



Flip-Flop einer Wasserstoffbrücke durch einen Bjerrum'schen Defekt**

Martin Olschewski, Jörg Lindner und Peter Vöhringer*

Lineare Ketten von Wasserstoffbrücken (H-Brücken), die in Wasserdrähten oder durch Aneinanderreihung von Hydroxygruppen ($\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots$) entstehen können, sind kooperative Strukturelemente, die für die einzigartigen physikochemischen Eigenschaften von homogenen^[1] und mikroheterogenen wässrigen Systemen,^[2] von wasserfreien organischen,^[3] anorganischen^[4] und Hybridmaterialien^[4b,5] oder von Membranproteinen^[6] verantwortlich sind. Die molekulare Bewegung solcher H-Brückennetzwerke in Raum und Zeit ist von Natur aus rein zufällig. Ihre dynamischen Strukturen sind dabei durch eine ausgeprägte H-Brückenuordnung charakterisiert, die eng mit den ursprünglich von Bjerrum beschriebenen Strukturdefekten verknüpft ist.^[7] Ein *D*-Defekt tritt auf, wenn eine Wasserstoffbrücke formal mit zwei Wasserstoffatomen ($\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots$) gleichzeitig besetzt ist, während in einem *L*-Defekt die H-Brücke gänzlich frei von H-Atomen bleibt ($\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots$). In beiden Fällen kann unter Umständen der Strukturdefekt noch durch verbrückende doppelte H-Donoren oder -Akzeptoren energetisch stabilisiert werden. Eine strukturelle Unordnung in H-Brückennetzwerken ist beispielsweise für die Restentropie von Eis bei 0 K verantwortlich^[8] und sie ist direkt verknüpft mit der Aufrechterhaltung einer unidirektionalen Protonenleitfähigkeit in Systemen mit biologischer und technologischer Relevanz.^[9]

Eine dynamische Unordnung von H-Brücken erfordert von den nichtkovalent miteinander wechselwirkenden Molekülgruppen eine hohe konformative Flexibilität sowie die Fähigkeit, ihren Beitrag zur Wasserstoffbrücke umzukehren; d.h. aus einem H-Brückendonor wird ein Akzeptor und aus einem Akzeptor wird ein Donor. Hierdurch dreht sich die Richtung der H-Brücke genau um 180° um. Im Zusammenhang mit ausgedehnten Ketten und Ringen wurde der Begriff des „Wasserstoffbrücken-Flip-Flops“ geprägt,^[10] um die Coexistenz zweier äquivalenter Zustände mit unterschiedlicher Orientierung $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ zu beschreiben. Experimentell konnte diese Flip-Flop-Bewegung bislang noch nicht zeitaufgelöst beobachtet werden, obgleich sich für

einige wenige Systeme^[11] Geschwindigkeitskonstanten im Bereich zwischen 1/(5 ps) und 1/(50 ps) abschätzen ließen.

Um diesen grundlegenden Flip-Flop-Prozess in Echtzeit identifizieren zu können, haben wir zunächst die Komplexität des Problems durch Einschränkung der räumlichen Ausdehnung der H-verbrückten Kette auf ein individuelles Kettensegment stark reduziert. Das verbleibende fundamentale Strukturmotiv wurde durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke des vicinalen Diols 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (Pinacol; siehe Abbildung 1) bereitgestellt. Die Komplexität

