

Molekularstrahlen

Stabilität und Coulomb-Explosion mehrfach geladener Ionen in der Gasphase**

Detlef Schröder*

Stichwörter:

Charge Stripping · Coulomb-Explosion · Dianionen · Metallkomplexe · Molekularstrahlen

Seit Pauling 1933 die Existenz von He_2^{2+} vorhergesagt hat,^[1] ziehen mehrfach geladene Molekülionen beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich, da sie an den Prinzipien der chemischen Bindung röhren.^[2] Während von einem Atom bei hinreichender Energiezufuhr alle Elektronen entfernt werden können, ist die mehrfache Ionisation von Molekülen bei Abwesenheit einer stabilisierenden Umgebung schwierig, denn schließlich müssen bindende Elektronen entzogen werden. Hinzu kommt die außerordentlich starke Coulomb-Abstoßung, die sich aus der Lokalisation gleichnamiger Ladungen an unterschiedlichen Kernen ergibt und oft einen Zerfall unter Ladungstrennung („Coulomb-Explosion“) bewirkt. Der Ausdruck trifft den Sachverhalt recht gut, da im Augenblick der Ladungstrennung die elektrostatische Abstoßung zu einer Freisetzung kinetischer Energie in der Größenordnung einiger Elektronenvolt (eV) führt. In der Konsequenz lassen sich in der Gasphase fast alle Moleküle in Monokationen überführen, während nur eine begrenzte Zahl von Verbindungen Dikationen bildet und nur wenige kleine Moleküle mit höheren Ladungszuständen bekannt sind.^[3,4] In erster Näherung wird die Stabilität eines molekularen Dikations durch die Kreuzung der bindenden Potentialenergikurve von

$[\text{AB}]^{2+}$ und der stark repulsiven Wechselwirkung zwischen den Monokationen A^+ und B^+ bestimmt (Abbildung 1 a).

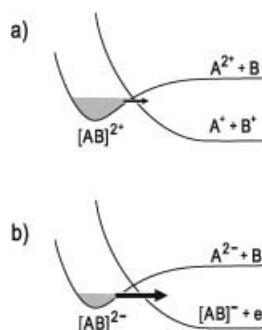


Abbildung 1. Potentialdiagramme eines Dikations $[\text{AB}]^{2+}$ (a) und eines Dianions AB^{2-} (b) mit den zugehörigen Asymptoten der einfach geladenen Fragmente $\text{A}^+ + \text{B}^+$ bzw. $[\text{AB}]^- + \text{e}^-$. Die grau schattierten Flächen deuten die Stabilitätsbereiche von $[\text{AB}]^{2+}$ und $[\text{AB}]^{2-}$ an, die waagerechten Pfeile symbolisieren das Durchtunnen der Barrieren.

In kleinen mehrfach geladenen Anionen ist die Situation noch extremer, da Elektronen die durch die Kreuzung der Potentialflächen resultierende Barriere sehr leicht durchtunnellen können, was an eine Existenz langlebiger Dianionen besondere Anforderungen stellt (Abbildung 1 b). Richtungsweisende Arbeiten gehen auf Cederbaum et al. zurück, die mit theoretischen Methoden die Existenz mehrerer kleiner Dianionen vorhergesagt haben,^[5] wobei $[\text{BeF}_4]^{2-}$ der wohl kleinste Kandidat ist.^[6,7]

Ein Durchbruch bei experimentellen Arbeiten zu mehrfach geladenen Ionen kam mit der Entwicklung der Electrospray-Ionisation (ESI),^[8] die es ermöglicht, relativ kleine mehrfach geladene Ionen direkt aus der Lösung zu erzeugen. Die ESI-Methode ist in dieser

Hinsicht sehr vielseitig und macht eine Vielzahl mehrfach geladener Anionen und Kationen zugänglich. Besonders im Hinblick auf kleine Moleküle liefern aber auch andere massenspektrometrische Methoden wertvolle Ergebnisse.^[9] Im Folgenden werden einige neuere Resultate zu mehrfach geladenen Ionen vorgestellt.

