

Strukturaufklärung von Supramolekülen und Clustern

Wei Jiang, Ralf W. Troff, Andreas Springer und Christoph A. Schalley

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin, Takustr. 3, D-14195 Berlin, email: springer@chemie.fu-berlin.de

I. Einleitung: Massenspektrometrie in der supramolekularen Chemie

Die Supramolekulare Chemie ist ein innovatives Forschungsgebiet. Die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen verschiedenster Art zusammengehaltenen Moleküle und Komplexe können dabei oft hervorragend mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden.¹

Dabei ist insbesondere die Strukturanalytik von isolierten (Supra-)Molekülen im Hochvakuum unseres Ionspec QFT-7 FTICR-Massenspektrometers unter Verwendung von Elektrosprayionisierung von großer Bedeutung, wie im Folgenden an zwei Beispielen dargestellt wird: a) der Analyse von Pseudorotaxanen und b) der massenspektrometrischen Untersuchung von Bismut-oxido-clustern.

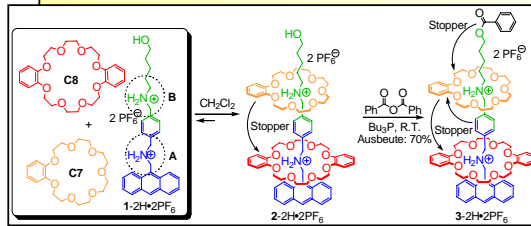
Diese Beispiele zeigen, dass im ersten Beispiel eine vollständige Strukturaufklärung möglich ist, während die Cluster den außergewöhnlich großen Massenbereich des Massenspektrometers zeigen.

Über exakte Masse, Ladung und Isotopenmuster ist eine sichere Bestimmung der Elementarkomposition möglich. Zusätzliche Informationen wie Stöchiometrie und im Falle der Pseudorotaxane sogar eine Nachweis der Struktur ist über Fragmentierung, in diesen Fällen mittels IRMPD, möglich.

Stichwörter: Supramolekulare Chemie, Cluster, Gasphasenchemie, IRMPD, IONSPEC QFT-7 FTICR-MS

[1] C. A. Schalley, A. Springer, *Mass Spectrometry of Non-Covalent Complexes: Supramolecular Chemistry in the Gas Phase*, 1st ed. 2010, Wiley, ISBN: 978-0-470-13115-2

V. Pseudorotaxane I: Bestimmung der Strukturen



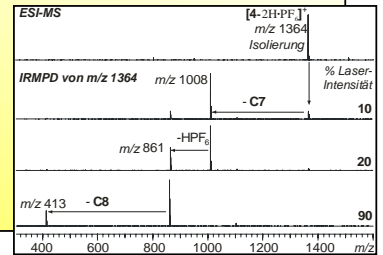
Durch den Einsatz von IRMPD kann im Idealfall nicht nur die Stöchiometrie, sondern auch die Struktur von solchen nicht-kovalent gebundenen Strukturen nachgewiesen werden.

Als Beispiel wurde das Pseudorotaxan **2** aus der Abbildung oben gewählt. Das Fragmentmassenspektrum zeigt eindeutig, dass die Struktur wie oben beschrieben sein muss, und nicht etwa die beiden Ringe (C7 und C8) auch die alternativ möglichen Bindungsstellen auf der Achse einnehmen:

Bei Fragmentierung geht zunächst ausschließlich der an der ungestoppten Seite gebundene C7 verloren. Der Verlust von C8 erfolgt nie ohne den Verlust von C7 und erst bei weit höheren Laserintensitäten.

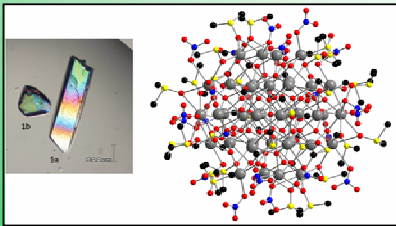
[2] Jiang, W., Winkler, H. D. F., Schalley, C. A. J. *Am. Chem. Soc.* 2008, 130(42), 13852.

Rotaxane sind vom Prinzip her ein oder mehrere Ringe bzw. Makrozyklen, durch die eine Achse, meist ein mehr oder weniger lineares Molekül, durchgefädelt hat. Wenn an beiden Enden der Achse durch Stoppergruppen ein Ausfädeln ohne vorherigen Bruch mindestens einer kovalenten Bindung verhindert wird, spricht man von Rotaxanen, ein Beispiel ist **3**.^[2] Fehlt einer dieser Stopper, spricht man von Pseudorotaxanen, ein Beispiel ist Struktur **2**. Wasserstoffbrückenbindungen sind hier elementar für die Stabilität.



