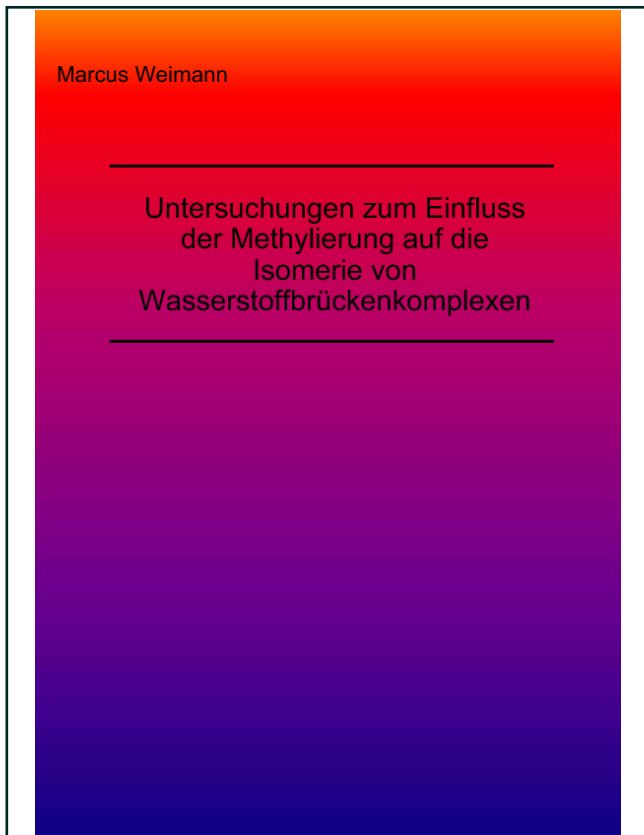




Marcus Weimann (Autor)

## **Untersuchungen zum Einfluss der Methylierung auf die Isomerie von Wasserstoffbrückenkomplexen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2277>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Einleitung

Wasserstoffbrücken finden sich in vielen Variationen. Sie sind für die Struktur der DNA-Basenpaare ebenso unverzichtbar wie für die Interaktionen zwischen Enzymen und ihren Substraten. Als „Pfeiler“ von Wasserstoffbrücken dienen dabei Bausteine wie beispielsweise die Donorkomponenten O–H, Cl–H, und die Akzeptorkomponenten O–C, O=C, F–C. Aus solchen Bausteinen aufgebaute Wasserstoffbrückenkomplexe gelten als Bindeglied zwischen Gasphase und kondensierter Phase von polaren Hydriden. Sie stellen eine Schlüsselkomponente für ein detailliertes Verständnis von intermolekularen Wechselwirkungen in diesen Phasen dar. Ersetzt man ein Wasserstoffatom durch eine CH<sub>3</sub>-Gruppe, treten verschiedene Effekte auf. Ist das zu ersetzende Wasserstoffatom Teil einer Wasserstoffbrücke, so entfällt ein Wasserstoffbrückendonator im Molekül, und die Aggregation kann nur noch in reduzierten Dimensionen stattfinden. Auch wenn das ersetzte Wasserstoffatom nicht in die Wasserstoffbrücke eingebunden ist, erhöht sich in der Akzeptorkomponente die Elektronendichte, was die Wasserstoffbrückenbindung stärkt. Gleichzeitig hat dies auch einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten, da sich die Struktur des Moleküls verändert hat.

