

# Bisherige Forschungstätigkeit und laufende Projekte

## Allgemeines

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

- physikalische Eigenschaften kondensierter Materie und realer Gase
- Solvatisierungseffekte (Kondensation, Hydratisierung, Übergang: 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 (Tertiärstrukturen großer Biomoleküle, DNA Replikation, molekulare Mustererkennung in enzymatischen Vorgängen)

Das Verständnis dieser intermolekularen Kräfte auf mikroskopischer Ebene erfordert die detaillierte Kenntnis des jeweiligen **Wechselwirkungspotentials**, das damit das primäre Ziel unserer Forschungsarbeiten darstellt. Die hochauflösende **Spektroskopie** von kleinen bis mittelgroßen Aggregaten (im folgenden als **Cluster** oder **Komplexe** bezeichnet) in den verschiedensten Spektralbereichen erlaubt uns den direkten experimentellen Zugang zu diesem Potential. Parallel dazu berechnen wir mit modernen **quantenchemischen** Methoden ab initio Potentialflächen. Sie dienen der Interpretation der Spektren und liefern zudem experimentell schwer zugängliche Informationen zum Potential (z.B. lokale Minima, Übergangszustände, Isomerisierungsbarrieren, Ladungsverteilungen).

Als Quellen für die untersuchten Komplexe dienen uns **Molekularstrahlen**, die im Fall von geladenen Clustern mit **Plasmen** kombiniert werden (Entladungen, Elektronenstoß, Laser). Da in solchen Quellen immer eine gewisse Clustergrößenverteilung vorliegt, kombinieren wir spektroskopische Methoden mit massenspektrometrischen Techniken. Die **Massenselektivität** erlaubt uns, die Eigenschaften der Systeme als Funktion der Clustergröße zu charakterisieren. Durch das schrittweise Abtasten der **Mikrosolvatation** können wir makroskopische Eigenschaften kondensierter Materie auf mikroskopische Größen zurückführen. Viele Eigenschaften (z.B. Azidität, Reaktivität und Reaktionsgeschwindigkeit, Katalyse, metallische Leitfähigkeit) hängen sehr stark von der Art und Anzahl der Liganden ab. Allerdings verändern sich nicht alle Eigenschaften kontinuierlich mit der Clustergröße vom molekularen Niveau hin zur kondensierten Materie. Insbesondere kleine Aggregate besitzen wegen außergewöhnlicher geometrischer oder elektronischer Strukturen, ihrem großen Oberfläche:Volumen Verhältnis und Quantisierungseffekten oft völlig neuartige Eigenschaften, die sie zu einem eigenen interessanten Forschungsgebiet im Bereich der Katalyse und Materialwissenschaften werden lassen.

## **A. Dissertation (1991-1994)**

### **REMPI/ZEKE/MATI Spektroskopie an Wasserstoffbrücken**

In meiner Dissertation untersuchte ich **Wasserstoffbrücken** in neutralen und kationischen Phenol...X Komplexen mit Hilfe von **REMPI/ZEKE/MATI** Spektroskopie (resonant enhanced multiphoton ionisation, zero kinetic energy photoelectron spectroscopy, mass analyzed threshold ionisation) in Kombination mit Flugzeit-Massenspektrometrie. Dabei erlaubte die erstmalige Anwendung der hochauflösenden ZEKE und MATI Methoden auf H-Brücken die Messung genauer Ionisationspotentiale (wichtige Größe der **Thermochemie**) und die erstmalige Bestimmung intermolekularer Schwingungsfrequenzen (Maß für die Stärke der Wechselwirkung) dieser **biologisch relevanten** Systeme im kationischen Grundzustand. Die Analyse der Spektren wurde von quantenchemischen Berechnungen begleitet. Wesentliche Ergebnisse sind in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt (Chem. Rev. 94 1845, 1994).