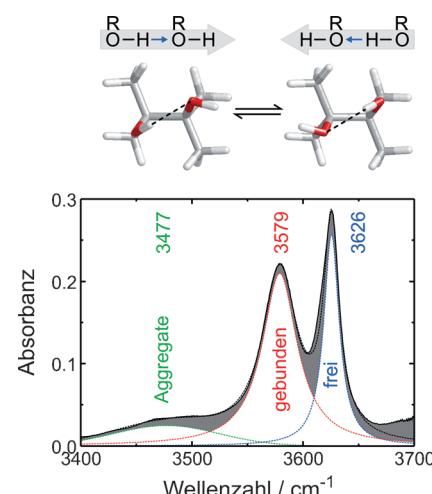


Abbildung 1. Oben: H-Brücken-Flip-Flop des Pinacol-Modellsystems. Unten: Das Infrarot-Spektrum von Pinacol, gelöst in CCl₄ bei 300 K, kann in zwei Banden zerlegt werden, welche den Strettschwingungen von freien (blau) und gebundenen (rot) OH-Oszillatoren zugeordnet werden können. Eine breite und schwache Untergrundabsorption (grün) ist auf einen geringen Anteil von Pinacol-Dimeren zurückzuführen, die für die hier vorgestellten Experimente irrelevant sind.

wurde zusätzlich noch reduziert, indem das Modellsystem in einem unpolaren Lösungsmittel (CCl₄ bei 300 K) gelöst wurde. Auf diese Weise kann der störende Einfluss der molekularen Umgebung auf die Dynamik des H-Brücken-Flip-Flops weitestgehend unterdrückt werden. Somit ist unser Modellsystem von unmittelbarer Bedeutung für nichtwässrige, von organischen Gerüsten getragene H-verbrückte Ketten, aber die Ergebnisse lassen sich zu einem gewissen Grad auch auf anorganische und biochemische Systeme einschließlich Wasserdrähte übertragen.

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie kann wertvolle Informationen über die gemittelte Struktur von H-verbrückten Systemen liefern.^[12] Dies trifft insbesondere auch auf unser Modellsystem zu, in dem die Strettschwingungen der beiden

[*] M. Olschewski, Dr. J. Lindner, Prof. Dr. P. Vöhringer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
E-Mail: p.voehringer@uni-bonn.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/voehringer>

[**] Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft über die Sonderforschungsbereiche SFB 624 und SFB 813 gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208625> zu finden.

an der H-Brücke beteiligten Hydroxygruppen im Bereich um 3600 cm^{-1} deutlich voneinander unterscheiden werden können (Abbildung 1). Die schmale Absorptionsbande bei 3626 cm^{-1} röhrt von der „freien“ OH-Gruppe her, die in das unpolare Lösungsmittel hineinragt und als H-Brückenakzeptor agiert. Die etwas breitere Absorption um 3579 cm^{-1} ist der OH-Gruppe zuzuschreiben, die den H-Brückendonor darstellt.^[13] Die durch die H-Brücke induzierte Absenkung seiner Resonanzfrequenz im Vergleich zu der des freien OH wird im Wesentlichen durch die Übertragung von Elektronendichte aus dem nichtbindenden Orbital des Akzeptor-Sauerstoffatoms in das antibindende Orbital des Donors verursacht.

Um die Dynamik der Flip-Flop-Bewegung in Echtzeit zu beobachten, kam zweidimensionale IR-Spektroskopie mit Femtosekunden-Pulsen (fs-2D-IR) zum Einsatz; eine Methode, die sich zur Untersuchung der strukturellen Dynamik H-verbrückter Systeme als sehr geeignet erwiesen hat.^[14] Die grundlegende Idee dieses Experiments ist die Folgende: Ein sehr kurzer IR-Pumppuls regt den freien (oder alternativ den gebundenen) OH-Oszillatoren an. Dies entvölkert den Schwingungsgrundzustand des freien (gebundenen) OH, was als erhöhte Transmission/stimulierte Emission eines zeitlich verzögerten und breitbandigen Probepulses bei der Pumpfrequenz beobachtet werden kann. Während der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls kann sich ein Teil der freien OH-Gruppen in gebundene umwandeln und umgekehrt. Sind die Schwingungslängsdauern der angeregten Zustände hinreichend lang, behalten die Oszillatoren ihre Schwingungsenergie auch während der Flip-Flop-Bewegung bei. Folglich kann eine Hydroxygruppe, die zunächst als freies (gebundenes) OH angeregt wurde, zu einem späteren Zeitpunkt über seine stimulierten Emission bei der Frequenz des gebundenen (freien) OH nachgewiesen werden. Mit anderen Worten, der H-Brücken-Flip-Flop kann einen chemischen Austausch zwischen freien und gebundenen O-H-Streckschwingungsresonanzen verursachen.

