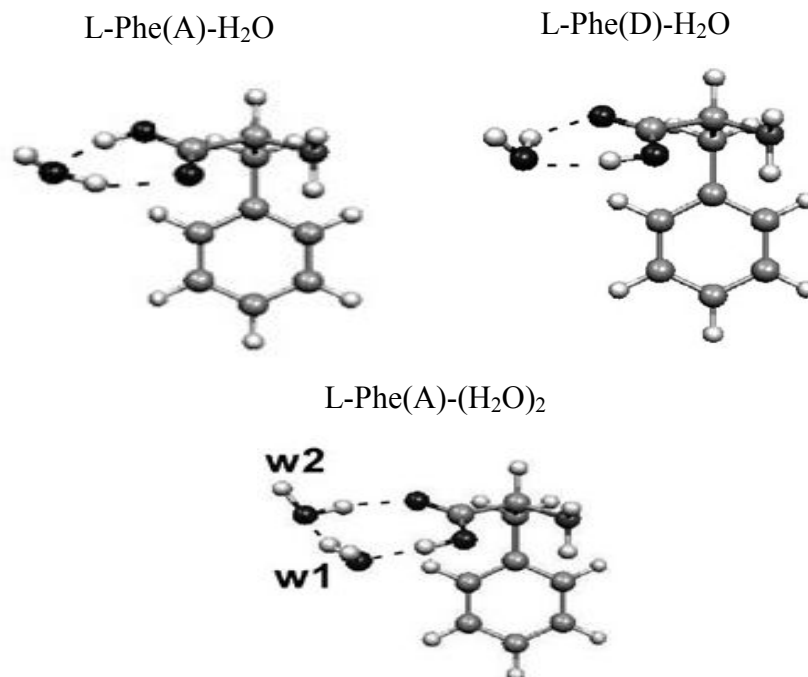


Abb.9.1: Stabilste Geometrien der Phe/Wasser 1:1 und 1:2 Cluster.

•L-Tyrosin (L-Tyr)

Die Aminosäure L-Tyrosin (L-Tyr) und ihr thermisches Zersetzungsprodukt (decarboxylierte L-Tyr = Tyramin) wurden im Bereich der NH- und OH-Schwingungen charakterisiert. Es ergeben sich vier offene und fünf geschlossene L-Tyr Konformere. Die Berechnungen zeigen, dass die geschlossenen Konformere stabiler als die offenen sind. Ebenfalls wurden hier auch die ersten Schritte der Solvation von L-Tyr gemessen. Durch die Anlagerung eines Wassermoleküls an ein H- bzw. I-Konformer wurden zwei Clusterisomere beobachtet (Abb.9.2). Sowohl die berechneten als auch die experimentell ermittelten Spektren zeigen, dass bei beiden Konformeren der erste Solvatschritt an der Carboxylgruppe beginnt, ähnlich wie bei Phe. Interessanterweise ist Wasserstoffbrückenbindung zwischen der phenolischen OH-Gruppe und einem

Wassermolekül energetisch sehr ungünstig, wie auch Rechnungen des instabilsten Clusterisomers zeigten.

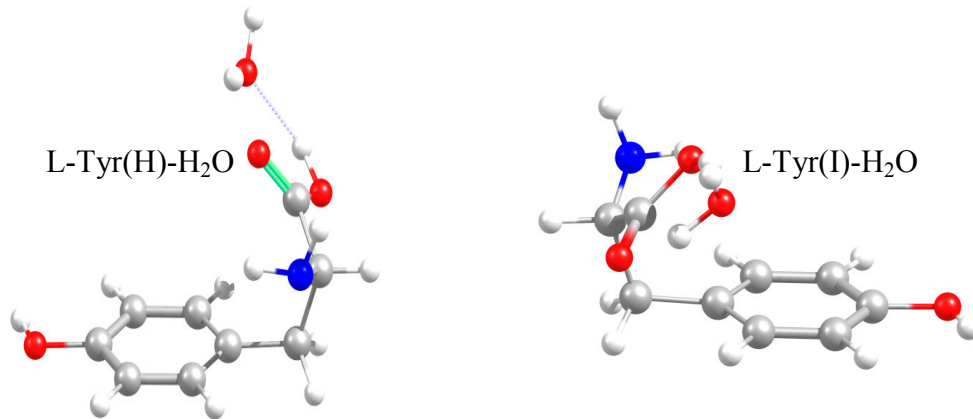


Abb.9.2: Berechnete stabilste Tyr/Wasser Clusterisomere

•L-Tryptophan (L-Trp)

Im Massenspektrum des Tryptophan/Wasser tauchen Cluster mit bis zu 10 angelagerten Wassermolekülen auf (1:10), die sich nach den Berechnungen ab drei Wassermolekülen im zwitterionischen Zustand befinden sollen. Die R2PI-Spektren ab zwei Wassermolekülen besitzen aber keine charakteristischen UV-Banden, wodurch eine IR/R2PI-Aufnahme nicht möglich ist. Die Anwesenheit von nicht charakteristischen UV-Banden wird durch die Überlagerung von mehreren Konformationsisomeren, die sich in ihren Geometrien nur geringfügig unterscheiden, erklärt. Der berechnete zwitterionische Zustand von Tryptophan/Wasser-Clustern wird in Abbildung 9.3 gezeigt.