Ein Wassermolekül ist in der Lage, in jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen als Donor und als Akzeptor zu wirken. Dadurch entsteht ein stark ausgeprägtes dreidimensionales Netzwerk, was zur bekannten Anomalie des Wasser führt. Wie wirkt sich eine Methylsubstitution auf dieses Netzwerk aus? Damit beschäftigt sich Kap. 3 der vorliegenden Arbeit. Mittels Ragout-Jet FTIR-Spektroskopie [1] wurden Überschallexpansionen von Wasser und Methanol bereits im Bereich der O–H-Streckschwingung [2] und der C–O-Streckschwingung [3] untersucht. Der messbare Spektralbereich wurde mit einem Bolometer ins Ferninfrarot erweitert, um dort Effekte von intermolekularen Schwingungen wie den Librationsbewegungen von Wasserstoffatomen beobachten zu können. Was kann die Methylierung für diese Schwingungen zur Folge haben? Wie in Kap. 3.1 erläutert wird, sollte sich der Einfluss der Methylgruppe u. a. in einer Verschiebung der Librationsbande bemerkbar machen. Diese ergibt sich neben Masseneffekten durch die am Beispiel

des Dimerkomplexes (I) in Abb. 1 mit gestrichelten Pfeilen angedeutete Elektronenverschiebung von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zum Sauerstoff.

Welche Auswirkungen hat der Austausch des Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe auf die Topologie der Wasserstoffbrückenkomplexe? Am Beispiel des Hexamers wird dies in Kap. 3.2 mit einem Vergleich von experimentellen und theoretischen Methoden untersucht. Während  $\text{H}_2\text{O}$ -Hexamere ganz unterschiedliche Strukturisomere besitzen [4–6], werden für das  $\text{MeOH}$ -Hexamer zyklische Strukturen prognostiziert [7,8]. Stellvertretend für die verschiedenen Isomere sind in Abb. 1 (II) das Käfig-Isomer von  $(\text{H}_2\text{O})_6$  und das Sessel-Isomer von  $(\text{MeOH})_6$  dargestellt. Die  $\text{MeOH}$ -Hexamere sollen ebenso wie die  $\text{H}_2\text{O}$ -Hexamere ein temperaturabhängiges Isomerisierungsverhalten zeigen, was mit quantenchemischen Rechnungen und dem Vergleich mit experimentellen Ergebnissen untersucht wird.

Die Substitution von Wasserstoff mit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe spielt nicht nur in Komplexen einer Molekülsorte eine Rolle. Wie macht sich die Methylierung von Wasser bei der Aggregation gemischter Cluster bemerkbar? Kap. 3.3 behandelt dies am Beispiel  $\text{HCl}$ . Chlorwasserstoff bildet mit Wasser gemischte Cluster, die in der kondensierten Phase zu der schon von Arrhenius [9] postulierten Dissoziation führen. Im gemischten Dimer bildet ein  $\text{HCl}$ -Molekül als Donor eine Wasserstoffbrücke zu einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs aus. Ein zweites  $\text{HCl}$ -Molekül bevorzugt als Donor eines der freien Elektronenpaare des ersten  $\text{HCl}$ -Moleküls, weil dadurch eine kooperative  $\text{Cl-H}\cdots\text{Cl-H}\cdots\text{OH}_2$ -Sequenz entsteht. Dies ist günstiger als die Anlagerung des zweiten  $\text{HCl}$ -Moleküls an das zweite freie Elektronenpaar des Sauerstoffs, denn in diesem Fall würden beide  $\text{HCl}$ -Moleküle antikooperativ um die Elektronendichte des Sauerstoffs im Wassermolekül konkurrieren. Was ändert sich, wenn Wasser durch Methanol ersetzt wird? In Kap. 3.3 wird experimentell und theoretisch gezeigt, dass die erhöhte Elektronendichte am Sauerstoff die antikooperative Struktur so weit begünstigt, dass sie nun mit der kooperativen Wasserstoffbrückensequenz konkurrieren kann (siehe Abb. 1 (III)).

