

Wasserstoffatomen durch die Rekombination von Protonen mit den hydratisierten Elektronen zu verhindern.^[3]

Ein alternativer Lösungsansatz ist die Solvatisierung des Elektrons in einem Nanotröpfchen. Hydratisierte Elektronen in der Gasphase ($(\text{H}_2\text{O})_n^-$) wurden erstmals von Haberland et al. beobachtet, und ihre spektroskopischen Eigenschaften^[4] wie auch die Zerfallskinetik^[5] wurden eingehend untersucht. Arbeiten zur Reaktivität von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ befassten sich hauptsächlich mit Elektroneneinfang-Reaktionen.^[6] Vor kurzem wurde nachgewiesen, dass Nanotröpfchen, die aus nur 10–50 Wassermolekülen bestehen, hinreichend groß sind, um das Verhalten einer Lösung zu zeigen.^[7] Für eine Reihe bekannter Reaktionen in makroskopischer Lösung konnten analoge Prozesse im Nanotröpfchen gefunden werden.^[7a]

Hier untersuchen wir die Reaktion von Acetonitril mit hydratisierten Elektronen ($(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $n=25–60$) in einem Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometer. Vor über 25 Jahren wurde diese Reaktion EPR-spektroskopisch in Lösung beobachtet, das Produkt wurde jedoch nicht identifiziert.^[3]

Der Verlauf der Reaktion ist durch Massenspektren bei unterschiedlichen Reaktionszeiten in Abbildung 1 dargestellt. Da während des gesamten Experiments ein konstanter Druck des Acetonitril-Reaktanten im Instrument herrscht, findet die Reaktion schon während der Akkumulation der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Nanotröpfchen in der ICR-Zelle statt, sodass Produkte schon zur nominellen Zeit $t=0$ detektiert werden. Die Produkt-Signale sind relativ zu den solvatisierten Elektronen

Reaktionsmechanismen

Addition eines Wasserstoffatoms an Acetonitril durch hydratisierte Elektronen in Nanotröpfchen**

O. Petru Balaj, Iulia Balteanu, Brigitte S. Fox-Beyer,
Martin K. Beyer* und Vladimir E. Bondybey*

Solvatisierte Elektronen sind die fundamentalsten Modellsysteme für Elektronentransferreaktionen, und sie spielen eine wichtige Rolle in der Radiochemie und Biologie sowie in der organischen und anorganischen Synthese.^[1] Das hydratisierte Elektron (e_{aq}^-) und weitere transiente Spezies in wässriger Lösung, darunter das Wasserstoffatom ('H), das Hydroxyl-Radikal ('OH) und das Radikal anion des Sauerstoffs ('O[−]), sind in der Radiochemie untersucht worden, insbesondere mithilfe der Pulsradiolyse.^[2] Die Interpretation der Ergebnisse wird jedoch dadurch erschwert, dass allein für die Radiolyse von reinem Wasser 33 unterschiedliche Reaktionen aufgeführt sind,^[2] durch die die Primärspesies nicht nur in neue Radikale, sondern auch ineinander umgewandelt werden. Um die Reaktivität des hydratisierten Elektrons (e_{aq}^-) zu untersuchen, werden die Experimente deshalb in Pufferlösungen bei pH 12 durchgeführt, um die Bildung von

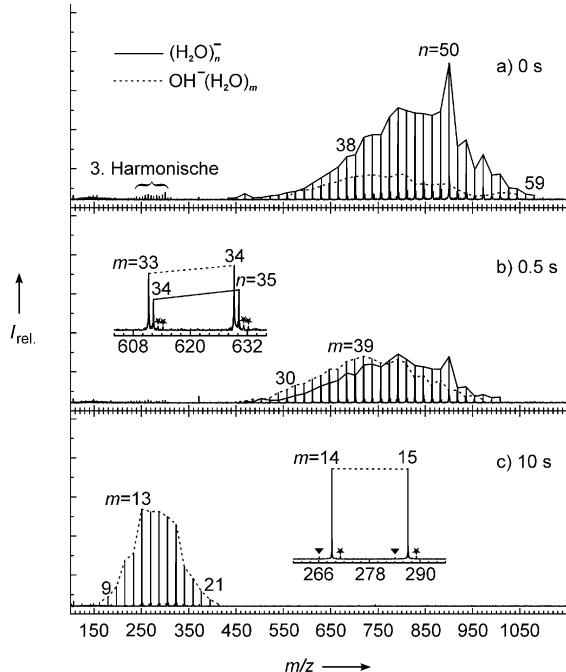
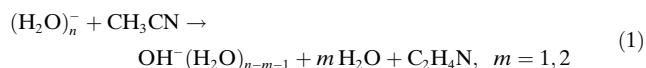


