

Infrarotspektroskopie isolierter protonierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Fingerprint-Bereich: protoniertes Naphthalin**

Ulrich J. Lorenz, Nicola Solcà, Joël Lemaire, Philippe Maître und Otto Dopfer*

Man nimmt an, dass die fünf Infrarot(IR)-Emissionsbanden bei 3.29, 6.2, 7.7, 8.6 und 11.3 μm – die so genannten unidentifizierten Infrarotbanden (UIR) –, die in verschiedenen Umgebungen des interstellaren Mediums (ISM) in ähnlichen Intensitätsverhältnissen auftreten, von der IR-Fluoreszenz Ultraviolett(UV)-angeregter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) herrühren.^[1,2] Die Suche nach dem Ursprung der UIR hat sich zunehmend den ionisierten PAKs zugewandt, deren Bildung im ISM wahrscheinlich ist und deren IR-Spektren eine bessere Übereinstimmung mit den astronomischen Beobachtungen^[3,4] zeigen als die der neutralen PAKs.^[5] Die beobachtete schnelle Addition von H-Atomen an ionisierte PAKs lässt auf die Bildung protonierter PAKs im ISM schließen.^[6] Obwohl die berechneten IR-Spektren der protonierten PAKs^[7] diese als vielversprechende Kandidaten ausweisen,^[8] wurden sie bisher noch nicht spektroskopisch untersucht. Über ihre Bedeutung für die Astrochemie hinaus wurden protonierte PAKs auch in Verbrennungsexperimenten identifiziert^[9] und als Intermediate der elektrophilen aromatischen Substitution in Supersäuren untersucht.^[10] Das hier diskutierte Infrarot-Multiple-Photon-Dissociation(IRMPD)-Spektrum^[3] von protoniertem Naphthalin (NaphthalinH⁺) im charakteristischen Fingerprint-Bereich ist das erste Spektrum eines isolierten protonierten PAK.

Das IRMPD-Spektrum wird durch Kopplung eines Ionenzyklotronresonanz(ICR)-Massenspektrometers mit dem Freien-Elektronen-Laser (FEL) am Centre Laser Infrarouge Orsay erhalten.^[11,12] NaphthalinH⁺ wird in der ICR-Zelle durch chemische Ionisation von Naphthalin mit CH₄ erzeugt

und anschließend 3 s lang bestrahlt.^[13] Wenn sich der Laser in Resonanz mit einem Schwingungsübergang befindet, absorbiert das Ion schrittweise mehrere Photonen (etwa 20), bis die Dissoziationsgrenze erreicht ist.^[3,4] Aus den Intensitäten der Mutter- (I_{Mutter}) und Fragment-Ionen (I_{Fragment}) in Abhängigkeit von der FEL-Wellenzahl wird das IRMPD-Spektrum als $R = -\ln(I_{\text{Mutter}}/[I_{\text{Mutter}} + \Sigma I_{\text{Fragment}}])$ erhalten. Obwohl die Dissoziation in einem Mehrphotonenprozess erfolgt, spiegelt das IRMPD-Spektrum überwiegend die Absorption des ersten IR-Photons wider (vergleiche die Diskussion des IRMPD-Mechanismus im aktuellen Übersichtsartikel in Lit. [3]). Dies ermöglicht den Vergleich des experimentellen IRMPD-Spektrums mit linearen (Ein-Photonen-)IR-Absorptionsspektren (Intensität I), wie sie hier in quantenchemischen Rechnungen auf dem B3LYP/6-311G(2df,2pd)-Niveau erhalten werden.^[14] Die berichteten Energien sind um die (unskalierten) Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Harmonische Frequenzen sind mit einem Faktor von 0.98 skaliert, der entsprechend der empfohlenen Prozedur^[7] durch Anpassung der berechneten an die experimentellen Frequenzen von Naphthalin^[15] und Naphthalin⁺^[16] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten wurde.

