

Messung der Jahn-Teller-Verzerrung von Kohlenwasserstoff-Kationen durch Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie

Maria Elisa Crestoni und Simonetta Fornarini*

IR-Spektroskopie · Jahn-Teller-Effekt · Radikalkationen ·
Strukturaufklärung · Vibronische Wechselwirkungen

Ein wichtiges Ziel im Gebiet der Gasphasenchemie ist die Untersuchung der Eigenschaften geladener Moleküle in isolierter Umgebung, in der Störungen durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und Gegenionen oder durch Matrixeffekte minimiert sind. Im Vergleich zu anderen Ansätzen hat die direkte Abfrage durch spektroskopische Methoden den Vorteil der geringsten Störung der untersuchten Spezies. Routineanalysen zur Untersuchung neutraler Moleküle in der Gasphase können durch direkte IR-spektroskopische Absorptionsmessungen realisiert werden. Für Ionen ist diese Spektroskopiemethode jedoch nicht direkt anwendbar, vor allem wegen der geringen Teilchendichte. Von daher war ein geeigneter Ansatz zur Lösung dieses Problems nötig, und in den letzten 10 Jahren wurden große Fortschritte bei der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften gasförmiger geladener Moleküle erzielt. Diese Studien stützen sich weitgehend auf die Kopplung einstellbarer IR-Lichtquellen hoher Fluenz (z. B. Freie-Elektronen-Laser oder Laser mit optischer parametrischer Oszillation/Verstärkung (OPA/OPO)) mit massenspektrometrischer Manipulation und Detektion der Ionen. Die hieraus entwickelten Techniken, die als Wirkungsspektroskopien bezeichnet werden, messen nicht die direkte Absorption des einfallenden Lichtstrahls, sondern die Reaktion des Moleküls auf die Lichtabsorption.^[1–3] Typischerweise löst eine resonante Absorption von IR-Photonen ein Fragmentierungsereignis aus. Verschiedene Aspekte von Biomolekülen konnten durch Techniken der IR-(Multi)Photonendissoziations(IR(M)PD)-Spektroskopie untersucht werden, z. B. die Position von Protonen- oder Metallionen-anlagerungen, das kovalente Bindungsnetzwerk, die Existenz nichtkovalenter Wechselwirkungen, Konformationsgleichgewichte und Sekundärstrukturen.^[4–6] Eine bemerkenswerter Fortschritt, über den kürzlich berichtet wurde, war die Untersuchung eines prototypischen Kohlenwasserstoffs, nämlich Adamantan $C_{10}H_{16}$, in seiner ionisierten Form.^[7] In dieser Arbeit bestätigen Dopfer und Mitarbeiter mittels IRPD-Spektroskopie eindeutig, dass isoliertes, ionisiertes Ada-

mantan $C_{10}H_{16}^{+}$ eine vibronische Wechselwirkung (Jahn-Teller-Effekt) aufweist, die eine verzerrte Geometrie verursacht.^[7]

Adamantan ist das hochsymmetrische Stammolekül der Diamantoide, einer Familie der Alkane mit diamantähnlicher Struktur,^[8] von denen anhand von Schwingungssignaturen vermutet wird, dass sie in interstellaren Medien vorkommen. Das neutrale Adamantanmolekül ist ein sphärischer Kreisel mit Tetraedersymmetrie. Das erste rotationsaufgelöste Spektrum von Adamantan wurde kürzlich durch Fouriertransformations-IR-Absorptionsspektroskopie in der Gasphase unter Verwendung von Synchrotronstrahlung erhalten.^[9] Von den elf IR-aktiven Fundamentalschwingungen liegen drei intensive Banden im Bereich der C-H-Streckschwingung bei 2859.9, 2911.9 und 2937.6 cm^{-1} . Die Frequenzen können durch B3LYP/cc-pVDZ-Rechnungen gut reproduziert werden (Tabelle 1). Abbildung 1a zeigt das IR-

Tabelle 1: Experimentelle IRPD-Absorptionen und theoretische IR-aktive Banden im Bereich der C-H-Streckschwingung (in cm^{-1}).

Theorie ^[a] $C_{10}H_{16}$ (T_d , 1A_1)	Experiment ^[9] $C_{10}H_{16}$	Theorie ^[a] $C_{10}H_{16}^{+}$ (C_{3v} , 2A_1)	Experiment ^[7] $C_{10}H_{16}^{+}(He)_2$
2931 (276)	2937.6	3007 (19)	2981
2910 (450)	2911.9	2955 (36)	2954
2890 (57)	2858.9		
		2932 (10)	2941
		2873 (9)	2883
		2846 (101)	2868
		2602 (197)	2600

[a] Die theoretischen Werte sind harmonische Frequenzen, die aus B3LYP/cc-pVDZ-Rechnungen erhalten und auf 0.96 skaliert wurden.^[7] Die Angaben in Klammern sind IR-Intensitäten $> 2 km mol^{-1}$.

