

Protonentransfer in ionischen Wasserclustern**

Zheng Sun, Chi-Kit Siu, O. Petru Balaj, Mirko Gruber,
Vladimir E. Bondybey* und Martin K. Beyer*

Aktuelle Arbeiten auf dem Gebiet der Clusterchemie befassen sich verstärkt damit, von Clusterexperimenten in der Gasphase auf physikalische Größen in kondensierter Phase zu extrapolieren.^[1–3] Der konzertierte Protonentransfer nach dem Grotthuss-Mechanismus^[4,5] ist ein Schlüsselschritt bei Reaktionen in wässriger Lösung, insbesondere in der Säure-Base-Chemie. In wässriger Lösung wurde dieser Prozess vor kurzem mit zeitaufgelöster Spektroskopie^[6] und mit Ab-initio-Moleküldynamiksimulationen untersucht.^[7–9] Zu verstehen, unter welchen Bedingungen der Protonentransfer in Clustern endlicher Größe auftritt, ist von herausragender Bedeutung für unser qualitatives Bild von der Chemie der Wassercluster und deren Bezug zur wässrigen Lösung.

Es ist zu erwarten, dass Protonen sich frei zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle in protonierten Wasserclustern bewegen können, da IR-spektroskopische Untersuchungen^[10] an $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ das Vorliegen sowohl des Eigenions, H_3O^+ , als auch des Zundel-Ions, H_5O_2^+ , in isomeren Clustern mit vergleichbarer Energie und Clustergröße belegen. Honma und Armentrout haben vor kurzem einen thermisch aktivierten Protonentransfer in der Reaktion von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 1–4$) mit D_2O beobachtet.^[11] Ob aber Protonentransfer auch in Clustertypen wie $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ auftritt, die kein überschüssiges Proton enthalten, ist eine offene Frage. In Lösung überführt Protonentransfer solvatisierte Elektronen in atomaren Wasserstoff^[12] und das Superoxidion in HO_2 -Radikale.^[13] Neueste Untersuchungen von Kuo et al.^[14] an neutralen Clustern der Form $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ und von Sobolewski und Domcke^[15] an $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ haben gezeigt, dass

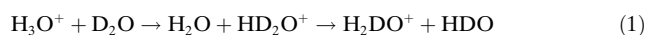
zwitterionische Strukturen, die ein $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ -Ionenpaar enthalten, lokale Minima auf der Potentialfläche der Wassercluster sind. Das Auftreten dieser zwitterionischen Isomere im Experiment ist nur durch Protonentransfer denkbar.

Wir stellen hier eine massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionen von ionischen Wasserclustern der Typen $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ mit D_2O vor, die belegt, dass nur innerhalb der $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster durch Isotopenaustausch das HDO-Molekül gebildet wird. Dies zeigt zum einen, dass in kleinen endlichen Clustern des Typs $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ keine Autoprotolyse stattfindet, und lässt zum anderen die Besetzung zwitterionischer Strukturen unwahrscheinlich erscheinen.

Das Auftreten eines Protonentransfers – oder sein Fehlen – kann anhand des Isotopenaustauschs in gemischten $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{D}_2\text{O})_n\text{X}$ -Clustern chemisch nachgewiesen werden; X ist ein Ladungsträger, wie in unserem Falle ein Proton, ein zusätzliches Elektron oder ein Superoxidion. Im massenspektrometrischen Experiment führt der Verlust eines HDO-Moleküls zu einer charakteristischen Änderung der Cluster-masse und dient dadurch als direkter Beweis für den Isotopenaustausch und die damit verbundene HDO-Bildung.

Wir haben die Reaktionen von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ mit gasförmigem D_2O in der Ionenfalle eines Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektrometers untersucht. Die Temperatur der Cluster wird durch das Wechselspiel von Aufheizung durch Raumtemperaturschwarzkörperstrahlung und Verdampfungskühlung bestimmt.^[16–20] Vor kurzem identifizierte Ketten-, Netz- und Käfigstrukturen^[21,22] protonierter Wassercluster sind die Struktur-motive energetisch niedrig liegender Isomere. Da in unserem Experiment die Cluster kontinuierlich bis an ihre Dissoziationsgrenze aufgeheizt werden, reicht ihre innere Energie aus, um eine große Zahl verschiedener Isomere zu besetzen. Die einzelnen Cluster kollidieren in der Ionenfalle mit den Reaktionsgasmolekülen mit einer Geschwindigkeitskonstante von 3 s^{-1} , wodurch zwischen den einzelnen Stößen reichlich Zeit für die Umlagerung von Wasserstoffbrücken bleibt.

