

Spektroskopie des molekularen Händedrucks

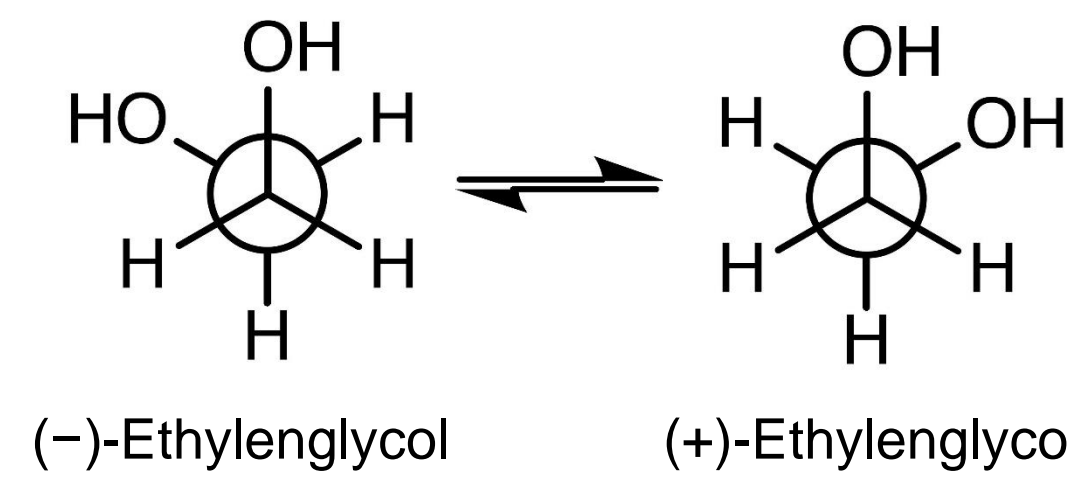
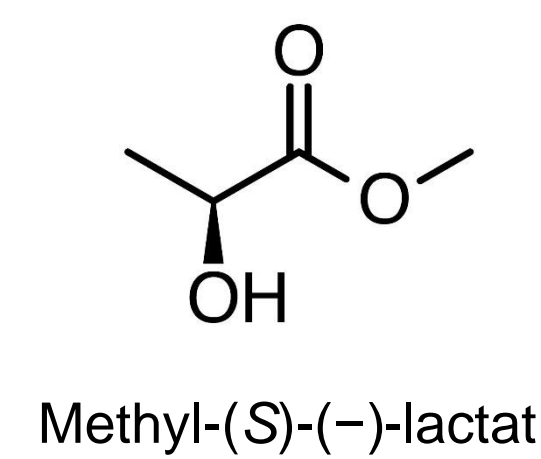
Chiralitätserkennung / Chiralitätsinduktion in isolierten Molekülkomplexen