Abbildung 2 zeigt eine Reihe von 2D-IR-Spektren des Diols zu verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Bei einer Verzögerungszeit von 700 fs erkennt man entlang der Diagonalachse ($\nu_{\text{Probe}} = \nu_{\text{Pump}}$) das erwartete Ausbleichen/die stimulierte Emission der beiden Fundamentalübergänge $\nu = 0 \rightarrow 1$. Da die angeregten Vibrationszustände durch den Pumppuls besetzt werden, zeigen sich außerdem zwei induzierte Absorptionen der Übergänge $\nu = 1 \rightarrow 2$, die aufgrund der Diagonalanharmonizität zu kleineren Probefrequenzen (d.h. $\nu_{\text{Probe}} < \nu_{\text{Pump}}$) verschoben sind. Mit zunehmender Verzögerungszeit tauchen charakteristische Signale abseits der Diagonalen (so genannte Kreuzpeaks) auf. Solche Kreuzpeaks lassen sich sowohl im Spektralbereich der $\nu = 0 \rightarrow 1$ - als auch in dem der $\nu = 1 \rightarrow 2$ -Übergänge beobachten. Ein Film, der sämtliche 2D-IR-Spektren von 700 fs bis 10 ps umfasst, ist in den Hintergrundinformationen zu finden. Das zeitverzögerte Anwachsen der Kreuzpeaks zeigt, dass Schwingungsanregung zwischen freien und gebundenen OH-Oszillatoren des Modellsystems übertragen wird. Ergänzend durchgeführte Experimente an isotopenmarkierten Pinacolen und Mischungen solcher Isotopomere belegen eindeutig, dass die beobachteten Kreuzpeaks auf die dynamische Flip-Flop-Bewegung zurückzuführen sind und nicht von Schwingungsenergie-Relaxation oder resonantem Energietransfer zwischen den beiden OH-Oszillatoren verursacht werden (siehe die Hintergrundinformationen).

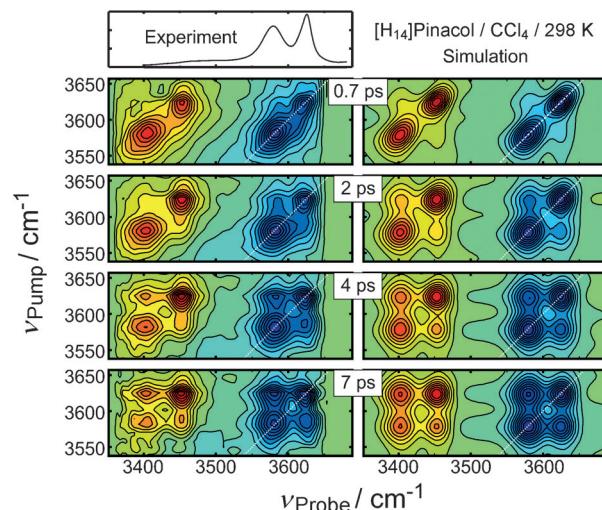


Abbildung 2. Eine Folge experimenteller 2D-IR-Spektren von Pinacol (links Spalte, gelöst in CCl_4 , 300 K) bei verschiedenen Verzögerungszeiten und zugehörige Simulationen (rechte Spalte, siehe Text für Details). Das lineare FTIR-Spektrum ist links oberhalb der 2D-IR-Spektren abgebildet. Die Diagonale ($\nu_{\text{Probe}} = \nu_{\text{Pump}}$) ist als weiße Linie eingezeichnet. Bei 700 fs sind nur Diagonalbeiträge von Ausbleichen/Emission (cyan-bis-blaue Konturen) und der transienten Absorption (gelb-bis-rote Konturen) sichtbar. Bei späteren Verzögerungszeiten zeigen anwachsende Kreuzpeaks einen dynamischen Austausch zwischen zwei OH-Oszillatoren an, der sich auf einen H-Brücken-Flip-Flop zurückgeföhrt lässt.