## **B. Postdoktorat (1995-1996)**

### **Elektronische Spektroskopie von Kohlenwasserstoffanionen**

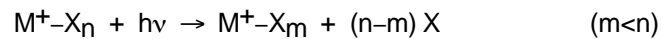
In dieser Periode konstruierte ich eine Apparatur für die Aufnahme rovibronischer Spektren massenselektierten **Kohlenwasserstoffanionen** ( $C_nH_m^-$ ) mit Hilfe der resonanzverstärkten Mehrphotonen **Elektronendetachment** Spektroskopie (Chem. Phys. 228 293, 1998). Die Vakuumapparatur besteht aus einer  $C_nH_m^-$  Anionenquelle (Laserverdampfung von Graphit bzw. Entladung von  $C_2H_2$ -haltigen Gemischen), einem linearen Flugzeit-Massenspektrometer und zwei Lasersystemen. Das Interesse an der Spektroskopie dieser Spezies liegt in ihrer vermuteten Bedeutung in **Verbrennungsprozessen** (Rußbildung) und anderen kohlenwasserstoffhaltigen **Plasmen** (wie z.B. **interstellare Materie**). Unsere ersten Resultate zeigten, daß die intensiven Absorptionen einiger dieser Anionen Koinzidenzen mit den seit langem bekannten, aber nicht identifizierten, diffusen interstellaren Banden aufweisen (z.B.  $C_7^-$ ).

## **C. Habilitation (1996-2000) und Heisenberg-Stipendiat (2001-2006)**

### **Intermolekulare Kräfte und Mikrosolvatation in kationischen Komplexen**

Den Schwerpunkt meiner Habilitation bilden zwischenmolekulare **Ionen-Liganden Wechselwirkungen** in kationischen Komplexen. Trotz der oft geringen Ionenkonzentrationen, spielen Ionen-Liganden Wechselwirkungen für viele physikalisch-chemische und biophysikalische Prozesse eine **dominierende Rolle**, da sie wesentlich stärker und langreichweitiger sind als die Kräfte zwischen neutralen Spezies. Wichtige Beispiele sind die Ionenleitung durch eine Zellmembran, das Auflösen von Salzen in wässrigen Lösungen und die Wirkung von geladenen Metallzentren in Biomolekülen. Der dramatische Einfluß des Lösungsmittels auf chemische Ionen-Molekül Reaktionen in der flüssigen Phase beruht auf den starken Ionen-Liganden Wechselwirkungen. Ionen-Liganden Komplexe spielen zudem eine wichtige Rolle in diversen Plasmen (Flammen, Verbrennungsvorgänge, industrielles Plasmaätzen, obere Atmosphärenbereiche, interstellare Medien). Außerdem sind sie stabilisierte Intermediate in elementaren Ionen-Molekül Reaktionen (z.B. Protontransfer, elektrophile/nukleophile Substitutionsreaktionen), deren Verständnis durch die Kenntnis des Reaktionsweges und der Eigenschaften des Wechselwirkungspotentials entscheidend verbessert wird.

Trotz ihrer großen Bedeutung sind ionische Komplexe bisher spektroskopisch nur sehr **unzureichend untersucht**, da die Herstellung hoher Konzentrationen dieser reaktiven, schwach gebundenen Systeme auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. Dies erfordert die Entwicklung effizienter Clusterionenquellen und die Anwendung höchst sensitiver spektroskopischer Techniken. Die von uns eingesetzte Infrarot (IR) **Photodissoziationsspektroskopie** in Kombination mit einem Tandem Massenspektrometer erfüllt als hintergrundfreie Methode (Konsequenzspektroskopie) diese Kriterien:



Hierbei wird die Absorption eines Photons durch  $M^+-X_n$  durch das Auftreten des Fragmentions  $M^+-X_m$  nachgewiesen. Diese Technik zeichnet sich aus durch:

- hohe Sensitivität (100% Einzelteilchennachweis, hintergrundfrei)
- hohe Selektivität (Mutter und Tochter werden massenselektiert)
- extrem geringe Detektionsgrenzen ( $< 1$  Ion pro  $\text{cm}^3$  pro Quantenzustand)

Für **kleinere Komplexe** liefern unsere rotationsaufgelösten IR Spektren **zentrale Eigenschaften des Wechselwirkungspotentials**, wie z.B.:

- Geometrie und Bindungsstärke
- Frequenzen der intra- und intermolekularen Moden, Kraftkonstanten
- Einfluß der Wechselwirkung auf Eigenschaften der Monomere (z.B. Reaktivität)
- Dynamik der Relaxationsprozesse (Energieumverteilung und Fragmentation)
- Kopplungsstärke der einzelnen Freiheitsgrade
- Rigidität, Anharmonizitäten, Nullpunkteffekte
- Potentialbarrieren und Isomere
- Tunnelaufspaltungen durch Inversionsbewegungen und gehinderte Rotationen
- Effekte ungepaarter Elektronen auf die Wechselwirkung (offenschalige Radikalkationen)

Für **größere Cluster** erhalten wir Vibrationsspektren. Die Analyse der Frequenzverschiebungen und der Fragmentationsdynamik in den unterschiedlichen Zerfallskanälen ( $m$ ) als Funktion der Clustergröße ( $n$ ) liefert detaillierte Informationen zum **Clusterwachstum**, wie z.B. die Ausbildung von Solvathüllen und die Existenz, Struktur und Stabilität verschiedener Isomere. Neben der Spektroskopie tragen auch massenspektrometrische Experimente (stoßinduzierte Dissoziation und metastabiler Zerfall angeregter Clusterionen) zum Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen bei. Insbesondere interessiert uns auch der **Einfluß der Solvatation auf chemische Reaktionen**. Lösungsmittelleffekte bewirken oft starke Unterschiede zwischen der Chemie der Gasphase und der Chemie der kondensierten Phase. Ein Ziel unserer Clusterstudien ist daher die Trennung molekularer elektronischer Effekte von Solvatationseffekten. Eine weitere interessante Fragestellung ist: wieviele Lösungsmittelmoleküle werden benötigt, um das Limit der kondensierten Phase zu erreichen?

Im folgenden werden die untersuchten Systeme und einige ausgewählte Projekte vorgestellt. Informationen zu nicht diskutierten Projekten finden sich in unseren Publikationen.

## Untersuchte Systeme

Tab. 1 faßt die bisher von uns untersuchten Komplexe ( $M^+X_n$ ) zusammen. Für fast alle Systeme waren vor Beginn meiner Habilitation weder theoretische noch spektroskopische Daten bekannt. Nur wenige dieser Komplexe wurden zuvor in Massenspektren beobachtet. Die untersuchten Ionen  $M^+$  lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen (Tab. 1):

- (protonierte) kleine Ionen  
z.B.  $O_kH_p^+$ ,  $N_kH_p^+$ ,  $C_kH_p^+$ ,  $Si_kH_p^+$ ,  $Cl_kH_p^+$  etc. ( $k,p=0,1,2,3,4,\dots$ ),  
 $XH^+$  ( $X=CO, SiO, CO_2, CH_3NH, CH_3OH, C_2H_5OH, \dots$ )
- (protonierte) aromatische Ionen  
z.B. Benzolderivate (Benzol, Fluorbenzol, Phenol, Anilin, etc.), Indol, und deren protonierte Spezies

Die Liganden  $X$  sind entweder Edelgasatome ( $X=Rg=He, Ne, Ar$ ), kleine Moleküle ( $H_2, N_2, O_2, CH_4, CO_2, H_2O, CH_3OH$ ) oder Aromaten ( $C_6H_6$ ). Die Anzahl der Liganden liegt im Bereich  $n=1-15$ , d.h. wir fragen einen signifikanten Bereich der Mikrosolvatation ab.

Viele der untersuchten Cluster beinhalten Ionen und Liganden, die in der Chemie verschiedenster **Niedertemperaturplasmen** eine bedeutende Rolle spielen (Entladungen, Verbrennungen, Planetenatmosphären, interstellare Medien). Die Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen dieser Spezies verbessert daher in direkter Weise unser Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge in diesen Medien. Aromatische Ionen und deren protonierte Spezies sind Modellsysteme für **biologisch relevante Wechselwirkungen** (z.B. Protonbrücken,  $\pi$ -Bindungen und  $\pi$ - $\pi$  stacking in Proteinen, DNA, etc.). Protonierte Ionen und Carbokationen sind zudem Intermediate elementarer **chemischer Reaktionen** (z.B. Protontransfer oder Substitutionsreaktionen).

