

vollständiger funktioneller Proteine durch Kombination von organischer Synthese und Molekularbiologie^[16] sollten sie neue Möglichkeiten für das Studium der chemischen Biologie der endothelialen NO-Synthese im präzisen molekularen Detail eröffnen, insbesondere der Parameter, die ihre Lokalisierung in der Plasmamembran und den Caveolae endothelialer Zellen bedingen.

Eingegangen am 19. November 1999 [Z14295]

Nachweis eines langlebigen protonierten Metallkations: Bildung von GeH^{2+} durch Hochenergiestöße**

Phillip Jackson, Martin Diefenbach,
Ragampeta Srinivas, Detlef Schröder und
Helmut Schwarz*

Rolf Huisgen zum 80. Geburtstag gewidmet

Mehrfach geladene Ionen sind sowohl von biochemischem als auch von physikalisch-chemischem Interesse.^[1, 2] Unlängst wurden mit Hilfe der Charge-stripping-Massenspektrometrie thermochemisch stabile, zweiatomige Triaktionen erzeugt.^[3, 4] Für thermochemisch stabile binäre Di- oder Triaktionen AB^{n+} ist ein Potentialminimum energetisch unterhalb der ladungsseparierten Spezies $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$ eine notwendige Voraussetzung; andernfalls kann eine elektronische Umlagerung zur Dissoziation auf der Coulomb-Abstoßungs-Asymptote führen. Metastabile Dikationen, für die Letzteres gilt, können für eine Detektion in Experimenten auf der Mikrosekundenzeitskala (oder kürzer) ausreichende Lebenszeiten aufweisen. Die meisten der bis heute synthetisierten binären Triaktionen haben Halogenliganden,^[1-7] aber auch hochgeladene, elektrostatische Metall-Edelgaskomplexe wurden vorgeschlagen,^[8, 9] und z. B. VHe^{3+} wurde beschrieben.^[10]

Einigen Anlass zu Kontroversen liefert der vorgeschlagene Nachweis von CH^{2+} ,^[11-15] das allerdings nach neuesten Experimenten nicht zu existieren scheint.^[16] Rechnungen zufolge sollte jedoch ein langlebiges $^2\Sigma^+-\text{CH}^{2+}$ -Teilchen detektierbar sein, vorausgesetzt, dass dieses Dikation überhaupt synthetisiert werden kann. Ungünstige Franck-Condon-Faktoren lassen die Erzeugung aus CH^+ in Charge-stripping-Experimenten so gut wie ausgeschlossen erscheinen. Ein weiteres Problem bei der Detektion von CH^{2+} ist der nicht zu vernachlässigende Anteil an ^{13}C , der in einigen Veröffentlichungen nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Ähnliche Probleme traten bei der Charakterisierung von $^{28}\text{SiH}^{2+}$ ^[17] aufgrund des isobaren ^{29}Si -Isotops auf.

Wir beschreiben im Folgenden den ersten eindeutigen Nachweis für die Existenz von GeH^{2+} , einem metastabilen,