Nach dem Austausch von nur wenigen Wassermolekülen wurde mit $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ eine nahezu statistische Verteilung der Cluster mit geradzahligem und ungeradzahligem nomineller Masse erhalten (Abbildung 1 a), was einen klaren Beweis für den Isotopenaustausch liefert. In Anwesenheit von Protonen kann die Umwandlung von D_2O zu HDO [Gl. (1)] nach Schema 1 erfolgen.



Der Protonentransfer nach dem Grotthuss-Mechanismus führt schnell zu einer statistischen Verteilung von H und D innerhalb der Cluster und zur Bildung eines signifikanten Anteils an HDO-Molekülen. Folglich können auch HDO-Spezies durch Verdampfung abgegeben werden, was zu einer Änderung der Cluster-masse von geradzahlig zu ungeradzahlig – oder umgekehrt – führt.

Zum Vergleich haben wir die Experimente sowohl mit solvatisierten Elektronen, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ (Abbildung 1 b), als auch mit hydratisierten Superoxidionen, $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$, wiederholt.

[*] Dr. Z. Sun, Dr. C.-K. Siu, Dr. O. P. Balaj, Dipl.-Chem. M. Gruber, Prof. Dr. V. E. Bondybey, Priv.-Doz. Dr. M. K. Beyer
Department Chemie
Physikalische Chemie 2
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13416
E-mail: bondybey@gmail.com
Priv.-Doz. Dr. M. K. Beyer
Institut für Chemie, Sekr. C4
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: martin.beyer@mail.chem.tu-berlin.de

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Alexander von Humboldt-Stiftung (Z.S., C.-K.S.) und das Heisenberg-Programm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (M.K.B.). Wir danken Prof. Dr. Wolfgang Domcke und Prof. Dr. Andrzej Sobolewski für die hilfreichen Diskussionen und wertvollen Anmerkungen.

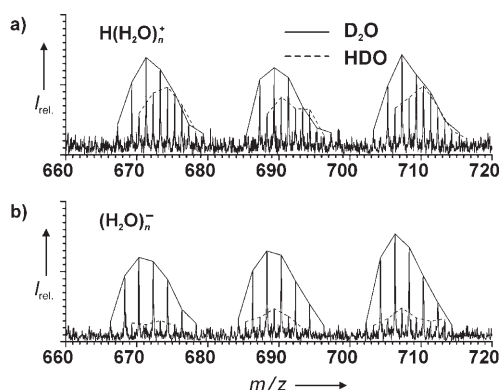
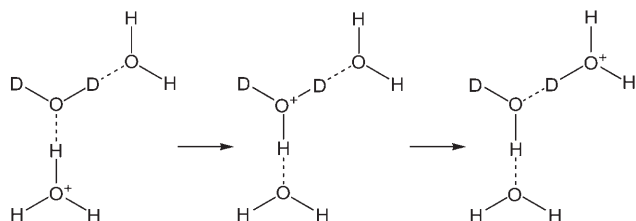
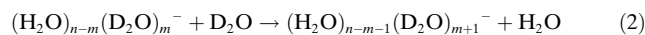


Abbildung 1. Ausschnitte aus den Massenspektren der Reaktionsprodukte der Reaktion von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ (a) und $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ (b) mit D_2O nach 1.4 s Reaktionszeit (entsprechend etwa vier Stößen mit dem Reaktionsgas). a) Schneller Austausch von Wasserstoff und Deuterium in den protonierten Wasserclustern führt zur Bildung von HDO, das durch Verdampfungskühlung verlorengehen oder durch Stoßprozesse ausgetauscht werden kann. Die Cluster Masse wechselt dadurch von ungeradzahlig zu geradzahlig. Nachdem vier D_2O -Moleküle ausgetauscht wurden, sind die Cluster mit ungeradzahlgiger (durchgezogene Linie) und geradzahlgiger nomineller Masse (gestrichelte Linie) bereits statistisch verteilt. b) Solvatisierte Elektronen erleben einen schrittweisen Austausch von H_2O durch D_2O , ohne Bildung von HDO (durchgezogene Linie). Der geringfügige Anteil an Spezies mit ungeradzahlgiger nomineller Masse (gestrichelte Linie) resultiert aus dem HDO-Gehalt des verwendeten D_2O in der Vakuumkammer sowie dem natürlichen Deuteriumgehalt der Wassercluster. Das gezeigte Massenfenster deckt die Clustergrößen $n = 37\text{--}39$ ab.



Schema 1.

Auch in diesem Fall wurde ein effizienter Austausch von D_2O gegen H_2O und eine kontinuierliche Deuterierung der Cluster beobachtet. Gemäß Reaktion (2) bewirken diese Austauschprozesse einen Anstieg der Cluster Masse um je zwei Masseneinheiten.



Nach der gleichen Reaktionszeit wie in Abbildung 1 a sind fast ausschließlich Cluster mit geradzahlgiger Masse vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass in Wasserclusteranionen und hydratisierten Superoxidanionen im elektronischen Grundzustand weder Isotopenaustausch noch Protonentransfer stattfindet. Der geringfügige Anteil an Clustern ungeradzahlgiger Masse in Abbildung 1 b ist auf HDO zurückzuführen, das als Verunreinigung im Reaktionsgas enthalten war.

Um zu verifizieren, dass tatsächlich HDO-Verunreinigungen für die Cluster mit ungeradzahlgiger Masse verantwortlich sind, haben wir $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ für 3.6 s mit D_2O reagieren lassen und anschließend die HDO

enthaltenden Cluster durch resonante Anregung aus der ICR-Zelle entfernt. Diese Selektion funktionierte für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ sehr gut, wohingegen für $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ die Peaks der HDO enthaltenden Spezies bereits während der Massenselektion erneut auftauchten (Abbildung 2 a,c,e). Nach weiteren 1.6 s Reaktionszeit findet man in den Massenspektren für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ausschließlich Spezies mit geradzahlgiger Masse (Abbildung 2 b,d), während das Massenspektrum für $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ (Abbildung 2 f) eine nahezu statistische Verteilung der Cluster mit geradzahlgiger und ungeradzahlgiger Masse aufweist. Dieses Massenselektionsexperiment ermöglicht es, eindeutig zwischen Clustern zu unterscheiden, in denen Protonentransfer stattfindet, und solchen, in denen er nicht auftritt, und nimmt die Unsicherheit in der Interpretation, die durch den HDO-Gehalt des Reaktionsgases hervorgerufen wurde.

Das Fehlen des Protonentransfers ist in Einklang mit der Stabilität solvatisierter Elektronen $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ auf einer Zeit-