Welche Bedeutung haben Wasserstoffbrückenbindungen außerdem in komplexer aufgebauten Aggregaten? Sie sind ein Beispiel für konkurrierende intermolekulare Wechselwirkungen in Biomolekülen und haben großen Einfluss auf die selektive Selbstaggregation dieser wichtigen Substanzklasse. Einfache monofunktionelle Moleküle wie Hydride und Alkohole sind mittlerweile ausführlich untersucht worden [6,10–13]. Die Komplexität steigert sich, wenn zwei oder mehr unterschiedliche funktionelle Gruppen in den aggregierenden Molekülen vorhanden sind. Stereochemische Aspekte wie Chiralität und Torsionsisomerie kommen ins Spiel. Gerade die Chirale Erkennung spielt eine wichtige Rolle in vielen biologischen Prozessen. Um Einblick in die grundlegenden Mechanismen zu erhalten ist es sinnvoll, möglichst kleine

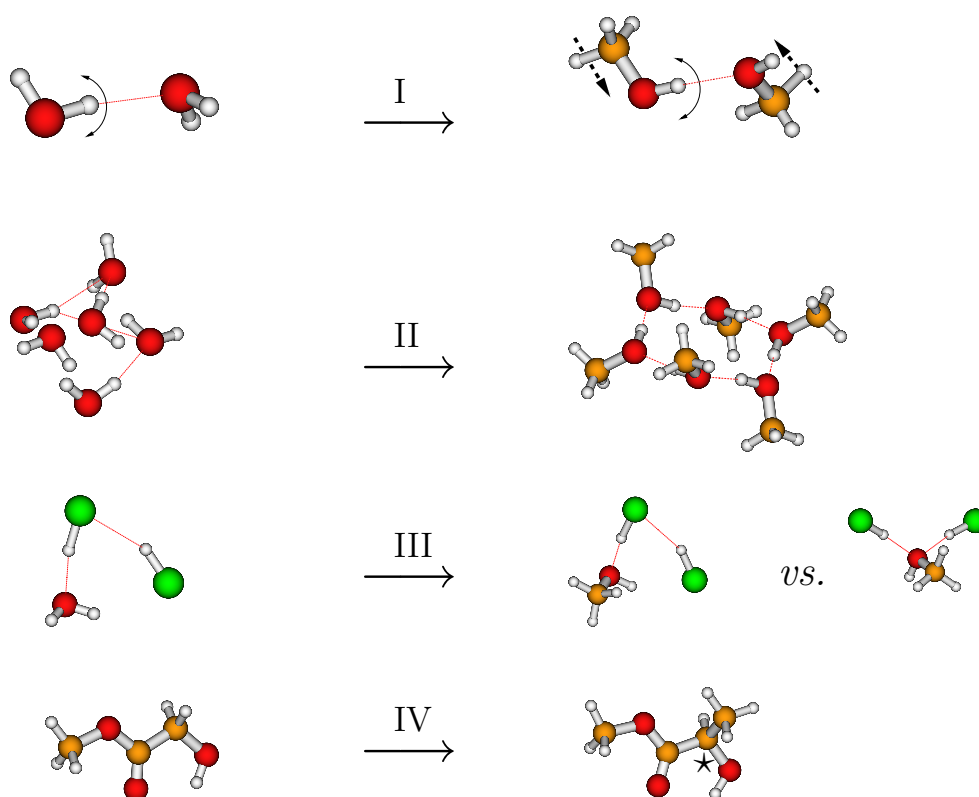


Abbildung 1: Methylierung von Wasser (I–III) und Methylglykolat (IV). I: Dimerkomplex, Doppelpfeile deuten die H-Librationsbewegung an, gestrichelte Pfeile den Elektronenschub von  $\text{CH}_3$  zu O. II: Strukturwandel im Hexamer. III: gemischte 2:1-Komplexe mit HCl, Vergleich von kooperativem und antikooperativem Verhalten. IV: Entstehung eines chiralen Zentrums ( $\star$ ) in Methylaktat.

Systeme zu betrachten. Ein Mindestmaß an Komplexität ist jedoch nötig, um die entsprechenden Phänomene überhaupt zu generieren.