Absorptionsspektrum und die T_d -symmetrische Struktur des Adamantans in seinem elektronischen Grundzustand 1A_1 . Für das Radikalkation konvergiert die Optimierung zu einer T_d -Geometrie nicht in einer stabilen Struktur. Stattdessen bewirkt das Entfernen eines Elektrons aus einem der dreifach entarteten HOMOs (höchstes besetztes Molekülorbital) eine Jahn-Teller(JT)-Verzerrung.^[10] Die JT-Verzerrung hebt die Entartung der elektronischen Zustände auf, und man erhält eine niederenergetische Struktur mit erniedrigter Symmetrie

[*] Prof. Dr. M. E. Crestoni, Prof. Dr. S. Fornarini
Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco
Università degli Studi di Roma „La Sapienza“
P. le A. Moro 5, 00185 Roma (Italien)
E-Mail: simonetta.fornarini@uniroma1.it

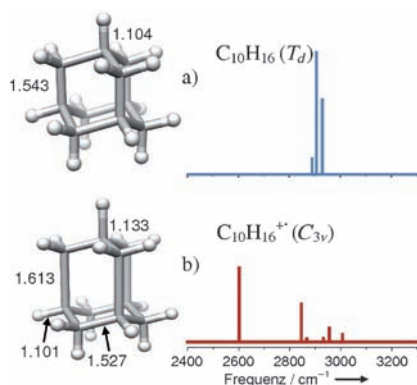


Abbildung 1. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und IR-Absorptionsspektrum von a) Adamantan und b) dem Adamantan-Radikalkation, berechnet auf B3LYP/cc-pVDZ-Niveau.^[7] Die geometrische Verzerrung von $C_{10}H_{16}^{+}$ ist zur besseren Veranschaulichung überhöht dargestellt.

(C_{3v}). Wie in Abbildung 1 b gezeigt, bildet das C_{3v} -symmetrische Adamantan-Kation drei etwas verlängerte C-C-Bindungen und eine wesentlich längere C-H-Bindung entlang der C_3 -Symmetrieachse.

Die hochreaktive Natur von $C_{10}H_{16}^{+}$, verbunden mit der Schwierigkeit, eine ausreichende Konzentration für die spektroskopische Analyse zu erzielen, ist höchstwahrscheinlich die Ursache für den Mangel an schwingungsspektroskopischen Daten zu diesen und verwandten Spezies. Der Beitrag von Dopfer und Mitarbeitern füllt nun diese Lücke, insofern das IR-Spektrum im Bereich der C-H-Streckschwingung aufgenommen und damit ein direkter Beweis für das Vorliegen einer JT-Verzerrung erhalten wurde.^[7] Das Experiment beruht auf der Erzeugung von $C_{10}H_{16}^{+}$ in einer Überschall-expansion von He oder N_2 . Durch adiabatische Expansion werden die Ionen erheblich abgekühlt, sodass sie mit He oder N_2 locker gebundene Addukte bilden können. Der resonante Vorgang der Photonenabsorption (der den geladenen Komplex um etwa 4.5 kJ mol^{-1} bei 3000 cm^{-1} erhitzt) zeigt sich in der Verdampfung des Liganden und kann durch eine Energieabgabe in die Schwingungsmoden des nahezu störungsfreien Adamantan-Radikalkations beschrieben werden.^[2,3] Im resultierenden experimentellen IRPD-Spektrum^[7] tritt eine markante IR-Bande bei 2600 cm^{-1} auf, die im Spektrum des neutralen Adamantans fehlt.^[9] B3LYP/cc-pVDZ-Rechnungen bestätigen diesen experimentellen Befund. In der Tat unterscheidet sich das berechnete IR-Spektrum von $C_{10}H_{16}^{+}$ (Abbildung 1 b) deutlich von dem des neutralen Stamm-moleküls (Figure 1 a). Wie die Daten in Tabelle 1 klar belegen, entspricht die IRPD-Absorption bei 2600 cm^{-1} gut dem vorhergesagten Wert von 2602 cm^{-1} . Die zugehörige lokale Mode ist die C-H-Streckschwingung der verlängerten Bindung auf der C_{3v} -Achse. Die ausgeprägte Rotverschiebung (bezüglich $\nu(\text{CH}) = 2859 \text{ cm}^{-1}$ in neutralem Adamantan)^[9] ist Ausdruck des aufgrund der JT-Verzerrung verminderten Bindungscharakters dieser CH-Gruppe im Radikalkation. Das experimentelle Spektrum von $C_{10}H_{16}^{+}$ im Komplex mit zwei He-Atomen (Tabelle 1) wird durch das berechnete Spektrum genau reproduziert, was eine vernachlässigbare Störung durch die schwach gebundenen He-Atome bestätigt. Zum gleichen Befund kam man auch bei der Analyse der

IRPD-Spektren von Jet-gekühlten Benzol-Kationen im Komplex mit Edelgasatomen.^[11] In dieser Studie wurde klar aufgezeigt, dass das Spektrum des Ne-Komplexes mit dem des freien Benzol-Kations übereinstimmt, einschließlich der JT-Aufspaltung der Schwingungsmoden. Leichte Edelgas-liganden haben offenbar keinen nennenswerten Einfluss auf den JT-Effekt des „nackten“ Kohlenwasserstoffkations.