Mehrfach geladene Kationen wurden in einigen jüngeren Arbeiten beschrieben. Duncan et al. konnten durch Modifikation der Bedingungen in einer Cluster-Ionenquelle nach Smalley erstaunlich gute Ausbeuten kleiner Dikationen wie $[\text{Mg}(\text{CO}_2)_n]^{2+}$ ($n = 1-3$), $[\text{Si}(\text{Ar})_n]^{2+}$ ($n = 1-4$) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ erzielen.^[10] Insbesondere das $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Ion mag als Beispiel für die Gravitation dienen, die bei der Optimierung der Ionisationsbedingungen zu meistern war. Die Ionisierungsenergie (IE) des Co^+ -Ions beträgt 17.08 eV und liegt damit mehr als 4 eV oberhalb von $\text{IE}(\text{H}_2\text{O}) = 12.60$ eV. Unter strikten Einzelstoßbedingungen würde ein durch Laserionisation gebildetes Co^{2+} -Dikation mit neutralem Wasser daher nur Elektronentransfer und nicht die erwünschte Assoziation zum metastabilen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Dikation eingehen. Im Gegenzug würde ein intensives Kühlen mit einem inertem Puffergas eine Äquilibrierung des Gesamtsystems und somit ausschließlich die Bildung von Monokationen ergeben. Zum Erfolg führte letztlich die Anwendung der maximal möglichen Laserleistung sowie fein abgestimmter Gaspulse und Gasdrücke. Die Methode unterliegt zwar einigen Einschränkungen, bildet aber einen neuen, direkten Zugang zu ansonsten nur schwer erhältlichen molekularen Dikationen.

[*] Dr. D. Schröder
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin
(Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de

[**] Dem MCNet der Europäischen Kommission wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

Ein mehrfach geladenes Kation, das derzeit besonders intensiv untersucht wird, ist das $[CO_2]^{2+}$ -Dikation,^[11] das möglicherweise bei den nichtthermischen Sauerstoffverlusten aus der Marsatmosphäre eine Rolle spielt. Kurz lässt sich der Zusammenhang wie folgt darstellen:^[12] Im Unterschied zur Erde fehlen dem Mars atmosphärische Schichten, die das Eindringen energiereicher Strahlung verhindern würden. In höheren Schichten der Marsatmosphäre können daher Photonen mit Energien von mehr als 37.4 eV neutrales CO_2 – den Hauptbestandteil der Marsatmosphäre – direkt zum entsprechenden Dikation ionisieren. Nun ist aber bereits für den Grundzustand von $[CO_2]^{2+}$ der Zerfall in die einfach geladenen Fragmente $[CO]^+$ und O^+ äußerst exotherm (ca. 5.1 eV).^[13] Der Großteil dieser Energie wird dabei in einer Coulomb-Explosion als kinetische Energie freigesetzt, wobei es einem Teil der schnellen O^+ -Fragmenten gelingt, dem Schwerefeld des Mars zu entkommen.

Noch höhere langlebige Ladungszustände bei kleinen Molekülen wurden nur bei wenigen Trikationen beobachtet, und erst ein einziges Tetrakation ist bislang beschrieben.^[4] Daher ist es recht bemerkenswert, dass das zweiatomige UF^{3+} nicht nur langlebig ist, sondern sogar thermochemisch stabil,^[14] „thermochemische Stabilität“ bedeutet hierbei, dass der Grundzustand von $[UF]^{3+}$ energetisch unterhalb aller möglichen Fragmente einschließlich der Asymptote der Ladungstrennung in $U^{2+} + F^+$ liegt. Kürzlich haben nun Harvey und Kaczorowska die einfach koordinierte Spezies $[Zr(CH_3CN)]^{4+}$ als erfolgversprechenden Kandidaten für ein kleines vierfach positiv geladenes Molekül mit einer für den experimentellen Nachweis ausreichenden Lebenszeit vorgeschlagen, wobei die Autoren jedoch einräumen, dass die Erzeugung dieses Teilchens schwierig sein könnte.^[15] Der maximal erreichbare Ladungszustand hängt natürlich von der Größe des Systems ab. Schon bei etwas erhöhter Solvatation lassen sich mehrfach geladene Metallkomplexe leicht durch ESI erzeugen, z.B. $[In(L)_4]^{3+}$ und $[Y(L)_5]^{3+}$ mit L = Dimethylsulfoxid.^[16,17]

Wie oben ausgeführt, sind die Stabilitätskriterien im Falle der mehrfach geladenen Anionen noch strikter, da

die Ladungstrennung durch Elektronenverlust erfolgen kann. So sind das in Lösung wohlbekannte Oxalat-Dianion ($[C_2O_4]^{2-}$) wie auch das cyclische Kronat-Dianion ($[C_5O_5]^{2-}$) in der Gasphase nicht stabil. Beide können nur in Gegenwart mehrerer Wassermoleküle nachgewiesen werden,^[18,19] was für die Analytik dieser Verbindungsklassen interessant ist. Ebenso ist in der Reihe der 1,ω-Diolatodiine $^-O(C\equiv C)_nO^-$ erst das Dodecahexaiderivat $[C_{12}O_2]^{2-}$ ($n=6$) stabil gegen Elektronenverlust.^[20] Dianionen können außer dem Verlust eines Elektrons auch Coulomb-Explosionen unter Bildung zweier Monoanionen eingehen. Ein neueres Beispiel dafür sind die Fragmentierungen von dianionischen Eisen-Schwefel-Cubanen ($[Fe_4S_4X_4]^{2-}$; X = Cl, Br, SC_2H_5), die symmetrisch in zwei $[Fe_2S_2X_2]^{2-}$ -Einheiten spalten.^[21,22] Bemerkenswert ist, dass die entsprechenden Monoanionen, $[Fe_4S_4X_4]^-$, ganz andersartige Fragmentierungsmuster aufweisen. Daraus wurde geschlossen, dass die Coulomb-Abstoßung die symmetrische Spaltung des Cubanskeletts forciert.^[22]

Neue methodische Perspektiven wurden kürzlich von Nielsen et al. aufgezeigt,^[23] denen es gelang, kleine Dianionen durch Ladungsabzug (charge stripping, CS) von Anionen bei Stoßenergien von 50 keV zu erzeugen. Die CS-Methode, entwickelt 1973 durch Beynon et al.,^[24] basiert auf dem Abzug eines Elektrons aus einem massenselektierten Ionenstrahl in einem Hochenergiestoß mit einem quasistationären Stoßpartner. Im Normalfall wird ein Mono- in ein Dikation überführt: $[AB]^- + e \rightarrow [AB]^{2-} + e$. Nielsen et al. haben nun die umgekehrte Strategie verfolgt, d.h. das Hinzufügen eines Elektrons zu einem massenselektierten Anionenstrahl, wobei nun auch das Stoßgas am CS-Prozess beteiligt ist. Drei Umstände erwiesen sich als ausschlaggebend für die erfolgreiche Umsetzung dieses Ansatzes: 1) Es wurden Komplexe redoxaktiver Übergangsmetalle als Vorstufen gewählt, sodass der Übergang $[AB]^- + e \rightarrow [AB]^{2-}$ ohne gravierende Änderungen der Bindungsverhältnisse erfolgen kann. 2) Es wird bei einer ungewöhnlich hohen Stoßenergie von 50 keV gearbeitet, was sowohl die notwendige Energie für den endothermen Elektronentransfer als auch eine gerin-

ge Kontaktzeit zwischen Molekularstrahl und Stoßgas sicherstellt. 3) Als Stoßpartner wurde Natriumdampf eingesetzt, sodass bedingt durch die niedrige Ionisierungsenergie von Natrium ($IE = 5.14$ eV) der Elektronentransfer noch vergleichsweise einfach ist; im Unterschied dazu wurde unter den gleichen Bedingungen mit Sauerstoff ($IE = 12.07$ eV) als Stoßgas keine Bildung von Dianionen beobachtet.

