

Bericht AK Dopfer

Spektroskopie von Ionen und Ionen-Liganden Wechselwirkungen

Der Schwerpunkt unserer Forschung liegt in der Charakterisierung *zwischenmolekularer Kräfte* mittels moderner *experimenteller* und *theoretischer* Methoden. Intermolekulare Wechselwirkungen sind verantwortlich für zahlreiche bedeutende Phänomene aus *interdisziplinären* Bereichen der *Physik*, *Chemie* und *Biologie*. Einige Beispiele sind:

- Solvatisierungseffekte (Gasphasenchemie → Chemie der flüssigen Phase)
- Oberflächenphänomene (Adsorption, Katalyse)
- Eigenschaften supramolekularer Systeme (Zeolithe, Aerosole, Polymere, Kolloide)
- Chemische Reaktionsmechanismen (Ionen-Molekül Reaktionen, Protontransfer, Substitutionsreaktionen, Säure-Base Gleichgewichte)
- Biophysikalische Prozesse (Strukturen von Biomoleküle, DNA Replikation).

Das Verständnis dieser Kräfte auf molekularer Ebene erfordert die Kenntnis des *Potentials*, das primäre Ziel unserer Forschung. *IR Spektroskopie* von kleinen bis mittelgroßen Aggregaten (*Cluster*) ermöglicht den direkten experimentellen Zugang zu diesem Potential. Parallel dazu berechnen wir Potentialflächen mit *quantenchemischen* Methoden. Sie dienen der Spektreninterpretation und liefern zudem experimentell schwer zugängliche Informationen (z.B. Übergangszustände). Als Cluster Quellen nutzen wir *Molekularstrahlen*, die im Fall von geladenen Clustern mit einem *Plasma* kombiniert werden. Da eine Clustergrößen-

verteilung vorliegt, kombinieren wir Spektroskopie mit Massenspektrometrie.

Massenselektivität erlaubt uns, Eigenschaften der Cluster als Funktion ihrer Größe zu charakterisieren. Durch das schrittweise Abtasten der *Mikrosolvatation* führen wir makroskopische Eigenschaften kondensierter Materie auf mikroskopische Größen zurück. Viele Eigenschaften (Reaktivität, Katalyse) hängen stark von der Art/Anzahl der Liganden ab.

Im Zentrum neuerer Arbeiten stehen *reaktive Ionen* und zwischenmolekulare *Ionen-Liganden Wechselwirkungen*. Trotz der oft geringen Ionenkonzentrationen spielen derartige Wechselwirkungen für viele Prozesse eine *dominierende Rolle*, da sie stärker und langreichweitiger sind als Kräfte zwischen neutralen Spezies. Wichtige Beispiele sind biologische Protonpumpen, das Auflösen von Salzen oder die Wirkung geladener Metallzentren in Biomolekülen. Der dramatische Einfluss des Lösungsmittels auf Ionen-Molekül Reaktionen (z.B. H⁺ Transfer, Substitution) beruht auf starken Ionen-Liganden Wechselwirkungen. Ionen-Liganden Cluster spielen zudem eine wichtige Rolle in Plasmen (Flammen, Verbrennungen, obere Atmosphärenbereiche, interstellare Wolken).

Im folgenden werden die untersuchten Systeme und einige ausgewählte Projekte vorgestellt. Weitergehende Info findet sich in unseren Publikationen.

Untersuchte Systeme

Die bisher von uns untersuchten Clustersysteme (> 200) sind von der Form $M^+ \cdot X_n$. Die Ionen M^+ lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen:

- (protonierte) kleine Ionen: $O_k H_p^+$, $N_k H_p^+$, $C_k H_p^+$, $Si_k H_p^+$ etc. ($k, p = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$)
- (protonierte) aromatische Ionen: Benzol-derivate, Naphthol, Indol, Imidazol, etc.

Die Liganden X sind entweder Edelgasatome (Rg), kleine Moleküle (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_2 , H_2O , CH_3OH) oder Aromaten (C_6H_6). Die Anzahl der Liganden liegt im Bereich $n \leq 15$, d.h. wir fragen einen signifikanten Bereich der Mikrosolvatation ab.

1. Eigenschaften von $A-H^+ \cdots X$ Protonbrücken

In $A-H^+ \cdots X$ Dimeren bildet das intermediäre Proton eine *Protonbrücke* zwischen zwei Basen A und X. Sie sind Intermediate bei *H^+ Transfer* Reaktionen, den *elementarsten (bio)chemischen Prozessen*. Die Stärke der A-H und $H \cdots X$ Bindungen und der Grad des H^+ Transfers von A nach X werden von den Protonenaffinitäten von A und X gegeben. Durch Variation von A, X lassen sich systematisch die Bindungsstärken verändern und die $A-H^+ \cdots X$ Eigenschaften als Funktion der Bindungsstärke analysieren.

2. Mikrosolvatation und Clusterwachstum in $AH^+ \cdots Rg_n$

Induktionskräfte dominieren die Wechselwirkung zwischen geschlossenschaligen Ionen und Edelgasatomen (Rg) bzw. inerten

Liganden (z.B. N_2). Daher zeigen größere Oligomere der Form $AH^+ \cdots Rg_n$ Strukturen, die eine maximale Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralion erlauben. Für kleine lineare AH^+ Ionen ($A=CO$, N_2) und Ar Liganden ergeben sich ikosaederartige Strukturen (dichteste Kugelpackung) mit erstem Schalenabschluß bei $n=12$ (Abb. 1).

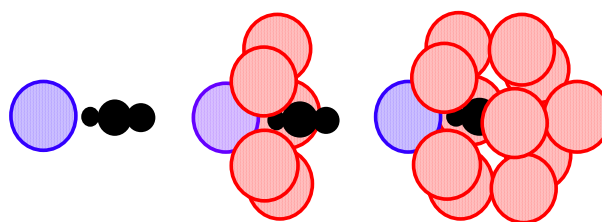


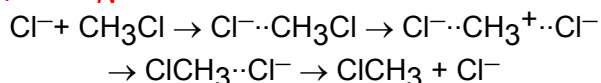
Abb. 1. Strukturen von $Ar_n \cdots HCO^+$ ($n=1, 6, 12$).

3. $X-CH_3^+-X$ als Modell für S_N2 Reaktionen

CH_3^+ ist ein Prototyp der Familie der Carbokationen, eine wichtige Gruppe in der Chemie von organischen Reaktionen (G.A. Olah, Chemie-Nobelpreis 1994), Verbrennungen (Rußbildung) und Kohlenwasserstoff-Plasmen. Unsere Studien zeigen, daß $CH_3^+ \cdot X$ *p-gebundene Dimere* sind, bei denen sich X an das elektrophile $2p_z$ Orbital des C Atoms anlagert. Im Falle von $X=Rg$ ändert sich der Charakter der C-X Bindung dramatisch als Funktion der Größe von Rg. Während He, Ne nur schwache Induktionsbindungen mit CH_3^+ eingehen, bilden Ar, Kr und Xe starke kovalente Bindungen aus (partieller *Ladungstransfer* von Rg ins $2p_z$ Orbital). Die Bindungen sind dort ähnlich zu denen in neutralen isoelektronischen Methylhalogeniden (CH_3Y).

Interessanterweise sind die beiden $C \cdots Ar$ Bindungen in $Ar \cdots CH_3^+ \cdots Ar$ nicht äquivalent. Beide Ar Atome tauschen jedoch ständig ihre Rolle durch Inversion des pyramidalen CH_3^+

innerhalb des Clusters (Abb. 2a). Das $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$ Tunnelpotential ist isoelektronisch zu $[\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{Cl}]^-$, dem Lehrbuchbeispiel für eine **entartete nukleophile $\text{S}_{\text{N}}2$ Substitutionsreaktion**:



Wir erbrachten am $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$ erstmals spektroskopische Beweise, daß solche $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktionen (Walden Inversion) tatsächlich über ein Doppelformpotential ablaufen.

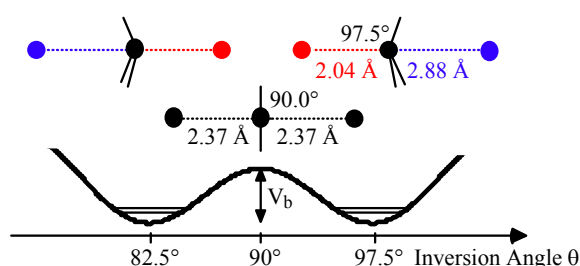


Abb. 2a. Inversionspotential für $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$.

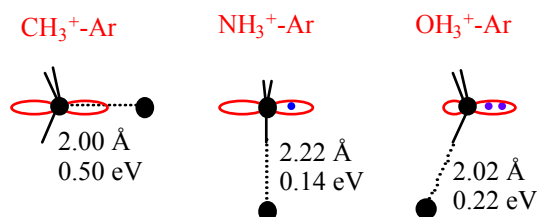


Abb. 2b. Strukturen von $\text{XH}_3^+\text{-Ar}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$).

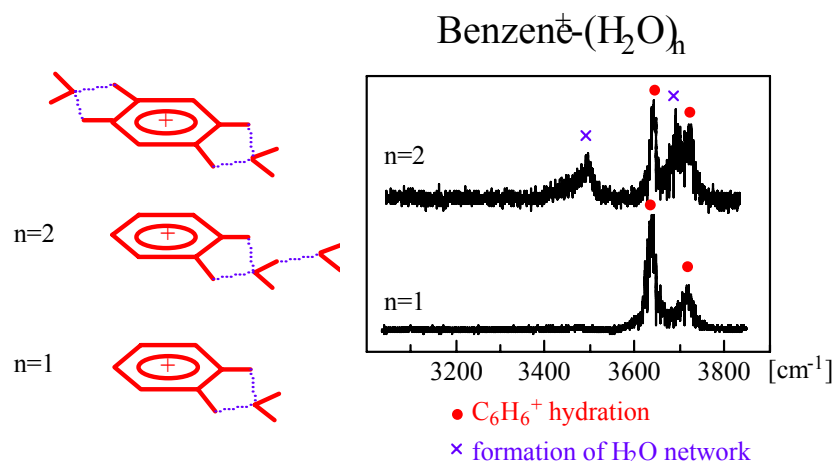
Der elektrophile Charakter des $2p_z$ Orbitals in CH_3^+ nimmt stark ab, wenn es Ladung aufnimmt. Deshalb ist die Bindung zum zweiten Ar Liganden in $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$ wesentlich schwächer und länger. Zudem bevorzugen Ar Cluster von NH_3^+ und H_3O^+ H-Brücken, da der **elektrophile Charakter** des $2p_z$ Orbitals durch die Besetzung mit einem (NH_3^+) oder zwei Elektronen (H_3O^+) stark reduziert wird (Abb. 2b). Diese Studien zeigen, dass Clusterionen Spektroskopie für elementare Fragestellungen zur **Reaktivität molekularer Ionen** herangezogen werden kann.