wegung zurückzuföhren sind und nicht von Schwingungsenergie-Relaxation oder resonantem Energietransfer zwischen den beiden OH-Oszillatoren verursacht werden (siehe die Hintergrundinformationen).

Um die Dynamik des H-Brücken-Flip-Flops zu bestimmen, wurden die experimentellen 2D-IR-Spektren im Rahmen der nichtlinear-optischen Antworttheorie^[15] unter Berücksichtigung zweier dynamisch interkonvertierender Spezies simuliert. Diese repräsentieren die zwei äquivalenten Pinacol-Konformationen, deren H-Brücken entweder nach links oder nach rechts ausgerichtet sind (Abbildung 1). Die Simulationen sind in Abbildung 2 gezeigt und die zugehörigen Anpassungsparameter in den Hintergrundinformationen zusammengestellt. Offensichtlich stimmen experimentelle und simulierte Spektren hervorragend überein. Aus der Rechnung ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante für den Austausch von $1/(2.1\text{ ps})$. Man beachte, dass aus Symmetriegründen die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion des Flip-Flop-Gleichgewichts identisch sind und zwar jeweils $1/(4.2\text{ ps})$. Weiterhin erhält man für das deuterierte Pinacol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OD})-\text{C}(\text{OD})(\text{CH}_3)_2$ eine Geschwindigkeitskonstante für den Austausch von $1/(6.0\text{ ps})$, was einen ausgeprägten Isotopeneffekt offenbart.

Um den H-Brücken-Flip-Flop auf molekularer Ebene zu verstehen, wurden dichtefunktionaltheoretische Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311++G**) durchgeführt. Lässt man die internen Methylrotoren außer Acht, kann die Molekülstuktur von Pinacol mit den beiden CC-OH-Diederwinkeln θ und ϕ und dem OC-CO-Torsionswinkel γ beschrieben werden (Abbildung 3a). Die optimierte Struktur des Diols (bezeich-

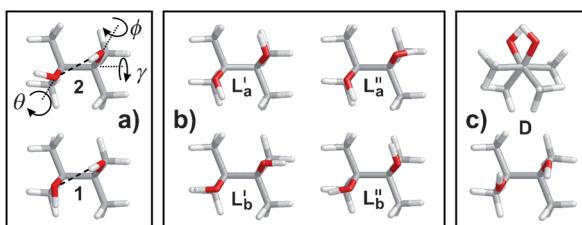


Abbildung 3. a) DFT-optimierte Strukturen 1 und 2 von Pinacol und für einige für den H-Brücken-Flip-Flop relevante Drehwinkel. b) L-Defektstrukturen nach Bjerrum. c) Bjerrum'sche D-Defekt-Struktur aus zwei unterschiedlichen Perspektiven.

net als Struktur 2 entspricht dem Satz folgender Parameter: $\Phi = 162.3^\circ$, $\theta = 48.4^\circ$ sowie $\gamma = -54.7^\circ$ bei einem O···O-Abstand von 2.67 Å und einer H-Brückenlänge von 2.15 Å. Eine zweite Minimumstruktur (Struktur 1) die etwa 50 cm⁻¹ oberhalb von 2 liegt, existiert bei $\Phi = 80.1^\circ$, $\theta = 43.0^\circ$, $\gamma = -50.6^\circ$ und ähnlicher H-Brückengeometrie. Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden Strukturen nur durch die Wahl des an der H-Brücke beteiligten freien Elektronenpaars am Akzeptor.

Anschließend erfolgte die Konstruktion der für den H-Brücken-Flip-Flop relevanten Potentialhyperfläche (PHF) $V(\theta, \Phi)$, indem die Winkel θ und Φ schrittweise verändert und alle anderen internen Koordinaten einschließlich γ relaxiert wurden. Wie Abbildung 4a zeigt, ist die PHF eine

hochkomplexe, gewellte Landschaft mit vielen lokalen Minima und Maxima, was im Wesentlichen auf die vier freien Elektronenpaare der beiden sp³-hybridisierten Sauerstoffatome zurückzuführen sind, welche die H-Brücke bilden. Es lassen sich vier höherenergetische lokale Minima als Bjerrum-L-Defekte identifizieren (Abbildung 3b), die entweder symmetrisch ($\theta = \Phi$, L'_a und L''_b) oder asymmetrisch ($\theta \neq \Phi$, L'_a und L''_b) in Bezug auf die CC-OH-Diederwinkel sind. Weiterhin ist ein charakteristischer D-Defekt als stationärer Punkt auf der PHF zu erkennen. Wie man Abbildung 3c entnimmt, ist er symmetrisch bezüglich der CC-OH-Torsionswinkel ($\theta = \Phi = 79.4^\circ$, $\gamma = -54.7^\circ$) bei einem zugehörigen O···O-Abstand von 2.72 Å. Die H-Atome sind nur durch einen Abstand von 2.28 Å voneinander entfernt. Dieser ist also kleiner als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien (2.4 Å).^[16] Dennoch liegt dieser Bjerrum'sche D-Defekt energetisch lediglich 240 cm⁻¹ oberhalb der globalen Minimumstruktur 2 und muss daher bei Zimmertemperatur signifikant besetzt sein.

Interessanterweise zeigt die PHF ein tiefes Tal, das lokale Minima von linksgereichten H-Brückenkonformationen (Strukturen 1 und 2) mit denen von rechtsgerichteten H-Brückenkonformationen (Strukturen 3 und 4) verbindet. Das Tal verläuft genau durch den D-Defekt und enthält kleinere Barrieren, deren Energien im Bereich der thermischen Anregung liegen. Der Pfad niedrigster Energie (PNE), entlang dessen $dV/d\Phi = 0$ bei konstantem θ innerhalb des Tals gewährleistet ist, bildet die Reaktionskoordinate des H-Flip-

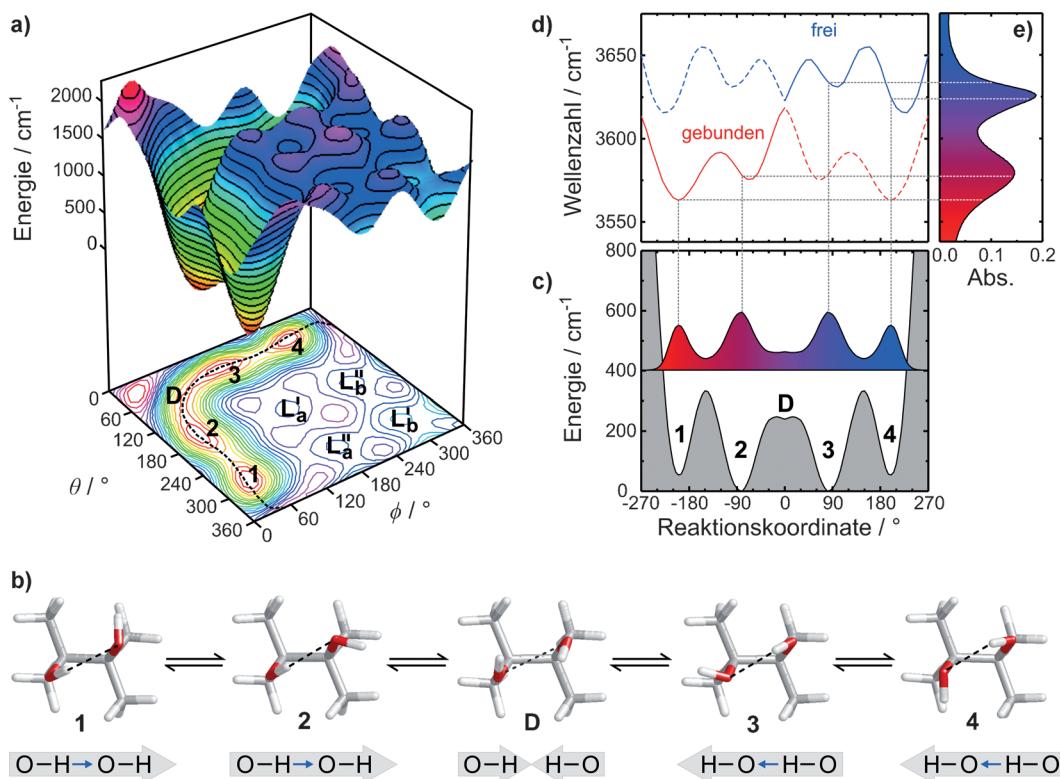


Abbildung 4. a) Für den H-Brücken-Flip-Flop relevante PHF. Der PNE ist durch die gestrichelte Linie am Boden des Konturplots angedeutet. b) Abfolge von Molekülstrukturen im H-Brücken-Flip-Flop. c) Eindimensionaler Schnitt durch den PNE (grau) mit Boltzmann-Dichte (rot-blau) bei Raumtemperatur. d) und e) Instantane Frequenzen der OH-Streckschwingung entlang des PNE und FTIR-Spektrum von Pinacol.

Flops. Er ist in Abbildung 4a als gestrichelte Kurve eingezeichnet.

Die Abfolge von Molekülstrukturen, die entlang dieser außergewöhnlichen Reaktionskoordinate durchlaufen werden, ist in Abbildung 4b und detaillierter als Film in den Hintergrundinformationen wiedergegeben. Ein Schnitt durch die PHF entlang des PNE ist in Abbildung 4c zusammen mit der Boltzmann-Dichte bei Zimmertemperatur dargestellt. Letztere ist über alle Minima und Maxima verschmiert und bestätigt damit, dass das System thermisch entlang der Flip-Flop-Koordinate fluktuiert und somit die H-Brücke spontan ihre Richtung umkehren kann. Ausgehend von der nach rechts orientierten H-Brücke der Struktur **1** kann sich das System durch den Wechsel des freien Elektronenpaares am Akzeptor in Richtung der globalen Minimumstruktur **2** entwickeln. Mit dem Elektronenpaarwechsel geht eine Rotation des freien OH im Uhrzeigersinn einher, bei der die Orientierung des gebundenen OH nahezu unverändert bleibt und welche die Überwindung einer Barriere von 280 cm^{-1} erfordert. Das System kann mit der Drehung des freien OH im Uhrzeigersinn fortfahren, jedoch koppelt diese Bewegung nun stark an eine Drehung des gebundenen OH, die ihrerseits dem Uhrzeigersinn entgegengesetzt ist. Diese disrotatorische Drehung der beiden Hydroxygruppen führt über eine Barriere von 248 cm^{-1} in Richtung des flachen Minimums des *D*-Defekts. Letzteres ist mit etwa 10 cm^{-1} schwach gebunden, und eine Fortsetzung der konzertierten Bewegung entlang der beiden CC-OH-Diederwinkel führt zur Struktur **3**, dem energetisch entarteten Gegenstück von **2** mit linksgerichteter H-Brücke. Durch einen weiteren Elektronenpaarwechsel und Überwindung einer 330 cm^{-1} hohen Barriere kommt die Bewegung in der ursprünglichen Struktur mit nunmehr linksgerichteter H-Brücke (**4**) zum Abschluss.

Eine instantane Schwingungsanalyse entlang des PNE (Abbildung 4d) verdeutlicht, dass der H-Brücken-Flip-Flop direkt an die beiden OH-Moden koppelt, d.h. ihre Frequenzen hängen stark von der relativen Ausrichtung der beiden Hydroxygruppen ab. Während die OH-Schwingungen der Strukturen **1** bis **4** nahezu vollständig entkoppelt sind und daher am besten als Lokalmoden beschrieben werden, sind jene des *D*-Defekts aus Symmetriegründen entartet und spalten daher in symmetrische und antisymmetrische Kombinationen auf. Beim Durchlaufen dieser einzigartigen Struktur ändert sich die Zuordnung der Moden: Ursprünglich freies OH wird zu gebundenem OH und umgekehrt. Abbildung 4d demonstriert eindeutig, dass die thermisch induzierten strukturellen Fluktuationen entlang der Flip-Flop-Koordinate zu Fluktuationen der beiden OH-Streckschwingungsfrequenzen führen. Letztere sind die Ursache der Verbreiterung der beiden OH-Absorptionsbanden im Spektrum und sie sind verantwortlich für den chemischen Austausch mit einem verzögerten Anwachsen von Kreuzpeaks zwischen freien und gebundenen OH-Resonanzen im 2D-IR-Spektrum.

Zu guter Letzt erfolgt eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante des Wasserstoffbrücken-Flip-Flops aus der unidirektionalen Lebensdauer eines *D*-Defekts, der entweder in eine links- (**D**→**2**) oder eine rechtsgerichtete (**D**→**3**) H-Brücke zerfallen kann. Die maximale Geschwindigkeit des

unimolekularen *D*-Defektzerfalls entspricht der Frequenz der gebundenen Bewegung entlang der Reaktionskoordinate, d.h. entlang der synchronen disrotatorischen CC-OH-Torsionen. Der *D*-Effekt verfügt in der Tat über eine solche Normalmode bei einer harmonischen Frequenz von $\nu_0 = 46\text{ cm}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante für das Verlassen des *D*-Defektes^[17] lässt sich dann aus der Theorie des Übergangszustandes (TST) gemäß $k_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{2}} = \nu_0 \exp(-\Delta E_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{2}}/k_B T)$ abschätzen. Dabei entspricht $\Delta E_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{2}} = 10\text{ cm}^{-1}$ der Höhe der Barriere für die Reaktion **D**→**2**. Die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion, also die Bildung von **D** aus einer rechtsgerichteten H-Brückkonformation, ergibt sich unter Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts zu $k_{\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{D}} = k_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{2}} \exp(-\Delta E_{\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{D}}/k_B T)$. Mit $\Delta E_{\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{D}} = 248\text{ cm}^{-1}$ gemäß den DFT-Rechnungen erhält man für $k_{\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{D}}$ einen Wert von $1/(2.5\text{ ps})$. Im Sinne der phänomenologischen Reaktionskinetik lässt sich der unidirektionale H-Brücken-Flip-Flop in eine Reaktionsfolge zweier konsekutiver unimolekularer Prozesse **2**→**D**→**3** zerlegen. Sie besteht aus einer langsameren Bildung des *D*-Defektes aus der rechtsgerichteten H-Brückkonformation **2** mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{D}} = 1/(2.5\text{ ps})$ und einem nachfolgenden schnelleren Zerfall des *D*-Defektes in die rechtsgerichtete Struktur **3** mit $k_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{3}} = k_{\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{2}} = 1/(0.76\text{ ps})$. Man beachte, dass im thermischen Gleichgewicht der umgekehrte Prozess **3**→**D**→**2** mit exakt den gleichen Geschwindigkeitskonstanten abläuft.