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktion von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ mit Acetonitril nach 0 s (a), 0,5 s (b) und 10 s (c) (I_{rel} = relative Intensität). Schon bei 0 s lassen sich die Reaktionsprodukte, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_m$, erkennen. Nach 0,5 s haben etwa 50% der Ionen reagiert, und nach 10 s ist $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ vollständig in Produkte umgewandelt worden. Die mit * gekennzeichneten Signale sind auf den natürlichen Anteil von ¹⁸O in den Wassermolekülen zurückzuführen. Mit ▼ sind Signale der Verunreinigung $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_p$ markiert.

[*] Dr. M. K. Beyer, Prof. Dr. V. E. Bondybey, O. P. Balaj, I. Balteanu, Dr. B. S. Fox-Beyer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13416
E-mail: beyer@ch.tum.de
bondybey@ch.tum.de

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Europäische Union über das Research Training Network „Reactive Intermediates“.

um eine Einheit zu niedrigeren Massen verschoben, was darauf hinweist, dass ein Wasserstoffatom den Cluster verlassen hat. Die Verteilung der Produkte ist breit und ähnelt abgesehen von einer leichten Verschiebung zu geringeren Werten von n der Verteilung der Reaktantcluster, woraus sich schließen lässt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht stark größenabhängig ist. Die Gesamtreaktion kann durch Gleichung (1) beschrieben werden.



Offensichtlich gibt eines der Wassermoleküle des Nanotröpfchens ein Wasserstoffatom ab, und es wird ein hydratisiertes Hydroxid-Ion gebildet. Außerdem bedeutet die Verschiebung der Produktverteilung hin zu einer geringeren Zahl von Liganden, dass die Gesamtreaktion hinreichend exotherm ist, um ein oder mehrere Wassermoleküle zu verdampfen. Nach 0.5 s hat etwa die Hälfte der Ionen reagiert, und nach 10 s ist praktisch alles $(H_2O)_n^-$ in $OH^-(H_2O)_n$ umgewandelt worden. Obwohl Acetonitril eindeutig an der Reaktion teilnimmt, wurden im ersten Reaktionsschritt keine Cluster nachgewiesen, die Acetonitrilmoleküle enthalten.

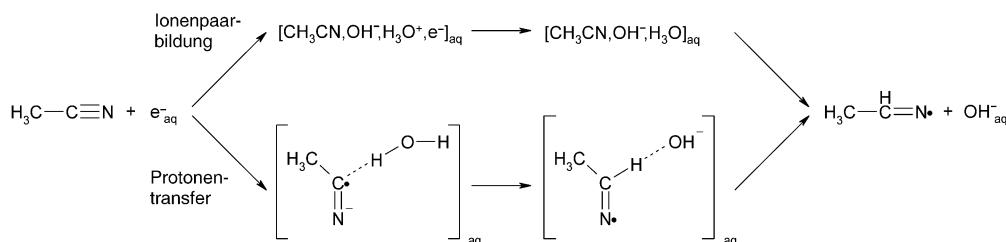
Mit der Reaktion geht eine durch Stöße und Schwarzkörperstrahlung induzierte Cluster-Fragmentierung einher, die bei den Nanotröpfchen zu einem schrittweisen Verlust einzelner Wassermoleküle führt.^[7a] Nach längeren Reaktionszeiten (wenn die Zahl der Wassermoleküle auf unter etwa $n = 15$ gesunken ist) wird offensichtlich die Aufnahme eines Acetonitrilmoleküls in die stark basischen $OH^-(H_2O)_n$ -Cluster möglich, woraus eine $OH^-(H_2O)_nCH_3CN$ -Spezies hervorgeht. Das Endprodukt ihrer weiteren Fragmentierung ist ein $OH^-(H_2O)_2CH_3CN$ -Komplex, der unter den Bedingungen unseres Experiments stabil zu sein scheint.