Zum Beleg ihrer Methode untersuchten Nielsen et al. die CS-Prozesse $[Cr(SCN)_4]^- + e \rightarrow [Cr(SCN)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_4]^- + e \rightarrow [Fe(CN)_4]^{2-}$ und $[Pt(NO_2)_2]^- + e \rightarrow [Pt(NO_2)_2]^{2-}$, wobei die Elektronen vom Natrium stammen. Neben dem bloßen CS-Prozess konnten Nielsen et al. mithilfe energieauflösender Experimente auch das Fragmentierungsverhalten der gebildeten Dianionen untersuchen. So führt die Coulomb-Explosion des $[Cr(SCN)_4]^{2-}$ -Dianions zu den beiden Monoanionen $[Cr(SCN)_3]^-$ und SCN^- , deren Signalformen durch die bei der Ladungstrennung freigesetzte kinetische Energie jeweils charakteristische Verbreiterungen aufweisen.

Zusammengefasst bietet die Chemie und Physik mehrfach geladener Ionen auch heute noch anspruchsvolle Herausforderungen an Theorie und Experiment, wobei die jüngsten Fortschritte auf experimenteller Seite dazu beitragen werden, bestehende Fragen zu beantworten und neue aufzuwerfen. Manchem mögen mehrfach geladene Ionen auf den ersten Blick als bloße Kuriositäten aus massenspektrometrischen Labors erscheinen. Ohne hier weiter auf die immense Relevanz mehrfach geladener Ionen für die Analytik von Biomolekülen einzugehen, zeigen die obigen Beispiele auf, welche Bedeutung mehrfach geladene Molekülionen in Anwendungen oder auch atmosphärischen Prozessen haben.

[1] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 56.

[2] Siehe beispielsweise das MCInet der EU-Kommission: <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/mcinet/welcome.htm>.

[3] Große Biomoleküle können hingegen sehr leicht etliche Ladungen tolerieren. Beschrieben ist ein jüngeres Beispiel eines Pentadecakisaniions: J. Wu, S. A. McLuckey, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 577.

- [4] D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7385.
- [5] A. Dreuw, L. Cederbaum, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 181.
- [6] H. G. Weickert, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8877.
- [7] Zum experimentellen Nachweis, siehe: R. Middleton, J. Klein, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 3515.
- [8] J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871.
- [9] Siehe z.B.: D. Schröder, H. Schwarz, J. Wu, C. Wesdemiotis, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 258, zit. Lit.
- [10] N. R. Walker, G. A. Grieves, J. B. Jaeger, R. S. Walters, M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 285.
- [11] P. Franceschi, R. Thissen, J. Zabka, J. Roithova, Z. Herman, O. Dutuit, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 507, zit. Lit.
- [12] O. Witasse, O. Dutuit, J. Lilenstein, R. Thissen, J. Zabka, C. Alcaraz, P.-L. Blely, S. W. Bouger, S. Engel, L. H. Andersen, K. Seiersen, *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*, 104/1.
- [13] H. Hogreve, *J. Phys. B* **1995**, *28*, L263.
- [14] D. Schröder, M. Diefenbach, T. M. Kläpötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 137.
- [15] J. N. Harvey, M. Kaczorowska, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 517.
- [16] A. A. Shvartsburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12343.
- [17] A. T. Blades, P. Jayaweera, M. G. Ikonomou, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *101*, 325.
- [18] X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3631.
- [19] T. B. Arthur, M. Peschke, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 1017.
- [20] P. Schwerdtfeger, A. Hammerl, R. Wessendrup, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 341.
- [21] X. Yang, X.-B. Wang, S. Q. Niu, C. J. Pickett, T. Ichijo, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 163401.
- [22] X. Yang, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 797.
- [23] A. B. Nielsen, P. Hvelplund, B. Liu, S. B. Nielsen, S. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9592.
- [24] R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *11*, 490.