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

Team I – „Induktion“

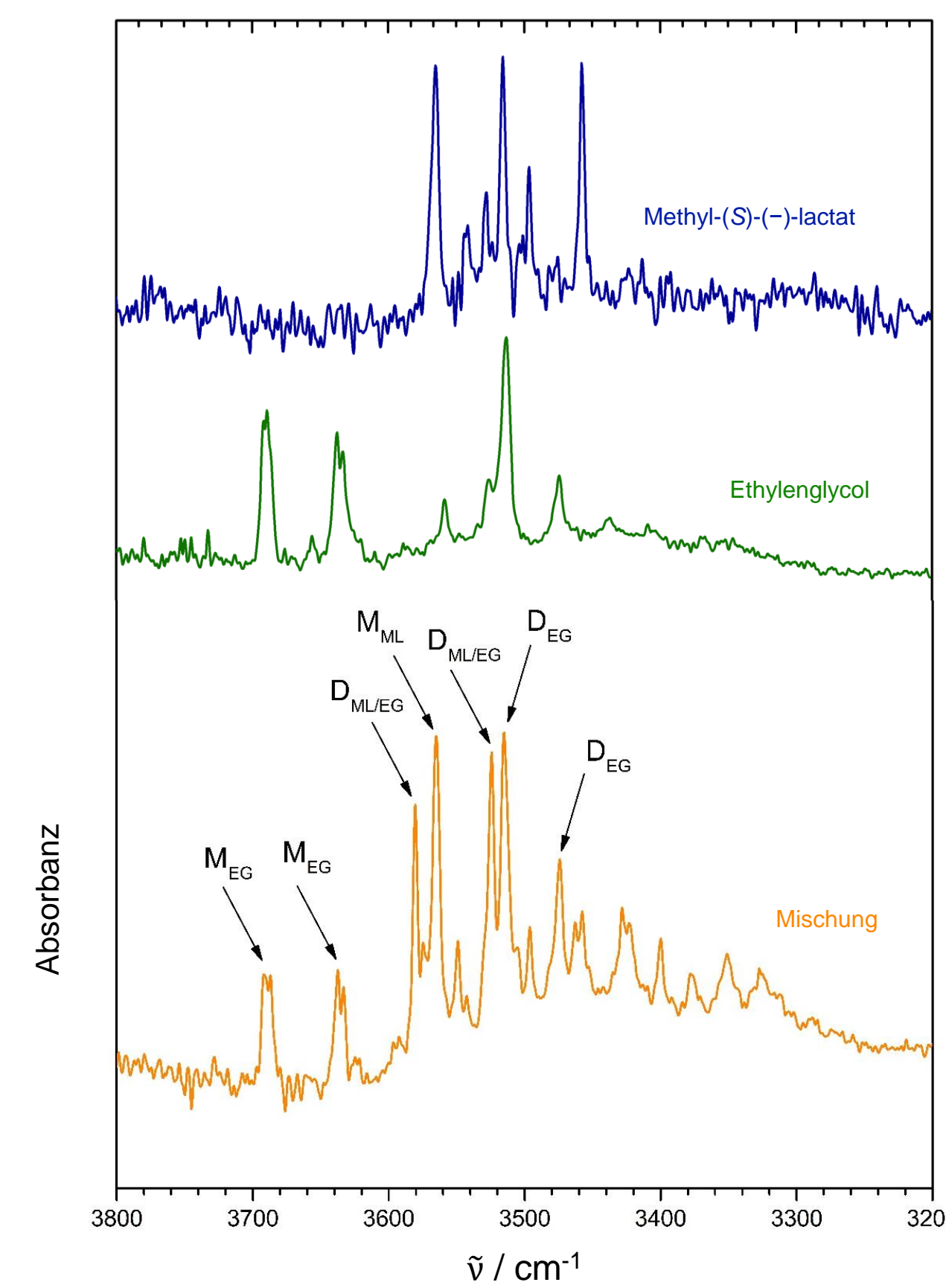
Untersuchtes System

- 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