Warum bieten sich  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen wie Methylglykolat (Glykolsäuremethylester) und Methylaktat (Milchsäuremethylester) als Kompromiss an? Diese beiden Moleküle unterscheiden sich dadurch, dass eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu einer  $\text{CH-CH}_3$ -Gruppe erweitert wird. So entsteht, wie in Abb. 1 (IV) gekennzeichnet, ein chirales Zentrum ( $\star$ ), was Auswirkungen auf das Aggregationsverhalten der Moleküle hat. Man unterscheidet zwischen homochiralen, aus einer Sorte Enantiomere aufgebauten Clustern, und heterochiralen Clustern, welche aus der Mischung beider Enantiomere gebildet werden.

Was für eine Rolle spielt Methylglykolat, ein Molekül ohne Chiralitätszentrum, in diesem Zusammenhang? Methylglykolat stellt ein achirales Modellsystem der  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen dar. Ragout-Jet FTIR-Spektren zeigen ein klares Bild der Clusterbildung im Bereich der OH-Streckschwingung [14]. Die Größenordnung der Cluster basiert auf dem Maß der Rotverschiebung und dem druckabhängigen Verhalten der Absorptionen. Damit ist nur eine relative Zuordnung möglich. In Kap. 4 wird die Untersuchung von Methylglykolat mittels größenselektiver IR-Entvölkerungsspektroskopie [11, 15] behandelt. Diese Methode ist besonders gut dazu geeignet, Molekülaggregate selektiv nach ihrer Größe zu trennen und so definierte, absolute Clustergrößen spektroskopisch mittels eines IR-Lasersystems untersuchen zu können. Sie ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der in der Expansion vorhandenen Clustergrößen. Zunächst wird die Größenordnung aus den FTIR-Spektren überprüft, und dann werden Spektren der einzelnen Clustergrößen im Bereich der OH-Streckschwingung aufgenommen. Diese sollten auf Grund der Streuung, die auch einen inelastischen Beitrag besitzen kann, andere Bandenformen zeigen.

Welchen Effekt hat nun das Einbringen einer Methylgruppe in eine bis dahin achirale  $\text{CH}_2$ -Gruppe? Zur Beantwortung dieser Frage werden in Kap. 5 Messungen und Ergebnisse zu Methyllaktat vorgestellt. Als Resultat bilden sich in Überschallexpansionen racemischer Mischungen sowohl homo- als auch heterochirale Cluster [16]. Größenselektive Messungen werden mit dem Reinenantiomer und dem Racemat durchgeführt, um die mit der neuen Filet-Jet FTIR-Spektroskopie [17] erfolgte relative Größenordnung zu bestätigen. Des Weiteren werden größenselektive IR-Spektren auf Merkmale Chiraler Erkennung geprüft. Insbesondere sollten die Spektren Anzeichen eines energetisch günstigeren homochiralen Trimers und eines heterochiralen Tetramers aufweisen. Zur Identifizierung geeigneter Strukturen wird mit quantenchemischen Rechnungen [18] verglichen.

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 FTIR-Spektroskopie

Die Fouriertransformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie basiert auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung von Molekülen, die den Strahlengang passieren. Die Intensität eines gemessenen Absorptionsspektrums  $I(\tilde{\nu})$  einer Probensubstanz wird in Relation zu einem Hintergrundspektrum  $I_0(\tilde{\nu})$  gesetzt, das ohne Störung des Strahlendurchgangs aufgenommen wird. Daraus sind die Absorbanz  $A(\tilde{\nu}) = \ln \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})}$  und das Transmissionsspektrum  $T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}$  zugänglich. Die Konzentrationsabhängigkeit der integrierten Absorbanz  $E$  wird durch das Lambert-Beersche Gesetz

$$E = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \ln \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} = \bar{A}cd \quad (1.1)$$

beschrieben, bei genügend kleiner Konzentration  $c$ . Die integrierte Bandenstärke  $\bar{A}$  ist aus dem Spektrum zugänglich, die optische Weglänge  $d$  eine apparative Konstante.

