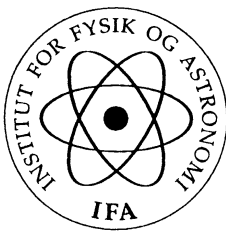


**Solvent-solvent-vekselvirkninger
i anion-solvent-klynger undersøgt
ved hjælp af højenergikollisioner**

Palle Jørgensen

27. februar 2001



**Institut for Fysik og Astronomi
Aarhus Universitet**

Indhold

Indhold	3
1. Indledning	5
1.1. Indledning	5
1.2. Projektbeskrivelse	5
2. Målemetode og apparatur	7
2.1. Ionkilden	7
2.2. Kollisionsopstilling	7
2.3. Detektion og typer af spektre	9
2.3.1. CID	9
2.3.2. $^{-}CR^{+}$	9
3. Halogenidioner	11
3.1. Halogenid-vand-komplekser	11
3.1.1. Iodid-vand-komplekser	11
3.1.2. Chlorid-vand-komplekser	12
3.2. Halogenid-methanol-komplekser	12
3.2.1. Iodid-methanol-komplekser	13
3.2.2. Chlorid-methanol-komplekser	13
3.2.3. Iodid-methanol-d-komplekser	13
3.3. Delkonklusion	14
4. Molekylære anioner	17
4.1. Nitrit-vand-komplekser	17
4.2. Nitrat-vand-komplekser	18
4.3. Cyanid-vand-komplekser	18
4.4. Superoxid-vandkomplekser	19
4.5. Hydroxid-vand-komplekser	20
4.6. Hexacyanoplatinat(IV)-vand-komplekser	21
4.7. Delkonklusion	21
5. Konklusion	29
6. Epilog	31

Ab initio-beregninger	32
Iodid-methanol	32
Nitrat-vand	32
Cyanid	33
Litteratur	34
Figurer	36
Tabeller	37

1. Indledning

1.1. Indledning

Alle målinger der er blevet gjort i forbindelse med projektet er udført af Palle Jørgensen og Steen Brøndsted Nielsen. Målingerne på hydratiserede hydroxidioner er dog udført af Shigeo Tomita.

Af typografiske hensyn er store figurer som spektrene placeret i slutningen af kapitlerne, idet disse er lavet som helsidesfigurer.

Ab initio-beregninger lavet i forbindelse med projektet er kort gennemgået i appendix bagest i rapporten. Der er ikke tale om en detaljeret gennemgang, blot en skitsering med enkelte resultater.

1.2. Projektbeskrivelse

I kemi og biologi er hydrogenbindingen den vigtigste ikke-kovalente vekselvirkning mellem et molekyles to funktionelle grupper eller mellem forskellige molekyler. Således er vandmolekylets hydrogenbindingsnetværk af stor betydning for såvel molekylets reaktivitet som dets konformation.

Dette projekts formål er at studere solventvekselvirkninger i anion-solvent-klynger. F.eks. vil et vandmolekyle foruden at hydrogenbinde til en anion (ionisk hydrogenbinding) også kunne danne en hydrogenbinding til et andet vandmolekyle. Et fundamentalt spørgsmål er, hvorvidt vand-vand-vekselvirkningen er stærkere end anion-vand-vekselvirkningen – dvs. vil det andet vandmolekyle hydrogenbinde til anionen, til vandmolekylet eller til begge, og hvordan afhænger disse vekselvirkninger af antallet af vandmolekyler i klyngen?

IR-spektroskopi har tidligere været anvendt til at besvare disse spørgsmål i tilfældet halogenid-vand-klynger og superoxid-vand-klynger, men ingen eksperimentielle data eksisterer for større molekulære anioner som nitrit og nitrat.

Eftersom methanol kun har ét OH-hydrogen er undersøgelser af anion-methanol-klynger også interessante, idet hele morfologien her vil være anderledes sammenlignet med vandtilfældet.

