

Reine Proben einzelner Konformere: die Trennung von Stereoisomeren komplexer Moleküle mittels elektrischer Felder

Frank Filsinger, Jochen Küpper,* Gerard Meijer, Jonas L. Hansen, Jochen Maurer, Jens H. Nielsen, Lotte Holmegaard und Henrik Stapelfeldt*

Viele komplexe Moleküle können als Strukturisomere auftreten, d. h., es gibt mehrere lokale Minima auf ihrer Potentialhyperfläche. Vor ungefähr fünfundzwanzig Jahren wurde beobachtet, dass selbst bei Temperaturen von nur wenigen Kelvin in einem Überschallstrahl mehrere Konformere von Tryptophan präsent sind.^[1] Seitdem wurden diese Konformere mit ausgefeilten spektroskopischen Methoden ausgiebig untersucht. Einzelne Konformere können beispielsweise durch ihre unterschiedlichen elektronischen Spektren^[1,2] oder Mikrowellenspektren^[3] identifiziert werden, und Kenntnisse über die Struktur eines Konformers liefern unter anderem Mikrowellen-^[4] oder Mehrfachresonanz-IR-Spektroskopie.^[5,6] In ähnlichen Experimenten war es sogar möglich, Kenntnisse über die Barrieren zwischen den Konformeren zu gewinnen.^[7]

Die Präparation reiner Proben räumlich getrennter Konformere würde einzigartige Möglichkeiten für weiterführende Untersuchungen bieten. Die chemischen Eigenschaften der einzelnen Konformere – und die Unterschiede zwischen ihnen – könnten in reaktiven Streuexperimenten direkt untersucht werden. Derart reine Proben würden auch eine neue Klasse von Experimenten ermöglichen, z. B. Elektronen-^[8] und Röntgenbeugung^[9,10] oder tomographische Abbildungen^[11] komplexer Moleküle in der Gasphase. Außerdem würden die Messung der Winkelverteilung von Photoelektronen bezüglich des molekularen Koordinatensystems, ultraschnelle zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie und Studien ultraschneller Dynamik^[12] von der Verfügbarkeit dieser reinen Proben profitieren. Für geladene Spezies wurde die Trennung von Molekülen verschiedener Form mithilfe der Ionenmobilität in Driftröhren gezeigt.^[13,14] Für neutrale Moleküle kann die Population der Konformere teilweise durch selektive Anregung über die Umlagerungsbarrieren im

frühen Stadium der Expansion^[15] oder durch Austausch des Trägergases^[16] beeinflusst werden.

Im Folgenden zeigen wir, dass elektrostatische Ablenkung – eine klassische Methode zur Beeinflussung von Molekülstrahlen, die bis in die 1920er Jahre zurückreicht^[17,18] – die räumliche Trennung der Konformere neutraler Moleküle erlaubt, wenn sie auf intensive Strahlen rotationskalter Moleküle angewendet wird, wie sie von einer modernen gepulsten Düse^[19] erzeugt werden. Das Konzept, elektrostatische Ablenkung zur Auswahl von Quantenzuständen zu nutzen, wurde bereits 1926 von Stern für leichte zweiatomige Moleküle vorgeschlagen,^[20] und diese Ideen wurden kürzlich auf Ansätze zur Trennung von Konformeren großer Moleküle erweitert.^[21,22]

Polare Moleküle erfahren in einem inhomogenen elektrischen Feld eine Kraft. Diese Kraft kommt von der räumlichen Variation der potentiellen Energie des Moleküls und ist durch $\vec{F} = \mu_{\text{eff}} \cdot \nabla E$ gegeben. Das effektive Dipolmoment μ_{eff} eines Moleküls in einem bestimmten Quantenzustand ist der negative Gradient der potentiellen Energie bezüglich der elektrischen Feldstärke E . Diese Kraft wurde verwendet, um kleine Moleküle in einem Überschallstrahl zum Stillstand abzubremsen und danach einzufangen.^[23] In ähnlicher Weise wurden große neutrale Moleküle abgelenkt,^[22,24–26] fokussiert^[27] und abgebremst.^[28] Moleküle, die ein starkes inhomogenes elektrisches Feld passieren, werden ihrem effektiven Dipolmoment entsprechend räumlich getrennt. Die Konformere eines bestimmten Biomoleküls haben alle die gleiche Masse m , aber sie unterscheiden sich in der relativen Orientierung ihrer funktionellen Gruppen. Mit diesen funktionellen Gruppen sind typischerweise große lokale Dipolmomente verbunden, und deren Vektorsumme bestimmt in großem Maß das Gesamtdipolmoment des Moleküls.^[29] Wir zeigen hier, dass die resultierenden unterschiedlichen Gesamtdipolmomente genutzt werden können, um einzelne Konformere mittels eines elektrostatischen Deflektors zu selektieren.

Wir verwenden die *cis*- und *trans*-Konformere von 3-Aminophenol (Abbildung 1) als prototypische Strukturisomere komplexer Moleküle. Aus den genau bekannten Rotationskonstanten und Dipolmomenten^[29] wurden die Energien der Rotationszustände dieser Konformere als Funktion der elektrischen Feldstärke berechnet. In Abbildung 1 sind die resultierenden Stark-Kurven für die niedrigsten Rotationszustände beider Spezies abgebildet. Abbildung 1 verdeutlicht, dass die effektiven Dipolmomente μ_{eff} der Zustände bei *cis*-3-Aminophenol deutlich größer sind als bei *trans*-3-Aminophenol und demzufolge eine starke räumliche Trennung der Konformere zu erwarten ist. Die hier vorgestellten Er-

[*] F. Filsinger, Dr. J. Küpper, Prof. Dr. G. Meijer
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-5892
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/mp/jochen>
E-Mail: jochen@fhi-berlin.mpg.de

J. L. Hansen, Prof. Dr. H. Stapelfeldt
Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), University of Aarhus
8000 Aarhus C (Dänemark)
http://www.chem.au.dk/en/staff/index.html?action=3&person_id=31
E-Mail: henriks@chem.au.dk

J. Maurer, L. Holmegaard, Prof. Dr. H. Stapelfeldt
Department of Chemistry, University of Aarhus
J. H. Nielsen
Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus

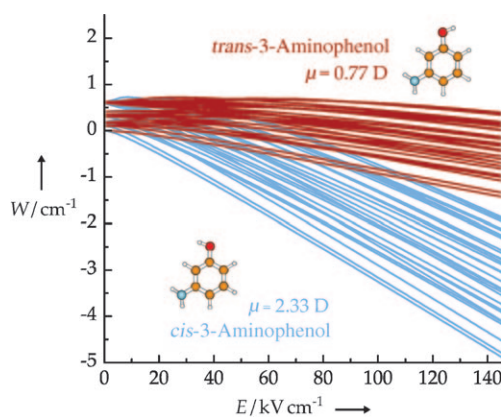


Abbildung 1. Molekülstrukturen, Dipolmomente μ und Energien W der niedrigsten Rotationszustände von *cis*- und *trans*-Aminophenol als Funktion der elektrischen Feldstärke.

gebnisse sind komplementär zu unseren vorherigen Experimenten zur Trennung desselben Moleküls unter Verwendung eines alternierend fokussierenden Aufbaus,^[27] und wir werden weiter unten kurz auf die jeweiligen Vorzüge der beiden Methoden eingehen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt, und eine detaillierte Beschreibung ist an anderer Stelle zu finden.^[22,26] 90 bar Helium wurde 3-Aminophenol (Sigma-Aldrich, 98 %) beigegeben und von einer gepulsten Düse in ein Hochvakuum expandiert. Der Molekülstrahl wurde mittels zweier Skimmer kollimiert, bevor er in den 15 cm langen elektrostatischen Deflektor eintrat. In dessen Innern wird ein inhomogenes elektrisches Feld mit einem fast konstanten Gradienten über einen großen Bereich um den Molekülstrahl erzeugt. Er wurde so eingebaut, dass die Ablenkung in senkrechter Richtung erfolgt und die 3-Aminophenol-Moleküle nach oben abgelenkt werden. Nach dem Durchgang durch den Deflektor trat der Strahl in das Wechselwirkungsgebiet ein, in dem er von den Pulsen eines fokussierten gepulsten Farbstofflasers gekreuzt wurde, was eine konformerselektive Detektion ermöglichte.