Die Fouriertransformationstechnik wird heutzutage routinemäßig für die Erfassung des gesamten infraroten Bereichs von  $\lambda = 780 \text{ nm} - 2000 \text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 12820 - 5 \text{ cm}^{-1}$  genutzt. Sie hat große Vorteile gegenüber den früher gebräuchlichen IR-Techniken. Analog zum Monochromator eines dispersiven Spektrometers ist ein Interferometer das Herzstück eines FT-Geräts. Abbildung 1.1 zeigt das Schema eines klassischen Michelson-Interferometers. Die Strahlung der Lichtquelle wird durch einen halbdurchlässigen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die an einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel reflektiert und nach Rekombination zur Interferenz gebracht werden. Der zur Strahlungsquelle gerichtete Anteil wird nicht genutzt und geht verloren. Der Verlauf der Intensität am Detektor in Abhängigkeit

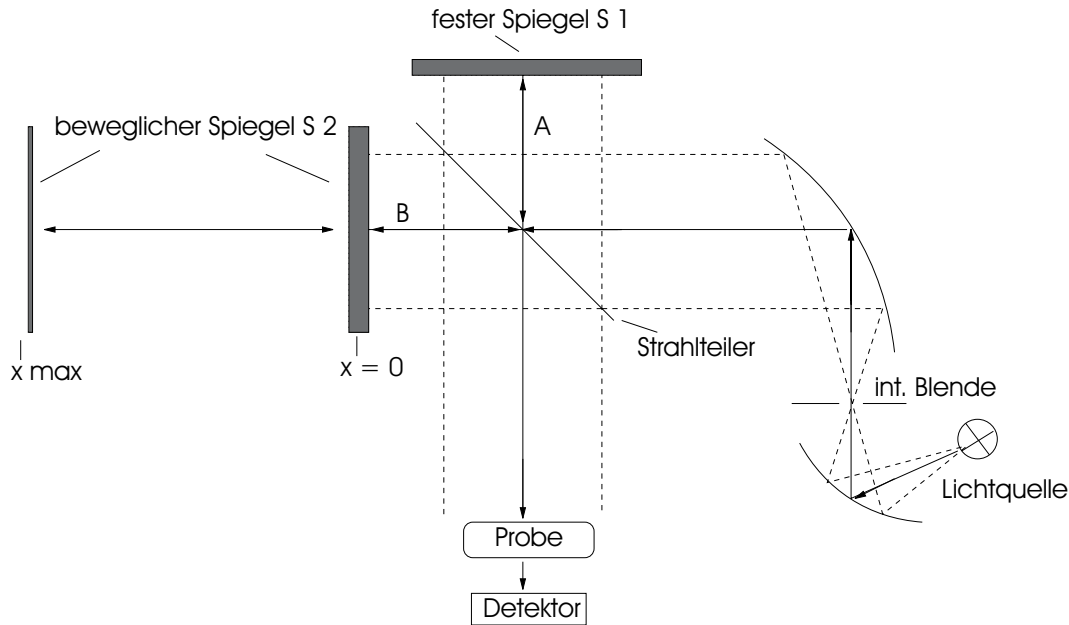


Abbildung 1.1: Michelson-Interferometer in schematischer Darstellung.

vom optischen Wegunterschied  $\delta = 2x$  setzt sich aus einem konstanten Anteil  $\frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  und einem variablen Anteil zusammen, der die Daten für das Interferogramm enthält:

$$F(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} . \quad (1.2)$$

$I(\tilde{\nu})$  ist die Strahlintensität bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ . Bei gleichem optischen Weg in beiden Interferometerarmen besteht kein Phasenunterschied für die zwei Teilstrahlen, es entsteht eine konstruktive Interferenz. Verschiebt sich der bewegliche Spiegel um  $\frac{\lambda}{4}$ , beträgt der optische Wegunterschied gerade  $\frac{\lambda}{2}$  und es kommt zu Auslöschung am Detektor für eine gegebene Wellenlänge  $\lambda$ . Für eine Strahlungsquelle mit mehreren Wellenlängen entspricht das Interferenzmuster der Summe der Cosinus-Signale aller Einzelfrequenzen. Das Interferogramm lässt sich mittels Fourier-Transformation (FT) in ein Spektrum  $S(\tilde{\nu})$  in der Frequenzdomäne umrechnen:

$$S(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} F(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta . \quad (1.3)$$