I projektet ønskes det undersøgt, hvorvidt højenergikollisioner (50 keVi laboratoriesystemet) mellem anion-vand-klynger og argon kan sige noget om organiseringen af vand omkring anionen, og om antallet af vand i det hele taget har signifikant betydning for fragmentationsspektrene.

Denne slags systemer har ikke tidligere været studeret ved så høje kollisionsenergier, og det er derfor også interessant at belyse hvilke produkt-ioner som dannes.

I projektet tages udgangspunkt i halogenidioner og molekylære anioner som f.eks. NO_3^- . Hvis tiden tillader det vil projektet kunne involvere anion-methanol-klynger. Eftersom molekylære anion-solvent-klyngers strukturer kun er lidet kendte vil enkelte *ab initio*-beregninger være nyttige.

2. Målemetode og apparatur

2.1. Ionkilden

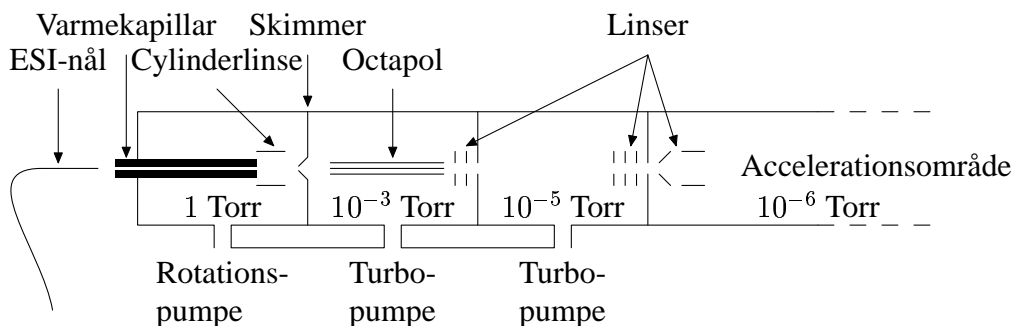
Teknikken til at producere ionerne er den såkaldte *elektrospray ionisering* (ESI)[1]. En skitse af ionkilden kan ses i Figur 2.1.

Ioniseringen foregår i store træk ved at et solventet med den ønskede ion sprøjtes ud gennem en lille nål (ESI-nålen), og ved at sætte et spændingsfald på typisk 3-4 kV mellem varmekapillaren og ESI-nålen, trækkes de negative ioner hen imod spidsen af nålen og de positive ioner reduceres. På grund af den elektrostatiske frastødning mellem ionerne i opløsningen vil opløsningen forstøves og dråberne vil flyve hen imod varmekapillaren. På vej hen i mod, og inde i varmekapillaren damper opløsningsmidlet af, og efterhånden som dråberne bliver mindre øges den elektrostatiske frastødning inde i dråben. Når dråberne er blevet små nok eksploderer de i en coulomb-eksplosion og der dannes endnu mindre dråber. Dette fortsætter indtil der – afhængig af temperaturen på varmekapillaren – kun er få eller ingen solventmolekyler tilbage på ionen.

2.2. Kollisionsopstilling

Efter at ionerne er blevet dannet i *electrospray*-ionkilden, accelereres de over et spændingsfald på 50 kV, Derefter afbøjes ionerne i et magnetfelt, hvorved man kan udvælge ioner med bestemt m/z der skal ind i selve kollisionsopstillingen. Derved kan man selektivt udvælge hvilket ion det er man vil studere:

De accelererede ioner har en kinetisk energi på zeU , hvor z er ladningstallet for ionen,



Figur 2.1.: Ionkilden

e er elementarladningen og U er accelerationsspændingen. I magnetfeltet påvirkes ionerne af en centripetalkraft på $zevB$, hvor v er hastigheden af ionerne og B er magnetfeltstyrken i magneten. R er radius i cirkelbevægelsen.

$$zeU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v^2 = \frac{2zeU}{m} \quad \text{og} \quad m\frac{v^2}{R} = zevB \Rightarrow m^2v^2 = z^2e^2B^2R^2$$

$$m^2\frac{2zeU}{m} = z^2e^2B^2R^2 \Rightarrow \frac{m}{z} = \frac{eR^2}{2U}B^2$$

Da R og U er den samme for alle ioner, er m/z proportional med B^2 , og man kan derfor med en kalibreret magnet udvælge hvilken ion det er man vil studere. En lille hage er dog, at man også kan få højere ladningstal igennem – dvs. med samme m/z , men med en højere masse.