- [1] a) R. M. J. Palmer, D. S. Ashton, S. Moncada, *Nature* **1988**, 333, 664–666; b) P. W. Shaul, E. J. Smart, L. J. Robinson, Z. German, I. S. Yuhanna, Y. Ying, R. G. W. Anderson, T. Michel, *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 6518–6522.
- [2] a) E. G. Shesely, N. Maeda, H. S. Kim, K. M. Desai, J. H. Krege, V. E. Laubach, P. A. Sherman, W. C. Sessa, O. Smithies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 13176–13181; b) P. L. Huang, Z. H. Huang, H. Mashimo, K. D. Bloch, M. A. Moskowitz, J. A. Bevan, M. C. Fishman, *Nature* **1995**, 377, 239–242.
- [3] a) R. D. Rudic, E. G. Shesely, N. Maeda, O. Smithies, S. S. Segal, W. C. Sessa, *J. Clin. Invest.* **1998**, 101, 731–736; b) T. Murohara, T. Asahara, M. Silver, C. Bauters, H. Masuda, C. Kalka, M. Kearney, D. Chen, D. Chen, J. F. Symes, M. C. Fishman, P. L. Huang, J. M. Isner, *J. Clin. Invest.* **1998**, 101, 2567–2578.
- [4] a) D. S. Brecht, S. H. Snyder, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 175–195; b) C. Nathan, Q. Xie, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 13725–13728; c) S. Moncada, A. Higgs, *New Engl. J. Med.* **1993**, 329, 2002–2012; d) P. W. Shaul in *Advances in Pediatrics* (Hrsg.: L. Barnes), Mosby Year Book, Chicago, IL, **1995**, S. 367–414.
- [5] a) J. T. Dunphy, M. E. Linder, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, 1436, 245–261; b) M. D. Resh, *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, 1451, 1–16.
- [6] a) G. García-Cardena, P. Oh, J. Liu, J. E. Schnitzler, W. C. Sessa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 6448–6453; b) P. W. Shaul, E. J. Smart, L. J. Robinson, Z. German, I. S. Yuhanna, Y. Ying, R. G. W. Anderson, T. Michel, *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 6518–6522; c) R. G. W. Anderson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 10909–10913; d) M. P. Lisanti, P. E. Scherer, Z. Tang, M. Sargiacomo, *Trends Cell Biol.* **1994**, 4, 231–235; e) E. J. Smart, Y. S. Ying, R. G. W. Anderson, *J. Cell Biol.* **1995**, 131, 929–938.
- [7] a) J. Liu, W. C. Sessa, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 11691–11694; b) J. Liu, G. García-Cardena, W. C. Sessa, *Biochemistry* **1995**, 34, 12333–12340.
- [8] L. J. Robinson, T. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 11776–11780.
- [9] Übersicht: D. Kadereit, J. Kuhlmann, H. Waldmann, *Angew. Chem.*, eingereicht; *Angew. Chem. Int. Ed.*, eingereicht.
- [10] Für eine einzelne Arbeit siehe: M. Joseph, R. Nagaraj, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, 3, 1025–1028.
- [11] H. Waldmann, T. Pohl, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1829–1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1720–1723.
- [12] a) H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 71–72; b) A. Cotté, B. Bader, J. Kuhlmann, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 922–953.
- [13] H. Kunz, J. März, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1375–1377.
- [14] a) J. Lalonde, *CHEMTECH* **1997**, 27, 38–45; b) D. Haring, P. Schreier, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 35–38; c) T. Zelinski, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 746–748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 722–724.
- [15] K. Barlos, D. Gatos, J. Kallitsis, G. Papaphotiu, P. Sotiriou, Y. Wenquing, W. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3943–3950.
- [16] B. Bader, K. Kuhn, D. Owen, H. Waldmann, A. Wittinghofer, J. Kuhlmann, *Nature* **2000**, 403, 223–226.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. M. Diefenbach, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-31421102
E-mail: schw0531@www.chem.tu-berlin.de

Dr. P. Jackson
Research School of Chemistry
Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)

Dr. R. Srinivas
Mass Spectrometry Centre
Indian Institute of Chemical Technology
Hyderabad-500007 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagenstiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Konrad-Zuse-Zentrum, Berlin, für die Bereitstellung von Rechenzeit. R.S. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium sowie Dr. K. V. Raghavan, Direktor des Indian Institute of Chemical Technology, für Anregungen und Unterstützung.

protonierten, metallartigen Kation.^[18] Zur Berechnung der Potentialfläche und zur Beschreibung der Bindung und der Stabilität dieses Ions wurden CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnungen durchgeführt;^[19] ebenso wird die bereits vorgeschlagene^[17, 20] Existenz des metastabilen SiH^{2+} auf dem genannten theoretischen Niveau bestätigt.