Aus messtechnischen Gründen kann das Interferogramm nicht kontinuierlich, sondern nur punktweise erfasst werden. Dazu wird simultan das Interferenzmuster eines He-Ne-Lasers mit einer Detektordiode detektiert. Die Strahlung des Lasers von  $\lambda = 633\text{ nm}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 15798\text{ cm}^{-1}$  wird meist in dem optischen IR-Strahlengang geführt. Die Nulldurchgänge des Lasersinussignals oder ganzzahlige Vielfache von diesen Intervallen  $\Delta\delta$  definieren die Punkte für die Speicherung. Der Abstand  $\Delta\delta$  zwischen zwei Punkten im Interferogramm bestimmt die maximale Frequenz bzw. Wellenzahl, die noch eindeutig detektiert werden kann. Allgemein kann ein Signal ohne Informationsverlust digitalisiert werden, wenn eine Abtastfrequenz vorliegt, die größer oder zumindest gleich dem Doppelten der Bandbreite des zu messenden Signals ist. Dies ist das Nyquist-Kriterium:

$$\tilde{\nu} \geq \frac{1}{2\Delta\delta} . \quad (1.4)$$

Jedes Interferogramm kann nur bis zu einer maximalen Weglänge aufgenommen werden. Die spektrale Auflösung  $\Delta\tilde{\nu}$  ist umgekehrt proportional zur maximalen Weglängendifferenz  $D$ :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2D} . \quad (1.5)$$

FTIR-Spektrometer haben mehrere Vorteile gegenüber dispersiven Spektrometern (siehe auch [19]):

1. *Multiplex-Vorteil*: Alternativ auch nach dem Spektroskopiker *Fellgett* benannt. Alle Wellenlängen werden im Interferometer gleichzeitig gemessen, während sie im Monochromator in der Regel nacheinander detektiert werden.
2. *Jacquinot-Vorteil*: Die Verwendung eines zylinderförmigen Lichtstrahls ermöglicht einen um etwa den Faktor 100 höheren optischen Lichtleitwert als ein Spalt.
3. *Connes-Vorteil*: Durch Kombination der Frequenzskala des FT-Gerätes mit dem He-Ne-Laser, welcher eine interne Referenz für jedes Interferogramm liefert, ist die Wellenzahlstabilität der Spektren deutlich höher.

## 1.2 Überschallexpansion und Clustererzeugung

Cluster müssen durch Kondensation erzeugt werden. Dies erfolgt in einer adiabatischen Expansion. Dabei werden durch zahlreiche Stöße der Moleküle



untereinander tiefe Temperaturen  $< 100\text{ K}$  erreicht und Clusterbildung findet statt. Die Cluster können bei Expansion ins Vakuum als isolierte Systeme betrachtet werden. Eine ausführliche Behandlung des Prinzips der Clustererzeugung mittels Überschall-expansion findet sich z. B. in [20–22].

Ein Düsenstrahl wird erzeugt, indem ein Gas aus einem Bereich hohen Druckes  $p_0$  durch eine Düse in einen Bereich geringen Hintergrunddruckes  $p_b$  expandiert wird. Der entstehende Strahl kann über die Knudsen-Zahl  $Kn$  charakterisiert werden, in deren Definition

$$Kn := \frac{\lambda_M}{d} \quad (1.6)$$

der Düsendurchmesser  $d$  und die Maxwellsche mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  eingehen.  $\lambda_M$  ist abhängig von der Teilchendichte  $N$  und dem Stoßquerschnitt  $\sigma$ :

$$\lambda_M = (\sqrt{2}N\sigma)^{-1} = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2}p_0\sigma}. \quad (1.7)$$

Die Gleichung des idealen Gasgesetzes zeigt den Zusammenhang zum Expansionsdruck:  $p_0 = Nk_B T_0$ .