Ionerne sendes derefter ind i et kollisionskammer, med lavt tryk af kollisionsgas (2 μ bar Ar)¹ hvorved ionerne kolliderer med gassen og fragmenteres.

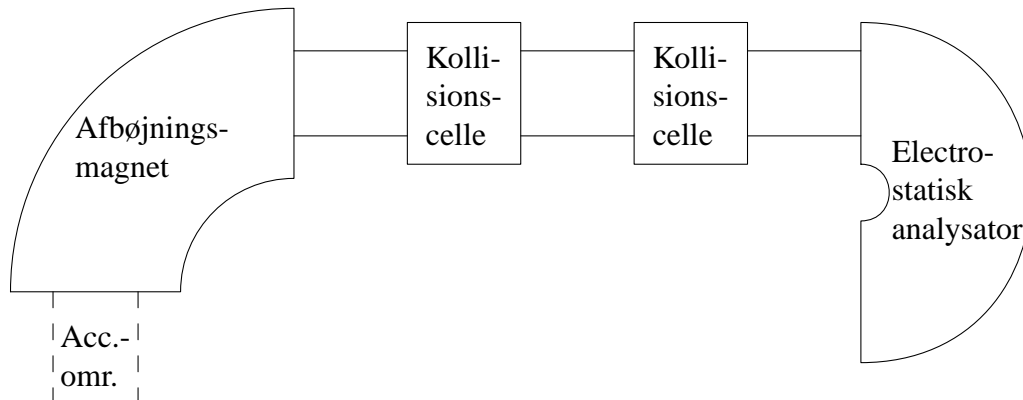
Efter fragmenteringen, analyseres fragmenterne med en elektrostatiske analysator (ESA) der, da alle fragmenterne har samme hastighed, kan scanne for fragmentionernes masse. Herefter opnås et massescan af de producerede fragmenter:

$$E = \frac{U'}{a} \Rightarrow F = ze\frac{U'}{a} = m\frac{v^2}{R'} \Rightarrow \frac{m}{z} = \frac{eU'R'}{av^2}$$

Da alle fragmenter under enkeltkollisionsbetingelser stammer fra den samme ion har de alle den samme hastighed, og derfor er m/z proportional med spændingen over ESAen. Dobbeltladete ioner detekteres derfor ved samme m/z som enkeltladete ioner med den halve masse.

En skematisk tegning over opstillingen kan ses på Figur 2.2, kun den ene kollisionscelle anvendtes.

¹Ved OH^- var trykket 1,5 μ bar



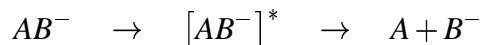
Figur 2.2.: Separations- og kollisionsopstillingen

2.3. Detektion og typer af spektre

I de to typer spektre, kollisionsinduceret dissociation (CID)² og ladningsskift (⁻CR⁺)³, er det to forskellige typer processer, der forårsager fragmenteringen.

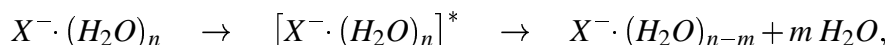
2.3.1. CID

I CID-spektrene kolliderer ionerne mere eller mindre direkte med kollisionsgassen, og bliver derved "varme" – dvs. de vibrerer voldsomt – og derfor fragmenterer:



hvorved B⁻ kan detekteres i ESAen.

En hydratiseret haloginidion vil f.eks. have følgende mulige fragmenteringsreaktion:

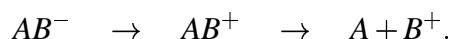


og X⁻ · (H₂O)_{n-m} vil da kunne måles i detektoren.