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

In  $A-H^+\cdots X$  Dimeren bildet das intermediäre Proton eine **Protonbrücke** (ionische H-Brücke) zwischen den Basen A und X aus. Sie sind Intermediate von **Protontransferreaktionen**, den **elementarsten chemischen** und **biologischen Prozessen** (Protonpumpen). Die Stärke der A-H und  $H\cdots X$  Bindungen und der Grad des **Protontransfers** von A und X sind durch die relativen Protonenaffinitäten von A und X gegeben. Durch Variation der Basen A oder X lassen sich daher systematisch die intermolekularen Bindungsstärken verändern und damit die Eigenschaften der Dimere (Struktur, Dynamik, Energetik) als Funktion der Stärke der Wechselwirkung analysieren.

Wesentliche, sehr systematische und allgemein gültige Ergebnisse unserer Arbeiten sind:

- $A-H^+\cdots X$  Protonbrücken sind (nahezu) lineare und stark gerichtete Bindungen.
- Die  $H^+\cdots X$  Bindungsstärke korreliert mit der Differenz der Protonenaffinitäten ( $\Delta PA_{A-X}$ ).
- Die A-H Frequenzabsenkung ist ein direktes Maß für die Stärke der  $H^+\cdots X$  Bindung.
- Die Kopplung zwischen intra- und intermolekularen Freiheitsgraden ist modenspezifisch und bedingt daher starke Abweichungen von statistischen Modellen für die Beschreibung der Relaxations- und Fragmentationsdynamik (z.B. RRKM).
- Die Attraktion wird von elektrostatischen und induktiven Kräften dominiert. Dispersionskräfte und kovalente Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung sind gering.

M <sup>+</sup> ...X <sub>n</sub>		X						
Typ	M <sup>+</sup>	He	Ne	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
(protonierte) kleine Ionen	HO <sup>+</sup>	1	1					
	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1	1	1,2-14				
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1	1	1,2-3	1			
	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>			1				
	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	1	1				
	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		1	1,2-6				
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	1	1,2-7	1	1		1,2
	OCH <sup>+</sup>	1	1,2	1,2-13	1			
	OCOH <sup>+</sup>	1	1	1				
	O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1	1					
	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1,2	1,2-6	1,2-13	1			
	SiOH <sup>+</sup>	1	1	1,2-10		1-14		
	HClH <sup>+</sup>			1				
	CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>					1		
	SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup>				1			
	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>				1			
	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1	1,2	1-3,4-8				
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>			1-2,3-8				
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>			1		1		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>			1		1			
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>			1	1		1,2-6	1/1	
Typ	M <sup>+</sup>	He/Ne	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
(protonierte) aromatische Ionen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>		1-3		1-3			
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>		1		1	1-4	1-4	1
	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>		1		1-4	1-4	1	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sup>+</sup>						1,2	1
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> FH <sup>+</sup>				1,2			
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>+</sup>	1/1	1-5		1-7	1,2	1,2	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	1-6	1	1-6	1	1,2	
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FOH <sup>+</sup>		1					
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1-4					
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClOH <sup>+</sup>		1					
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1		1			
	Anilin(H) <sup>+</sup>		1,2		1-5			
	Indol <sup>+</sup>		1-5		1-8			
Naphthol(H) <sup>+</sup>		1,2		1-5				
Imidazol(H) <sup>+</sup>		1,2		1-3		1		

Tab. 1: Tabelle der von uns mit IR Photodissoziation untersuchten Clusterionen. Angegeben sind die Ionen M<sup>+</sup>, die Liganden X und die Anzahl der Liganden (n=1-15). Nicht in der Liste aufgenommen sind untersuchte Mischcluster der Form M<sup>+</sup>-X<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>. Für Cluster in Rot wurde Rotationsauflösung erzielt.