Für  $Kn$  existieren zwei Grenzfälle:

- $Kn > 1$ : Wechselwirkungsfreie Moleküle in einem effusiven Strahl mit geringer Intensität und hoher Winkeldivergenz. Die Geschwindigkeitsverteilung entspricht der Maxwell-Verteilung in der Quelle.
- $Kn \ll 1$ : Überschalldüsenstrahl mit Richtungsfokussierung, höherer Strahlintensität und sehr niedriger Temperatur (maximal einige Kelvin), dadurch schmale Geschwindigkeitsverteilung.

Bei Annahme einer Kontinuumströmung können die Eigenschaften eines Düsenstrahls folgendermaßen mathematisch beschrieben werden: Unter der Voraussetzung einer isentropen Expansion, bei der kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet ( $\delta Q = 0$ ), muss die Volumenarbeit  $p dV$  der inneren Energie der Gasmoleküle entnommen werden. Aus den adiabatischen Zustandsgleichungen

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma, \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0p_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{mit } \gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (1.8)$$

folgt, dass Gasdruck und -temperatur bei Volumenvergrößerung abnehmen. Aus Translations-, Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden wird über Stöße der Moleküle untereinander Energie in eine gerichtete Strömung übertragen und so die Temperatur abgesenkt. Es ist zu beachten, dass die Relaxation

von Rotations- und insbesondere Vibrationsfreiheitsgraden bei mehratomigen Molekülen in der Expansion unvollständig erfolgt, da bei diesen eine höhere Anzahl an Stößen erforderlich ist. Die Freiheitsgrade besitzen somit unterschiedliche Endtemperaturen in der Reihenfolge  $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$ . Zur Minimierung der Temperatur wird meist mit einem einatomigen Trägergas koexpandiert. Während im Fall von Helium keine Kondensationseffekte an den Molekülen beobachtet werden, können bei Verwendung von Argon Anlagerungen von Argonatomen auftreten und sich so Nanomatrizen ausbilden. Bezüglich der Strahlachse  $x$  gelten für den Temperaturverlauf  $T$  und die Dichte  $n$ :

$$T(x) = T_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2(x) \right]^{-1}, \quad (1.9)$$

$$n(x) = n_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2(x) \right]^{-\frac{1}{\gamma - 1}}. \quad (1.10)$$

Die dimensionslose Größe  $M$  wird als Machzahl bezeichnet und ist über das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit  $u(x)$  zu lokaler Schallgeschwindigkeit  $a(x)$  definiert:

$$M := \frac{u(x)}{a(x)} \quad \text{mit} \quad a(x) = \sqrt{\frac{\gamma k_{\text{B}} T(x)}{m}}. \quad (1.11)$$

Für einatomige Gase ist  $\gamma$  maximal ( $\gamma = \frac{5}{3}$ ), es gilt [20]:

$$M(x) = \left( \frac{x}{d} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left[ 3.232 - \frac{0.7563}{\left( \frac{x}{d} \right)} + \frac{0.3937}{\left( \frac{x}{d} \right)^2} - \frac{0.0729}{\left( \frac{x}{d} \right)^3} \right]. \quad (1.12)$$

Die gerichtete Strömung ist von einer maxwellartigen thermischen Restbewegung der Moleküle mit der Geschwindigkeit

$$\alpha(x) = \sqrt{\frac{2k_{\text{B}}T(x)}{m}} \quad (1.13)$$

überlagert. Ein Maß für die Güte einer Expansion ist das Geschwindigkeitsverhältnis  $S$  (speed ratio) von Strömungsgeschwindigkeit zu thermischer Restgeschwindigkeit:

$$S := \frac{u(x)}{\alpha(x)}. \quad (1.14)$$

Machzahl  $M$  und Geschwindigkeitsverhältnis  $S$  besitzen in Abhängigkeit voneinander den Proportionalitätsfaktor

$$\frac{S}{M} = \frac{a(x)}{\alpha(x)} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}}. \quad (1.15)$$