Abb.9.3: Berechnete Zwitterionen-Geometrie des Tryptophan/Wasser-Systems. Abbildung aus Ref.[82] entnommen.

Im Allgemeinen konnte durch die IR/R2PI-Messungen gezeigt werden, dass für das System $AAA \cdot (H_2O)_n$ für $n=1$, die Hydroxylgruppe des Wassers als H-Donor zur Verfügung steht und die Carbonylgruppe als H-Akzeptor fungiert. Wird ein zweites Wassermolekül addiert, so bilden beide Moleküle eine zyklische Struktur zwischen der Carbonyl- und der Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe.

• Fragmentationsverhalten von AAA

In den Massenspektren wurden auch die thermischen Zersetzungsprodukte von AAA beobachtet (Abb.9.4), die bei den Massen 121 bzw. 137 bzw. 160 amu erscheinen. Durch einen Vergleich der R2PI-Spektren der thermisch Zersetzungsprodukte mit den Literaturspektren, stellt sich heraus, dass die Masse 121amu Phenylethylamin (PEA), die Masse 137amu Tyramin und die Masse 160amu dem Tryptamin entsprechen. Es wurden für die drei Aminosäuren folgende Fragmentationsmechanismen postuliert:

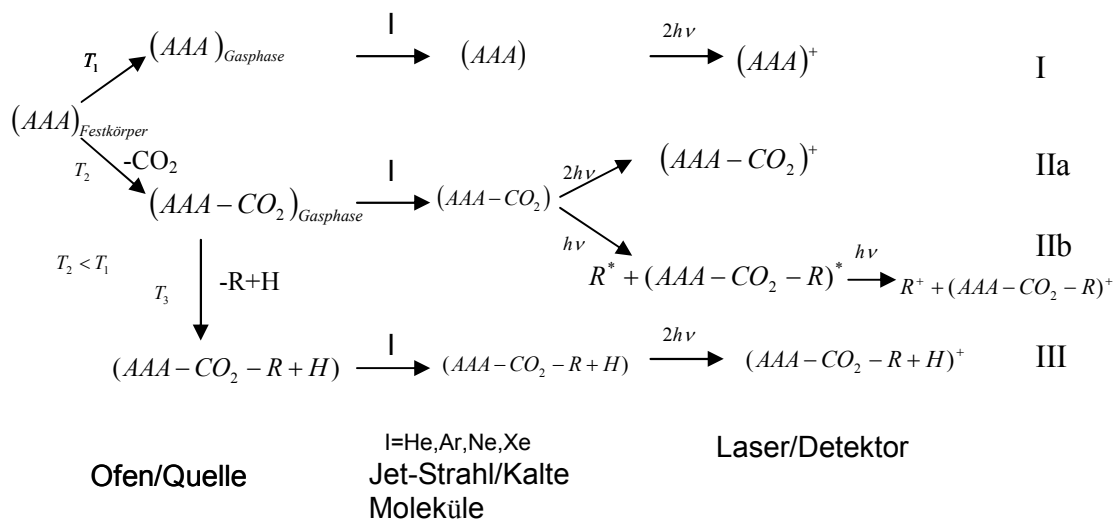


Abb.9.4: Fragmentationsmechanismen von AAA. Mit $R=\cdot CH_2NH_2$ (Aminomethylradikal)

Reaktion I: Im Ofen werden die Aminosäuren direkt in die Gasphase überführt und durch die Überschalllexpansion ins Vakuum mit einem Inertgas der kalte Zustand erreicht. Diese Moleküle oder Aggregate werden dann durch eine 2-Photonen-Absorption ionisiert.

Reaktionen II a, b: In der mittleren Zeile sind die thermischen Decarboxylierungs-Reaktionskanäle dargestellt. Durch die Überschall-expansion ins Vakuum mit dem Inertgas werden die thermischen Zersetzungsprodukte gekühlt und abermals mit einer 2-Photonenionisation ionisiert (Reaktion IIa). Hier müssen zwei parallele Reaktionen berücksichtigt werden. Ein Bruchteil der decarboxylierten Aminosäuren zersetzt sich nach Photoabsorption in zwei Radikale R^* und $(AAA-CO_2-R)^*$ (Reaktion IIb). Diese werden wiederum mit dem zweiten Photon ionisiert und nachgewiesen, wobei hier $R=CH_2NH_2$ (Aminomethylradikal) ist.

Reaktion III: Die decarboxylierten Aminosäuren zersetzen sich in Folgereaktionen wie in der dritten Zeile gezeigt, thermisch zu Toluol, p-Kresol und 3-Methylindol.

Durch die thermische Zersetzung sind die erzielbaren Clustergrößen beschränkt, wodurch das Beobachten des Zwitterionen-Clusters nicht möglich ist. Um einen Übergang in den zwitterionischen Zustand zu erhalten, müssen die Muttermassen-Ionenintensitäten mindestens um einen Faktor 3 größer sein als die in dieser Arbeit erhaltenen Intensitäten. Dieses kann mechanisch ermöglicht werden, in dem man die Oberflächenkontaktzeit zwischen dem Ofenkörper und der Substanz verkleinert. Eine mögliche spektroskopische Methode wäre die geschlossenen Konformere durch Anregung mit einem IR-Laser im Bereich der Überschall-expansion gezielt in den Potenzialtopf der offenen Konformere zu transformieren [110,114,115]