Reactive Intermediate Chemistry

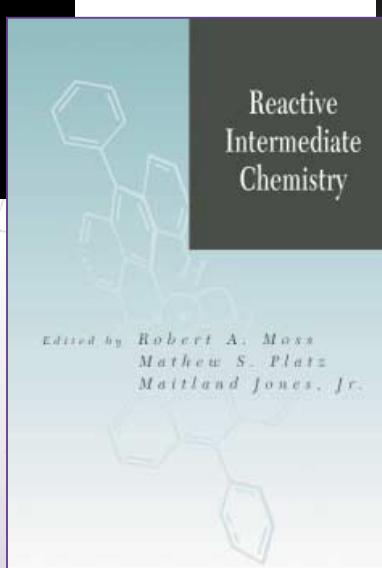
Robert A. Moss, Rutgers University
Matthew S. Platz, Ohio State University
Maitland Jones, Princeton University

ISBN 0-471-23324-2 • 1,080 pages • Cloth
\$99.95 / £64.50 / €90.90
December 2003

Reactive Intermediate Chemistry presents a detailed and timely examination of key intermediates central to the mechanisms of numerous organic chemical transformations. Spectroscopy, kinetics, and computational studies are integrated in chapters dealing with the chemistry of carbocations, carbanions, radicals, radical ions, carbenes, nitrenes, arynes, nitrenium ions, diradicals, etc. Nanosecond, picosecond, and femtosecond kinetic realms are explored, and applications of current dynamics and electronic structure calculations are examined.

Reactive Intermediate Chemistry provides a deeper understanding of contemporary physical organic chemistry, and will assist chemists in the design of new reactions for the efficient synthesis of pharmaceuticals, fine chemicals, and agricultural products. Among its features, this authoritative volume is:

- Edited and authored by world-renowned leaders in physical organic chemistry.
- Ideal for use as a primary or supplemental graduate textbook for courses in mechanistic organic
- Enhanced by supplemental reading lists and summary overviews in each chapter.



 **WILEY**

CONTENTS

Preface

PART 1: REACTIVE INTERMEDIATES

1. Carbocations [R.A. McClelland]
2. Crossing the Borderline Between SN1 and SN2 Nucleophilic Substitution at Aliphatic Carbon [T.L. Amyes, et al.]
3. Carbanions [S. Gronert]
4. Radicals [M. Newcomb]
5. Non-Kekulé Molecules as Reactive Intermediates [J.A. Berson]
6. Organic Radical Ions [H.D. Roth]
7. Singlet Carbenes [M. Jones Jr. and R.A. Moss]
8. Stable Singlet Carbenes [G. Bertrand]
9. Triplet Carbenes [H. Tomioka]
10. Atomic Carbon [P.B. Shevlin]
11. Nitrenes [M.S. Platz]
12. Synthetic Carbene and Nitrene Chemistry [M.P. Doyle]
13. Nitrenium Ions [D.E. Falvey]
14. Silylenes [W. Ando and N. Tokitoh]
15. Strained Hydrocarbons: Structures, Stability, and Reactivity [K.B. Wiberg]
16. Arynes [M. Winkler, et al.]

PART 2: METHODS AND TEMPORAL REGIMES

17. Matrix Isolation [T. Bally]
18. Nanosecond Laser Flash Photolysis: A Tool for Physical Organic Chemistry [J.C. Scaiano]
19. The Picosecond Realm [E. Hilinski]
20. Reactions on the Femtosecond Time Scale [J.E. Baldwin]
21. Potential Energy Surfaces and Reaction Dynamics [B.K. Carpenter]
22. The Partnership Between Electronic Structure Calculations and Experiments in the Study of Reactive Intermediates [W.T. Borden]