Da ionen har stor indre energi, vil grupper der i den vibrationelle grundtilstand ikke vekselvirker, vekselvirke og dermed danne fragmenter sammen. En sådan detektion kan derfor ikke bruges til strukturbestemmelse af små ioner, hvor den i kollisionen overførte energi er af samme størrelsesorden som den energi der skal til for at omlejninger kan finde sted i ionen.

2.3.2. ⁻CR⁺

I ⁻CR⁺ sker der det at ionen ved kollision med kollisionsgassen afgiver elektroner, hvorefter den evt. fragmenterer;



Metoden bygger på at denne ionisation sker næsten lodret i en to-elektron-afgivelses-proces, således at kationen har stort set samme konformation som den oprindelige anion, men er energetisk ustabil og dissocierer. Fragmenteringen af kationen vil derfor kunne bruges til strukturbestemmelse af anionen, idet det vil være de grupper i ionen der sidder tæt sammen i anionskonformationen der er afgørende for hvilke produkter der kan dannes.

For at rimeliggøre antagelsen om at ionisationen sker lodret kan man sammenligne vekselvirkningstiden i reaktionen med en typisk vibrationsperiode for ionerne. Hvis man tager en ion med en masse på 100 GeV/c² (≈ 100a.m.u) og regner med en kinetisk energi på 50 keV har ionen en hastighed på

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 50 \text{ keV}}{100 \text{ GeV}}} = 10^{-3} c.$$

²Collision Induced Dissociation

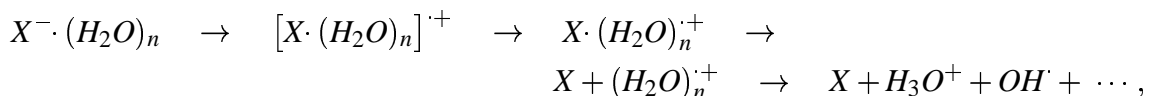
³Charge Reversal

Antager man yderligere et vekselvirkningsområde på 10 Å er vekselvirkningstiden

$$t = \frac{10 \text{ \AA}}{10^{-3}c} \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

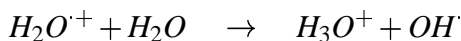
Typiske vibrationsperioder er $10^{-14} - 10^{-13}$ s, dvs. vekselvirkningstiden er meget mindre end svingningstiden, og dermed vil ionen ikke kunne ændres ret meget i forhold til ligevægtskonformationen for den oprindelige anion.

For en hydratiseret halogenidion vil et muligt reaktionsmønster da være noget i retning af



hvorved H_3O^+ kan detekteres, som indikation på at der er hydrogenbindingsnetværk i ionen. Hvis vandmolekylerne ikke sidder tæt og dermed ikke er i stand til at danne klynger, er det mindre sandsynligt at der dannes H_3O^+ i reaktionen. Detektion af H_3O^+ kan derfor bruges til probing af hydrogenbidingsnetværk i ionen.

Hvis man ser på reaktionen

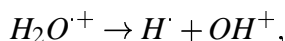


er $\Delta E = -1$ eV, hvilket indikerer at dannelsen af H_3O^+ favoriseres hvis den er mulig, og dermed at der dannes H_3O^+ hvis der er vandklynger i den solvatiserede ion.

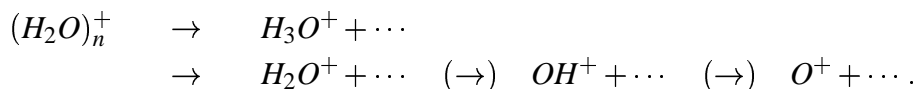
ΔE er udregnet ud fra protonaffiniteterne for OH^- og H_2O , $\Delta E = PA(OH^-) - PA(H_2O)$. Dataene er taget fra NIST Chemistry Webbook, [2].