Es sei darauf verwiesen, dass wegen der vier äquivalenten C_3 -Symmetrieachsen im neutralen Adamantan das ionische $C_{10}H_{16}^{+}$ vier äquivalente Minima mit C_{3v} -Symmetrie in der Umgebung der T_d -symmetrischen Geometrie aufweist. Die Barriere, die diese Minima separiert, wurde nicht bestimmt. Bei der Temperatur des Experiments (unter 50 K) nimmt das $C_{10}H_{16}^{+}$ allerdings eine „statische“ C_{3v} -Geometrie an, wie durch die Analyse des IR-Spektrums belegt wird.^[5] Es ist denkbar, dass bei höherer Temperatur die erhöhte innere Energie der Ionen einen Übergang der vier C_{3v} -symmetrischen Minima in eine zeitlich gemittelte T_d -Struktur erlaubt.

Außer dem Benzolkation^[12] können auch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) mit dreifacher oder höherer Symmetrieachse nach Abstrahieren eines Elektrons JT-Verzerrung zeigen. Die Interpretation der IRMPD-Spektren dieser Spezies erforderte eine vollständige JT-Analyse, die eine erhebliche Herausforderung darstellt.^[1] IR-Spektren von ionisiertem Corannulen, einem „schalenförmigen“ PAH mit C_{5v} -Symmetrie, wurden mithilfe des Freie-Elektronen-Lasers FELIX aufgenommen.^[13] Für das Corannulen-Kation wurde eine JT-Verzerrung von der C_{5v} -Geometrie in Betracht gezogen, und der Abgleich der berechneten mit den IRMPD-Spektren ließ auf ein dynamisch verzerrtes System schließen. Dieses dynamische Verhalten könnte eine Folge der relativ niedrigen Barrieren zwischen fünf gleichwertigen C_5 -Minima sowie der Überschussenergie aus der Photoionisation des neutralen Moleküls im FELIX-Experiment sein. Das Adamantan-Kation, das Dopfer und Mitarbeiter untersuchten, war dagegen ein „kaltes“ Ion, weshalb in diesem Fall eine eingefrorene JT-verzerrte Struktur beobachtet wurde. Es kann daher erwartet werden, dass die Anwendung verschiedener IR-Techniken zur Untersuchung dieses Kohlenwasserstoff-Kations fruchtbare Ergebnisse zu Tage fördern wird. Eine wertvolle Ergänzung könnten Messungen mit rotationsauflösender Photoelektronenspektroskopie sein, die charakteristische Vorteile für die Untersuchung JT-verzerrter Kationen bieten, obwohl das Spektrallinienmuster nicht durch strenge Auswahlregeln, sondern von Franck-Condon-Faktoren bestimmt sein wird. Zum Beispiel konnte die hochauflösende Zero-Kinetic-Energy-Ionisationsphotoelektronenspektroskopie bei gepulstem Feld genutzt werden, um den JT-Effekt in einem Methan-Kation zu untersuchen.^[14] Allerdings würde die Analyse der rotationsaufgelösten Spektren eines größeren Kohlenwasserstoffsystems wie Adamantan eine Herausforderung darstellen. Dies unterstreicht abermals die wichtige Leistung von Dopfer und Mitarbeitern, die zum ersten Mal die Auswirkungen des JT-Theorems im exemplarischen Adamantan-Kation aufgedeckt haben.

Eingegangen am 29. Februar 2012

Online veröffentlicht am 5. Juni 2012

- [1] J. Oomens, B. G. Sartakov, G. Meijer, G. von Helden, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 254, 1.
- [2] J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 132302.
- [3] E. J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3963.
- [4] J. R. Eyler, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 448.
- [5] N. C. Polfer, J. Oomens, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 468.
- [6] L. MacAleese, P. Maitre, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, 26, 583.
- [7] A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4925.
- [8] H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1022.
- [9] O. Pirali, V. Boudon, J. Oomens, M. Vervloet, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 024310.
- [10] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, 161, 220.
- [11] J. M. Bakker, R. G. Satink, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 24.
- [12] R. Lindner, K. Mueller-Dethlefs, E. Wedum, K. Haber, E. R. Grant, *Science* **1996**, 271, 1698.
- [13] H. A. Galué, C. A. Rice, J. D. Steill, J. Oomens, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 054310.
- [14] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6404.

Alerts & Events

Videos & Blogs

ChemistryViews

News & Articles

Join – register – benefit with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:

www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH