

Wie wäre es, wenn wir uns neue Moleküle von einer Maschine einfach „bauen“ lassen könnten? Nachdem wir unsere Wunschstruktur einprogrammiert haben, nimmt diese Maschine verfügbare Moleküle, zerbricht sie, um geeignete Bausteine zu schaffen und setzt das gewünschte Molekül aus diesen Bruchstücken zusammen. Die neue Substanz nehmen wir dann aus der Maschine heraus und können sie verwenden. Eine solche Vorstellung ist derzeit ganz klar „science fiction“. Dennoch arbeiten wir an den ersten Schritten, um diese Idee irgendwann zu realisieren. Um Moleküle zu zerbrechen und zu neuen Strukturen zusammenzusetzen, verwenden wir „präparative Massenspektrometrie“.

Massenspektrometrie ist in der Chemie in der Regel als sensitive Analysemethode und nicht als präparative Methode bekannt. In der Gasphase kann mittels verschiedener Verfahren Energie auf geladene Moleküle übertragen werden, wodurch diese angeregt werden. Dabei entstehen häufig „Molekülbruchstücke“, welche über Methoden der klassischen Synthesechemie nicht zugänglich sind oder in der kondensierten Phase nicht stabilisiert werden können. Diese geladenen Molekülfragmente (sogenannte „Fragmentationen“, gesprochen „Fragment-Ionen“) sind oftmals hochreaktiv und katalytisch aktiv. Da sie jedoch meistens nur in sehr geringen Mengen erzeugt werden können, wird diesen außergewöhnlichen Ionen bisher nur wenig Anwendungspotenzial zugeschrieben. Wir nutzen verschiedene spektroskopische, massenspektrometrische und theoretische Methoden, um Fragmentationen und ihre Reaktionsprodukte zu charakterisieren und diese via „ion soft-landing“ makroskopisch anzureichern. Hierzu verwenden wir eine spezielle Vakuumtechnologie, mit der sich Fragmentationen in größeren Mengen als in üblichen Massenspektrometern erzeugen lassen, und entwickeln Methoden, diese in vielfältiger Weise mit anderen Molekülen zur Reaktion zu bringen. Die Produkte werden in Schichten auf Oberflächen gesammelt und dann aus dem Instrument herausgeholt.

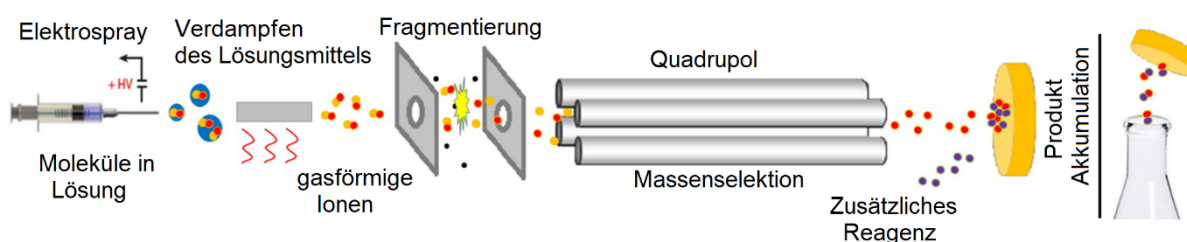


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Instruments, welches zum „ion soft-landing“ von Fragmentationen verwendet wird.

Wir haben Fragmentionen bereits für Bindungsknüpfungen verwendet, die in dieser Art mit klassischen synthetischen Methoden bisher nicht durchgeführt werden konnten, und die Produkte charakterisiert. Hierzu gehören verschiedene direkte C-H-Funktionalisierungsreaktionen in Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen sowie die Bildung dreifach-geladener Ionen durch sequentielles Anbinden einfach- und doppelt-geladener Anionen, die dadurch kovalent verknüpft werden.

Weitere Projekte beschäftigen sich mit der Stabilisierung von reaktiven Ionen auf Oberflächen, dem grundlegenden Verständnis der physikalischen Eigenschaften von metastabilen selbstorganisierenden Schichten, die durch „ion soft-landing“ erzeugt werden, und den Anwendungen solcher Schichten in mikro- und nanotechnologisch relevanten Gebieten.