In Übereinstimmung mit früheren Rechnungen^[17] zeigt die Potentialfläche von NaphthalinH⁺ (Abbildung 1) drei Minima mit den relativen Energien $1 < 2 < 3$.^[18] Entsprechend wurde **1** in NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Supersäuren bei -78°C als das thermodynamisch stabile Isomer identifiziert, während bei -50°C auf 1,2-H-Wanderungen des überschüssigen Protons zwischen C₁ und C₂ ge-

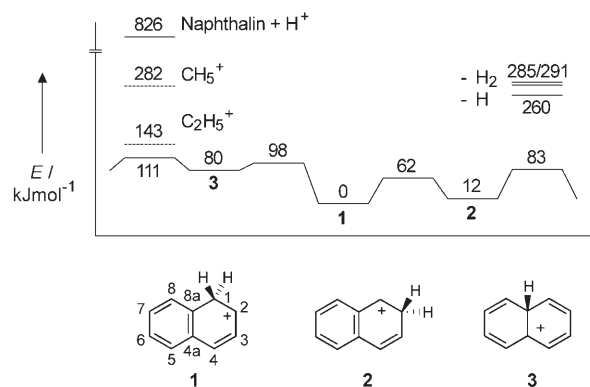


Abbildung 1. Potentialfläche von NaphthalinH⁺ mit den Minima und den sie verbindenden Übergangszuständen, den Überschussenergien der Protonierung mit CH₅⁺ und C₂H₅⁺ und den Energien für den Verlust von H und H₂ (Details stehen als Hintergrundinformationen zur Verfügung^[18]).

[*] Dipl.-Chem. U. J. Lorenz, Dr. N. Solcà, Prof. Dr. O. Dopfer
Institut für Optik und Atomare Physik
Technische Universität Berlin
Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-31423018
E-Mail: dopfer@physik.tu-berlin.de
Dr. J. Lemaire, Dr. P. Maître
Laboratoire de Chimie Physique
UMR8000 CNRS-Université Paris-Sud 11
Faculté des Sciences d'Orsay
Orsay Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken dem CLIO Team (J. M. Ortega) und bedanken uns für die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DO 729/2), den Fonds der Chemischen Industrie und die Europäische Union (EPITOPES 15637).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

geschlossen werden konnte.^[10] Wie in früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen gezeigt wurde, ist der Verlust eines H-Atoms der energetisch günstigste Fragmentierungskanal, während die H₂-Eliminierung (keine der beiden Reaktionen hat eine Barriere für die Rückreaktion) weitere 25/31 kJ mol⁻¹ für die Bildung des 1-/2-Naphthylkations erfordert.^[19,20] Die Überschussenergien nach Protonierung mit CH₅⁺ und C₂H₅⁺ – den hauptsächlich, durch Elektronenstoßionisation von Methan gebildeten^[13] Protonierungsreagentien in diesem Experiment – belegen, dass die Bildung der Isomere **1–3** thermodynamisch möglich ist.

Die lange Bestrahlungsdauer von 3 s, die wegen der geringen IRMPD-Effizienz von NaphthalinH⁺ nötig ist, macht es jedoch sehr wahrscheinlich, dass anfänglich gebildetes **2** und **3** durch Stöße mit dem Hintergrund von neutralem Naphthalin in das um 12 bzw. 80 kJ mol⁻¹ stabilere **1** umgewandelt wird. Eine solche Äquilibration der Reaktionsmischung ist in früheren IRMPD-Studien unter ähnlichen Bedingungen beobachtet worden.^[21]

NaphthalinH⁺ eliminiert bei resonanter Anregung H und H₂ im Verhältnis 36:1 (integriert über alle Absorptionen). Das IRMPD-Spektrum (Abbildung 2) zeigt einen Peak bei