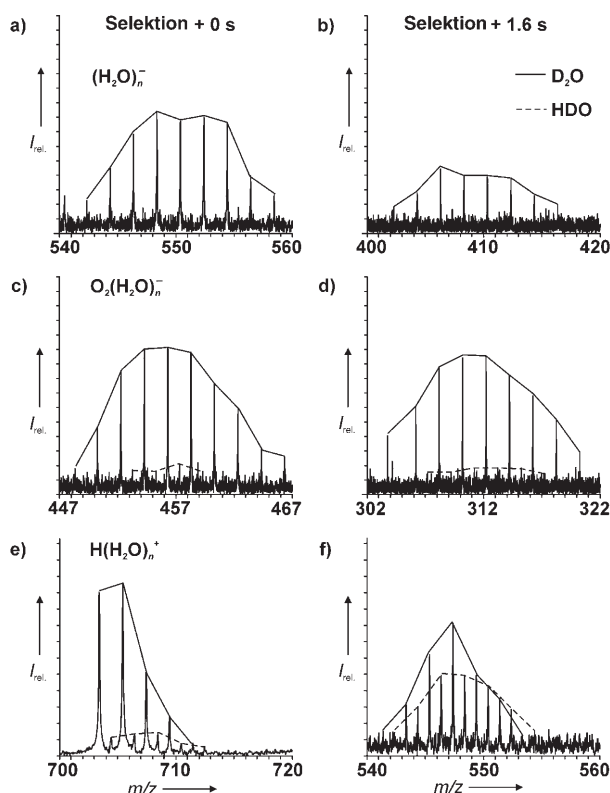


Abbildung 2. a,c,e) Ausschnitte aus den Massenspektren der Reaktionsprodukte der Reaktion von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ mit D_2O bei einem Druck von 2.5×10^{-9} mbar nach 3.6 s, wobei alle HDO enthaltenden Reaktionsprodukte durch resonante Anregung entfernt wurden. Die Selektion ist für a) $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und c) $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ nahezu vollständig, während für e) $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ die Bildung von HDO so effizient stattfindet, dass geradzahlgige Massenpeaks (gestrichelte Linie) bereits während der Anregung wieder auftauchen. b,d,f) Nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 1.6 s findet man für b) $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und d) $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ immer noch keine Anzeichen für die Bildung von HDO, wohingegen bei f) $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ eine statistische Verteilung der Spezies mit gerad- und ungeradzahlgiger Masse erreicht ist. Der in (b) beobachtbare Intensitätsverlust des $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Ions ist auf die Elektronenablösung zurückzuführen. Die in der Abbildung gezeigten Clustergrößen sind a) $n = 30$, b) $n = 22$, c) $n = 23$, d) $n = 15$, e) $n = 39$, f) $n = 30$.

skala von vielen Sekunden,^[23] während ihre Lebensdauer in wässriger Lösung weniger als 100 μ s beträgt.^[24] Die Eliminierung von atomarem Wasserstoff als Folge der Rekombination des Elektrons mit einem Proton wird bei Wasserclusteranionen in der Gasphase nicht beobachtet.

Offensichtlich existieren signifikante Unterschiede in der Langzeitdynamik der beiden Clustertypen im untersuchten Größenbereich: $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Ionen sind als wasserstoffbrückegebundenes Netzwerk von Wassermolekülen mit einem überschüssigen Elektron bzw. Superoxidion korrekt beschrieben, in denen zwitterionische Strukturen auch nicht vorübergehend besetzt werden. Protonierte Wassercluster $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ sind saure Nanotröpfchen, in denen sich die O-H-Bindungen ständig über den Grotthuss-Mechanismus umlagern.

Experimentelles

Die Experimente wurden an einem modifizierten Bruker/Spectrospin-CMS47X-Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Apex-III-Messrechner und einer externen Laserverdampfungsquelle, durchgeführt.^[25–27] Hydratisierte Elektronen $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, protonierte Wassercluster $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ und hydratisierte Superoxidionen $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ wurden durch Laserverdampfung^[28,29] eines festen Zink-Targets mit dem 5-ns-Puls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (Continuum Surelite II, 10 Hz, 5 mJ Pulsenergie) und anschließende Überschallexpansion des heißen Plasmas in einem 50 μ s langen Helimpuls, der Spuren von Wasser und bei den $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern Spuren von O_2 enthielt, erzeugt. Die dabei gebildeten Clusterionen wurden durch ein elektrostatisches Linsensystem durch vier differentielle Pumpstufen transferiert, abgebremst und in der ICR-Zelle gespeichert. Die Anfangsverteilungen der Wassercluster enthielten typischerweise 40 bis 60 Wassermoleküle. Das Reaktionsgas D_2O (Aldrich, 99.9% Deuteriumgehalt) wurde durch drei Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen von gelösten Gasen befreit und durch ein Nadelventil in den Ultrahochvakuum-Bereich der ICR-Zelle eingelassen. Dabei erhöhte sich der Basisdruck in der UHV-Region von 2×10^{-10} mbar auf 9.6×10^{-9} mbar. Die Reaktion wurde durch das Aufnehmen von Massenspektren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten verfolgt. Da das Speichern der Ionen in der Ionenfalle bis zu 2 s dauert, hat bei einer nominellen Reaktionszeit von 0 s bereits ein Teil der Clusterionen reagiert.