Normalisering af $^{-}CR^+$ -spektre

Andelen af H_3O^+ er beregnet som antallet af tællinger i toppen, delt med det samlede antal tællinger i området $m/z = 16 - m/z = 19$, idet det må forventes at ustabile ioner som H_2O^+ dissocierer til ioner som O^+ og OH^+ :



således at den ioniserede vandklynge vil give udslag i H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ eller O^+ ;



3. Halogenidioner

Solvatiserede halogenidioner har været emne for en del studier inden for IR-spektroskopi [3, 4], samt *ab initio*-beregninger [5, 6, 7, 8]. Strukturerne af disse ioner er derfor rimelig kendte, og derfor er halogenidioner gode prøvesystemer om metoden er anvendelig til strukturoptklar- ing.

De halogenidsystemer der er undersøgt i forbindelse med projektet er solvatiserede chlorid- og iodid-ioner. Det ville have været relevant at undersøge systemet $F^- \cdot (H_2O)_n$, idet der for $n = 2$ ifølge IR-studier [9] ikke er hydrogenbindinger imellem de to vandmolekyler, men af apparatmæssige årsager var dette ikke muligt. Dels var det ikke muligt i kilden at producere de hydratiserede fluoridioner, dels vejer F^+ og H_3O^+ begge har $m/z = 19$. Det sidste kunne dog være omgået ved at bruge tungt vand (D_2O) i stedet for almindeligt vand, idet man så ville få dannet D_3O^+ med $m/z = 20$.

3.1. Halogenid-vand-komplekser

3.1.1. Iodid-vand-komplekser

CID-spektret af $I^- \cdot (H_2O)_3$ ses i Figur 3.2. Toppen ved $m/z = 181$ er moderionen, $I^- \cdot (H_2O)_3$, og ionerne ved $m/z = 163$, 145 og 127 er tab af hhv. 1, 2 og 3 vandmolekyler. Da der ikke ses andet i spektret, kan man konkludere at det højst sandsynligt er den rigtige ion, der bliver pro- duceret i ionkilden, samt at der ikke er nogen forureninger der kan bidrage med interfererende fragmenter i ion-beamet.

I Figur 3.3 ses $^-CR^+$ -spektret af $I^- \cdot (H_2O)_3$, hvor der er scannet for fragmenter fra $m/z = 15$ til $m/z = 22$. I spektret ses tydelige toppe ved $m/z = 17$, 18 og 19, svarende til ionerne OH^+ , H_2O^+ og H_3O^+ . Den største af toppene er H_3O^+ -toppen, hvilket indikerer at der er et hydrogenbingingsnetværk i den solvatiserede ion.

I $^-CR^+$ -spektret for $I^- \cdot (H_2O)_3$ sås desuden også fragmenter ved $m/z = 127$, 145 og 163 svarende til ionerne I^+ , $I^+ \cdot (H_2O)$ og $I^+ \cdot (H_2O)_2$. Lignende målinger er foretaget for de hy- dratiserede iodidioner $I^- \cdot (H_2O)_n$ med $n = 1 - 6$, se Tabel 3.1.

Andelen af H_3O^+ ses at stige efterhånden som ionen hydratiseres, hvilket stemmer overens med at hydrogenbindingsnetværket ligeledes bliver større.

n	1	2	3	4	5	6
Andel H_3O^+	3%	22%	54%	78%	94%	85%

3.1.2. Chlorid-vand-komplekser

Fragmenteringsmønstret for hydratiserede chloridioner er givet i Tabel 3.2. Der ses igen at der allerede for $n = 2$ er H_3O^+ blandt fragmenterne ligesom for iodid. Konklusionen må derfor være at der på trods af at chlorid er mindre og mere elektronegativt end iodid, ikke er den store forskel på de hydratiserede iodid- og chloridioner. Tværtimod er der en anelse mere H_3O^+ for $n = 2$ ved chlorid i forhold til iodid, hvilket er det modsatte af hvad man skulle forvente ud fra at chlorid binder vandmolekylerne stærkere til sig end iodid, og dermed burde mindske vandets evne til at danne hydrogenbindinger.