Die erreichte räumliche Trennung wird durch die konformerselektiven Ablenkprofile in Abbildung 3 belegt. Die Intensitäten der Konformere^[30] werden als Funktion der

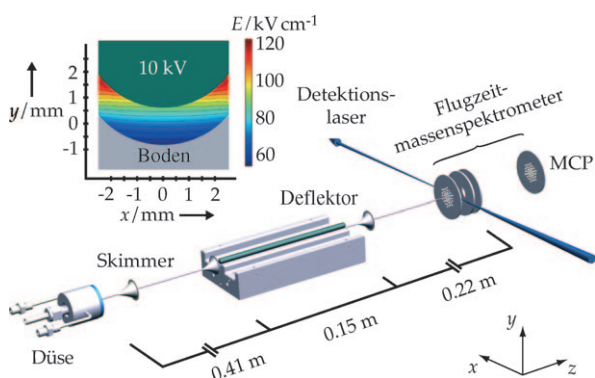


Abbildung 2. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus bestehend aus der Molekülstrahlquelle, dem elektrostatischen Deflektor und einem Photoionisations-Flugzeitmassenspektrometer sowie Querschnitt des Deflektors mit den Feldstärkelinien (links oben).

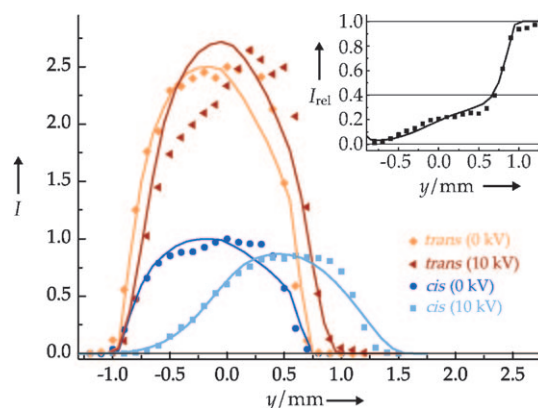


Abbildung 3. Molekülstrahlintensitätsprofile von *cis*- und *trans*-3-Aminophenol. Experimentelle Daten sind durch Symbole, Simulationen durch durchgezogene Linien dargestellt. Kreise (dunkelblau) und Rauten (orange): vertikale Profile der nicht abgelenkten Strahlen von *cis*- bzw. *trans*-Aminophenol. Quadrate (hellblau) und Dreiecke (rot): entsprechende Ablenkprofile für eine an den Deflektor angelegte Hochspannung von 10 kV. Einschub: anteilige Population des *cis*-Konformers, die man durch Division seiner Intensität durch die Summe der Intensitäten von *cis*- und *trans*-Konformer bei der entsprechenden Höhe y erhält; die horizontale Linie bei $I_{rel.} = 0.4$ gibt den Wert des ursprünglichen Strahls wieder.

Höhe y des fokussierten Detektionslasers mittels konformerselektiver resonanzverstärkter Multiphotonenionisation (REMPI) gemessen. Wenn hohe Spannungen an den Deflektor angelegt werden, werden beide Konformere nach oben abgelenkt. Die Ablenkung ist jedoch deutlich größer für das polarere *cis*-3-Aminophenol, und oberhalb von $y = 1$ mm existiert eine reine Probe des *cis*-Konformers. Des Weiteren kann wegen der niedrigen internen Temperatur (~ 1 K) des ursprünglichen Molekülstrahls für Höhen kleiner als $y = -0.75$ mm die Population von *cis*-3-Aminophenol fast vollständig entleert und eine fast reine Probe von *trans*-3-Aminophenol erhalten werden. Im Einschub von Abbildung 3 ist die anteilige Intensität des *cis*-Konformers im abgelenkten Molekülstrahl dargestellt. Es ist offensichtlich, dass der Anteil von *cis*-3-Aminophenol in der abgefragten Probe durch Veränderung der Höhe kontinuierlich variiert werden kann. Auch oberhalb der Kante des *trans*-3-Aminophenol-Strahlprofils bei $y = 1$ mm ist die Dichte des *cis*-Konformers noch vergleichbar mit der Dichte im freien Strahl.

