

Wählerisches Deuterium

Die Isotopensubstitution in protoniertem Methan, einem Modellsystem für nichtklassische chemische Bindungen, hat einen unerwarteten Symmetriebruch zur Folge.

Seit Schulzeiten kennt jeder die chemische Bindung als „Striche“ zwischen benachbarten Atomen – Lewis-Strukturen genannt, die auf dem Konzept der chemischen Valenz basieren: Jedes Atom weist demnach eine bevorzugte Anzahl von potenziellen Bindungsstellen oder auch Valenzen auf (z. B. vier am Kohlenstoff, eine am Wasserstoff). Diese Valenzen werden durch Bindung mit anderen Atomen soweit gesättigt, dass sich ein insgesamt gesättigtes Molekülskelett in Form eines „stabilen“ Moleküls bildet. Um einige notwendige Zusatzannahmen erweitert, prägt dieses simple Konzept auch heute noch die chemische Umgangssprache und unser naturwissenschaftliches Denken, und zwar mit erstaunlichem Erfolg.

Ein einfaches Molekül wie Methan (CH_4) erfüllt die grundlegenden Valenzvorgaben par excellence und gibt keinerlei Anlass für Kontroversen. Umso erstaunlicher war lange Zeit, dass sich das CH_5^+ -Ion, welches bei Elektronenstoßionisation von Methan als stabilstes Ion entsteht, einer widerspruchsfreien Beschreibung mittels chemischer Valenzen entzog. Dieses „hypervalente“ Ion bindet fünf Protonen mit nur vier verfügbaren

Valenzorbitalen, die mit genau acht Spin-gepaarten Elektronen voll besetzt werden. Der „Wahrheit“ über die stark fluktuierende Struktur dieses ungewöhnlichen Ions kamen die Arbeitsgruppen von Stephan Schlemmer aus Köln und Dominik Marx aus Bochum bereits vor einiger Zeit auf die Spur – jeweils experimentell mittels Infrarotspektroskopie und theoretisch mittels moleküldynamischen Simulationen [1]. Sie deuteten gemeinsam die experimentellen Spektren mittels simulierter CH_5^+ -Strukturen, in denen drei Atome (C-H-H) mit nur zwei Elektronen aneinander gebunden sind (sog. nichtklassische Zweielektronen-Dreizentrenbindung, siehe Abb. 1). So lässt sich das CH_5^+ vielleicht besser als Komplex aus CH_3^+ -Ion bezeichnen, an dem ein H_2 -Molekül in einer nichtklassischen Struktur gebunden ist. Aber Vorsicht! Das Besondere ist

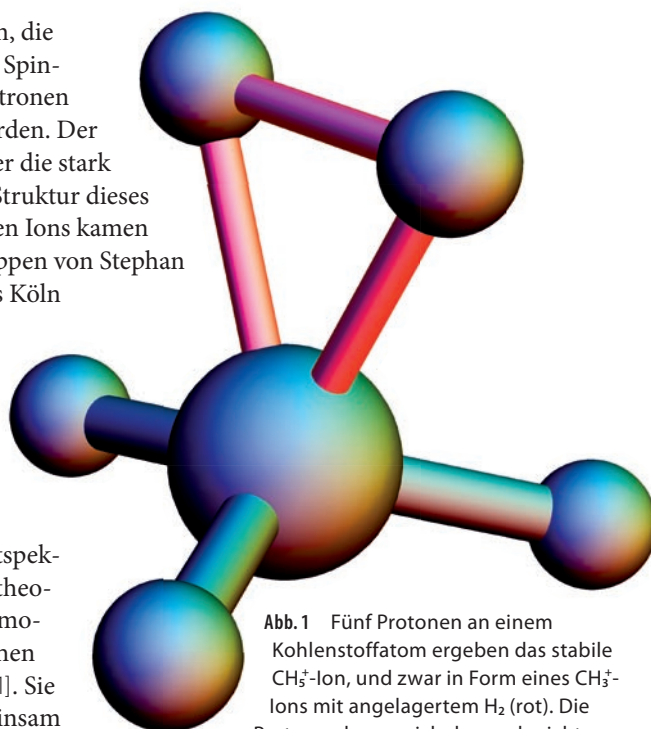
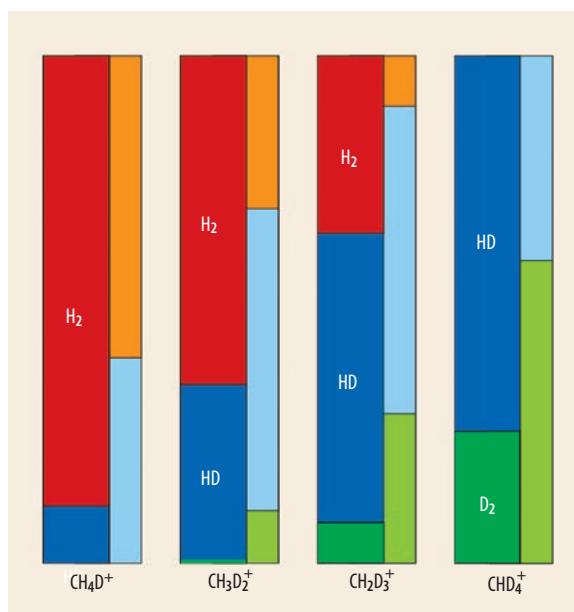


Abb. 1 Fünf Protonen an einem Kohlenstoffatom ergeben das stabile CH_5^+ -Ion, und zwar in Form eines CH_3^+ -Ions mit angelagertem H_2 (rot). Die Protonen lassen sich dennoch nicht unterscheiden, denn das H_2 bildet sich, vergeht und wandert ohne weitere Aktivierung.

der permanente Austausch aller Protonen zwischen CH_3^+ - und H_2 -Positionen, und zwar bei gleichbleibenden C-H-Bindungsabständen, wie eine online-Animation sehr schön zeigt [2].