Zwar belegen die Massenspektren eindeutig den Verlust eines Wasserstoffatoms, jedoch kann die bei der Reaktion gebildete neutrale Spezies nicht direkt nachgewiesen werden. Aus den Massenspektren ist auch nicht herauszulesen, ob das H-Atom als freies Atom abgegeben wird, ob es an das Acetonitrilmolekül addiert oder ob andere Fragmente wie CN oder HCN entstehen. Gleichwohl muss die beobachtete Reaktion sowohl thermochemisch als auch mechanistisch möglich sein. Die Potentialfläche von $CH_3CN + H$ wurde von Wang et al. auf G3-Niveau theoretisch untersucht, und die Ergebnisse stimmten ausgezeichnet mit den verfügbaren experimentellen Daten überein.^[8] Von den elf untersuchten Möglichkeiten ist das Produkt der Wasserstoffaddition am Kohlenstoffatom, CH_3CHN , klar das thermochemisch günstigste und gleichzeitig das mechanistisch wahrscheinlichste, da es die niedrigste Barriere für die Wasserstoffaddition aufweist.

Schema 1 illustriert zwei Mechanismusvorschläge, die sich hinsichtlich der anfangs aktivierten Spezies unterscheiden. Neueren Rechnungen zufolge sind Strukturen, die ein H_3O^+ - OH^- -Ionenpaar enthalten, stabile Minima auf der Potentialfläche von $(H_2O)_n^-$ mit $n = 11$ und $n = 14$.^[9] Zwar sind diese Strukturen keine globalen Minima, aber die Bildung solcher Ionenpaare im Stoßkomplex könnte durch das große Dipolmoment von CH_3CN (3.924 D) induziert werden. Ist das H_3O^+ -Ion erst einmal gebildet, könnte es mit dem Elektron rekombinieren, und das daraus resultierende H-Atom wird an das Acetonitril addiert, wie es in Radiolysestudien beobachtet wurde.^[10]

An dem zweiten, ebenso spekulativen Mechanismus ist ein solvensstabilisiertes kovalentes Radikal anion als reaktive Zwischenstufe beteiligt. Für CO_2^- ^[11] und das Uracil-Anion^[12] ist erwiesen, dass die Solvatisierung mit einem einzelnen Wassermolekül zu einer erheblich höheren Elektronenaffinität führt, was zumindest beim CO_2^- mit einer deutlichen Änderung der Geometrie und der elektronischen Struktur einhergeht. Während CH_3CN^- in der Gasphase ein Dipolgebundenes Anion ist,^[13] erzeugen Überschusselektronen in kondensiertem Acetonitril reaktive Spezies,^[14] und quanten-chemische Rechnungen (Modell des polarisierbaren Kontinuums) ergeben dafür einen CCN-Winkel von 125.4° .^[14c] Es ist naheliegend, dass Hydratisierung einen ähnlichen Effekt hat und CH_3CN^- in ein kovalentes Radikal anion umgewandelt wird. Wenn es beim Stoß von CH_3CN mit $(H_2O)_n^-$ gebildet wird, könnte dieses Radikal anion ein Proton aus dem Nanotröpfchen abstrahieren, wobei ein neutrales CH_3CHN verdampft und $OH^-(H_2O)_n$ zurückgelassen wird.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass Reaktivitätsstudien zu organischen Molekülen in Nanotröpfchen mit hydratisierten Elektronen Informationen liefern können, die durch Pulsradiolyse in makroskopischen Lösungen nicht zugänglich sind. In der Cluster-Studie können die Produktzusammensetzungen mithilfe der Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden; hier haben wir gezeigt, dass das hydratisierte Elektron tatsächlich den Transfer eines H-Atoms vom Wasser zum Acetonitril induziert. Die Bildung eines solvensstabilisierten kovalenten Radikal anions ist eine plausible Zwischenstufe, die die Reaktivität des Wassers in Nanotröpfchen erklären kann.