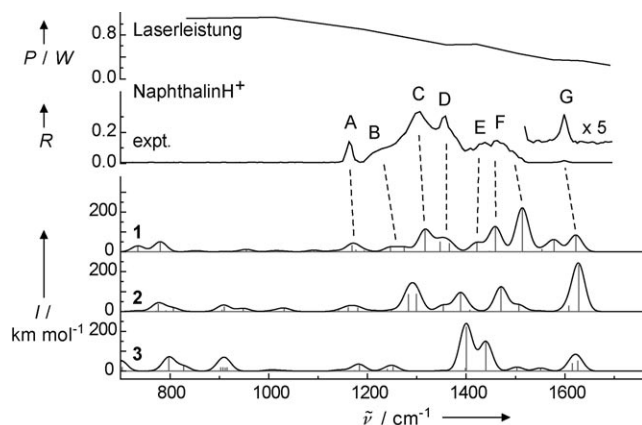


Abbildung 2. IRMPD-Spektrum von NaphthalinH⁺, Leistung *P* des Lasers und berechnete lineare IR-Spektren der Isomere **1–3** (simulierte Linienbreite 30 cm⁻¹).^[26] *R* und *I* bezeichnen die gemessene IRMPD-Effizienz bzw. die berechnete IR-Intensität. Experimentelle und theoretische Positionen der Linien stehen als Hintergrundinformationen zur Verfügung.^[18]

1164 cm⁻¹ mit einer Breite von 14 cm⁻¹ (A), eine breite Absorption zwischen 1185 und 1528 cm⁻¹, die sich aus mehreren überlappenden Banden (B–F) zusammensetzt, und einen schwachen Übergang bei 1599 cm⁻¹ mit einer Breite von 15 cm⁻¹ (G).

Diese IR-Signatur kann augenscheinlich nicht durch das berechnete lineare IR-Spektrum von **3** (Abbildung 2) erklärt werden, das keine ausreichende Zahl intensiver Banden enthält. Darüber hinaus zeigt es keine Entsprechung für die Übergänge C–D und sagt die intensivste Absorption bei 1400 cm⁻¹ voraus, was ebenfalls nicht mit dem IRMPD-Spektrum vereinbar ist. In ähnlicher Weise zeigen auch die berechneten Spektren von **1** und **2** keine völlig zufriedenstellende Übereinstimmung oberhalb von 1450 cm⁻¹. Die

Banden A–F können jedoch überzeugend durch das Spektrum von **1** interpretiert werden (die Zuordnung ist in Abbildung 2 durch gestrichelte Linien angedeutet), während das Spektrum von **2** deutliche Unterschiede zeigt. Dieses Isomer kann eindeutig weder die Schulter B noch die Positionen und den Abstand der Peaks C und D erklären.

In Abbildung 2 wird deutlich, dass die Schwierigkeiten bei der Zuordnung des IRMPD-Spektrums zum berechneten Spektrum von **1** hauptsächlich von den niedrigen Intensitäten oder dem Fehlen einiger Banden im experimentellen Spektrum oberhalb von 1500 cm⁻¹ herrühren, während die Positionen der vorhandenen Banden eine annehmbare Übereinstimmung zeigen. In früheren Studien mit demselben experimentellen Aufbau konnten häufig keine Schwingungen mit Intensitäten von unter 50 km mol⁻¹ beobachtet werden.^[11,21,22] Diese Beobachtung kann zwar das Fehlen einiger Übergänge unterhalb von 1100 cm⁻¹ erklären, nicht aber die Abweichungen im Fall der Banden von **1** bei 1514, 1578 und 1622 cm⁻¹ mit berechneten IR Intensitäten zwischen 60 und 220 km mol⁻¹. Zwar nimmt die Leistung des FEL zwischen 1300 und 1600 cm⁻¹ etwas ab (Abbildung 2), was aber keine vollständige Erklärung für die genannten Abweichung bieten dürfte.

In Abbildung 3 sind die IRMPD- und berechneten linearen IR-Spektren von NaphthalinH⁺ (**1**) denen von BenzolH⁺ gegenübergestellt,^[22,23] bei denen eine ähnliche Diskrepanz beobachtet wird. Die Ringmode mit der höchsten Frequenz, die bei 1607 cm⁻¹ mit einer Intensität von

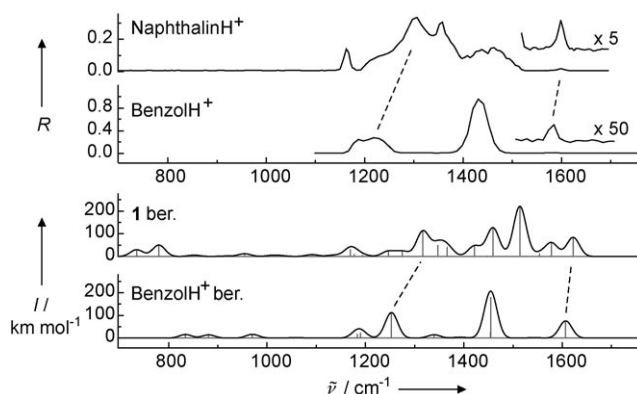


Abbildung 3. IRMPD-Spektren und berechnete lineare IR-Spektren von NaphthalinH⁺ (**1**) und BenzolH⁺ (simulierte Linienbreite 30 cm⁻¹).^[26]