Eine neue Arbeit beschäftigt sich nun mit der Frage, was passiert, wenn eine Isotopensubstitution die Ununterscheidbarkeit der Protonen teilweise aufhebt [3]. Wiederum hat die Gruppe um Stephan Schlemmer Infrarotspektren der stark gebundenen Gasphasenionen aufgenommen, indem die Infrarotabsorption indirekt durch eine Methode nachgewiesen wurde, welche die Gruppe gemeinsam mit Dieter Gerlich aus Chemnitz entwickelt hat. Dabei handelt es sich um einen schwach endothermen Protonentransfer mit CO_2 [4]. Als leistungsstarke Infrarotquelle kam erneut der extrem helle Freie-Elektronen-Laser FELIX im holländischen Rijnhuizen zum Einsatz. Neu ist die Verwendung von partiell deuterierten Ionen: CH_4D^+ , CH_3D_2^+ , CH_2D_3^+ und CHD_4^+ .

Abb. 2 Die moleküldynamischen Simulationen (breite Balken) zeigen den gemittelten isotopischen Anteil, aus dem sich die X_2 -Struktur ($\text{X}_2 = \text{D}_2$, HD oder H_2) am CY_3^+ ($\text{Y}_3 = \text{H}_3$, H_2D , HD_2 oder D_3) zusammensetzt. Die partielle Isotopenmarkierung hebt die Ununterscheidbarkeit auf. Das führt zu bemerkenswerten Quanteneffekten, darunter einer Anreicherung (gegenüber klassisch-statistischen Häufigkeiten, schmale Balken) des leichten H-Isotops in der X_2 -Struktur (vgl. Text).



Die Schwingungen „normaler“ Moleküle verschieben sich durch Isotopensubstitution der schwingenden Atome aufgrund eines reinen Masseneffektes oft nur leicht. So lassen sich z. B. die Infrarotspektren von CD_3^+ und CH_3^+ wechselseitig ineinander umrechnen. Die neuen Infrarotspektren der gemischten H/D-Isotopomere (zum Begriff siehe [5]) sehen dagegen völlig anders aus. Eine rein statistische Gewichtung der möglichen Verteilung aller Isotope auf die vorhandenen Bindungsplätze, d. h. einfaches „Abzählen“ aller möglichen Kombinationen, ergäbe z. B. für CH_4D^+ eine Wahrscheinlichkeit von 40 Prozent für eine CH_3^+ -Struktur mit angelagertem HD und von 60 Prozent für CH_2D^+ mit angelagertem H_2 (schmale Balken in **Abb. 2**). Damit lassen sich die Spektren jedoch nicht verstehen. Erst aufwändige Moleküldynamik-Simulationen bringen den Erfolg, denn die verwendete Car-Parrinello-Methode berücksichtigt auch

quantenmechanische Effekte wie die isotopebedingten Verschiebungen der Nullpunktsenergien [6]. Damit verschieben sich die tatsächlichen Isotopenverteilungen (bei CH_4D^+ zu 12 % HD und 88 % H_2 , breite Balken in **Abb. 2**). Es zeigt sich, dass der leichtere Wasserstoff bevorzugt in der H_2 -Struktur des CH_3^+ und das schwerere Deuterium in der CH_3^+ -Struktur angereichert wird. Die partielle Isotopenmarkierung hebt also die Symmetrie der Bindungsplätze und ihren freien Austausch auf. Dieser quanteninduzierte Symmetriebruch ist die Ursache für die neuartigen IR-Spektren. Die Simulation erlaubt es, alle Schwingungsmoden tiefgehend zu analysieren und die Schwingungsdynamik in diesem zugleich einfachen und komplexen Ion im Detail zu beschreiben. Dabei stimmen Experiment und Simulation hervorragend überein.

Erst die Kombination der jeweils modernsten experimentellen und theoretischen Methoden ergaben

diesen schönen Erkenntnisgewinn. Inwieweit sich aus der beobachteten Isotopenseparation praktische Anwendungen ableiten lassen, wird sich zeigen. Einzigartig und in dieser Größe und Konsequenz völlig unerwartet sind die beobachteten Effekte in jedem Fall.

Gereon Niedner-Schatteburg

Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg, Fachbereich Chemie und Forschungszentrum OPTIMAS, Technische Universität Kaiserslautern (TUK), Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67661 Kaiserslautern

- [1] O. Asvany, P. Kumar P, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer und D. Marx, *Science* **309**, 1219 (2005); siehe auch *Physik Journal*, Oktober 2005, S. 18
- [2] www.theochem.rub.de/research/marx/topic4.de.html
- [3] S. D. Ivanov, O. Asvany, A. Witt, E. Hugo, G. Mathias, B. Redlich, D. Marx und S. Schlemmer, *Nature Chemistry* **2**, 298 (2010)
- [4] D. Gerlich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1583 (2005).
- [5] goldbook.iupac.org, chemische Begriffe und Definitionen entsprechend der IUPAC
- [6] D. Marx und J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 2009