Obwohl D_2O mit einem Deuteriumgehalt von 99.9% verwendet wurde, deuten die erhaltenen Reaktionsprodukte und ein Elektronenstoßionisationsspektrum des Reaktionsgases darauf hin, dass 5–10% HDO in der UHV-Region vorhanden waren. Dieses HDO wird durch den H/D-Austausch zwischen D_2O -Molekülen und Wasserstoffatomen gebildet, die in den Stahl-, Kupfer-, Gold-, Glas- und Polymeroberflächen der Apparatur vorhanden sind. Um den Effekt zu minimieren, wurde die gesamte Apparatur in Gegenwart von D_2O über mehrere Tage hinweg mit wiederholten Aufheiz- und Abkühlzyklen konditioniert. Der vorliegende HDO -Anteil ist für die in Abbildung 1 b gezeigten Peaks mit ungeradzahlgiger nomineller Masse verantwortlich. Die beiden in Abbildung 1 gezeigten Spektren wurden innerhalb von 1 h aufgenommen, währenddessen der D_2O -Druck konstant gehalten wurde und der HDO -Gehalt gleich blieb.

Wegen der schwarzkörperstrahlungs^[16–20] und der stoßinduzierten Dissoziation verlieren die Cluster ein Wassermolekül nach dem anderen. Für $n \leq 30$ ^[23] konkurriert für die $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Spezies die Elektronenablösung mit dem Verlust von Wassermolekülen, weshalb ihre Intensität in diesem Größenbereich verlorengeht. Eine Selektion individueller Clustergrößen ist wegen des kontinuierlichen Schrumpfens der Cluster nicht möglich. Es gibt keinerlei Hinweise auf Clustergrößeneffekte im untersuchten Massenbereich, geringfü-

gige Größeneffekte können dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 21. November 2005,

veränderte Fassung am 15. Februar 2006

Online veröffentlicht am 9. Mai 2006

Stichwörter: Cluster · Gasphasenreaktionen · Isotopenmarkierung · Protonentransfer · Wasser

- [1] V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 21, 277–306.
- [2] A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, *Science* **2003**, 299, 1329–1330.
- [3] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neumark, *Science* **2005**, 307, 93–96.
- [4] C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, 58, 54–74.
- [5] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 456–462.
- [6] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, E. T. J. Nibbeling, *Science* **2005**, 310, 83–86.
- [7] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 150–161.
- [8] D. Asthagiri, L. R. Pratt, J. D. Kress, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 6704–6708.
- [9] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601–604.
- [10] a) J. C. Jiang, Y. S. Wang, H. C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, H. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1398–1410; b) J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, K. D. Jordan, *Science* **2005**, 308, 1765–1769.
- [11] K. Honma, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 8307–8320.
- [12] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513–886.
- [13] L. Stryer, *Biochemistry*, 4. Aufl., Freeman, New York, **1995**.
- [14] J. L. Kuo, C. V. Ciobanu, L. Ojamae, I. Shavitt, S. J. Singer, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 3583–3588.
- [15] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1130–1136.
- [16] R. C. Dunbar, T. B. McMahon, *Science* **1998**, 279, 194–197.
- [17] B. S. Fox, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6386–6392.
- [18] P. D. Schnier, W. D. Price, R. A. Jockusch, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7178–7189.
- [19] D. Thölmann, D. S. Tonner, T. B. McMahon, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2002–2004.
- [20] M. Sena, J. M. Riveros, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, 8, 1031–1034.
- [21] F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata, K. Fuke, *Z. Phys. D* **1993**, 26, S177–S179.
- [22] J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, K. D. Jordan, *Science* **2004**, 304, 1137–1140.
- [23] M. K. Beyer, B. S. Fox, B. M. Reinhard, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 9288–9297.
- [24] H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8937–8941.
- [25] C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 4870–4884.
- [26] O. P. Balaj, I. Balteanu, B. S. Fox-Beyer, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5675–5677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5516–5518.
- [27] O. P. Balaj, C. K. Siu, L. Balteanu, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 238, 65–74.
- [28] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6978–6979.
- [29] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511–6512.