76 km mol⁻¹ vorausgesagt wird, ist im IRMPD-Spektrum von BenzolH⁺ (1581 cm⁻¹) kaum zu erkennen. Da beide Spezies chemisch verwandt und alle infrage stehenden Schwingungen beinahe reine Ringmoden im selben spektralen Bereich sind, scheinen die Beobachtungen für NaphthalinH⁺ in engem Zusammenhang zu denen für BenzolH⁺ zu stehen. Es ist jedoch nicht klar, ob die Diskrepanzen auf Artefakte der Rechnungen zurückgeführt werden müssen (wofür sich derzeit kein Anhaltspunkt finden lässt) oder auf Besonderheiten des Mehrphotonenprozesses (dies würde auf eine langsame intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie und/oder starke Kreuzanharmonizitäten dieser Ringmoden

schließen lassen, wobei jeweils eine ineffiziente IRMPD die Folge wäre).

Unter der Annahme, dass der Vergleich der gemessenen und berechneten IR-Intensitäten von NaphthalinH⁺ im Bereich der aromatischen Ringmoden unzuverlässig ist, wird das experimentelle Spektrum dem Isomer **1** zugeordnet, wie für den Fall einer Äquilibration der Reaktionsmischung im ICR zu erwarten.^[21] Kleinere Beiträge von **2** und **3** können jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Das IRMPD-Spektrum von NaphthalinH⁺ ist deutlich komplexer als das von BenzolH⁺ (Abbildung 3). Die Scherschwingung der aliphatischen CH₂-Gruppe (C), die das reaktive Zentrum in der elektrophilen aromatischen Substitution darstellt, ist um 83 cm⁻¹ blauverschoben (1302 gegenüber 1219 cm⁻¹), in Übereinstimmung mit einer Öffnung des H-C-H-Bindungswinkels (102.0° gegenüber 99.8°), während die Ringmode mit der höchsten Frequenz (G), von der angenommen wird, dass sie der Ursprung der UIR-Bande bei 6.2 µm ist, um 18 cm⁻¹ zu höheren Frequenzen verschoben ist (1599 gegenüber 1581 cm⁻¹).

Zusammenfassend wurde das IRMPD-Spektrum von NaphthalinH⁺, das durch chemische Ionisierung von Naphthalin in einer ICR-Zelle erzeugt wurde, aufgenommen und dem stabilsten Isomer (**1**) zugeordnet. In Analogie zu BenzolH⁺ wurden für mehrere Ringmoden oberhalb von 1450 cm⁻¹ niedrigere Intensitäten beobachtet als durch Rechnungen vorausgesagt. Das IRMPD-Spektrum von NaphthalinH⁺ ist viel komplexer als das von BenzolH⁺, was auf einen starken Einfluss zusätzlicher aromatischer Ringe auf die IR-Spektren protonierter PAKs im Fingerprint-Bereich schließen lässt. Im Unterschied zum IRMPD-Spektrum von BenzolH⁺ ähnelt das Spektrum von NaphthalinH⁺ stark den astronomischen UIR-Banden, was die Hypothese stützt, derzufolge protonierte PAKs im ISM auftreten. Beispielsweise zeigt die Position des Übergangs A (1164 cm⁻¹, 8.59 µm) gute Übereinstimmung mit der UIR-Bande bei 8.6 µm, während die Banden C und D (1302 und 1355 cm⁻¹, 7.68 und 7.38 µm) mit der 7.7 µm-Bande assoziiert werden können. Während E und F keine ausgeprägten Entsprechungen im astronomischen Spektrum aufweisen, kann G (6.25 µm) der UIR-Bande bei 6.2 µm zugeordnet werden. Schlussfolgerungen für die Suche nach dem Ursprung der UIR-Banden werden im Detail an anderer Stelle diskutiert werden. Es ist wünschenswert, größere PAKs zu untersuchen, die unter den Bedingungen des ISM stabiler als NaphthalinH⁺ sein sollten. Es ist weiterhin geplant, die Detektion der IR-Spektren durch die Verwendung der „Messenger“-Technik auf einen Einphotonenprozess zurückzuführen, um Komplikationen zu vermeiden, die von der Multiphotonenabsorption herrühren.^[24,25]