4. Ionen-Liganden Wechselwirkungen von biophysikalischem Interesse

Im Zentrum dieses Teilprojekts stehen Wechselwirkungen zwischen **geladenen Biomolekülen** und neutralen Liganden. Biomoleküle sind in Lösung oft geladen, z.B. durch (De-)Protonierung oder Ladungstrennung (Zwitterionen). Um die Kräfte zwischen geladenen Biomolekülen und ihrer Umgebung besser zu verstehen, charakterisieren wir Potentiale einfacher Modellsysteme der Form $\text{A}^+\text{-X}_n$. A sind dabei aromatische Moleküle (Benzol und dessen Derivate), Aminosäuren oder DNA Basen. Diese Potentiale bilden die Basis für Moleküldynamiksimulationen (lokal) geladener Biomoleküle in Lösung. Wir sind vor allem an folgenden Fragen interessiert. Wie ändert sich die Wechselwirkung im Vergleich zu neutralen Bindungen? Welche **Bindungstypen** konkurrieren miteinander?

Z.B. konnten wir für $\text{Phenol}^+\text{-Ar}$ zeigen, daß Ar bevorzugt an die OH Gruppe bindet (**Protonbindung**), während die **π -Bindung** an den aromatischen Ring weniger stabil ist. Im neutralen Cluster ist die Situation umgekehrt.

Benzol⁺-Wasser dient als Modellsystem für die Wechselwirkung zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffkationen und polaren Liganden. Uns gelang es, erstmals Spektren von $\text{C}_6\text{H}_6^+(\text{H}_2\text{O})_n$ zu messen und deren Struktur aufzuklären (Abb. 3). Die abgeleitete $\text{C}_6\text{H}_6^+\text{-H}_2\text{O}$ Struktur (**Ladung-Dipol Bindung**) weicht stark von der des neutralen Dimers ab (π H-Brücke) und bestätigt den großen Einfluss der Ladung auf die Wechselwirkung. Für größere $\text{C}_6\text{H}_6^+(\text{H}_2\text{O})_n$ Cluster sehen wir die Konkurrenz zweier Prozesse: **Hydratisierung** von C_6H_6^+ und die Ausbildung von **Wassernetzwerken**.

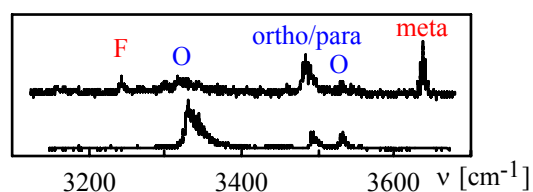
Abb. 3. Strukturen und IR Spektren von $\text{C}_6\text{H}_6^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

5. Protonierung von Biomolekülen

(De-)Protonierung von Biomolekülen in wässriger Lösung sind elementare biochemische Prozesse. Alle bisherigen experimentellen Studien zu *Protonaffinitäten* und *Basizitäten* in der Gasphase basieren auf massenspektrometrischen Methoden, die jedoch keine explizite Strukturinformation über die jeweilige Stelle der Protonierung enthalten. Im Gegensatz dazu ermöglicht die IR-Spektroskopie, die *Stelle der (De-)Protonierung* eindeutig zu bestimmen. Kürzlich konnten wir am Beispiel von protoniertem Phenol (PhH^+) erstmals eindeutig nachweisen, daß die Protonierung in der Gasphase bevorzugt am Ring (ortho/para Stellung) und in geringerem Ausmaß am O Atom stattfindet (Abb. 4).

6. Effekt der Substitution funktioneller Gruppen auf die Reaktivität

Die *Reaktivität organischer Moleküle* ändert sich teilweise dramatisch durch Substitution *funktioneller Gruppen*. Im Gegensatz zur flüssigen Phase sind Studien zu diesem Thema in der Gasphase selten.

Abb. 4: IR Spektren von $\text{PhH}^+\text{-Ar}$ (unten) und $\text{p-FPhH}^+\text{-Ar}$ (oben). Fluorierung in para Stellung bewirkt, dass Protonierung am F Atom und in meta Stellung auftritt (zusätzlich zur ortho und para Stellung und am O Atom).