Anhang

A1.Abkürzungen

PhOH	Phenol
AAA	Aromatic Amino Acid
Phe	Phenylalanin
Tyr	Tyrosin
Trp	Tryptophan
PEA	Phenylethylamin
TRA	Tryptamin
Tol	Toluol
3-MI	3-Methylindol
Bz	Benzol
vdW	Van-der-Waals
OPO	optischer parametrischer Oszillator
SFM	Summenfrequenzmischung
DFM	Differenzfrequenzmischung
BBO	Barium- β -Borat
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
YAG	Yttrium-Alluminium-Granat
R2PI	resonante Zweiphotonenionisation
IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
RE-TOF	time-of-flight
MCP	Mikro Channel Plate
dPT	dissoziativer Protonentransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
HF	HARTREE-FOCK
MP2	Störungstheorie 2. Ordnung nach
BSSE	<i>basis-set-superposition error</i>
ZPVE	<i>zero-point vibrational energy</i>
CP BSSE	Korrektur nach der Counterpoise-Methode
B3LYP	Beckes 3-Parameter / Lee-Young-Parr-Hybridfunktional

Tabellen

Tabelle A2: $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergien (in cm^{-1}) der aromatischen Aminosäuren und deren Fragmente.

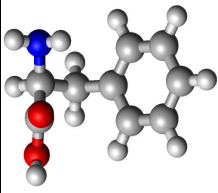
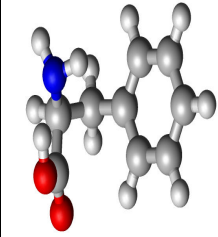
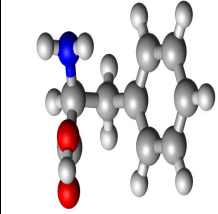
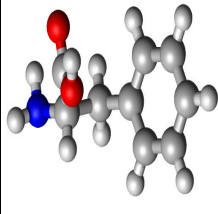
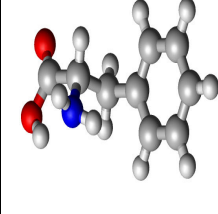
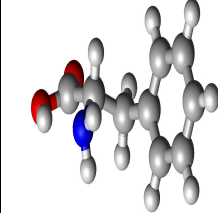
Chromophor	Übergangsenergie [cm^{-1}]	Lebensdauer [ns]	IP [eV]
Phenylalanin(Phe)		Ref.[65]	Ref.[62]
A	37536	84	8,80
B	37556	68	9,15
C	37569	87	8,82
D	37598	80	8,83
E	37611	29	8,82
X	37605	73	9,00
Tyrosin(Tyr)		Ref.[91]	
A	35490	7,1	
B	35515	5,0	
C	35519	5,7	
D	35537	4,5	
E	35610	7,9	
F	35617	-	
G	35631	4,9	
H	35638	4,1	
I	35642	3,5	
E'	35605		
Tryptophan(Trp)		Ref.[26]	
A		58,6	
B		48,9	
C		50,1	
D		47,6	
E		46,5	
F		59	
G		-	
Phenylethylamin(PEA)		Ref.[86]	
A	37536	72	
B	37549	75	
C	37600	79	
D	37627	66	
Tryptamin(TRA)			
A	34916		
B	34896		
C	34879		
D	34884		
E	34868		
F	34832		

Tabelle A3: $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergien der aromatischen Aminosäuren in cm^{-1}

Chromophor	Übergangsenergie [cm^{-1}]	Lebensdauer [ns]	IP [eV]
Tyramin			
	A	35463	
	B	35475	
	C	35483	
	D	35546	
	E	35558	
	F	35579	
	G	35583	
L-Phe• H₂O			
L-Phe(A)-H ₂ O		37528	
L-Phe(D)-H ₂ O		37591	
L-Phe(A)-(H ₂ O) ₂		37502	
L-Phe(D)-(H ₂ O) ₂		37563	
Phe• Ar			
L-Phe(A)-Ar		37512	
L-Tyr• H₂O			
L-Tyr(H)-H ₂ O		35631	
L-Tyr(I)-H ₂ O		35634	
L-Trp-H₂O			
PEA•H₂O			
PEA(D)-H ₂ O		37621	
PEA•Ar			
PEA(A)-Ar		37510	
PEA(B)-Ar		37522	
PEA(C)-Ar		37574	
Tyramin•H₂O			
		Ref.[94]	
Tyramin(D)- H ₂ O		35613	
Tyramin(E)- H ₂ O		35629	

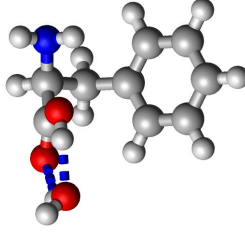
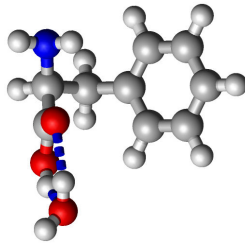
	Übergansenergie [cm^{-1}]	Lebensdauer [ns]	IP [eV]
TRA•H ₂ O			
TRA(A)•H ₂ O	34959	4,8[111]	
Tol	37475		
p-cresol	35331		
3MI	34874		7,514 [108]
PhOH	36350		
PhOH•NH ₃	35712		
PhOH•(NH ₃) ₂	35545		

Tabelle A4: Berechnete Geometrien von L-Phe und korrigierte Nullpunktschwingungsenergien, berechnet mit MP2/6-31+G*.

	D	X	A	C	B	E
						
$\Delta E(\text{ZPVE})$	0,00	1,22	3,60	3,62	4,03	6,8
		$\Delta E(\text{ZPVE})$	$\Delta E(\text{ZPVE})$	$\Delta E(\text{ZPVE})$	$\Delta E(\text{ZPVE})$	$\Delta E(\text{ZPVE})$

$\Delta E(\text{ZPVE})$ sind die, der um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Energiewerte. Alle relativen Energien sind in kJ/mol.

Tabelle A5: Berechnete Geometrien des L-Phe-H₂O- Systems.

	L-Phe(A)-H ₂ O	L-Phe(D)-H ₂ O
		
ΔE	-12.60	-12.76
ΔE_B	-9.19	-9.37
ΔE_0	-6.61	-6.80
ΔE_C	-3.74	-3.85

	H2O MONOMER		A- MONOMER		D- MONOMER	
	v	rel. Intensität	v	rel. Intensität	v	rel. Intensität
n1			3349	621	3643	601
n2			3508	3	3511	2
n3			3603	10	3607	9
n4	3736	12	3618	184	H2O(HB)	176
n5	3881	71	3826	138	H2O(NHB)	142
					COOH	3365
					NH(SYM)	3502
					NH(ASYM)	3596
					H2O(HB)	3625
					H2O(NHB)	3827

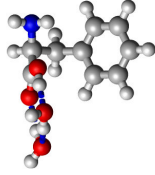
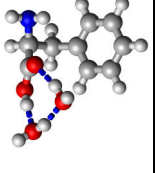

ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A6: Berechnete Geometrien des L-(Phe-H₂O)₂- Systems.

	L-Phe(A)- (H ₂ O) ₂		L-Phe(D)- (H ₂ O) ₂		Zwitterion
					
ΔE	-26.13	-26.44	-17.50		
ΔE_B	-18.96	-19.00	-8.62		
ΔE_0	-13.83	-14.09	-2.31		
ΔE_C	-7.09	-7.94	-17.54		
	v	rel.Int.	v	rel.Int.	v
n1	COOH- OH1	3180 1106	COOH- OH1	3200 954	NH symm NH-OH1: 3156 276
n2	OH1-OH2	3498 386	NH symm	3501 2	OHI-C-O OHI-C-O: 3187 264
n3	NH symm	3505 8	OH1-OH2 NH	3516 426	NH-OH1 NH asymm (free) 3292 1197
n4	OH2-C=O NH	3581 685	asymm	3596 10	3509 82
n5	asymm	3600 10	OH2-C=O	3603 436	OH2-C-O 3530 217
n6	OH1 (free)	3822 115	OH1 (free)	3821 120	OH2 (free) 3796 90
n7	OH2 (free)	3831 181	OH2 (free)	3838 165	OH1 (free) 3823 113

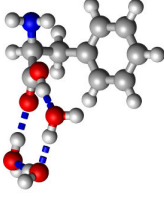
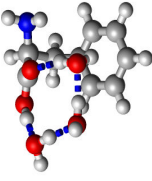
ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A7: Berechnete Geometrien des L-(Phe-H₂O)₃- Systems

PHE-(H ₂ O) ₃	L-Phe(A)-(H ₂ O) ₃	L-Phe(D)-(H ₂ O) ₃
		

ΔE	-38.25	-41.14
ΔE_B	-27.69	-28.42
ΔE_0	-19.95	-20.37
ΔE_C	-10.37	-14.05

	v	rel.Int	v	Rel.Int.
n1	3114	1284	3118	764
	COOH-OH1		COOH-OH1	
	OH1-OH2:OH2-		OH1-OH2:OH2-	
n2	3407	662	3385	971
	OH3		OH3	
	OH2-OH3:OH1-		OH2-OH3:OH1-	
n3	3486	774	3452	498
	OH2		OH2	
n4	3505	4	3502	1
	NH symm		NH symm	
n5	3600	9	3595	8
	NH asymm		NH asymm	
n6	3602	733	3644	286
	OH3-C=O		OH3-C=O	
n7	3810	98	3776	152
	OH1 (free)		OH3 (free)	
n8	3821	105	3810	97
	OH2 (free)		OH2 (free)	
n9	3827	190	3813	101
	OH3 (free)		OH1 (free)	

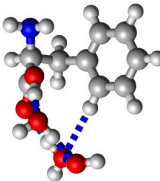
ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A8: Berechnete Geometrien des L-(Phe-H₂O)₃- Systems

PHE-(H ₂ O) ₃		L-Phe(A)-(H ₂ O) ₃	
			
ΔE		-38.56	
ΔE_B			
ΔE_0		-11.09	
ΔE_C			
	ν		rel.Int.
n1	COOH-OH1	3104	1225
n2	OH1-OH2:OH2-OH3	3432	638
n3	NH symm	3505	153
n4	OH2-OH3:OH1-OH2	3506	457
n5	OH3-C=O	3588	447
n6	NH asymm	3599	9
n7	OH1 (free)	3814	109
n8	OH3 (free)	3823	187
n9	OH2 (free)	3823	82

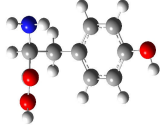
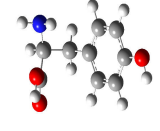
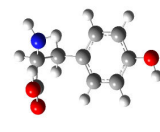
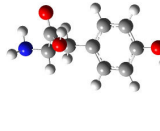
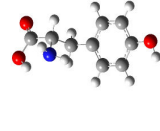
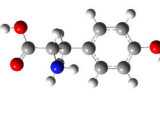
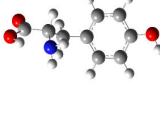
ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A9: Berechnete Geometrien und relativen Energien von L-Tyrosin

L-Tyr	H	I	G	D	C	B	A
							
ΔE (kcal/mol)	0.36	1.11	0	1.30	1.00	2.36	1.87
$\Delta ZPVE$ (kcal/mol)	0	0.85	0.04	0.90	1.03	1.81	1.78
OH	v 3722 rel.Int 67	v 3722 rel.Int 67	v 3721 rel.Int 67	v 3723 rel.Int 68	v 3721 rel.Int 74	v 3721 rel.Int 72	v 3722 rel.Int 72
COOH	v 3645 rel.Int 72	v 3643 rel.Int 73	v 3372 rel.Int 73	v 3631 rel.Int 64	v 3415 rel.Int 244	v 3644 rel.Int 88	v 3422 rel.Int 88
NH (asym)	v 3598 rel.Int 10	v 3607 rel.Int 11	v 3617 rel.Int 11	v 3601 rel.Int 8	v 3594 rel.Int 32	v 3608 rel.Int 16	v 3609 rel.Int 16
NH (sym)	v 3504 rel.Int 3	v 3511 rel.Int 3	v 3502 rel.Int 3	v 3498 rel.Int 2	v 3501 rel.Int 7	v 3501 rel.Int 2	v 3505 rel.Int 2

ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A10: Berechnete Geometrien des L-Tyr-H₂O-H₂O- Systems

	H ₂ O		L-Tyr(H)-H ₂ O		L-Tyr(I)-H ₂ O		L-Tyr(II)-H ₂ O		L-Tyr(III)-H ₂ O	
ΔE		12.86		12.72		12.42		-8.45		-8.52
ΔE_B		-9.45		-9.28		-9.01				
ΔE_0		-6.83		-6.66		-6.46				
ΔE_C		-3.93		-3.88		-3.58				
	V	Int	V	Int.	V	Int.	V	Int.	V	Int.
OH	3722	66	3722	67	3722	65	3722	188	3595	674
COOH	3369	577	3645	596	3643	628	3643	75	3633	62
NH(SYM)	3502	3	3504	3	3511	2	3511	3	3497	2
NH(ASYM)	3596	9	3598	10	3607	10	3607	9	3599	6
H ₂ O(HB)	3736	12	3621	186	3614	186	3621	142	3721	15
H ₂ O(NHB)	3881	71	3826	141	3825	116	3831	148	3856	108

ΔE Bindungsenergie

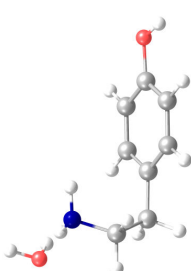
ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Tabelle A11: Berechnete Geometrien des PEA·H₂O und Tyramin·H₂O Systems

H ₂ O		PEA(X)-H ₂ O		Tyramin(D)-H ₂ O	
ΔE		-9.46		-9.51	
ΔE_B		-6.93			
ΔE_0		-4.75			
ΔE_C		-3.37		-3.38	



	v	rel.Int	v	rel.Int	v	rel.Int
NH(ASYM)		8	3592	8	3592	8
NH(SYM)		62	3495	62	3495	54
H2O(HB)	3736	12	3475	729	3474	737
H2O(NHB)	3881	71	3827	105	3827	105
OH					3722	67

ΔE Bindungsenergie

ΔE_B BSSE korrigierte Bindungsenergien

ΔE_0 Um Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigierte Werte

ΔE_C die Elektronenkorrelationsenergie die durch MP2 ermittelte Energie E(MP2)-E(HF) auf Hartree-Fock Level bei MP2 optimierter Geometrie.

Literaturverzeichnis

- [1] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, 171 (1953) 737.
- [2] C. Plützer, I. Hünig, K. Kleinermanns, E. Nir, M.S. de Vries, *Chem.Phys.Chem.* **2003**, 4, 838 – 842.
- [3] E. Nir, Ch. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns and M. S. de Vries, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 732 – 739.
- [4] M. S. de Vries and P. Hobza, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**. 58:585–612.
- [5] A. A.-Riziq, B. Crews, L. Grace, and M. S. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2374-2375.
- [6] N. J. Kim, Y. S. Kim, G. Jeong, T. K. Ahn, S. K. Kim, *International Journal of Mass Spectrometry* 219 (2002) 11–21
- [7] N. J. Kim, H. Kang, G. Jeong, Y. S. Kim, K. T. Lee, and S. K. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6552-6557
- [8] K.M.Broadus, S.R.Kass. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000) 9014-9018.
- [9] U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden and G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 3786–3789.
- [10] Vaupel, S. : Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main **2004**.
- [11] Reihmann, B. : Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main **2002**.
- [12] Djafari, S. : Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main **1997**.
- [13] Ch. Riehn, Ch. Lahmann, B. Wassermann und B. Brutschy, *Chem.Phys.Lett.*197,443(1992).
- [14] S. Djafari, H.-D. Barth, K. Buchhold, and B. Brutschy *J. Chem. Phys.* 107 (24), 22 December **1997**
- [15] Barth, H.-D., Buchhold, K., Djafari, S., Reimann, B., Lommatzsch, U. und Brutschy, B.: *Chem. Phys.*, 239 (1-3), 49, **1998**. Dec 15.
- [16] Buchhold, K., Reimann, B, Djafari, S., Barth, H.-D. und Brutschy, B., Tarakeswar, P. und Kim, K.S.: *J.Chem.Phys.*112,1844, **2000**.

- [17] R. Wu, S. Vaupel, P. Nachtigall, B. Brutschy, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 3338-3343.
- [18] S. Vaupel, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006) 5416-5426
- [19] I. Szydłowska, Y. Nosenko, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, J. Herbich, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2007) 9, 4981-4991.
- [20] Riehn, Christoph. : Dissertation, FU Berlin 1992.
- [21] E. G. Robertson, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 1-18.
- [22] S. Wiedemann, A. Metsala, D. Nolting and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 2641– 2649
- [23] Timothy S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 8827-8839.
- [24] O. Krauss : Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main 2002.
- [25] Y. Nosenko, A. Kyrychenko, R.P. Thummel, J. Waluk, B. Brutschy, J. Herbich, *PCCP* (2007), 9, 3276-3285.
- [26] Altug Z.: Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, März 2005.
- [27] M. Karas, A. Ingendoh, U. Bahr , F. Hillenkamp, *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry*, Vol. 18, 841-843 (1989).
- [28] R. C. Beavis, *Organic Mass Spectrometry*, Vol. 27, 653-659 (1992).
- [29] N. Morgner, T. Kleinschroth, H-D. Barth, B. Ludwig, B. Brutschy, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, (2007),18,1429-1438.
- [30] A. Wattenberg, F. Sobott, H.-D. Barth, B. Brutschy. *Int. J. Mass Spectrom.* 203 (2000) 49-57.
- [31] N. Morgner, H.-D. Barth, B. Brutschy. *Austr. J. Chem.* 59, (2006) 109-114.
- [32] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [33] Huisken, F., Kulcke, A., Voelkel, D., Laush, C. und Lisy, J. M.: *App. Phys. Lett.*, 62(8), 805, 1993.
- [34] Mamyrin, B. A., Karatev, V. I., Shmikk, D. V. und Zagulin, V. A.: *Sov. Phys. JETP*, 37, 45, 1973.
- [35] Wiley, W. C. und McLaren, I. H.: *Rev. Sci. Instr.*, 26, 1150, 1955.
- [36] Moller, C. und Plesset, M.S.: *Phys. Rev.*, 46, 618, 1934

- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, **1964**, 864.
- [38] W. Kohn, L. J. Sham, Nucl. Sci. Abstr. 20, **1966**, 31946.
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, **1988**, 785.
- [40] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, **1993**, 564
- [41] J. C. Slater; Pys. Rev. **1930**; 36; 57
- [42] W. J. Hehre, J. A. Pople; J. Chem. Phys. **1972**; **56**; 2257
- [43] Boys, S.F. und Bernardi, F.: Mol. Phys., 19,553,**1970**.
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, GAUSSIAN 03 (Revision C.02), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [45] H. Watanabe, S. Iwata, J. Chem. Phys. 105 (2), 8 July **1996**.
- [46] R. J. Stanley, A. W. Castleman, Jr., J. Chem. Phys. 94 (12), 15 June **1991**.
- [47] D. M. Benoit, D. C. Clary, J. Phys. Chem. A **2000**, 104, 5590-5599.
- [48] C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, M. Richard-Viard, D. Solgadi, A. Tramer, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 5041-5048.
- [49] A. Schiefke, C. Deussen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, P. Hering, J. Chem. Phys., Vol. 102, No. 23, 15 June 1995.
- [50] C. Jacoby, P. Hering, M. Schmitt, W. Roth, K. Kleinermanns, Chemical Physics 239(1998) 23–32.
- [51] J. A. Syage, J. Steadmat, J. Chem. Phys. 95 (4), 15 August 1991.

- [52] M. Schmitt, Ch. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys., Vol. 113, No. 8, 22 August 2000.
- [53] S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki and Makoto Sakai, K. Hashimoto, M. Fujii, J. Chem. Phys., Vol. 117, No. 15, 15 October 2002.
- [54] A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watanabe, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 16053-16057.
- [55] G. Pino, G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, *2*, 893-900.
- [56] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, Ch. Janzen, and K. Kleinermanns, J. Phys. Chem. A **1999**, *103*, 5918-5924.
- [57] Ch. Plützer, Ch. Jacoby, and M. Schmitt, J. Phys. Chem. A **2002**, *106*, 3998-4004.
- [58] Janzen, C.: Dissertation, Heinrich-Heine-Düsseldorf Universität, **2000**
- [59] L.J.H Hoffman : Disertation, FU Berlin, **2006**.
- [60] S. Martrenchard, C. Dedonder, C. Jouvét, D. Solgadi, M. Vervloet, G. and I. Dimicoli, Chem. Phys. Lett., Gregoire **1999**, 310,173.
- [61] Brutschy, B., Janes, C. und Eggert, J.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *92*, 74, **1988**.
- [62] Lee, K. T.; Sung, J.; Lee, K. J.; Kim, S. K.; Park, Y. D. Chem. Phys. Lett. **2003**, *368*, 262-268.
- [63] Martinez, S. J., III.; Alfano, J. C.; Levy, D. H. J. Mol. Spectrosc. *156*, 421-430 (**1992**).
- [64] R. Cohen, B. Brauer, E. Nir, L. Grace, M.S. de Vries, J. Phys. Chem. A *104* (**2000**) 6351.
- [65] Y. Lee, J. Jung, B. Kim, P. Butz, L. C. Snoek, R. T. Kroemer and J. P. Simons. J. Phys. Chem. A **2004**, *108*, 69-73
- [66] L. C. Snoek, E. G. Robertson, R. T. Kroemer and J. P. Simons, Chem. Phys. Lett., **2000**, *321*, 49.
- [67] T. Hashimoto, Y. Takasu, Y. Yamada, T. Ebata. Chem. Phys. Lett. *421* (**2006**) 227-231.
- [68] Lee, K. T.; Sung, J.; Lee, K. J.; Park, Y. D.; Kim, S. K. Angew. Chem., **2002**, *114*, Nr. 21.