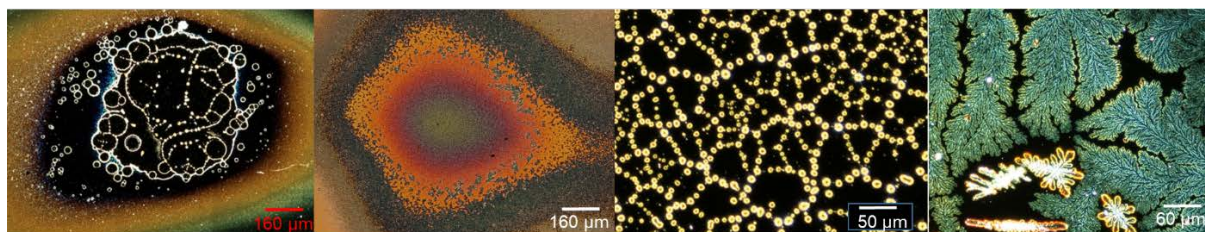


Abbildung 2: Dunkelfeldmikroskopie-Bilder von selbstorganisierenden Schichten, die durch „ion soft-landing“ massenselektierter Ionen erzeugt wurden.

Wie faszinierend und überraschend die Reaktionen von molekularen Fragmentionen sein können, wird durch das Beispiel der $[B_{12}X_{11}]^-$ -Ionen ($X = \text{Halogen, CN}^-$) deutlich, die wir intensiv erforscht haben. Das Ion $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ist als sehr stabiles und wenig reaktives Anion bekannt. Im Vakuum unserer Instrumente kann jedoch durch Anregung ein Substituent X^- „herausgebrochen“ werden. Die Fragmente $[B_{12}X_{11}]^-$ sind so reaktiv, dass sie die größeren Edelgase Krypton und Xenon bei Raumtemperatur binden. Das Ion $[B_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ bindet sogar Argon bei Raumtemperatur und Neon noch bei Temperaturen von bis zu 50 K (siehe Abbildung 3). Das Binden von Edelgasen bei Raumtemperatur ist für sehr reaktive und stark elektrophile Kationen bekannt, die Edelgasen Elektronendichte entreißen können. Negativ geladene Ionen reagieren jedoch in der Regel als Nukleophile, weshalb das Binden von Edelgasen nicht erwartet wird. Das reaktive vakante Boratom im $[B_{12}X_{11}]^-$ Anion ist – trotz der negativen Gesamtladung des Ions – stark elektrophil und kann daher mit Edelgasen Bindungen eingehen. Diese superelektrophilen Anionen haben somit die Edelgaschemie um eine außergewöhnliche Verbindungs-kategorie erweitert.

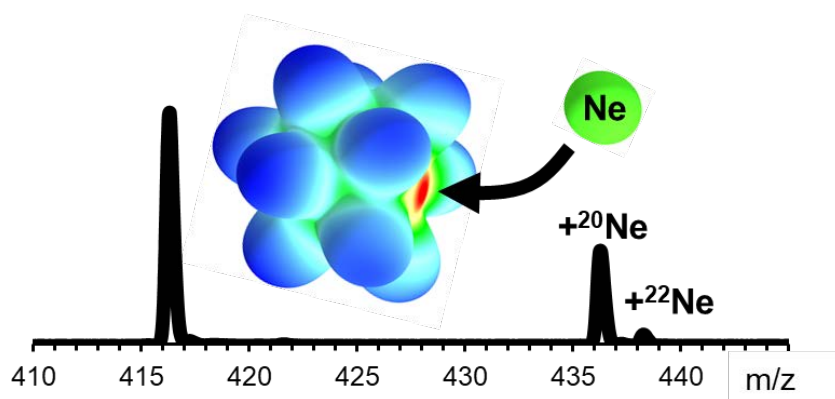


Abbildung 3: Massenspektrum, welches die Addition von Neon an $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ bei etwa 50 K zeigt. In einer Ionenfalle wurden $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ Ionen mit der Masse 416 u isoliert und mit Neon-Gas in Kontakt gebracht. Die Produkte, $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Ne}]^-$ -Ionen, haben die Massen 436 u und 438 u (aufgrund der beiden Isotope des Neons). Das elektrostatische Potenzial wurde auf die molekulare Oberfläche des Anions geplottet (blau: negativ, rot: positiv) Die elektrophile Bindungsstelle (vakantes Boratom, positiv) bindet das Edelgas.