

## ■ Atome im Karussell

Detaillierte Untersuchungen nukleophiler Substitutionsreaktionen zeigen einen neuen elementaren Reaktionskanal auf.

**O** bwohl chemische Reaktionen von immenser technischer und biologischer Bedeutung sind, beruht ihre Kontrolle häufig nur auf einem empirischen Verständnis. Um die mikroskopischen, quantenmechanischen Details dieser Abläufe genau zu verstehen, sind daher experimentelle Methoden und theoretische Modelle zu entwickeln. Die Relevanz solcher Fortschritte unterstreicht auch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2007 an Gerhard Ertl für seine Untersuchung chemischer Reaktionen auf Festkörperoberflächen. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeiten war es, immer wieder die neuesten technischen Möglichkeiten auszuschöpfen, um einfache Reaktionen besser zu verstehen.

Eine prototypische Reaktion in der Gasphase ist die nukleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung ( $S_N2$ ) [1]. Die  $S_N2$ -Reaktion ist von großer praktischer Bedeutung, z. B. zum Austausch von Halogenen in organischen Molekülen, zur Synthese von Alkoholen aus Halogenkohlenwasserstoffmolekülen oder zur Verlängerung von Kohlenstoffketten beim Aufbau komplexer Moleküle. Auch in der Biologie und Medizin spielt sie eine große Rolle: Der karzinogene Effekt von Halogenmethanen beruht auf diesem Reaktionsablauf, und auch

beim Aufbau des Neurotransmitters Adrenalin ist sie involviert.

Darüber hinaus sind „einfache“ chemische Reaktionen ein hochinteressantes quantenmechanisches Mehrteilchenproblem, sodass ihr Studium vergleichbar ist mit der Untersuchung photonen- oder elektroneninduzierter Ionisations- und Fragmentationsdynamiken von Atomen und kleinen Molekülen in Reaktionsmikroskopen [2]. Für elementare chemische Reaktionen ist insbesondere die Kopplung verschiedener Freiheitsgrade (Translation, Rotation sowie inter- und intramolekulare Schwingungen) von großer Bedeutung.

Ein Beispiel für die  $S_N2$ -Reaktion ist die Umwandlung von Iodmethan ( $CH_3I$ ) mit Chloranionen ( $Cl^-$ ) zu Chlormethan ( $CH_3Cl$ ) und Iodanionen ( $I^-$ ):



In dieser Reaktion greift ein elektronenreiches Atom oder Molekül (z. B.  $Cl^-$ ), das so genannte Nukleophil, an einem partiell positiv geladenen Atom (z. B. das Kohlenstoffatom in  $CH_3I$ ) an. Dies geschieht ohne chemisch stabile Zwischenzustände; Bindungsbruch und -bildung laufen konzertiert ab.

Mit welcher Präzision sich solche elementaren Ionen-Molekül- $S_N2$ -Reaktionen jetzt untersuchen

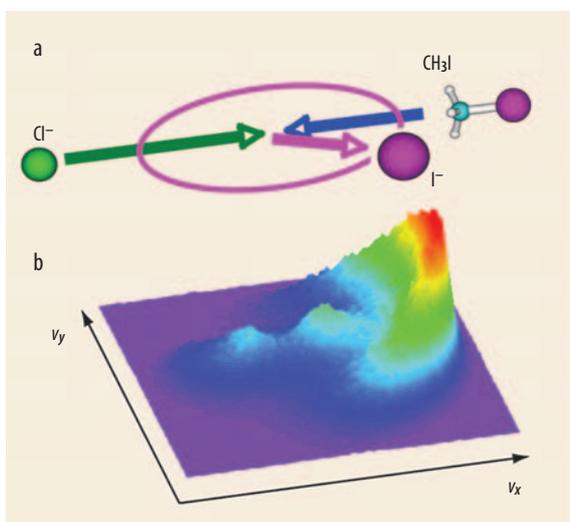
lassen, hat die Gruppe um Roland Wester und Matthias Weidemüller gezeigt [1]. In ihrer Arbeit haben die Freiburger Forscher die Reaktion (1) experimentell unter die Lupe genommen und mithilfe von Berechnungen der atomistischen Prozesse durch die Arbeitsgruppe um William Hase erklärt. Dafür haben sie in gekreuzten Molekülstrahlen  $Cl^-$  mit  $CH_3I$  kollidieren lassen (Abb. 1a) und mittels einer geschwindigkeitsauflösenden Abbildungstechnik [3] gleichzeitig die Geschwindigkeiten (d. h. die Energien) und die Winkelverteilung der produzierten  $I^-$  bestimmt.

Für sehr niedrige Stoßenergien (0,4 eV) der Reaktionspartner  $Cl^-$  und  $CH_3I$  ist eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung zu beobachten. Dies stimmt mit dem klassischen Reaktionsmechanismus über einen langlebigen Übergangszustand überein. In diesen Stößen wandelt sich ein Großteil der translatorischen Stoßenergie in statistisch verteilte interne Energie der  $CH_3Cl$ -Produktmoleküle um.