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

Induktionskräfte dominieren die Wechselwirkung zwischen geschlossenschaligen Ionen und Edelgasatomen (Rg). Daher zeigen größere Oligomere der Form  $A-H^+ \cdots Rg_n$  Strukturen, die eine maximale Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralion erlauben. Für kleine lineare  $AH^+$  Ionen ( $A=CO, N_2, SiO$ ) und Ar Liganden ergeben sich ikosaederartige Strukturen mit dem ersten Schalenabschluß bei  $n=12$  (Abb. 1). Ein Vergleich der isovalenten  $Ar_n \cdots HCO^+$ ,  $Ar_n \cdots HN_2^+$  und  $Ar_n \cdots HOSi^+$  Systeme zeigte, daß feine Unterschiede in der Ladungsverteilung des Zentralions die **Details des Clusterwachstums** empfindlich beeinflussen (z.B. die Reihenfolge der Füllung der ersten Solvathülle). Außerdem hängt die Azidität des Protons, und damit die **Reaktivität** des Zentralions, sehr stark vom Grad der Ar Solvatisierung ab. Studien zu  $A-H_k^+ \cdots X_n$  (z.B.  $H_2O^+ \cdots Ar_n$ ,  $NH_4^+ \cdots Ar_n$ ) ergaben, daß das Clusterwachstum auch empfindlich von der Anzahl äquivalenter Protonen (k) des Zentralions bestimmt wird. Induktionskräfte sind stark nicht additive Kräfte, d.h. **Dreikörper Wechselwirkungen** sind signifikant. Im Fall von  $AH^+ \cdots Rg_n$  sind sie nicht kooperativ, d.h. mit fortschreitender Solvatisierung werden die Bindungen der einzelnen Liganden zum Zentralion schwächer.

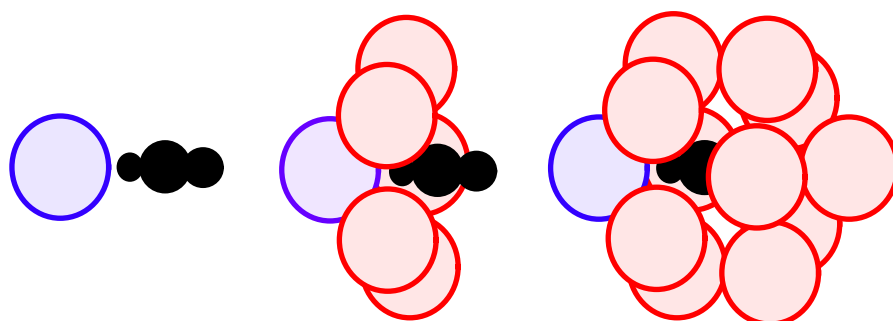
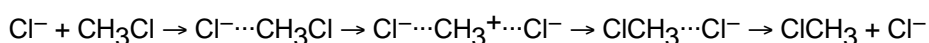


Abb. 1. Strukturen von  $Ar_n \cdots HCO^+$  ( $n=1,6,12$ ).

## 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), Verbrennungsprozessen (Rußbildung), kohlenwasserstoffhaltigen Entladungen und Plasmen, und der interstellaren Chemie von Kohlenwasserstoffen. Unsere Studien zeigen, daß  $CH_3^+-X$  **p-gebundene Dimere** sind, bei denen sich der Ligand an das elektrophile  $2p_z$  Orbital des zentralen C Atoms anlagert. Im Falle von Edelgasliganden ändert sich der Charakter der C-X Bindung dramatisch als Funktion der Größe der Edelgasatoms. Während He und Ne nur schwache Induktionsbindungen mit  $CH_3^+$  eingehen, bilden Ar, Kr und Xe starke Bindungen mit kovalentem Charakter aus, die auf partiellem **Ladungstransfer** vom Edelgasatom (Donor) ins elektrophile  $2p_z$  Orbital von  $CH_3^+$  (Akzeptor) beruhen. Die Bindungsverhältnisse sind dort verwandt zu denen der neutralen isoelektronischen Methylhalogeniden ( $CH_3Y$ ,  $Y=H,F,Cl,Br,I$ ), die voll ausgebildete chemische Bindungen aufweisen.