II. Die Struktur eines Bismut-Oxo-Clusters

Im Rahmen eines Projektes zur Erforschung des sukzessiven Aufbaus von Bismut-Oxid-Festkörpern werden durch Kristallisation Bismut-Oxo-Cluster verschiedener Größen erhalten. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass zum Beispiel Bi_6O_9 , $\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}$ und $\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}$ -Cluster, welche jeweils mit unterschiedlichen weiteren Gegenionen / Liganden versehen sind, eine besondere Rolle bei der Ausbildung eines Bismut-Oxid-Festkörpers zu spielen scheinen.

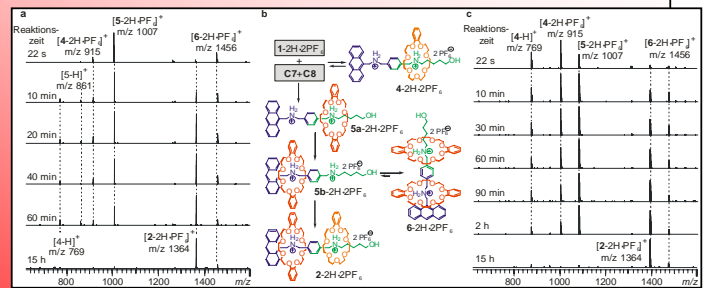


Die obere Abbildung zeigt rechts die Kristallstruktur eines $\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}$ -Clusters: $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{20}(\text{DMSO})_{28}(\text{NO}_3)_4(\text{DMSO})_4]$; links sind zwei Kristalle gezeigt, die bei der Kristallisation dieses Clusters erhalten werden konnten. Dieser Cluster besitzt eine $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Kernstruktur, wobei ein Ladungsausgleich, in diesem Fall durch 24 Nitrate, erfolgt. Trotz einer Gesamtmasse von ca. 12650 Da lässt sich dieser Cluster aufgrund der vielen Gegenionen massenspektrometrisch untersuchen.

VI. Pseudorotaxane II: Bildung

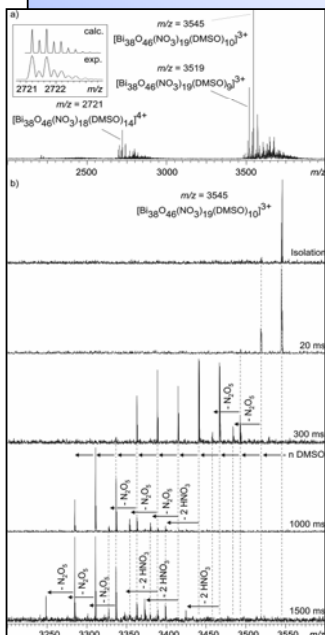
Massenspektrometrie kann aber nicht nur zur Strukturbestimmung von Reaktionsprodukten eingesetzt werden. Interessant ist auch eine Bestimmung der Reaktionswege. Durch zeitabhängige Messungen können so z.B. Aussagen über die Kinetik der Bildung von Pseudorotaxanen (Beispiel: Verbindung **2**) aus den Bausteinen (**1** + Kronenether **C7** und **C8**) gemacht werden.

Unter **a** ist die Bildung des Pseudorotaxans **2** aus den Bestandteilen (Kronenether **C7** und **C8**, Achse **1**) dargestellt. Während bei sehr kurzen Zeiten zunächst die reversible Bildung von **4** zu sehen ist, steigt schnell die Menge an **5** an (**5a** und **5b** sind mit MS nicht zu unterscheiden). Zunächst wird auch der Di-**C8**-Komplex **6** gebildet. Nach 15 h liegt fast ausschließlich das Endprodukt **2** vor.



Diese Vorstellung über den Mechanismus, schematisch dargestellt unter **b**, wird von dem Kontrollversuch **c** unterstützt: legt man Komplex **4** vor, wird durch *Self-Sorting* am Ende das stabile Pseudorotaxan **2** gebildet, obwohl die Zwischenstufe **5a** energetisch ungünstiger als die Ausgangsverbindung **4** ist.

