

Spektroskopie des molekularen Händedrucks

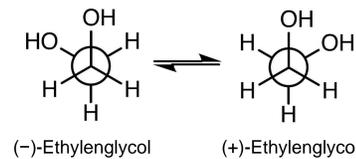
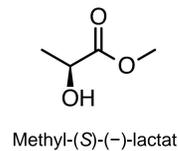
Chiralitätserkennung / Chiralitätsinduktion in isolierten Molekülkomplexen

L. Hasecke, J. Heitland, J. B. Meyer, M. Niessner

Team I – „Induktion“

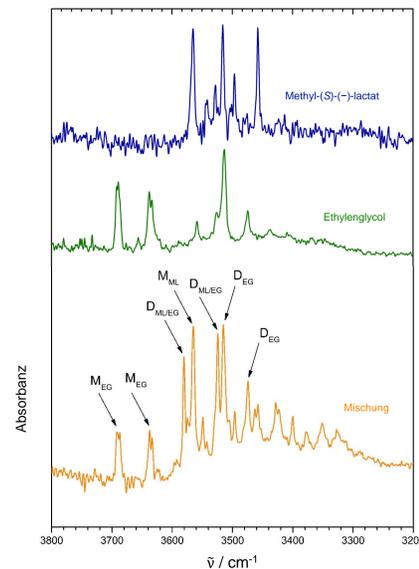
Untersuchtes System

- zur Chiralitätsinduktion wird eine Mischung aus einem permanent und einem transient chiralen Molekül benötigt
- transient chiral: beide Enantiomere (Spiegelbilder) sind ineinander überführbar
- untersucht wurden das Gemisch aus Methyl (S)-(-)-lactat (Ester der Milchsäure) und Ethylenglycol (Bestandteil von Frostschutzmittel)
- es können homochirale (-)-(-) und heterochirale (-)-(+)-Dimere existieren
- ist die Dimerisierung des ML mit einem Konformer des EG energetisch begünstigt, so kann dies Auswirkungen auf die Molekülschwingungen haben



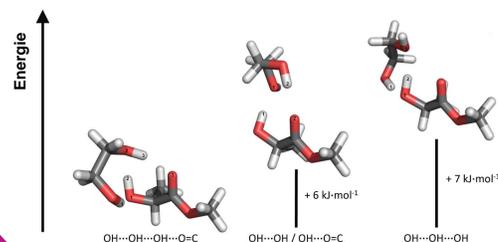
IR-Experiment

- die Molekülschwingungen werden durch IR-Strahlung (IR) angeregt, weshalb ein FTIR Spektrum am Popcorn-Jet aufgenommen wurde
- um die Absorptionsbanden des Dimers im Spektrum zu identifizieren, wurde dieses mit den Absorptionsspektren der einzelnen Stoffe verglichen
- es ergaben sich zwei neue Banden, welche sich dem Dimer $D_{ML/EG}$ aus Methylactat (ML) und Ethylenglycol (EG) zuordnen lassen



Rechnungen

- gefunden wurden verschiedenartige energetische Minima
- energetisch günstigste Struktur ist ein homochirales Dimer
- energetisch günstiges Dimer bindet über eine Kette aus 3 Wasserstoffbrücken (OH...OH...OH...O)
- das Spektrum der energetisch günstigsten Struktur wurde simuliert und mit dem aufgenommenen verglichen

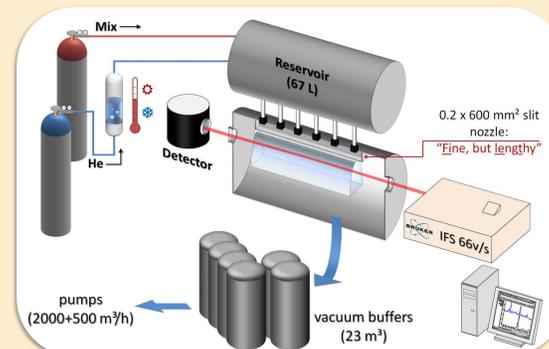


Zusammenfassung

- chirale Moleküle (Moleküle mit „Händigkeit“) sind in der Lage, ihre Händigkeit zu übertragen (Induktion) oder zwischen der Händigkeit anderer Moleküle zu unterscheiden (Erkennung)^[1]
- diese Phänomene lassen sich rechnerisch vorhersagen und spektroskopisch nachweisen^[2]
- Induktion konnte für das System aus Methylactat und Ethylenglycol nachgewiesen werden
- Erkennung konnte für das System aus (+)- α -Fenchol und Fenchon nachgewiesen werden

Experimentelle Methode (FTIR)

- FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy
- bei jeder Messung wird ein Interferogramm über verschiedene Weglängen gemessen und das Spektrum anschließend durch eine Fourier-Transformation (mathematische Operation) erzeugt
- Versuchsaufbau: Ein Reservoir wird mittels Trägergas (He) mit zu untersuchenden Mischungen befüllt
- aus Reservoir wird Gasgemisch über Schlitzdüse gepulst ins Vakuum expandiert
- während Expansion wird IR-Puls von einer Seite durch Probe geschickt und auf der anderen detektiert
- bis zur nächsten Messung wird das Puffervolumen evakuiert und das Reservoir erneut gefüllt
- um gute Auflösung des Spektrums zu erhalten, müssen mindestens 400 Messungen durchgeführt werden
- Gruppe E: Filet-Jet (fine but lengthy), Gruppe I: Popcorn-Jet (poppet controlled resistively heated nozzle), Unterschied: Am Popcorn-Jet können aufgrund beheizter Düse auch schwerer flüchtige Substanzen untersucht werden



M. Heger, *Diagonal and Off-Diagonal Anharmonicity in Hydrogen-Bonded Systems*, PhD Thesis, eDiss, Georg-August-Universität Göttingen, 2016.

Theoretische Methode

- Virtuelle Modelle der Moleküle bauen und mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT) optimieren
- Beide Moleküle des jeweiligen Systems zusammen setzen
- Bei definierter Temperatur Molekülbewegung simulieren
- Vielzahl zufälliger Strukturen mittels DFT optimieren und Energie berechnen
- Spektren der Strukturen mit minimaler Energie simulieren
- Simulierte Spektren mit den aufgenommenen vergleichen

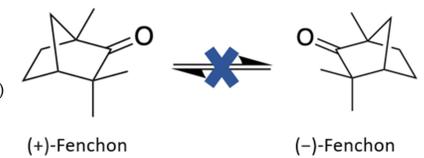
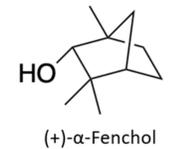
Literatur

- [1] A. Zehnacker, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6970.
[2] R. A. Mata, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11011.

Team E – „Erkennung“

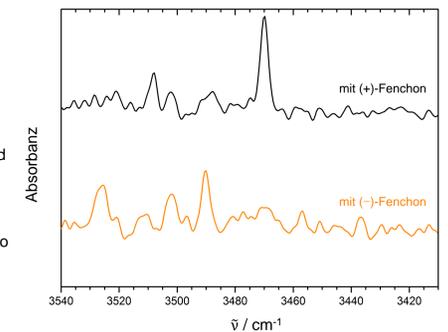
Untersuchtes System

- zur Chiralitätserkennung wird eine Mischung aus zwei permanent chiralen Molekülen benötigt
- permanent chiral: beide Enantiomere lassen sich nicht ineinander überführen
- untersucht wurden die Dimere von (+)- α -Fenchol mit jeweils (+)- und (-)-Fenchon
- das Dimer bindet primär über eine H-Brücke (OH...O)
- sekundäre Wechselwirkungen beider Moleküle sorgen für strukturelle Fixierung
- es können homochirale (+)-(+)- und heterochirale (+)-(-)-Dimere existieren
- ist räumliche Anordnung der Moleküle enantioselektiv, hat dies Einfluss auf die Schwingungen des Dimers



IR-Experiment

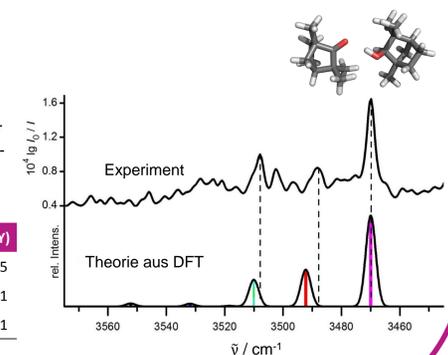
- Schwingung des Dimers werden durch Infrarot-Strahlung (IR) angeregt, daher wurden IR-Absorptionsspektren am Filet-Jet aufgenommen
- durch Veränderungen der Bedingungen wie Druck und Konzentrationsverhältnisse konnten die Signale der Dimere von größeren Clustern (mehr als 2 Moleküle) unterschieden werden
- werden die Spektren der beiden Systeme verglichen so können Signale bei verschiedenen Wellenzahlen beobachtet werden



Rechnungen

- das Spektrum der energetisch günstigsten Strukturen wurde simuliert und mit dem aufgenommenen verglichen
- um gefundene Struktur zu validieren: Vergleich der für die gefundene Struktur errechneten Rotationskonstanten mit Rotationspektrum (Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg)

Rotationskonstanten	Theory (DFT)	Experiment (DESY)
A / MHz	590.47	589.5403 ± 0.0005
B / MHz	141.56	139.0762 ± 0.0001
C / MHz	132.48	130.2896 ± 0.0001



Dank

Wir bedanken uns herzlich bei unseren Betreuern Martin Suhm, Ricardo Mata, Robert Medel, Manuel Lange, Caroline Stelbrink und Xaiza Aniban für die Ermöglichung dieses Projektes.