Interessanterweise sind die beiden  $C \cdots Ar$  Bindungen im  $Ar \cdots CH_3^+ \cdots Ar$  Komplex nicht äquivalent. Beide Ar Atome tauschen jedoch ständig ihre Rolle durch Inversion des pyramidalen  $CH_3^+$  innerhalb des Komplexes (Abb. 2a). Das  $Ar \cdots CH_3^+ \cdots Ar$  Tunnelpotential ist isoelektronisch zu  $[Cl \cdots CH_3 \cdots Cl]^-$ , dem Lehrbuchbeispiel für eine **entartete nukleophile  $S_N2$  Substitutionsreaktion**:



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

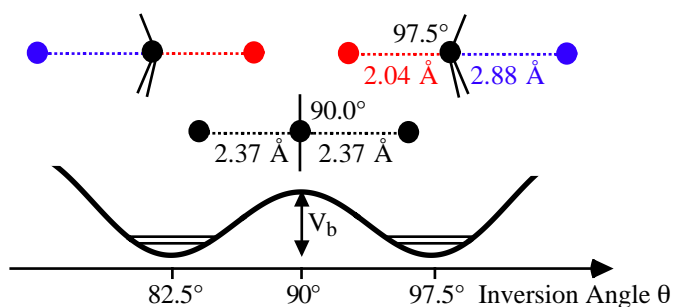


Abb. 2a. Inversionspotential für  $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$ .

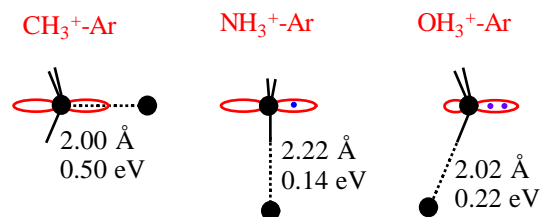


Abb. 2b. Strukturen von  $\text{XH}_3^+\text{-Ar}$  ( $\text{X}=\text{C},\text{N},\text{O}$ ).

Der elektrophile Charakter des  $2p_z$  Orbitals des C Atoms in  $\text{CH}_3^+$  nimmt sehr stark ab, wenn etwas Ladung in dieses Orbital transferiert wird. Deshalb ist die Bindung zu dem zweiten Ar Liganden in  $\text{Ar}\cdots\text{CH}_3^+\cdots\text{Ar}$  wesentlich schwächer und länger. Zudem bevorzugen Ar Komplexe von  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  H-gebundene Geometrien, da der **elektrophile Charakter** des  $2p_z$  Orbitals durch die Besetzung des  $2p_z$  Orbitals mit einem ( $\text{NH}_3^+$ ) oder zwei Elektronen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) stark reduziert wird (Abb. 2b). Diese Studien zeigen deutlich, daß die Clusterionen Spektroskopie für elementare Fragestellungen zur **Reaktivität molekularer Ionen** herangezogen werden kann.

#### 4. Ionen-Liganden Wechselwirkungen von biologischem Interesse

Im Zentrum dieses Teilprojekts stehen Wechselwirkungen zwischen **geladenen Biomolekülen** und neutralen Liganden. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß Biomoleküle in Lösung oft (mehrfach) geladen sind, z.B. durch (De-)Protonierung oder Ladungstrennung (Zwitterionen). Um die Kräfte zwischen geladenen Biomolekülen und der Umgebung besser zu verstehen, charakterisieren wir die Potentiale einfacher Modellsysteme der Form  $\text{A}^\pm\text{-X}_n$ . A sind dabei z.B. aromatische Moleküle (Benzol und dessen Derivate). Die Kenntnis dieser Potentiale bildet die Voraussetzung für realistische 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?

Beispielsweise konnten wir für das Phenol-Ar Kation zeigen, daß Ar bevorzugt an das Proton der OH Gruppe bindet (**Protonbindung**), während die  **$\pi$ -Bindung** an den aromatischen Ring weniger stabil ist. Im neutralen Komplex ist die Situation umgekehrt.