Eingegangen am 25. April 2007,
veränderte Fassung am 16. Mai 2007
Online veröffentlicht am 31. Juli 2007

Stichwörter: Arene · Aromatische Substitutionen · Carbokationen · IR-Spektroskopie · Polycyclen

- [1] A. Leger, J. L. Puget, *Astron. Astrophys.* **1984**, 137, L5.
- [2] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Astrophys. J.* **1985**, 290, L25.
- [3] J. Oomens, B. G. Sartakov, G. Meijer, G. von Helden, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 254, 1.
- [4] J. Oomens, A. G. G. M. Tielens, B. G. Sartakov, G. von Helden, G. Meijer, *Astrophys. J.* **2003**, 591, 968.
- [5] S. Schlemmer, D. J. Cook, J. A. Harrison, B. Wurfel, W. Chapman, R. J. Saykally, *Science* **1994**, 265, 1686.
- [6] T. Snow, L. V. Page, Y. Keheyang, V. M. Bierbaum, *Nature* **1998**, 391, 259.
- [7] D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher, L. J. Allamandola, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 57, 907.
- [8] H. S. Kim, R. J. Saykally, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2002**, 143, 455.
- [9] P. Weilmünster, A. Keller, K. H. Homann, *Combust. Flame* **1999**, 116, 62.
- [10] G. A. Olah, G. D. Mateescu, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1865.
- [11] P. Maitre, S. Le Caer, A. Simon, W. Jones, J. Lemaire, H. Mestdag, M. Heninger, G. Mauclaire, P. Boissel, R. Prazeres, F. Glotin, J. M. Ortega, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2003**, 507, 541.
- [12] J. Lemaire, P. Boissel, M. Heninger, G. Mauclaire, G. Bellec, H. Mestdag, A. Simon, S. Le Caer, J. M. Ortega, F. Glotin, P. Maitre, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 273002.
- [13] CH₄ (2 × 10⁻⁶ mbar) wird pulswise in die ICR-Zelle (400 K) eingeführt (100 ms) und anschließend durch Elektronenstoß ionisiert (100 ms). Die so erzeugten CH₃⁺- und C₂H₅⁺-Ionen wirken als das hauptsächliche Protonierungsreagens für Naphthalin, das 50 ms später pulswise in die Zelle gegeben wird (1 × 10⁻⁶ mbar, 100 ms).
- [14] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [15] D. M. Hudgins, S. A. Sandford, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 329.
- [16] H. Piest, G. von Helden, G. Meijer, *Astrophys. J.* **1999**, 520, L75.
- [17] D. Kovacek, Z. B. Maksic, I. Novak, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1147.
- [18] Die Hintergrundinformationen enthalten: 1) Positionen und Zuordnung der experimentellen Peaks im IRMPD-Spektrum sowie 2) berechnete Strukturen, Energien und Frequenzen der stationären Punkte.
- [19] C. W. Bauschlicher, Jr., *Astrophys. J.* **1998**, 509, L125.
- [20] D. Ascenzi, D. Bassi, P. Franceschi, O. Hadjar, P. Tosi, M. Di Stefano, M. Rosi, A. Sgamellotti, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 6728.
- [21] U. J. Lorenz, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, S. Fornarini, O. Dopfer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, Doi: 10.1016/j.ijms.2007.02.017.

- [22] W. Jones, P. Boissel, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, J. Lemaire, P. Maitre, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2057.
- [23] O. Dopfer, N. Solcà, J. Lemaire, P. Maitre, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7881.
- [24] N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3628.
- [25] N. Solcà, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3154.
- [26] In früheren IRMPD-Studien mit demselben experimentellen Aufbau sind typischerweise Halbwertsbreiten von 30 cm^{-1} beobachtet worden.^[21–23]
-