Die klare Trennung der beiden Konformere wird auch durch das schwingungsaufgelöste REMPI-Spektrum in Abbildung 4 bestätigt. Das Spektrum, das im abgelenkten Teil des Molekülstrahls gemessen wurde ($y = 1.15$ mm), enthält ausschließlich Banden von *cis*-3-Aminophenol. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum, das im entleerten Strahl gemessen wurde ($y = -0.75$ mm), nur Merkmale, die dem *trans*-Konformer zugeordnet werden können. Selbstverständlich können die konformerspezifischen UV-Spektren auch durch Doppelresonanzspektroskopie erhalten werden.^[31] Hier messen wir jedoch die spektroskopischen Signaturen mittels eines einzigen Lasers, um die räumliche Trennung der Konformere zu demonstrieren. Während die *trans*-3-Aminophenol-Proben noch mit dem Trägergas des Molekülstrahls überlagert sind, ist die abgelenkte *cis*-3-Aminophenol-Probe

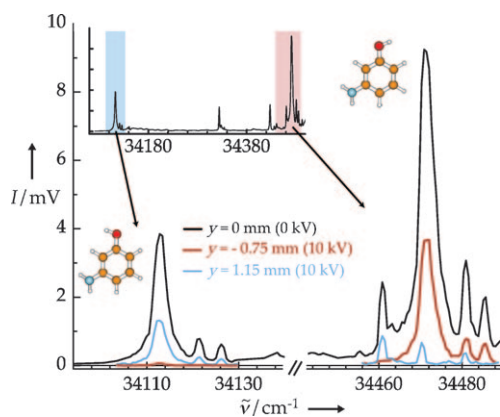


Abbildung 4. UV-Spektrum von 3-Aminophenol für den ursprünglichen Strahl (schwarz), das abgelenkte Ensemble (blau) und den entleerten Strahl (rot). Die spektroskopischen Merkmale und die komplette Trennung der Konformere sind klar zu erkennen.

komplett vom *trans*-3-Aminophenol und dem atomaren Trägergas getrennt. Wir weisen darauf hin, dass die niedrigsten Rotationszustände von *cis*-3-Aminophenol, die die stärkste Polarität aufweisen, am stärksten abgelenkt werden. Diese Zustände können äußerst gut ausgerichtet werden, was die Möglichkeit bietet, die Rotationsbewegung der Moleküle stark einzuschränken.^[22,26] Man kann sich vorstellen, diese beispiellose Kontrolle des Molekülensembles für stereospezifische Experimente an konformer- und zustandsselektierten Proben zu nutzen.

Wir haben hier eine weitere Möglichkeit neben dem alternierend fokussierenden Aufbau^[27] zur räumlichen Trennung einzelner Konformere des prototypischen komplexen Moleküls 3-Aminophenol mittels inhomogener elektrischer Felder vorgestellt: den Deflektionsaufbau. Beide Methoden lassen sich auf viele andere Moleküle – einschließlich Systeme mit mehr als zwei Konformeren – anwenden, vorausgesetzt, die Temperatur des ursprünglichen Strahls ist niedrig genug.^[22] Jedoch gibt es tiefgreifende Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen: Während der alternierende Fokussierer grundsätzlich die Möglichkeit bietet, alle Konformere einzeln anzusprechen, trennt der Deflektor im Allgemeinen nur das Konformer mit der größten Polarität ab. Wir haben jedoch bereits in den hier beschriebenen Experimenten demonstriert, dass auch reine Proben anderer Konformere erzeugt werden können, wenn die experimentellen Bedingungen entsprechend gewählt werden. Darüber hinaus sind beim fokussierenden Selektor die Moleküle zur Strahlachse hin fokussiert, was einen Hintergrund aus unpolaren Molekülen und atomarem Trägergas zur Folge hat. Dagegen trennt der Deflektor die niedrigsten Rotationszustände des Konformers mit der stärksten Polarität von den anderen Spezies. Nicht zuletzt sollte man sich vergegenwärtigen, dass das Ablenkungsexperiment technisch deutlich einfacher ist: Der mechanische Aufbau ist einfacher, und es erfordert kein Schalten von Hochspannungen.