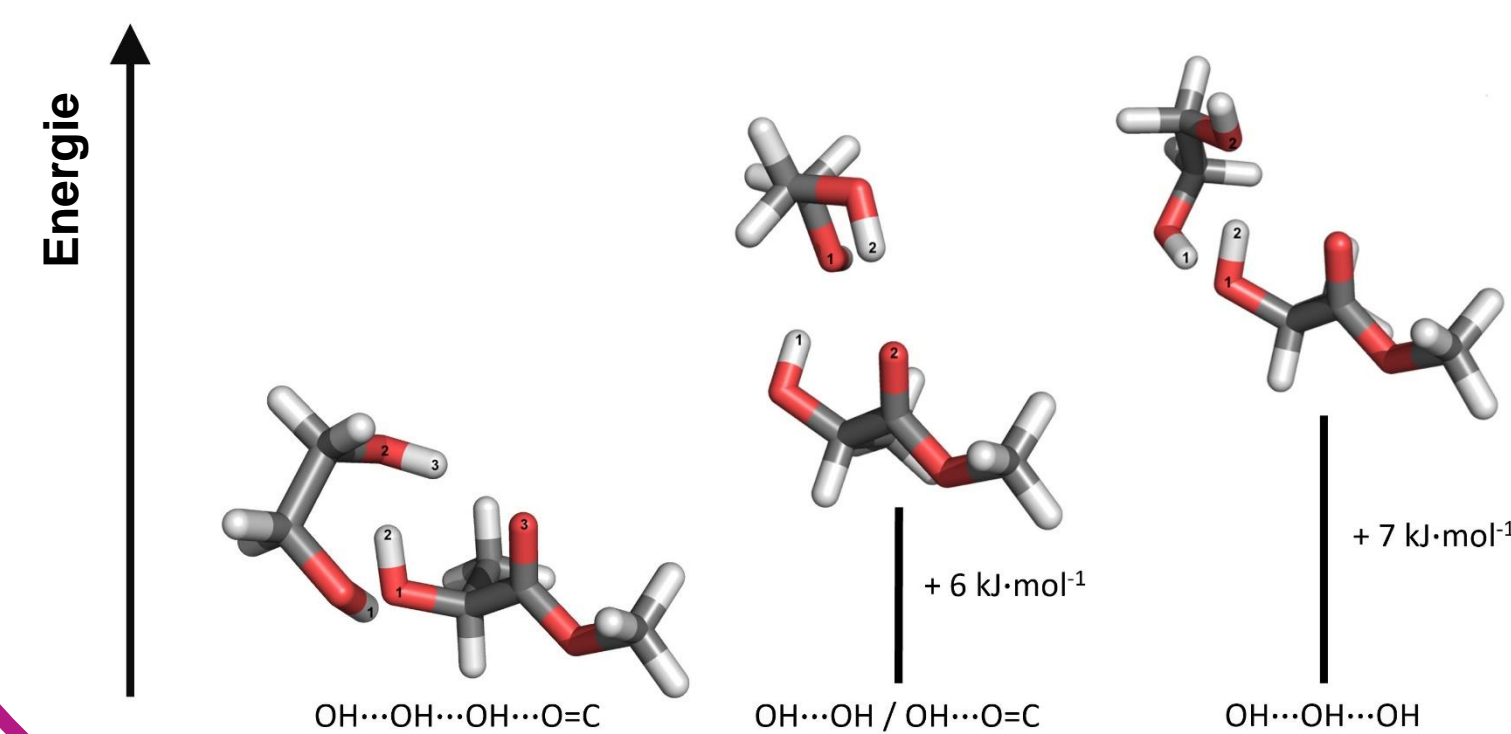
IR-Experiment

- 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

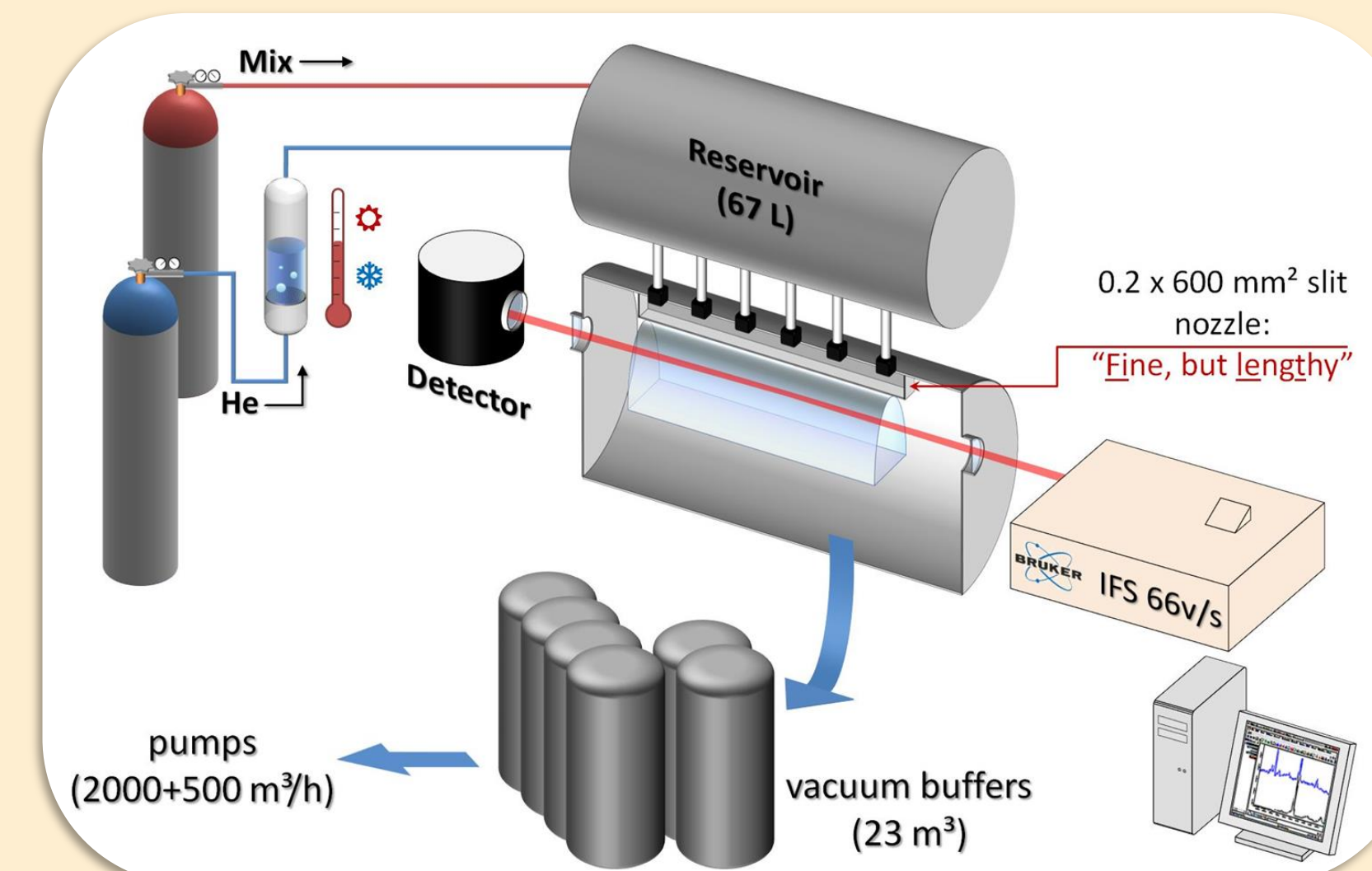


Zusammenfassung

- 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

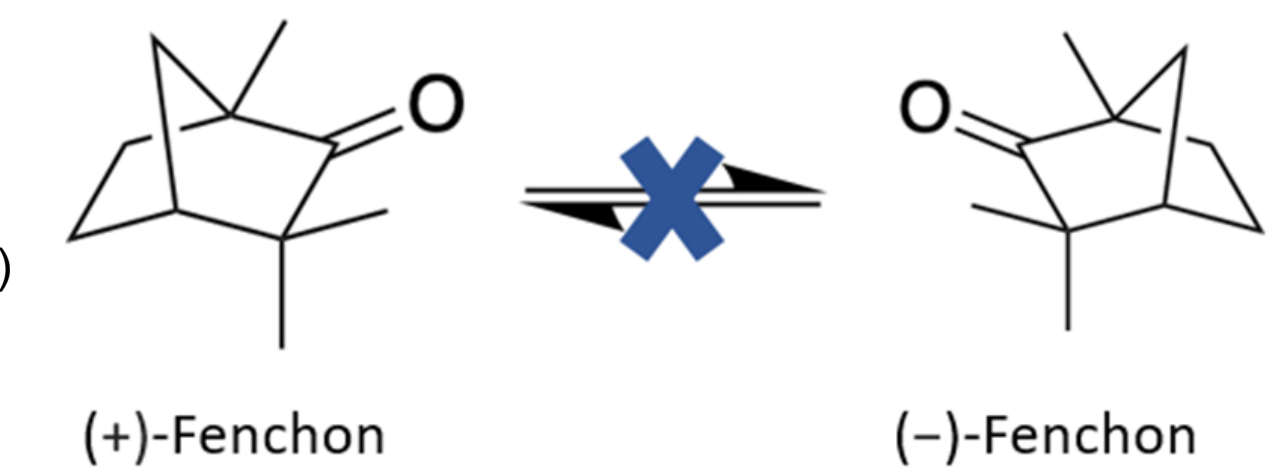
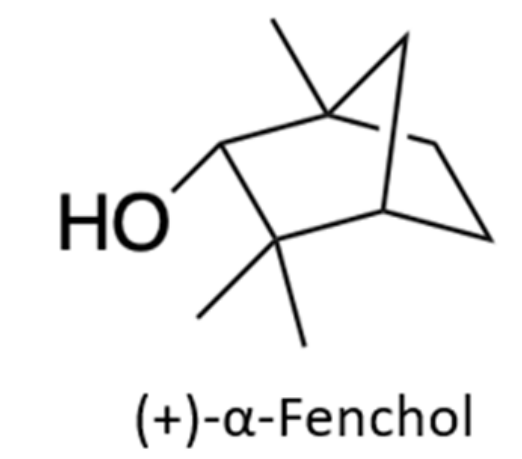
Literatur