Abbildung 1 zeigt das Charge-stripping-Massenspektrum von $^{70}\text{GeH}_2^+$ (m/z 10–69). Die außerordentlich häufigen einfach geladenen Dissoziationsprodukte bei m/z 70 und 71

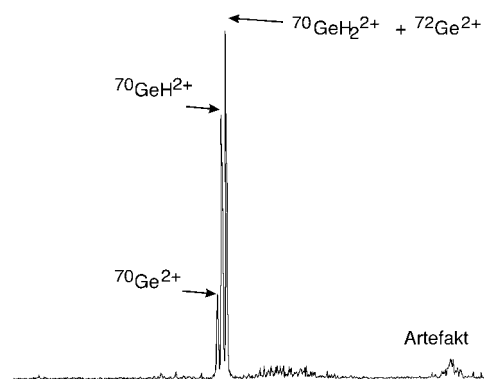


Abbildung 1. Charge-stripping-Massenspektrum von $^{70}\text{GeH}_2^+$ mit einem kleinen $^{72}\text{Ge}^+$ -Anteil (O_2 als Stoßgas).

(H_n -Verlust, $n = 1, 2$) wurden nicht aufgezeichnet. Das Signal bei m/z 35 entspricht $^{70}\text{Ge}^{2+}$, das bei m/z 36 hingegen einer Mischung aus den isobaren Spezies $^{72}\text{Ge}^{2+}$ und $^{70}\text{GeH}_2^{2+}$. Abgesehen vom Beitrag, den das ^{72}Ge -Isotop zum Spektrum leistet, wurden keine weiteren isobaren Überlagerungen beobachtet, und da kein ^{71}Ge -Isotop existiert, kann das Signal bei m/z 35.5 nur zu $^{70}\text{GeH}^{2+}$ gehören. Diesem Spektrum zufolge ist GeH^{2+} zumindest auf der Mikrosekundenzeitskala stabil.

Die Modellierung der $[\text{GeH}_2]^+$ -Potentialfläche, über die im Detail an anderer Stelle^[21] berichtet werden wird, bietet einen Ansatz für die Erzeugung von GeH^{2+} in Kollisionsexperimenten mit dieser Vorstufe. Der Grund hierfür wird bei näherer Betrachtung der Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Bindungslängen in Tabelle 1 klar. Der Unterschied in den

Tabelle 1. Energie E , Ge-H-Abstand R_e , H-Ge-H-Winkel θ_{HGeH} und Schwingungsfrequenz ω_e kleiner neutraler und ionischer Germaniumhydride, berechnet auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Symmetrie der Normalschwingungsmoden ist in Klammern angegeben.

	E [Hartree]	R_e [pm]	θ_{HGeH} [Grad]	ω_e [cm ⁻¹]
$^2\Pi \text{ GeH}^{[a]}$	– 2077.52295	159.8		1812
$^1\Sigma^+ \text{ GeH}^{+ [a]}$	– 2077.25461	159.2		1944
$^3\Pi \text{ GeH}^{+ [a]}$	– 2077.16816	169.5		1267
$^2\text{B}_2 \text{ Ge}(\text{H}_2)^+$	– 2077.81284	218.5	20.3	406 (a_1) 625 (b_1) 3994 (a_1)
$^2\text{A}_1 \text{ HGeH}^+$	– 2077.81096	154.8	120.3	817 (a_1) 2021 (a_1) 2109 (b_1) 606
$^2\Sigma^+ \text{ GeH}^{2+}$	– 2076.58479	201.0		

[a] Werte aus Lit. [37]. Die Frequenzen stammen aus Rechnungen mit einer Double-zeta-Valenzbasis und einem effektiven Kernpotential (effective core potential, ECP).^[38, 39]

Bindungslängen der beiden zweiatomigen Moleküle GeH^+ und GeH^{2+} ist recht groß (41.8 pm), sodass das charge stripping von GeH^+ nur sehr geringe Mengen an GeH^{2+} liefert und die vertikale Ionisierung eine Dissoziation des Dikations zur Folge haben könnte. Demgegenüber liegen die Ge-H-Bindungslängen der Struktur von $[\text{GeH}_2]^+$ am globalen Minimum, $^2\text{B}_2 \text{ Ge}(\text{H}_2)^+$, wesentlich dichter an denen des Dikations. Die Bildung von GeH^{2+} kann also als konzertierter Prozess (charge stripping/Bindungsbruch) aufgrund von inelastischen, mit geringer Stoßwirkung behafteten Kollisionen des Stoßgases mit $\text{Ge}(\text{H}_2)^+$ aus der Ionenquelle angesehen werden. Die im Vergleich zur Ausbeute an einfach geladenen Stoßaktivierungsprodukten geringe Ausbeute an Dikationen impliziert, dass eine Wechselwirkung mit dem elektrophilen molekularen Sauerstoff bei 8 kV in erster Linie zu einem einfachen Bindungsbruch führt und somit die Bildung von Dikationen mit einem kleineren Wirkungsquerschnitt behaftet ist.

Die Ergebnisse der Coupled-cluster-Rechnungen zu XH^{2+} ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) sind in Tabelle 2 und Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 2. CCSD(T)/cc-pVTZ-Ergebnisse für H, X^{n+} ($n = 0–2$) und XH^{n+} ($n = 1, 2$) mit $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$; T_e = Termenergie.

	Term	E [Hartree]	R_e [pm]	T_e [eV]
H	^2S	– 0.499810		
Si	^3P	– 288.986846		
Si^+	^2P	– 288.689336		
Si^{2+}	^1S	– 288.093388		
SiH^+	$^1\Sigma^+$	– 289.313174	150.9	0.0000
SiH^{2+}	$^2\Sigma^+ (3p_z)$	– 288.637650	174.3	18.3821
	$^2\Pi (3p_x)$	– 288.496015	183.1	22.2362
	$^4\Pi (3sp_x)$	– 288.405045	209.9	24.7116
Ge	^3P	– 2075.549500		
Ge^+	^2P	– 2075.259788		
Ge^{2+}	^1S	– 2074.683559		
GeH^+	$^1\Sigma^+$	– 2075.877059	156.8	0.0000
GeH^{2+}	$^2\Sigma^+ (4p_z)$	– 2075.219026	189.3	17.9061
	$^2\Pi (4p_x)$	– 2075.062057	191.9	22.1775
	$^4\Pi (4sp_x)$	– 2074.962485	216.1	24.8870
$\text{SiH}^+ \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}$				3.3750 ^[a]
$\text{SiH}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{2+} + \text{H}$				1.2096 ^[a]
$\text{SiH}^{2+} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}^+$				– 1.4065 ^[a]
$\text{GeH}^+ \rightarrow \text{Ge}^+ + \text{H}$				3.1963 ^[a]
$\text{GeH}^{2+} \rightarrow \text{Ge}^{2+} + \text{H}$				0.9703 ^[a]
$\text{GeH}^{2+} \rightarrow \text{Ge}^+ + \text{H}^+$				– 1.1092 ^[a]

[a] Reaktionsenthalpie bei 0 K in eV.

Abgesehen von den Ge-H-Bindungslängen im Dikation stimmen die CCSD(T)-Daten mit den B3LYP-Werten recht gut überein. Aus den Reaktionswärmen ist ersichtlich, dass die Coulomb-Asymptoten $\text{X}^+ + \text{H}^+$ unterhalb der Minima der Dikationen liegen, sodass es sich in beiden Fällen um metastabile XH^{2+} -Moleküle handelt. Die Nullpunktenergie(ZPE)-korrigierte Bindungsenergie $D(\text{Si}^{2+}-\text{H})$ beträgt 1.16 eV (26.9 kcal mol⁻¹),^[22] die von GeH^{2+} ist mit $D(\text{Ge}^{2+}-\text{H}) = 0.93$ eV (21.7 kcal mol⁻¹) etwas niedriger. Beide Dikationen weisen einen $^2\Sigma^+$ -Grundzustand mit einer Einelektronen- σ -Bindung zwischen X und H auf, wobei Wasserstoff der stärkere Elektronendonator ist. Auf dem B3LYP-Niveau^[23] betragen die Mulliken-Partialladungen +1.68 (Si) und

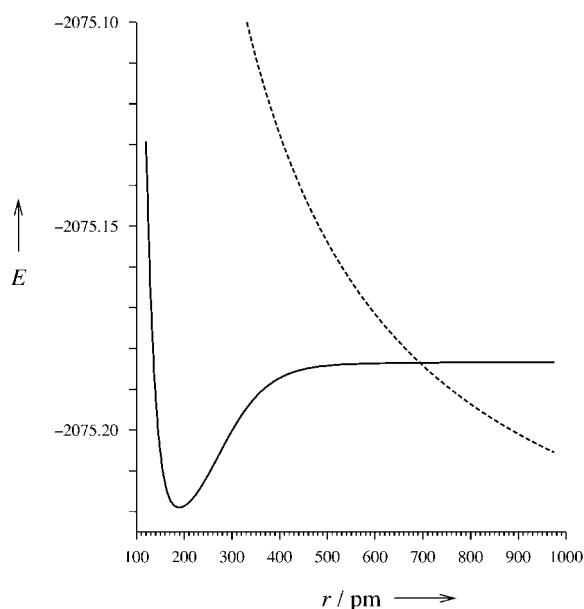


Abbildung 2. GeH^{2+} -Potentialkurve (durchgezogene Linie) und zugehörige Kurve der Coulomb-Abstoßung $E(r) = E(\text{Ge}^+) + E(\text{H}^+) + 1/r$ (gestrichelte Linie). Die absolute CCSD(T)-Energie E ist in Hartree angegeben.

+0.32 (H) bzw. +1.70 (Ge) und +0.30 (H), was auf eine lokalisierte Bindung vom Typ $\text{X}^{2+}(4s^2 4p^0)\text{-H}(1s^1)$ schließen lässt. Die B3LYP-Spindichten von +0.49 (Si) und +0.51 (H) bzw. +0.37 (Ge) und +0.63 (H) deuten auf eine wesentlich größere HOMO-Polarisierung zum Wasserstoffatom bei GeH^{2+} hin; beiden Spinverteilungen zufolge ist jedoch die H-Elektronendonatation auf die Supersäure X^{2+} Ursache der molekularen Stabilisierung.

Spin-Bahn-Effekte haben auf die Bindungsenergie der Dikationen keinen Einfluss, da alle beteiligten Spezies entweder geschlossenschalig sind oder $m_l = 0$ gilt (m_l = Bahndrehimpuls-Quantenzahl); einzige Ausnahme ist die Asymptote $^2\text{X}^+ + ^1\text{H}^+$, für die eine empirische Spin-Bahn-Korrektur (gewichtetes Mittel) von 0.55^[24] und von 3.37 kcal mol⁻¹^[25] für $^2\text{P}_{1/2}/^2\text{P}_{3/2} \text{X}^+$ (X = Si bzw. Ge) angesetzt werden kann.

Tabelle 3 zeigt die auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)- und dem CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau berechneten unkorrigierten und Spin-Bahn-korrigierten Ionisierungsenergien (IE) der Atome (für Si und Ge die erste und zweite IE). Zum

Tabelle 3. Ionisierungsenergien (IE) [eV] der Atome auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)- und dem CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau. Die Zahlen in Klammern sind Spin-Bahn-korrigierte Werte nach den Daten in Tabelle 4. Die letzte Zeile gibt die mittlere Abweichung^[a] von den experimentellen Werten an.

	Atom	B3LYP	CCSD(T)	Exp.
IE(X) ^[b]	H	13.667	13.601	13.598 ^[d]
	Si	8.113 (8.108)	8.096 (8.091)	8.152 ^[e]
	Ge	7.831 (7.805)	7.884 (7.858)	7.899 ^[f]
IE(X ⁺) ^[c]	Si	16.397 (16.421)	16.217 (16.241)	16.345 ^[e]
	Ge	15.424 (15.570)	15.680 (15.826)	15.934 ^[f]
mittl. Abw. ^[a]		0.104 (0.078)	0.058 (0.033)	

[a] Berechnet nach $(\sum(\text{IE}_{\text{ber.}} - \text{IE}_{\text{exp.}})^2)^{1/2}/N$. [b] Für X = H: $^2\text{SH} \rightarrow ^1\text{SH}^+$; für X = Si, Ge: $^3\text{PX} \rightarrow ^2\text{PX}^+$. [c] $^2\text{PX}^+ \rightarrow ^1\text{SX}^{2+}$ (X = Si, Ge). [d] Lit. [40]. [e] Lit. [24]. [f] Lit. [25].

Vergleich sind die experimentellen Daten in der letzten Spalte aufgeführt; die dazugehörigen Energielevel der Grundzustandsterme von Si^0/Si^+ und Ge^0/Ge^+ enthält Tabelle 4. Die Coupled-cluster-Ergebnisse sind klar überlegen, was allerdings auf den besser gesättigten Basissatz zurück-

Tabelle 4. J -Energielevel (E_J) [eV] und gewichtete Mittel^[a] für Si-Atome und Si^+ -Ionen^[24] sowie für Ge-Atome und Ge^+ -Ionen.^[25]

Level	Si	Ge	Level	Si^+	Ge^+
$^3\text{P}_0$	0.00000	0.00000	$^2\text{P}_{1/2}$	0.00000	0.00000
$^3\text{P}_1$	0.00956	0.06908	$^2\text{P}_{3/2}$	0.03561	0.21912
$^3\text{P}_2$	0.02767	0.17481			
gew. Mittel ^[a]	0.01856	0.12014		0.02374	0.14608

[a] Gewichtetes Mittel, berechnet nach
$$\frac{\sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} (2J+1)E_J}{(2L+1)(2S+1)}$$

zuführen sein mag; B3LYP liefert also mit einer moderaten Triple-zeta-Basis durchaus adäquate Ergebnisse.

Es ist bemerkenswert, dass GeH^{2+} in unseren Experimenten beobachtet werden konnte, denn die erste Ionisierungsenergie von Wasserstoff ist 2.34 eV niedriger als die zweite Ionisierungsenergie von Ge ($^2\text{PGe}^+ \rightarrow ^1\text{SGe}^{2+}$); das bedeutet, dass eine exotherme interne Konversion und Dissoziation zu $^2\text{Ge}^+ + ^1\text{H}^+$ mit einer signifikanten Barriere behaftet sein muss (siehe Abbildung 2) und das Ion somit eine ausreichende Lebenszeit für mehrere tausend Schwingungen nach seiner Bildung aufweist. Unsere Ergebnisse bezüglich SiH^{2+} bestätigen die vorangegangenen Zuordnungen und die Q_{\min} -Werte (Q_{\min} = Verlust der kinetischen Energie des Dikationenstrahls) von Porter et al.^[20] der niedrigere experimentelle Wert von Koch et al.^[17] ist offensichtlich auf eine Interferenz durch $^{29}\text{Si}^+$ zurückzuführen. Wegen der stärker kovalenten Art der $\text{Si}^{2+}\text{-H}$ -Bindung ist SiH^{2+} wohl kurzlebiger als GeH^{2+} , da die stärkere Kovalenz ein näher am Si^{2+} -Fragment befindliches Wasserstoffelektron mit sich bringt. Folglich leistet die $(\text{Si}^+ + \text{H}^+)$ -Konfiguration einen größeren Beitrag zur Grundzustandswellenfunktion, sodass eine elektronische Umlagerung für dieses Ion wahrscheinlicher wird.