Schema 1. Vorgeschlagene Mechanismen der Bildung von $OH^-(H_2O)_m$. In der einen Variante induziert das große Dipolmoment des Acetonitrils die Bildung des H_3O^+ - OH^- -Ionenpaares im Stoßkomplex, gefolgt von einer Hydroniumionen-Elektronen-Rekombination. Das daraus hervorgehende H-Atom addiert an Acetonitril. Im zweiten Mechanismus ist ein solvensstabilisiertes kovalentes Radikal anion als Zwischenstufe beteiligt. Ein Proton kann von einem Wassermolekül übertragen werden, CH_3CHN verdampft und $OH^-(H_2O)_m$ bleibt zurück.

sierten Radikalions als reaktive Zwischenstufe ist möglicherweise der erste Schritt in der organischen Chemie des hydratisierten Elektrons.

Experimentelles

Die Experimente wurden an einem modifizierten Bruker/Spectrospin-CMS47X-Massenspektrometer, das mit einem Apex-III-Messrechner und einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Laserverdampfungsquelle^[15] ausgestattet ist, durchgeführt. Die hydratisierten Elektronen ($(H_2O)_n^-$, $n=25-60$) wurden erzeugt durch Laserverdampfung eines festen Zink-Targets mit dem 5-ns-Puls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (Continuum Surelite II, 10 Hz, 5 mJ Pulsennergie), gefolgt von der Überschallexpansion des heißen Plasmas in einem 50 μ s langen Heliumpuls, der Spuren von Wasser enthielt. Die $(H_2O)_n^-$ -Ionen wurden durch ein elektrostatisches Linsensystem durch vier differentielle Pumpstufen transferiert und in der ICR-Zelle gespeichert. Acetonitril (Aldrich, 99.93+%) wurde durch drei Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen von gelösten Gasen befreit und durch ein Nadelventil in den Ultrahochvakuum-Bereich der ICR-Zelle eingelassen. Dabei erhöhte sich der Basisdruck von 2×10^{-10} auf 9.6×10^{-9} mbar, woraus sich nach der Theorie der mittleren Dipolorientierung^[16] eine Stoßfrequenz von 0.55 s⁻¹ ergibt. Die tatsächliche Stoßfrequenz ist aufgrund der endlichen Größe der Nanotröpfchen wahrscheinlich höher.

Eingegangen am 22. Mai 2003 [Z51953]

Stichwörter: Gasphasenreaktionen · Hydratisierte Elektronen · Nanotröpfchen · Radikalionen · Wasserstofftransfer

- [1] a) R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599; b) M. Anbar, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1969**, *7*, 115; c) U. Schindewolf, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 190; d) P. A. Anderson, D. Barr, P. P. Edwards, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1501.

- [2] Übersichtsartikel: G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
 [3] N. C. Verma, R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2139.
 [4] a) J. V. Coe, G. H. Lee, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3980; b) P. Ayotte, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 811.
 [5] M. K. Beyer, B. S. Fox, B. M. Reinhard, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9288, zit. Lit.
 [6] a) L. A. Posey, M. J. DeLuca, P. J. Campagnola, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1178; b) S. T. Arnold, R. A. Morris, A. A. Viggiano, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2900.
 [7] a) V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *21*, 277, zit. Lit.; b) B. S. Fox, O. P. Balaj, I. Balteanu, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5534.
 [8] B. S. Wang, H. Hou, Y. S. Gu, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 156.
 [9] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1130.
 [10] a) I. Draganić, Z. Draganić, L. Petković, A. Nikolić, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7193; b) P. Neta, R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1654.
 [11] T. Tsukuda, M. Saeki, R. Kimura, T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7846; M. Saeki, T. Tsukuda, S. Iwata, T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6333.
 [12] J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, H. L. de Clercq, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8.
 [13] a) C. G. Bailey, C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6976; b) M. Gutowski, K. D. Jordan, P. Skurski, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2624.
 [14] a) I. A. Shkrob, M. C. Sauer, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9120; b) I. A. Shkrob, K. Takeda, F. Williams, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9132; c) C.-G. Xia, J. Peon, B. Kohler, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8855.
 [15] C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4870.
 [16] L. Bass, T. Su, W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 119.