- [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“

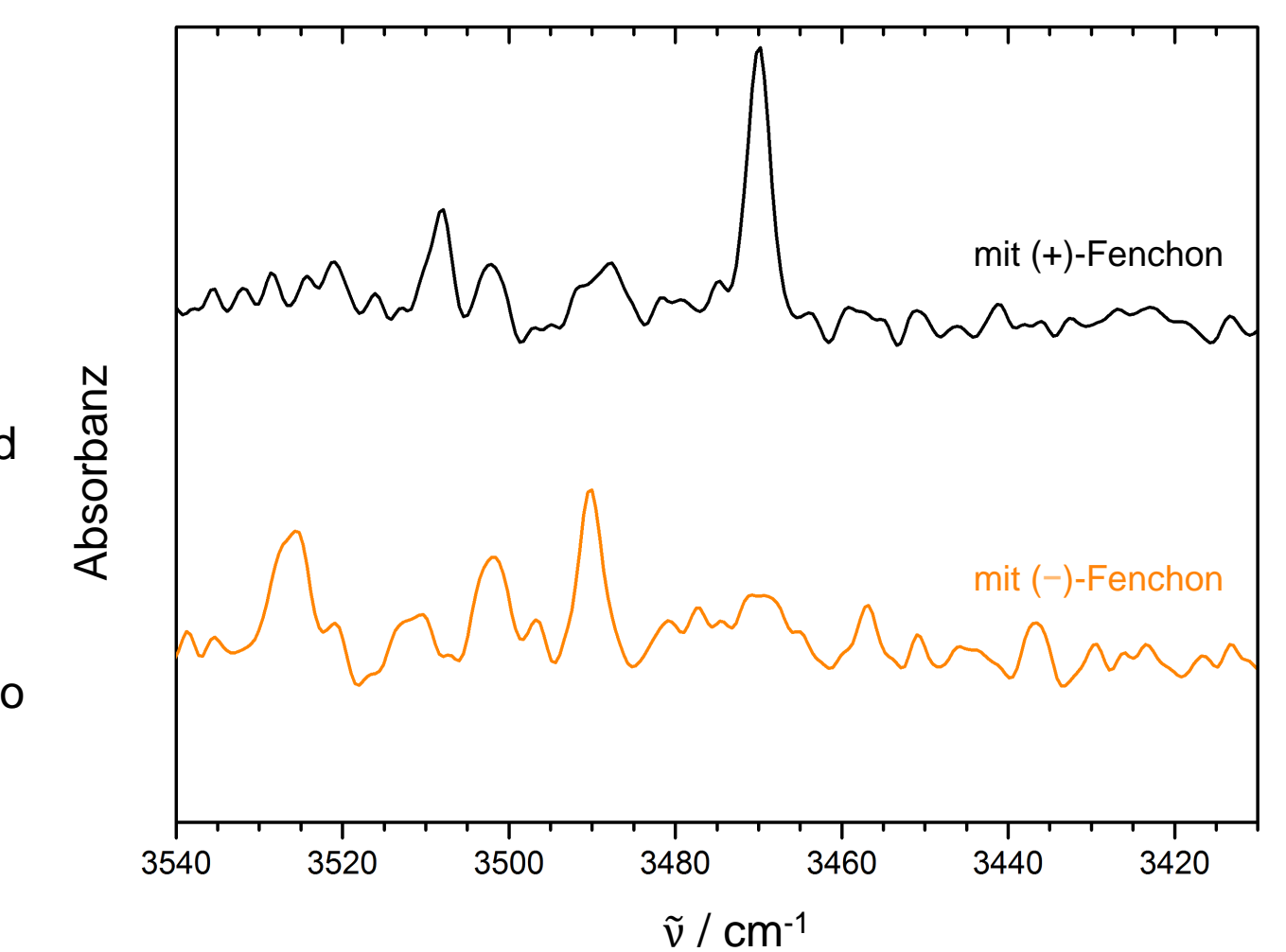
Untersuchtes System

- 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

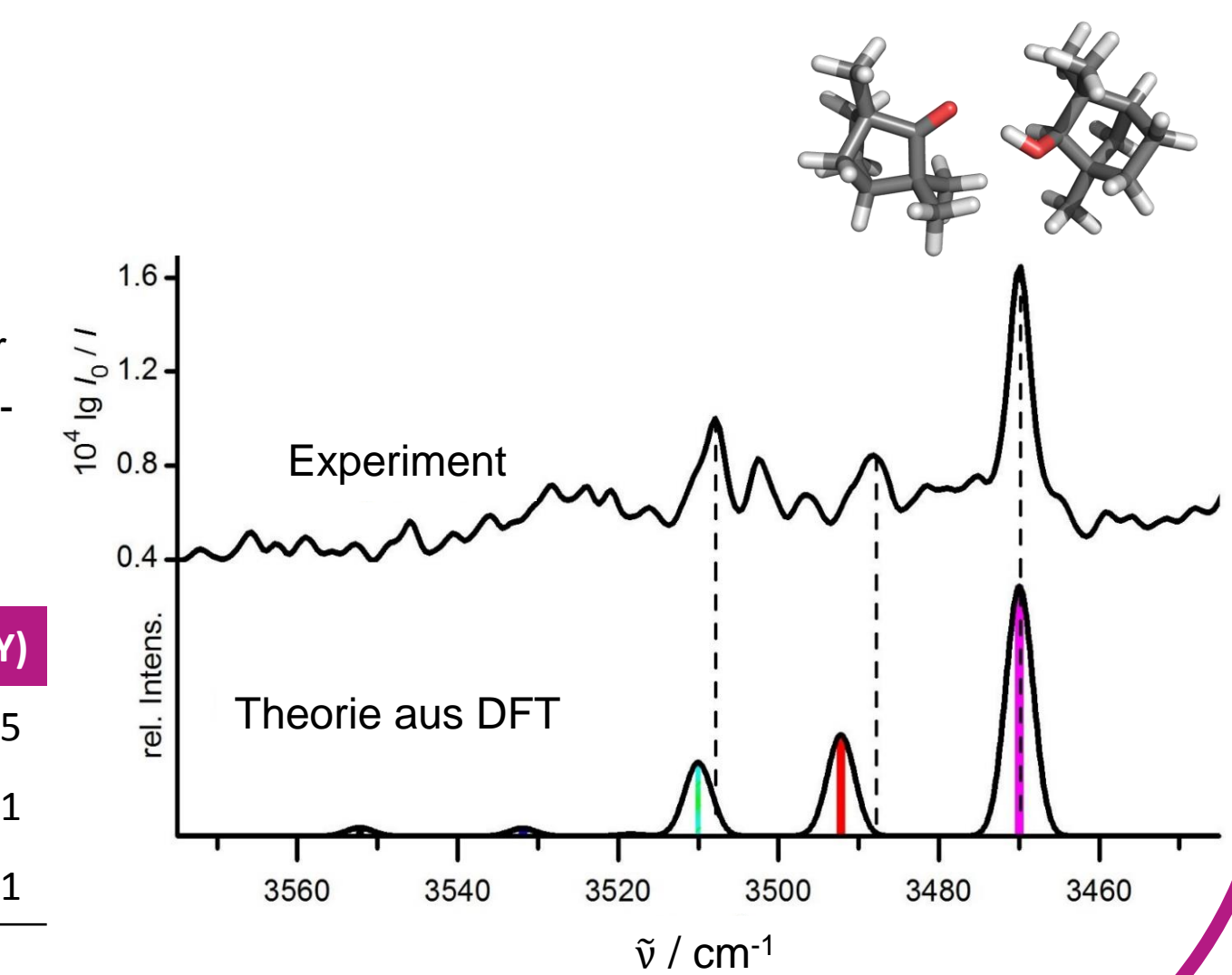
- Schwingung des Dimers werden durch Infrarot-Strahlung (IR) angeregt, daher wurden IR-Absorptionsspektren am Filet-Jet aufgenommen
- durch Veränderungen der Bedingungen wie Druck und Konzentrationsverhältnisse konnten die Signale der Dimere von größeren Clustern (mehr als 2 Moleküle) unterschieden werden
- 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 \pm 0.0005
B / MHz	141.56	139.0762 \pm 0.0001
C / MHz	132.48	130.2896 \pm 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.