III. MS und MS/MS eines Bismuth-Oxo-Clusters



Um $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{20}(\text{DMSO})_{28}(\text{NO}_3)_4(\text{DMSO})_4]$ ESI-massenspektrometrisch untersuchen zu können, wurde der Cluster in DMSO auf 70°C erhitzt. Die entstehende Lösung wurde anschließend mit Acetonitril auf eine Konzentration von 100 µmol/L verdünnt. Diese Lösung wurde dann für die folgenden Experimente verwendet.

Der Bismut-Oxo-Cluster konnte massenspektrometrisch in zwei unterschiedlichen Ladungszuständen beobachtet werden (siehe linke Abbildung Teil a). Es wurden mehrere Peaks im Bereich m/z 2650-2850 beobachtet, welche vierfach positiv geladenen Ionen des $\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}$ -Clusters zugeordnet werden konnten. Weiterhin traten Peaks im Bereich m/z 3450-3800 auf, die dreifach positiv geladenen Spezies des entsprechenden Clusters zugeordnet werden konnten.

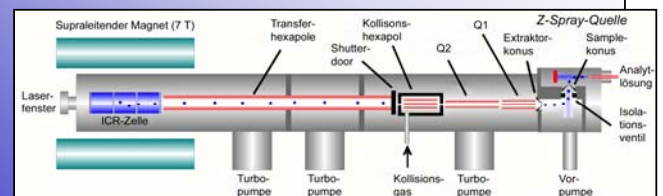
Im Rahmen von IRMPD-MS/MS-Experimenten wurde der Zerfall des Clusters $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{20}(\text{DMSO})_{28}(\text{NO}_3)_4(\text{DMSO})_4]$ untersucht. Hierfür wurde der Peak bei m/z 3545 ($[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{19}(\text{DMSO})_{10}]^{3+}$) isoliert und mit einem IR-LASER bestrahlt. Hierbei wurde bei einer LASER-Stärke von 10% die Bestrahlungsdauer variiert.

Im Laufe der MS/MS-Experimenten traten drei verschiedene Fragmentierungen auf. Am prominentesten tritt dabei der sukzessive Verlust von 10 DMSO-Molekülen zu Tage. Weiterhin kommt es bei längerer Bestrahlungsdauer zum Verlust von N_2O_5 welches sich aus 2 Nitraten bilden kann, wobei das verbleibende Sauerstoff-dianion im Cluster verbleibt, sodass hier keine Ladungsänderung vorliegt ($2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2^{2-}$). Als alternative Fragmentierung tritt der Verlust von je 2 HNO_3 -Molekülen auf, wobei die hierfür benötigten Protonen von den in der Spezies vorhandenen DMSO-Molekülen stammen müssen, da sonst keine Wasserstoffatome in der fragmentierten Spezies vorhanden sind.

VII. Experimenteller Teil

- Die Pseudorotaxane wurden wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.[2-4] Die Kalibrierung erfolgte nach Optimierung der Transferparameter des FTICR-MS mittels eines Multi-Peptid-Standards (QFT-10x, Varian Inc.).
- Für die Untersuchungen der Bismutoxidcluster wurden die Transferbedingungen des FTICR-MS für sehr große Moleküle optimiert. Die Kalibrierung wurde mittels Agilent-Kalibriermix durchgeführt. Für Synthese und Bereitstellung der Proben danken wir den Mitarbeitern der AG von Professor Michael Mehring (TU Chemnitz).

In beiden Projekten wurde IRMPD zur Strukturuntersuchung eingesetzt.



Schema: Aufbau des Ionspec QFT-7

Das verwendete Massenspektrometer, ein Ionspec QFT-7, Varian Inc./Agilent Technologies, Walnut Creek (CA), ist ein Hybrid-Massenspektrometer aus Triplequadrupol und FTICR-Massenspektrometer. Der Aufbau erlaubt den Transfer von Ionen über einem sehr großen Massenbereich: Bei der Wahl geeigneter Transferparameter können m/z 50 bis m/z 6.500 in die ICR-Zelle transferiert, dort manipuliert und anschließend detektiert werden. Als Fragmentierungsmethoden stehen CID im der Kollisionszelle sowie SORI-CID, IRMPD, BIRD sowie ECD zur Verfügung.

[3] Jiang, W., Schäfer, A., Mohr, P. C., Schalley, C. A. J. *Am. Chem. Soc.* 2010, 132(7), 2309.
[4] Jiang, W., Schalley, C. A. J. *Mass Spectrom.* 2010, 45(7), 788-798.