Eingegangen am 1. Dezember 1999 [Z14337]

- [1] D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7385.
- [2] *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 192 (Sonderheft: „Multiply Charged Ions“).
- [3] D. Schröder, M. Diefenbach, H. Schwarz, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 137.
- [4] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3639.
- [5] K. Nagesha, V. R. Marathe, D. Mathur, *Chem. Phys.* **1991**, 154, 125.
- [6] D. L. Wheathers, F. D. McDaniel, S. Matteson, J. L. Guggan, J. M. Anthony, M. A. Douglas, *Nucl. Instrum. Methods* **1991**, 56/57, 889.
- [7] H. Sakai, H. Stapelfeldt, E. Constant, M. Y. Ivanov, D. R. Matusek, J. S. Wright, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2217.
- [8] M. Hotokka, T. Kindstedt, P. Pyykkö, B. O. Roos, *Mol. Phys.* **1984**, 52, 23.
- [9] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **1989**, 67, 871.
- [10] T. T. Tsong, T. J. Kinkus, *Phys. Scr. T* **1983**, 4, 201, zit. Lit.
- [11] T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 78, 439.

- [12] C. J. Proctor, C. J. Porter, T. Ast, P. D. Bolton, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* **1981**, *16*, 454.
- [13] J. A. Pople, B. Tidor, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 533.
- [14] W. Koch, B. Liu, T. Weiske, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 147.
- [15] T. L. Wetzel, R. F. Welton, E. W. Thomas, R. F. Borkman, T. F. Moran, *J. Phys. B* **1993**, *26*, 49.
- [16] I. Ben-Itzhak, E. Y. Sidky, I. Gertner, Y. Levy, B. Rosner, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *192*, 157.
- [17] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 757.
- [18] Die Charge-stripping-Spektren von $^{70}\text{GeH}_2^+$ wurden unter chemischer Ionisierung von GeH_4 erhalten. Die Experimente wurden mit einem Viersektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer, E für elektrischer Sektor). Das Instrument wurde bereits in mehreren Artikeln detailliert beschrieben.^[26, 27] Die Experimente wurden wie folgt durchgeführt: $^{70}\text{GeH}_2^+$ wurde mit B(1)E(1) bei einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 3000$ massenselektiert und mit stationärem molekularem Sauerstoff bei 8 kV kollidiert, sodass die Ionen beim Passieren der Kollisionszelle im Durchschnitt 1.0–1.2 Stößen unterliegen.^[28] Dies hat sowohl Stoßaktivierungs- als auch Charge-stripping-Produkte zur Folge, was unter anderem zur Bildung kleiner Mengen an $^{70}\text{GeH}^+$ (m/z 35.5) führt. Glücklicherweise existiert kein ^{71}Ge -Isotop; das Vorliegen von $^{70}\text{GeH}_2^+$ bleibt allerdings wegen der Überlagerung von $^{72}\text{Ge}^{2+}$ unklar (siehe unten).
- [19] Die Grundzustandsgeometrien von GeH_n^+ ($n = 1, 2$) und GeH^{2+} in Tabelle 1 wurden mit Gaussian 94^[31] auf dem B3LYP-Niveau in Verbindung mit Triple-zeta-Basisätzen^[29, 30] berechnet. Auf dem CCSD(T)-Niveau in Verbindung mit den korrelationskonsistenten Basisätzen von Dunning^[32–34] wurden die energetischen Aspekte von GeH^{2+} nachberechnet und die Stabilität von SiH^{2+} bestätigt. Diese Rechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO 96^[35, 36] durchgeführt. Die 1s-Schale von Si und die 1s/2sp-Schalen von Ge wurden mit der Frozen-core-Näherung von der Expansion ausgenommen. Die Rechnungen wurden auf dem Cray-YMP-Rechner des Konrad-Zuse-Zentrums für Informationstechnik, Berlin, durchgeführt.
- [20] C. J. Porter, C. J. Proctor, T. Ast, J. H. Beynon, *Croat. Chem. Acta* **1981**, *54*, 407.
- [21] P. Jackson, N. Sändig, D. Schröder, H. Schwarz, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] $\omega_e = 841 \text{ cm}^{-1}$ für $^{28}\text{SiH}^{2+}$ mit $R_e = 1.789 \text{ \AA}$ und $E = -289.04721$ Hartree (B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau).
- [23] Eine Populationsanalyse ist auf dem CCSD(T)-Niveau nicht möglich, da die Dichtematrix nicht berechnet wird.
- [24] W. C. Martin, R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12*, 323.
- [25] J. Sugar, A. Musgrove, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 1213.
- [26] C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91.
- [27] R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5970.
- [28] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 169.
- [29] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [30] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [32] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [33] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [34] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] H.-J. Werner und P. J. Knowles, mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, M. J. O. Deegan, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schuetz, H. Stoll, T. Thorsteinsson und D. L. Cooper, MOLPRO 96, Ab-initio-Programmpaket, **1996**.
- [36] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- [37] P. Jackson, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1203.
- [38] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [39] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 2 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**.
- [40] S. G. Lias in *NIST Standard Reference Database* (Hrsg.: W. G. Mallard, P. J. Linstrom), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, **1998**.