Denne forskel skal nok tages som udtryk for den usikkerhed der er i metoden.

3.2. Halogenid-methanol-komplekser

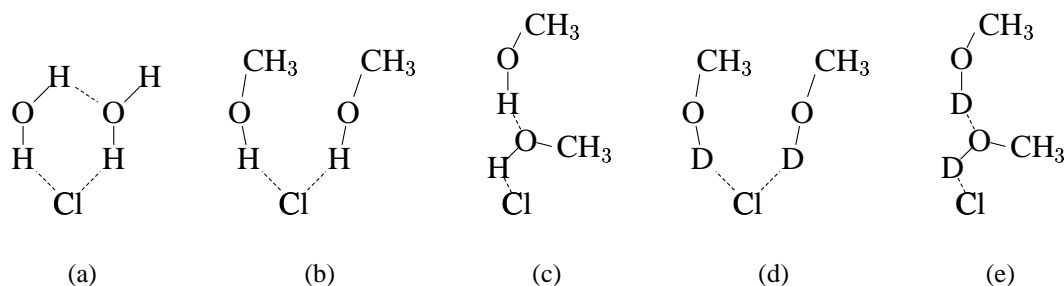
Ab initio-beregninger kombineret med IR-spektroskopi [10] for chlorid-methanol-komplekser har vist at når chlorid solvatiseres med methanol er der først kraftig vekselvirkning mellem methanolemolekylerne når der er 3 methanolemolekyler bundet til iodidionen. For 2 methanolemolekyler bundet til ionen er vekselvirkningen mellem methanolemolekylerne væsentlig mindre.

Tanken med at bruge halogenid-methanol-komplekser i stedet for vand som ligand, var at der for vand er mulighed for at det kan hydrogenbinde både til halogenidionen og til de andre vandmolekyler, se Figur 3.1 (a), hvorimod methanol enten skal hydrogenbinde til det andet methanolemolekyle og danne en dimer, eller begge methanolemolekyler skal hydrogenbinde direkte til iodidionen og ikke til det andet methanolemolekyle, se Figur 3.1 (b) og (c).

Spektret kan derfor bruges til at finde ud af om det er nok at molekylerne sidder tæt på hinanden, eller om molekylerne skal hydrogenbinde for at give $CH_3OH_2^+$, og dermed give mulighed for at vurdere om det er nok at vandmolekylerne sidder tæt på hinanden eller om de ligeledes skal hydrogenbinde.

Andelen af $CH_3OH_2^+$ i spektrene er beregnet på samme måde som for H_3O^+ ; antallet af tællinger i toppen $CH_3OH_2^+$ delt med det samlede antal tællinger i området med methanol-fragmenter; $m/z = 27 - m/z = 34$.

n	1	2	3
Andel H_3O^+	0%	32%	54%



Figur 3.1.: Asymmetrisk solvatisering af chloridion

3.2.1. Iodid-methanol-komplekser

I området $m/z = 27 - m/z = 33$ ligner $^{-}CR^{+}$ -spektret af $I^{-} \cdot (H_2O)$ EI-spektret af methanol; dvs. der ses toppe ved $m/z = 28 (CO^{+})$, $m/z = 29 (CHO^{+})$, $m/z = 30 (CH_2O^{+})$, $m/z = 31 (CH_3O^{+})$, $m/z = 32 (CH_3OH^{+})$ og desuden ses en top ved $m/z = 127 (I^{+})$.

Data for målingerne ses i Tabel 3.3, og det ses at der allerede fra $n = 2$ detekteres $CH_3OH_2^{+}$. Det vil sige at der umiddelbart ikke behøver at være egentlige vekselvirkning mellem ligandmolekylerne for at de kan danne fragmenter sammen, men at det er nok at de sidder tæt på hinanden. En anden mulighed er dog at de to methanolemolekyler ikke begge er bundet direkte til iodidionen, men at de danner en dimer der er bundet til iodidionen, som vist i Figur 3.1 (c). *Ab initio*-beregninger, se appendix om *ab initio*-beregninger, viser at de to konformationer ligger energetisk meget tæt på hinanden.