Eingegangen am 18. Mai 2009

Online veröffentlicht am 13. August 2009

Stichwörter: Dipolmoment-Masse-Selektion · Isomere · Konformationsanalyse · Laserspektroskopie · Massenspektrometrie

- [1] T. R. Rizzo, Y. D. Park, L. Peteanu, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4819.
- [2] E. Nir, K. Kleinermanns, M. S. de Vries, *Nature* **2000**, *408*, 949.
- [3] R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7180.
- [4] M. E. Sanz, S. Blanco, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6216.
- [5] L. C. Snoek, E. G. Robertson, R. T. Kroemer, J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 49.
- [6] J. M. Bakker, L. M. Aleese, G. Meijer, G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 203003.
- [7] B. C. Dian, J. R. Clarkson, T. S. Zwier, *Science* **2004**, *303*, 1169.
- [8] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries, *Science* **1991**, *254*, 410.
- [9] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, *Nature* **2000**, *406*, 752.
- [10] H. N. Chapman et al., *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 839.
- [11] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Nature* **2004**, *432*, 867.
- [12] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Geßner, C. C. Hayden, A. Stolow, *Science* **2009**, *323*, 1464.
- [13] G. von Helden, T. Wyttenbach, M. T. Bowers, *Science* **1995**, *267*, 1483.
- [14] M. Jarrold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1659.
- [15] B. C. Dian, A. Longarte, T. S. Zwier, *Science* **2002**, *296*, 2369.
- [16] U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3786.
- [17] H. Kallmann, F. Reiche, *Z. Phys.* **1921**, *6*, 352.
- [18] E. Wrede, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 261.
- [19] M. Hillenkamp, S. Keinan, U. Even, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8699.
- [20] O. Stern, *Z. Phys.* **1926**, *39*, 751.
- [21] J. Küpper, F. Filsinger, G. Meijer, *Faraday Discuss.* **2009**, *142*, 155.
- [22] F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, J. L. Hansen, H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **2009**, DOI: 10.1063/1.3194287.
- [23] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, G. Meijer, *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 595; B. van de Meerakker, G. Meijer, *Phys. Unserer Zeit* **2007**, *38*, 128–133.
- [24] M. Broyer, R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, P. Dugourd, *Phys. Scr.* **2007**, *76*, C135;
- [25] W. A. de Heer, V. V. Kresin, arXiv:0901:4810, **2009**; dieser Artikel ist für das *Handbook of Nanophysics* (Hrsg.: K. D. Sattler) vorgesehen, das bei Taylor&Francis/CRC Press erscheinen soll.
- [26] L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, H. Stapelfeldt, F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 023001.
- [27] F. Filsinger, U. Erlekam, G. von Helden, J. Küpper, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 133003.
- [28] K. Wohlfart, F. Grätz, F. Filsinger, H. Haak, G. Meijer, J. Küpper, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 031404(R); J. Küpper, G. Meijer, A. Mews, M. Burghard, J. H. Ullrich, B. Feuerstein, W. Wurth, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 305–314.
- [29] F. Filsinger, K. Wohlfart, M. Schnell, J.-U. Grabow, J. Küpper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 666.
- [30] J. A. Reese, T. V. Nguyen, T. M. Korter, D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11387.
- [31] C. Unterberg, A. Gerlach, A. Jansen, M. Gerhards, *Chem. Phys.* **2004**, *304*, 237.