An dieser Stelle sei noch auf einige Punkte hingewiesen. Bei der Simulation der 2D-IR-Spektren erfolgte die Beschreibung der Flip-Flop-Dynamik unter der Annahme zweier interkonvertierender Zustände, während die Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch aus einer Reaktionsfolge mit dem *D*-Defekt als Zwischenzustand erhalten wurden. Da eine pumpinduzierte Störung des Flip-Flop-Gleichgewichts in den 2D-IR-Daten nicht nachgewiesen werden kann, sollte die aus der Spektrensimulation extrahierte Geschwindigkeitskonstante des Austausches mit denjenigen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktionsfolge verglichen werden. Somit ist die experimentell bestimmte unidirektionale Geschwindigkeitskonstante für den Austausch von $1/(4.2\text{ ps})$ in angemessener Übereinstimmung mit der groben TST-Abschätzung von $1/(2.5\text{ ps})$. Noch wichtiger ist, dass eine klassische Geschwindigkeit abgeschätzt wurde, obwohl der quantenmechanische Schwingungsgrundzustand nicht mehr in den flachen Potentialtopf des *D*-Defektes hineinpasst. Deshalb kann der *D*-Defekt keineswegs als stabile Konfiguration betrachtet werden, und eine Zerlegung der Reaktionsdynamik in zwei konsekutive Barrierenkreuzungen ist nicht länger zulässig. Wir werden in Kürze dieser faszinierenden Fragestellung mit Ab-initio-Moleküldynamik-Simulationen des H-Brücken-Flip-Flop-Phänomens auf den Grund gehen.

Zusammenfassend wurde mithilfe von fs-2D-IR-Spektroskopie erstmals die elementare Dynamik eines H-Brücken-Flip-Flops beobachtet. Dieser fundamentale Prozess konnte anhand eines vicinalen Diols als Modellsystem für die elementare Struktureinheit ausgedehnter H-Brückendrähte studiert werden. Die Umorientierung der H-Brücke ist thermisch aktiviert. Sie läuft über einen molekularen Mechanismus ab, der zwei synchrone disrotatorische CC-OH-Torsio-

nen beinhaltet und auf einer Zeitskala von ungefähr 2 ps stattfindet. Die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate führt dabei durch einen Bjerrum'schen D-Defekt, dessen Wasserstoffbrücke formal mit zwei H-Atomen besetzt ist.

Eingegangen am 26. Oktober 2012,
veränderte Fassung am 19. Dezember 2012

Stichwörter: Bjerrum-Defekte · IR-Spektroskopie ·
Protonentransfer · Wasserstoffbrücken ·
Zweidimensionale IR-Spektroskopie

-
- [1] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2005**, *310*, 83–86.
 - [2] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–4678.
 - [3] L. Jimenez-Garcia, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Mullen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10135–10138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951–9953.
 - [4] a) S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature* **2001**, *410*, 910–913; b) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12780–12785.
 - [5] a) H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingol, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764–1773; b) J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 705–710.
 - [6] F. Garczarek, K. Gerwert, *Nature* **2006**, *439*, 109–112.
 - [7] N. Bjerrum, *Science* **1952**, *115*, 385–390.
 - [8] S. J. Singer, C. Knight, *Adv. Chem. Phys.* **2012**, *147*, 1–74.
 - [9] R. Pomès, B. Roux, *Biophys. J.* **2002**, *82*, 2304–2316.
 - [10] W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown, *Nature* **1982**, *296*, 581–583.
 - [11] a) T. Steiner, W. Saenger, R. E. Lechner, *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 1211–1232; b) M. G. Usha, R. J. Wittebort, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1541–1548.
 - [12] A. Kandratsenka, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244510–244516.
 - [13] A. J. Lock, J. J. Gilijamse, S. Woutersen, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2351–2358.
 - [14] J. R. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *Science* **2005**, *309*, 1338–1343.
 - [15] K. Kwak, J. R. Zheng, H. Cang, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19998–20013.
 - [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
 - [17] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, Oxford University Press, New York, **2006**.