Das **Benzol-Wasser** Kation ist ein fundamentales Modellsystem für die Wechselwirkung zwischen einem aromatischen Kohlenwasserstoffkation und einem polaren Liganden. Solche Kräfte spielen für biophysikalische Prozesse eine zentrale Rolle. Uns gelang es kürzlich, erstmals Spektren von  $\text{C}_6\text{H}_6^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Komplexen 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 ( $\pi$  H-Brücke) und bestätigt den großen Einfluß der Ladung auf die Wechselwirkung. Für größere  $\text{C}_6\text{H}_6^+(\text{H}_2\text{O})_n$  Komplexe sehen wir die Konkurrenz zweier Prozesse: **Hydratisierung** von  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  und die Ausbildung von **Wassernetzwerken**.

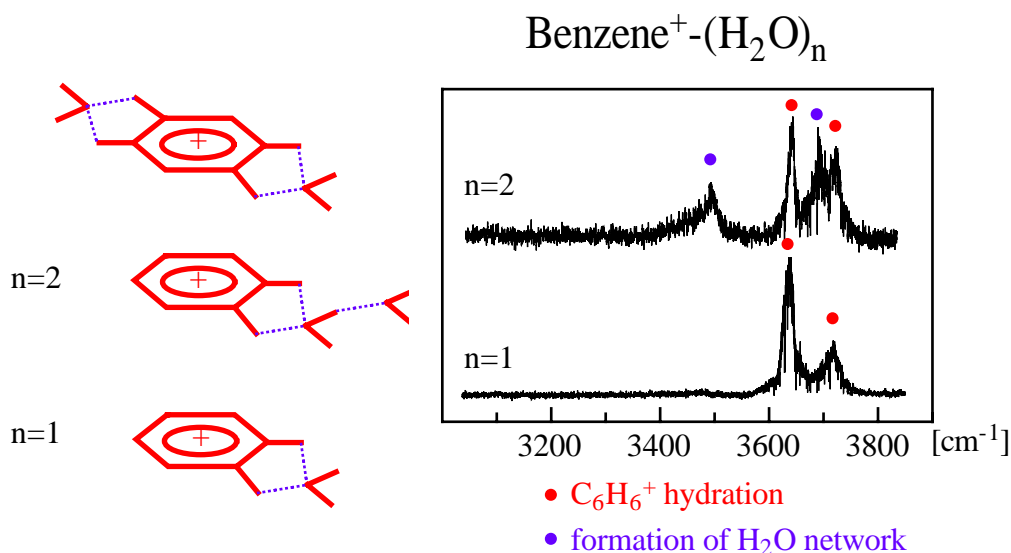


Abb. 3. Strukturen und IR Spektren von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.

## 5. Protonierung von Biomolekülen

**Protonierung** und **Deprotonierung** von Biomolekülen in wässriger Lösung sind elementare biochemische Prozesse. Alle bisherigen experimentellen Studien zu **Protonaffinitäten** und Basizitäten in der Gasphase basieren auf massenspektrometrischen Methoden. Jedoch enthalten diese Messungen keine explizite Strukturinformation, d.h. die jeweilige Stelle der Protonierung ist experimentell nicht bekannt. Daher sind solche Studien auf theoretische Berechnungen angewiesen, die für größere Molekülonen nicht immer zuverlässig sind. Im Gegensatz zu dieser Strategie ist es mit Hilfe spektroskopischer Messungen von Clusterionen sehr wohl möglich, die **Stelle der (De-)Protonierung** zu bestimmen. Insbesondere IR Spektroskopie erweist sich als sehr sensitiv für Strukturinformationen. Kürzlich konnten wir am einfachen Beispiel von protoniertem Phenol (PhH<sup>+</sup>) erstmals eindeutig nachweisen, daß die Protonierung in der Gasphase bevorzugt am Ring (ortho/para Stellung) und in geringerem Ausmaß am Sauerstoff stattfindet (Abb. 4).