Für höhere Stoßenergien (rund 1 eV) dominiert der direkte Reaktionspfad, bei dem  $Cl^-$  das  $CH_3I$ -Molekül an der offenen Seite der  $CH_3$ -Gruppe angreift und  $I^-$  den Stoßkomplex quasi simultan auf der anderen Seite verlässt. Die kinetische Energie des  $I^-$  enthält den größten Teil der verfügbaren Energie des Systems und wird in einen Kegel um den  $Cl^-$ -Geschwindigkeitsvektor zurückgestreut. Diese schnellen  $I^-$ -Produkte finden sich in dem großen Hügel in Abb. 1b.

Bei noch höheren Kollisionsenergien (1,9 eV) tritt zusätzlich ein weiterer, erstmalig beobachteter Reaktionskanal auf, der auch durch die Berechnungen der Atombewegungen beschrieben wird. Bei diesem sog. Karussellmechanismus überträgt der primäre Stoß zunächst die Translationsenergie auf eine interne Rotation des  $CH_3I$  im Stoßkomplex. Die angestoßene  $CH_3$ -Gruppe dreht sich einmal voll-

**Abb. 1** Mithilfe gekreuzter Molekülstrahlen (a) gelang ein genauer Einblick in die  $S_N2$ -Reaktion. Die Verteilung der produzierten Iodanionen  $I^-$  bei einer Stoßenergie von 1,9 eV entlang der Geschwindigkeitsvektoren der Reaktionspartner (b) zeigt einen großen Hügel am rechten Rand. Dieser entspricht den  $I^-$ -Ionen aus der direkten Reaktion, die mit hoher Geschwindigkeit in die Richtung zurückfliegen, aus der das  $CH_3I$ -Edukt kam. Die zwei kleinen Hügel in der Mitte entsprechen sehr viel langsameren  $I^-$ -Produkten, die im Karussellmechanismus entstehen.



ständig um das Iodatom, und wenn sie zum  $\text{Cl}^-$  zurückkehrt, findet die Substitutionsreaktion statt. Bei diesem Prozess wandelt sich die translatorische Stoßenergie größtenteils in interne Energie des Moleküls um, sodass entsprechend langsame  $\text{I}^-$  entstehen. Die zugehörigen Rechnungen zeigen, zu welchen Teilen die aus der Translation auf das Molekül übertragene Energie zu Rotations- und Schwingungsanregung führt und inwiefern die Energieverteilung von der genauen Stoßgeometrie abhängt [1].

Ein nächstes Ziel ist die Untersuchung der Reaktion ausgerichteter  $\text{CH}_3\text{I}$ -Moleküle. Durch die Wechselwirkung der molekularen Polarisierbarkeiten mit dem elektrischen Feld eines Lasers lässt sich die Rotation der Moleküle einschränken und die C-I-Bindungsachse des Moleküls entlang der Polarisationsrichtung des Laserfelds ausrichten [4]. Dies erlaubt es, die Geschwindigkeit und Energetik der Reaktion für verschiedene Winkel

zwischen der Stoßachse und der C-I-Bindungsachse zu bestimmen. Für die hier vorgestellte  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist die höchste Reaktionsgeschwindigkeit für Stöße zu erwarten, in denen  $\text{Cl}^-$  die  $\text{CH}_3$ -Gruppe entlang der C-I-Bindungsachse angreift. Wie der Reaktionsablauf von der Stoßgeometrie abhängt, bleibt aufzuklären.

Ein Schritt zum genauen Verständnis chemischer Reaktionen in Lösung ist es, die Reaktion eines  $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes mit  $\text{CH}_3\text{I}$  zu untersuchen. Dabei verändert die Komplexierung die Energetik stark, wodurch sich die Reaktion verlangsamt. Außerdem entstehen neue Reaktionspfade: z. B. kann das Wassermolekül am Cl-Atom des Produktmoleküls gebunden bleiben, auf das gebildete  $\text{I}^-$  übertragen oder komplett von den Reaktionsprodukten abgespalten werden.

Zum mikroskopischen Verständnis chemischer Prozesse und zur Mehrteilchendynamik quantenmechanischer Systeme sind solche

detaillierten Untersuchungen chemischer Reaktionen unabdingbar. Bereits dieses erste Experiment zeigt unerwartete Aspekte der Reaktion, sodass man auf die weiteren Untersuchungen mit erhöhter Kontrolle der Reaktionspartner bzw. an anderen Reaktionssystemen gespannt sein darf.

**Jochen Küpper**

**Dr. Jochen Küpper,**  
Fritz-Haber-Institut  
der MPG, Faraday-  
weg 4–6, 14195 Berlin

- [1] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller und R. Wester, *Science* **319**, 183 (2008)
- [2] J. Ullrich *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1263 (2003)
- [3] A. T. J. B. Eppink und D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997)
- [4] H. Stapelfeldt und T. Seidemann, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003)