Om methanolemolekylerne danner en dimer eller begge sidder hydrogenbundet direkte til iodidionen undersøgt ved at bruge methanol-d CH_3OD , i stedet for almindeligt i methanol, se Afsnit 3.2.3.

3.2.2. Chlorid-methanol-komplekser

Data for fragmenteringen af chlorid-methanol-komplekserne ses i Tabel 3.4, og der ses igen at der allerede fra $n = 2$ detekteres $CH_3OH_2^{+}$ i spektret. I forhold til iodid ses der denne gang en mindre andel af $CH_3OH_2^{+}$ ved alle n , hvilket man også skulle forvente ud fra at chlorid er mindre, og derfor kan påvirke methanolemolekylerne kraftigere, dvs. binde dem hårdere til sig, og derved mindske vekselvirkningen mellem methanolemolekylerne.

3.2.3. Iodid-methanol-d-komplekser

For at finde ud af om methanolemolekylerne i danner en dimer der hydrogenbinder til iodidionen (Figur 3.1 (c)), eller om begge methanolemolekyler hydrogenbinder direkte iodid-

n	1	2	3
Andel $CH_3OH_2^{+}$	$\approx 0\%$	10%	23%

Tabel 3.3: Fragmenteringsmønster for $I^{-} \cdot (CH_3OH)_n$, $n = 1 - 3$

Tabel 3.4: Fragmenteringsmønster for $Cl^- \cdot (CH_3OH)_n$, $n = 1 - 4$

n	1	2	3	4
Andel $CH_3OH_2^+$	0%	7%	15%	29%

ionen (Figur 3.1 (b)), udførtes et eksperiment hvor der blev brugt deutereret methanol CH_3OD (methanol-d), i stedet for almindeligt methanol. Hvis der er tale om en dimer, se Figur 3.1 (e), vil der i $^-CR^+$ -spektret ses en top ved $m/z = 35$ svarende til ionen $CH_3OD_2^+$, mens hvis de to methanolemolekyler hydrogenbinder direkte til iodidionen og det ekstra H kommer fra methylgruppen, se Figur 3.1 (d) vil der ses en top ved $m/z = 34$ svarende til ionen CH_3ODH^+ .

Fragmenteringsmønstret for $I^- \cdot (CH_3OD)_n$ ses i Tabel 3.5. Det ses at der for $n = 2$ både er $CH_3OD_2^+$ og CH_3ODH^+ . Det indikerer at der dannes flere isomerer af den solvatiserede iodidion i ionkilden; dels den hvor det er en methanol-dimer der hydrogenbinder til iodid, dels den isomer hvor det er to methanolemolekyler der hydrogenbinder direkte til iodid.

Som det ses i fragmenteringsmønstret er der mere CH_3ODH^+ end $CH_3OD_2^+$ i spektret, hvilket indikerer at den energetisk laveste isomer er den hvor begge methanolemolekyler hydrogenbinder direkte til iodidionen. Dette stemmer også overens med de tidligere studier af ionen. Dog er der tre H -atomer i methylgruppen og kun ét i hydroxygruppen, men hydroxygruppen kan kun vekselvirke med ét H fra methylgruppen ad gangen til at danne $CH_3COH_2^+$.