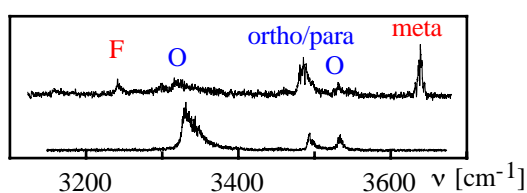


Abb. 4: IR Spektren von PhH<sup>+</sup>-Ar (unten) und p-FPhH<sup>+</sup>-Ar (oben). Fluorierung in para Stellung bewirkt, daß Protonierung am Fluoratom und in meta Stellung auftritt (zusätzlich zur Protonierung in ortho und para Stellung und am Sauerstoff).

## 6. Effekt der Substitution funktioneller Gruppen auf die Reaktivität

Die **Reaktivität organischer Molekülonen** ändert sich teilweise dramatisch durch **Substitution einzelner funktioneller Gruppen**, und dieser Effekt zeigt eine große Abhängigkeit von der Stelle der Substitution. Im Gegensatz zur flüssigen Phase, sind spektroskopische Untersuchungen zu diesem Thema in der Gasphase sehr selten. 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 der Form  $C_nH_m^+$  sind wichtige **Intermediate in elementaren Reaktionstypen** der organischen Chemie. Beispielsweise sind **Areniumionen** (Wheland) Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionen. Allerdings sind viele, selbst sehr elementare Carbokationen in der Gasphase spektroskopisch bisher nicht charakterisiert. Wir sind in der Lage, Spektren von  $C_nH_m^+-X$  Komplexen zu messen. Durch Variation der Liganden X können wir deren Einfluß bestimmen und eliminieren und erhalten so die Spektren der  $C_nH_m^+$  Monomere. Zum Beispiel ist es uns mit dieser Strategie kürzlich gelungen, erstmals Spektren der sehr bedeutenden  **$C_3H_3^+$**  und  **$C_6H_7^+$**  Ionen in der Gasphase zu erhalten (Tab. 1). Im Fall von  $C_3H_3^+$  haben wir sowohl das Cyclopropenylkation als auch das weniger stabile Propargylkation identifiziert. Das erste Gasphasenspektrum des Areniumions  $C_6H_7^+$  zeigt eindeutig, daß die Protonierung des Benzolrings an einem Kohlenstoffatom des Rings ( **$\sigma$ -Komplex**) und nicht am aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem ( **$\pi$ -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. Die theoretischen Resultate dienen dabei nicht nur als Hilfestellung für die Interpretation der experimentellen Spektren, sondern auch zur Bestimmung experimentell nicht oder nur schwer zugänglicher Größen (wie z.B. Ladungsverteilungen, Potentialbarrieren, Natur der Wechselwirkung, etc.). Insbesondere für flexible Komplexe mit großen Nullpunktauslenkungen sind konventionelle Analysen der Spektren nicht möglich und theoretische Berechnungen für eine richtige Interpretation der experimentellen Daten unerlässlich.

## Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ergibt sich, daß unsere erzielten spektroskopischen und quantenchemischen Resultate ein **viel tieferes Verständnis von Ionen-Liganden Wechselwirkungen** und **Reaktionsintermediaten** ergeben haben als bisherige thermochemische und massenspektrometrische Studien. Die wesentlichen Ergebnisse zu hochaufgelösten Spektren von Clusterionen sind in Übersichtsartikeln zusammengefaßt (Chem. Rev. 100 3963, 2000; Int. Rev. Phys. Chem. 22 437, 2003). Aufgrund des immer noch relativ geringen Wissens über Ionen-Liganden Wechselwirkungen und Solvatisierungs- bzw. Oberflächeneffekten, gibt es noch zahlreiche interessante ungeklärte Prozesse in vielen Bereichen der Natur- und Lebenswissenschaften (**Biophysik, organische Reaktionsmechanismen, Plasmachemie, Atmosphären- und Astrochemie, Verbrennungsvorgänge, Katalyse, Metall- und Halbleiterphysik und -chemie**, etc.), die mit unseren modernen spektroskopischen, massenspektrometrischen und theoretischen Methoden untersucht und besser verstanden werden können.