Corinna Emmeluth (Autor)
Donor-/ Akzeptorisomerie in wasserstoffbrückengebundenen Dimeren

Corinna Emmeluth

Donor-/Akzeptorisomerie in wasserstoffbrückengebundenen Dimeren

Cuvillier Verlag Göttingen

https://cuvillier.de/de/shop/publications/2574

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen stellen eine bedeutende Klasse der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen dar. In biologischen Systemen sind Wasserstoffbrücken aus zwei Gründen von überragender Bedeutung. Einerseits erlaubt die mittlere Stärke (ca. 15 kJ/mol) von Wasserstoffbrückenbindungen, dass sie unter biologischen Bedingungen leicht gebrochen und neu geknüpft werden können. Daher sind Wasserstoffbrücken bei fast allen biochemischen Prozessen involviert. Andererseits handelt es sich bei Wasserstoffbrücken um gerichtete Wechselwirkungen. Sie ermöglichen damit die gezielte Stabilisierung von räumlichen Strukturen. Als Beispiel seien hier die Sekundärstruktur von Peptiden und die spezifische Bindung zwischen Enzymen und ihren Substraten genannt.
Für die systematische Untersuchung von Wasserstoffbrücken bieten sich OH$\cdots$O-Brücken an. Diese Wechselwirkungen finden sich z. B. beim Wasser, bei Alkoholen und Carbonsäuren. Die Bindungsstärken dieser starken Wasserstoffbrücken können zwischen 15 und 60 kJ/mol variieren [1].
Das wasserstoffbrückengebundene Dimer ist die kleinste Einheit, an der intermolekulare Wasserstoffbrücken untersucht werden können. Bei Dimeren ist im Gegensatz zu Trimeren und höheren Clustern in den meisten Fällen eine klare Unterscheidung zwischen Protonendonor und Akzeptor möglich. Sie eignen sich daher gut zur Untersuchung grundlegender Fragen zum Donor-Akzeptor-Konzept der Wasserstoffbrückenbindung.
Obgleich die Wasserstoffbrückenbindung bereits seit mehreren Jahrzehnten intensiv untersucht wird [2], sind bei der näheren Betrachtung der Dimere einfacher organischer Moleküle wie Ethanol oder Essigsäure eine Anzahl ungeklärter Fragen aufgetreten.
Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von einfachen Modellsystemen mit starken Wasserstoffbrückenbindungen. Als Modellsysteme werden Dimere aus Essigsäure und Essigsäuremethylester sowie Dimere einfacher Alkohole verwendet.
Die Erzeugung der Dimere im Überschallstrahl erlaubt es, im Gegensatz zur Matrix-Spektroskopie, die Wasserstoffbrückenbindung unbeeinflusst durch

Wechselwikungen mit umgebenden Teilchen zu beobachten. Die Methode der Ragout-Jet-FTIR-Spektroskopie (Ragout = rapid acquisition giant outlet) [3] ermöglicht die Bildung kleiner Cluster und bietet in kurzer Zeit einen Überblick über einen weiten Wellenzahlbereich. Der direkte Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen ist möglich.
Die Dimere der Carbonsäuren zeichnen sich durch eine unerwartet (mehrere 100 cm^{-1}) breite und komplexe OH-Bandenstruktur [4] aus, die seit Jahrzehnten Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen und auch heute noch nicht restlos aufgeklärt ist [5–7]. Isomere des stabilsten Dimers, die nur eine OH···O-Wasserstoffbrücke aufweisen, können durch Tieftemperatur-Spektroskopie, wie sie in der Matrix oder im Überschallstrahl möglich ist, untersucht werden. Ihr Auftreten wurde bereits für Ameisensäure und Essigsäure gezeigt. Die Struktur dieser Isomere konnte bisher nur durch Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen diskutiert werden.
In Kapitel 2 wird ein Modellsystem zur Untersuchung einfach verbrückter Dimere im Überschallstrahl am Beispiel der Essigsäure vorgestellt. Chemische Substitution der Hydroxyfunktion durch eine Methoxygruppe bei einem der Bindungspartner erzwingt die Bildung einfach-verbrückter Dimerisomere, die sonst im Verhältnis zum stabilsten Dimer lediglich zu einem Bruchteil in der Überschallexpansion auftreten. Die Untersuchung gemischter Dimere aus Essigsäure und Essigsäuremethylester erlaubt durch Vergleich der erhaltenen Spektren mit Spektren der Essigsäure auf experimentellem Weg, die Banden der Dimerisomere zu identifizieren. Die Bandenzuordnungen werden durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt.
Das Ethanoldimer ist ein Beispiel für Konformationsisomerie in Alkoholen in Gegenwart einer Wasserstoffbrückenbindung. Das Ethanolmonomer tritt als *trans*- und als *gauche*-Konformer auf. Weiterhin ist bei der Bildung der Dimere zu berücksichtigen, welches freie Elektronenpaar des Akzeptorsauerstoffatoms in die Wasserstoffbrücke involviert ist. Selbst in einem einfachen Bild ergeben sich somit neun Dimerkonformere. Obwohl Ethanol der zweiteinfachste Alkohol ist, ist wenig über die Schwingungsdynamik und die energetische Abfolge der Dimere bekannt. Die quantenmechanische Beschreibung der Dimere ist auf Grund des subtilen energetischen *trans*/*gauche*-Unterschiedes aufwendig. Zudem wurde bei vielen theoretischen Untersuchungen nur ein Teil der möglichen Dimerkonformere berücksichtigt [8–12]. Zwei Studien des Ethanols im Überschallstrahl mittels FTIR- [13] und Cavity-Ring-Down-Spektroskopie [10] zeigen für das Ethanoldimer in He drei Banden im Bereich der OH-Streckschwingung, deren Zuordnung zu Dimerkonformeren weiterhin offen ist.
Ein experimenteller Ansatz zur Identifizierung der Bande des stabilsten Kon-

formers des Ethanoldimers wird in Kapitel 3 vorgestellt. Durch Zusatz von Ar zum Trägergas He können sowohl Relaxationseffekte als auch die Umhüllung der Ethanoldimere mit Ar in der Expansion beobachtet werden. In Verbindung mit aufwendigen quantenmechanischen Rechnungen ist es so gelungen, die Schwingungszuordnung und Struktur des stabilsten Dimerkonformers aufzuklären [14].
Bisher standen die Konformationen des Protonendonors und -akzeptors im Vordergrund. In den Kapiteln 4–6 werden gemischte Dimere bestehend aus zwei verschiedenen Alkoholen untersucht und diskutiert. Hier stellt sich die Frage, welcher Alkohol die Rolle des Donors und welcher die Rolle des Akzeptors einnimmt. Gasphasenaziditäten und -basizitäten [15] wurden ausführlich untersucht. Über die Donor- und Akzeptorfähigkeiten verschiedener Substanzen ist weit weniger bekannt. In Kapitel 4 werden anhand quantenmechanischer Rechnungen die Stabilitäten der gemischten Dimere AB und BA untersucht. Über die Dissoziationsenergien der Dimere werden relative Donor- und Akzeptorstärken definiert und Dissoziationsenergien mit Frequenzverschiebungen korreliert [16]. Für einige ausgewählte Systeme können die Barrierenhöhen des Donor/-Akzeptoraustauschs berechnet werden. Die Ragout-Jet-FTIR-Spektren der Alkoholmischungen werden in Kapitel 5 erörtert. In der abschließenden Diskussion (Kapitel 6) wird hinterfragt, inwieweit tatsächlich ein Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung und Stabilität der Dimere sowie ihrer Donor- und Akzeptorfähigkeit besteht.