Unsere ersten Ergebnisse zu Phenol und para-Fluorphenol (p-FPh) zeigen die starke Abhängigkeit der Stelle der Protonierung vom Substituenten (Abb. 4). Phenol protoniert nur in ortho/para Stellung und am Sauerstoff. Fluorierung in para Stellung bewirkt, daß zusätzlich Protonierung am Fluoratom und in meta Stellung auftritt. Wir planen zukünftig, die durch Substitution induzierten *Mutationen einfacher Biomoleküle* zu untersuchen.

7. Spektroskopie und Reaktivität elementarer Carbokationen

Carbokationen (C_nH_m^+) sind wichtige *Intermediate* in *elementaren Reaktionstypen* der organischen Chemie. Z.B. sind *Arenium-*

ionen (Wheland) Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionen, dem wichtigsten Reaktionstyp aromatischer Moleküle. Allerdings sind viele, selbst sehr elementare $C_nH_m^+$ in der Gasphase spektroskopisch nicht charakterisiert. Wir sind in der Lage, IR Spektren von $C_nH_m^+(-X_n)$ zu messen. Z.B. gelang es uns, erstmals IR Spektren der sehr bedeutenden $C_3H_3^+$ und $C_6H_7^+$ Ionen zu erhalten. Für $C_3H_3^+$ haben wir sowohl das Cyclopropenylkation als auch das weniger stabile Propargylkation identifiziert. Das $C_6H_7^+$ Spektrum zeigt eindeutig, daß die Protonierung des Benzolrings an einem C Atom des Rings (σ -Komplex) und nicht am aromatischen π -Elektronensystem (π -Komplex) stattfindet.

8. Theoretische Potentiale

Parallel zu experimentellen Techniken ziehen wir theoretische Methoden für die Bestimmung intermolekularer Wechselwirkungspotentiale heran. Dazu berechnen wir mit *quantenchemischen* Methoden *ab initio Potentiale* und bestimmen deren spektroskopische Kenngrößen mit Hilfe der *rovibratorischen Schrödinger Gleichung* und gewisser *Modell Hamiltonoperatoren*. Diese können anschließend direkt mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Unsere spektroskopischen und quantenchemischen Resultate ergaben *ein tieferes Verständnis* von *Ionen-Liganden Wechselwirkungen* und *Reaktionsintermediaten* als bisherige thermochemische und massenspektrometrische Studien. Aufgrund des

immer noch relativ geringen Wissens über reaktive Ionen, Ionen-Liganden Wechselwirkungen und Solvatisierungs- bzw. Oberflächeneffekte, gibt es noch zahlreiche ungeklärte Prozesse in Bereichen der Natur- und Lebenswissenschaften (*Biophysik, organische Reaktionsmechanismen, Plasma-chemie, Atmosphären- und Astrochemie, Verbrennungsvorgänge, Katalyse, Metall- und Halbleiterchemie*, etc.), die mit unseren modernen spektroskopischen, massenspektrometrischen und theoretischen Methoden untersucht und besser verstanden werden können.

F-Praktika, Diplom- und Doktorarbeiten

Sie haben die Möglichkeit, in einer jungen, dynamischen Arbeitsgruppe bei hohem Betreuungsgrad und angenehmer internationaler Arbeitsatmosphäre Fähigkeiten in folgenden Gebieten zu erlangen:

Massenspektrometrie, IR Spektroskopie, Quantenchemie, zwischenmolekulare Kräfte, Plasmaerzeugung, Molekularstrahlen, Meßelektronik, moderne Lasertechnologie, Vakuumtechnik, Meßwerterfassung und Datenanalyse. Außerdem besteht die Möglichkeit zu Kooperationen (evtl. Austausch) mit z.T. internationalen Arbeitskreisen.

Bei Interesse wenden Sie sich für weitere Informationen jederzeit und unverbindlich direkt an Otto Dopfer, Zi 220, Tel. 6377, dopfer@phys-chemie.uni-wuerzburg.de, www.phys-chemie.uni-wuerzburg.de/dopfer/