4-(N-Methylhydrazino)-7-nitro-2,1,3-benzooxadiazol (MNBDH) als neuartiges fluorogenes Peroxidasesubstrat**

Jörg Meyer, Andrea Büldt, Martin Vogel und Uwe Karst*

Enzyme bieten eine Reihe attraktiver Eigenschaften für analytische Anwendungen. Ihre katalytische Aktivität erlaubt niedrige Nachweisgrenzen bei gleichzeitig hoher Selektivität für ausgewählte Substrate auch in komplexen Matrices. Peroxidasen sind in diesem Zusammenhang besonders populär, da die Detektion von H_2O_2 mit Umsetzungen gekoppelt werden kann, die H_2O_2 liefern. Neben Art und Aktivität der Peroxidase übt auch das eingesetzte chromogene oder fluorogene Substrat einen entscheidenden Einfluss auf die Nachweisgrenze der enzymatischen Reaktion aus. Oftmals spielen die Eigenschaften des gebildeten Reaktionsprodukts eine wesentliche Rolle. Verschiedene Gruppen organischer Substanzen, beispielsweise aromatische Amine wie *o*-Phenylendiamin (OPD)^[1] oder 3,3'-5,5'-Tetramethylbenzidin (TMB),^[2] aber auch 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazolin)-6-sulfonat-Diammoniumsalz (ABTS)^[3] wurden als chromogene Substrate eingesetzt. Als nachweisstärkere fluorogene Substrate sind *p*-Hydroxyphenylcarbonsäuren, insbesondere *p*-Hydroxyphenyllessigsäure (pHPA), populär.^[4]

Der Nachteil der letztgenannten Substrate besteht vor allem darin, dass das pH-Optimum für die enzymatische Reaktion im schwach sauren Bereich liegt,^[5] während optimale Fluoreszenz nur bei deutlich alkalischem pH-Wert erreicht wird.^[4] Als nachteilig erweist sich auch das kurzzeitige Anregungsmaximum der gebildeten Fluorophore. Bei den bekannten fluorogenen Substraten entsteht in der Regel kein definiertes Oxidationsprodukt, sondern ein Produktge-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Karst, Dipl.-Chem. J. Meyer, Dipl.-Chem. M. Vogel
Anorganisch-chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-33169
E-mail: uwe.karst@uni-muenster.de

Dr. A. Büldt
BASF AG, Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.