- [69] K. T. Lee, H. M. Kim, K. Y. Han, J. Sung, K. J. Lee, and S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2588-2592.
- [70] J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* 124, 084310 (**2006**).
- [71] T. Ebata, A. Iwasaki, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7974-7979.
- [72] V. Bernshtein, I. Oref, *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, No. 2, 8 January **2000**.
- [73] K. T. Lee, J. Sung, K. J. Lee and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.*, 2002,116, 8251.
- [74] J. R. Carney, B.C. Dian, G. M. Florio, T.S. Zwier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5596-5597.
- [75] Y.D.Park, T.R.Rizzo, L.A.Peteanu, D.H.Levy, *J. Chem. Phys.* 84 (12), 15 June **1986**.
- [76] J. A. Dickinson, P. W. Joireman, R. W. Randall, E. G. Robertson, J. P. Simons, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 513-521.
- [77] C. K. Teh, M. Sulkes, *J. Chem. Phys.* 94 (9), 1 May **1991**.
- [78] T. Ebata, T. Hashimoto, T. Ito, Y. Inokuchi, F. Altunsu, B. Brutschy, and P. Tarakeshwar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 4783 (**2006**).
- [79] M. R. Hockridge, E.G. Robertson, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3618-3628.
- [80] E. G. Robertson, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1-18.
- [81] N. L. Doltsinis, P. Rodziewicz, *Chem. Phys. Chem.* 0000, 00, 1-11, **2007**.
- [82] L. C. Snoek, R. T. Kroemer, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 2130-2139.
- [83] J. C. Lopez, V. Cortijo, S. Blanco and J. L. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 4521-4527, 4521
- [84] K. T. Lee, J. Sung, K. J. Lee, H. M. Kim, K.Y. Han, Y. D. Park, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* 126, 224306, **2007**.
- [85] E. G. Robertson, J. P. Simons, M. Mons, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9990-9992.
- [86] J. A. Dickinson, M. R. Hockridge, R. T. Kroemer, E. G. Robertson, J. P. Simons, J. McCombie, M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2622-2632.
- [87] S.J.Martinez III, J.C.Alfano, D.H.Levy, *J.Mol. Spectrosc.*158, 82-92(**1993**)
- [88] J. R. Clarkson, J. M. Herbert, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* 126, 134306 (**2007**).
- [89] B. Brutschy, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3891-3920

- [90] L. I. Grace, R. Cohen, T. M. Dunn, D. M. Lubman and M. S. de Vries, *J. Mol. Spectrosc.*, 2002, 215, 204.
- [91] Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito, T. Ebata, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3209-3215.
- [92] Lindinger, A.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1429.
- [93] D.M. Lubman, *Mass Spectrometry Reviews* **1988**, 7, 559-592.
- [94] I. Yoon, K. Seo, S. Lee, Y. Lee, B. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1800-1807.
- [95] S. Melandri, A. Maris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2863 - 2866.
- [96] P. R. Richardson, S. P. Bates, A. C. Jones, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1233-1241.
- [97] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzner, M. Schmitt, *J. Chem. Phys.* **123**, 044304 (2005).
- [98] J. M. Bakker, L. Mac Aleese, G. Meijer and G. von Helden, *Phys.Rev.Lett.* 91. 203003 (2003)
- [99] T. R. Rizzo, Y. D. Park, D. H. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 277-278.
- [100] L. C. Snoek, R. T. Kroemer, M. R. Hockridge, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1819-1826.
- [101] C. K. Teh, J. Sipior, M. Sulkes, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, No. 14, 1989.
- [102] T. R. Rizzo, Y. D. Park, L. Peteanu, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1984**(5), 1 March 1986.
- [103] T. V. Nguyen, T. M. Korter, D. W. Pratt, *Molecular Physics*, Vol. 103, No. 11–12, 10–20 June **2005**, 1603–1613.
- [104] J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 8677-8688.
- [105] L. Pei, J. Zhang, C. Wu, W. Kong, *J. Chem. Phys.* 125, 024305, (2006).
- [106] M. Schmitt, K. Feng, M. Böhm, K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* 125, 144303 (2006).
- [107] Y. K. Sturdy, D. C. Clary, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 2065–2074.
- [108] S. Georgiev, H.J. Neusser / *Chemical Physics Letters* 389 (2004) 24–28.
- [109] J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, No. 48, 1999.

- [110] J. R. Clarkson, B. C. Dian, L. Moriggi, A. De Fusco, V. Mc Carthy, K. D. Jordan, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* 122, 214311, (**2005**).
- [111] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzer, C. Vu, I. Kalkman, W. L. Meerts, *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 127, No. 29, **2005**.
- [112] M. Schmitt, R. Brause, C. M. Marian, S. Salzmann, W. L. Meerts, *J. Chem. Phys.* 125, 124309 (2006).
- [113] J. R. Carney, F. C. Hagemeister, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, No. 9, 1 March **1998**.
- [114] T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110, No. 12, **2006**.
- [115] B. C. Dian, J. R. Clarkson, T. S. Zwier, *Science* 303, 1169 (**2004**).
- [116] James L. Kinsey, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1977**, 28:3 49-72

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bernhard Brutschy für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die intensive Betreuung sowie stete Bereitschaft zu Diskussion und Motivation.

Mein Dank gilt Herrn PD.Dr. Christoph Riehn für seine Hilfsbereitschaft, seine Anregungen und Gedankenanstößen und für die Mühe der Korrektur dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr.H.-D.Barth möchte ich mich bedanken für die ständige Hilfsbereitschaft, die Bereitstellung der Laser sowie für die Korrektur dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. Yevgeny Nosenko bedanke für seine Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit und wichtige Anregungen.

Herrn Dr. Sascha Vaupel danke ich herzlich für die für die Zusammenarbeit und die Einarbeitung in das Labor.

Bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Martin Engels bedanke ich besonders für die Entwicklung von benötigtem Laborequipment, die Klärung von elektronischen Fragen und seiner Hilfe bei der Deutschkorrektur dieser Arbeit.

Herrn Dipl. Phys. Jan Hoffmann danke ich herzlich für die Diskussionen sowie für die Deutschkorrektur dieser Arbeit.

Mein Dank geht an Frau Dr. Nina Morgner, Dipl. Phys. Michael Barashkov, Dipl. Phys. Maksim Kunitski und Dr. Nandi Kanti Chayan für ihre Hilfe und die nette Zusammenarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Tarakeshwar bedanke ich für die theoretischen Berechnungen.

Mein bester Dank gilt Chemieassistent Herr Peter Richter für seine Hilfe.

Herzlich möchte ich mich bei Frau Barbara Kirchner und Frau Renate Gregori für ihrer Hilfe bei der Erledigung von bürokratischen Angelegenheiten sowie der guten Atmosphäre in der Arbeitsgruppe bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich für die interessanten Ideen und Ratschläge von Herrn Dr. Alfred Steiger und bei den Mitarbeitern der Feinwerktechnischen Werkstatt der Physikalischen Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbst und ohne die unzulässige Hilfe Dritter verfasst wurde, keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt und die verwendeten Hilfsmittel sowie die Literatur vollständig angegeben sind. Darüber hinaus versichere ich, keine früheren Promotionsversuche unternommen zu haben.

Frankfurt am Main, den 12. März 2008

(Fuat Altunsu)

Publikationen

Hydration Profiles of Aromatic Amino Acids: Conformations and Vibrations of L-Phenylalanine-(H₂O)_n Clusters

T. Ebata, T. Hashimoto, T. Ito, Y. Inokuchi, F. Altunsu and B. Brutschy, P. Tarakeshwar PCCP (2006), 8, 4783-4791.

Microhydration of Aromatic Amino Acids and their Fragments: Tryptophan·(H₂O)_n and Tryptamine, Tyrosine·(H₂O)_n and Tyramine

F. Altunsu, B. Brutschy, PCCP in preparation

Beiträge zu internationale Konferenzen

2006 Hauptvers. d. Dt. Bunsengesellschaft für Phys. Chem. Poster: Phenylalanin und Phe·(H₂O)_{1,2}-Cluster, charakterisiert mit IR/R2PI Doppelresonanzspektroskopie,

F. Altunsu, P. Tarakeshwar, B. Brutschy

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe- Universität Frankfurt/M., Max-von-Laue-Str.7, 60438 Frankfurt am Main

LEBENS LAUF



■ Persönliche Daten

Name: Fuat Altunsu
Geburtstag und Orts: 17.02.1968 in Nigde/Türkei
Familienstand: ledig

■ Studium

1988 – 1994 Physikstudium an der Ankara Universität/ Türkei
1994 – 2000 Physikstudium an der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
2000 – 2001 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel:
Charakterisierung eines gekoppelten,
dreidimensionalen Feder-Massen-Systems in der
Mikromechanik an der Fa. Bosch in Reutlingen unter
der Leitung von Prof.Dr. Eibl (Uni.Tübingen) und Dr.
Kipp (Fa. Bosch).

■ Promotion

seit Februar 2003 Anfertigung der Doktorarbeit im Institut für
Physikalische und Theoretische Chemie der JWG-
Universität, Frankfurt am Main, unter der Leitung von
Prof. Dr. Brutschy.
Thema der Doktorarbeit: IR/R2PI-Doppelresonanz-
Spektroskopie von aromatischen Aminosäuren und
deren Wasserclustern in der Gasphase

■ Berufstätigkeit

seit 2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Johann-Wolfgang
Goethe Universität Frankfurt am Main
Betreuung des Physikalischen-Chemischen Praktikums
für Chemiker und Übungsgruppen (Thermodynamik,
Statistik)