3.3. Delkonklusion

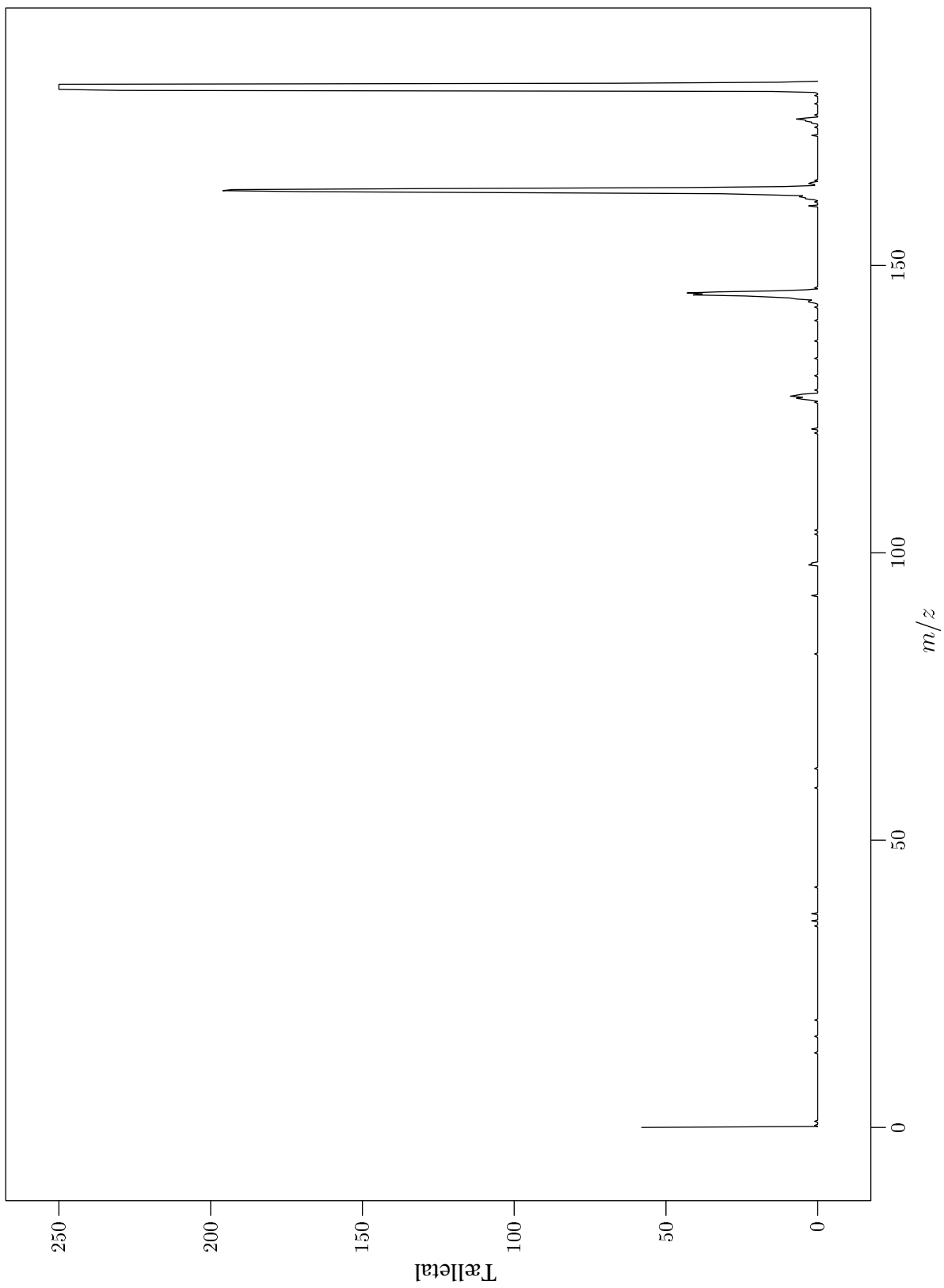
Studierne af de solvatiserede halogenidioner viser at metoden kan anvendes til at bestemme strukturen af de solvatiserede halogenidioner. Dog skal man dog være varsom med at drage for store strukturelle konklusioner om hvorledes vandmolekylerne er konfigureret omkring ionen, da det ikke nødvendigvis er nødvendigt at vandmolekylerne hydrogenbinder for at danne H_3O^+ , men nok at de sidder tæt på hinanden.

For større systemer som biomolekyler, er der dog som oftest så langt i mellem de forskellige hydrogenbindings-sites at metoden stadig kan bruges til at probe om der er dråbedannelse under hydratiseringen, eller om molekylet hydratiseres jævnt over det hele.

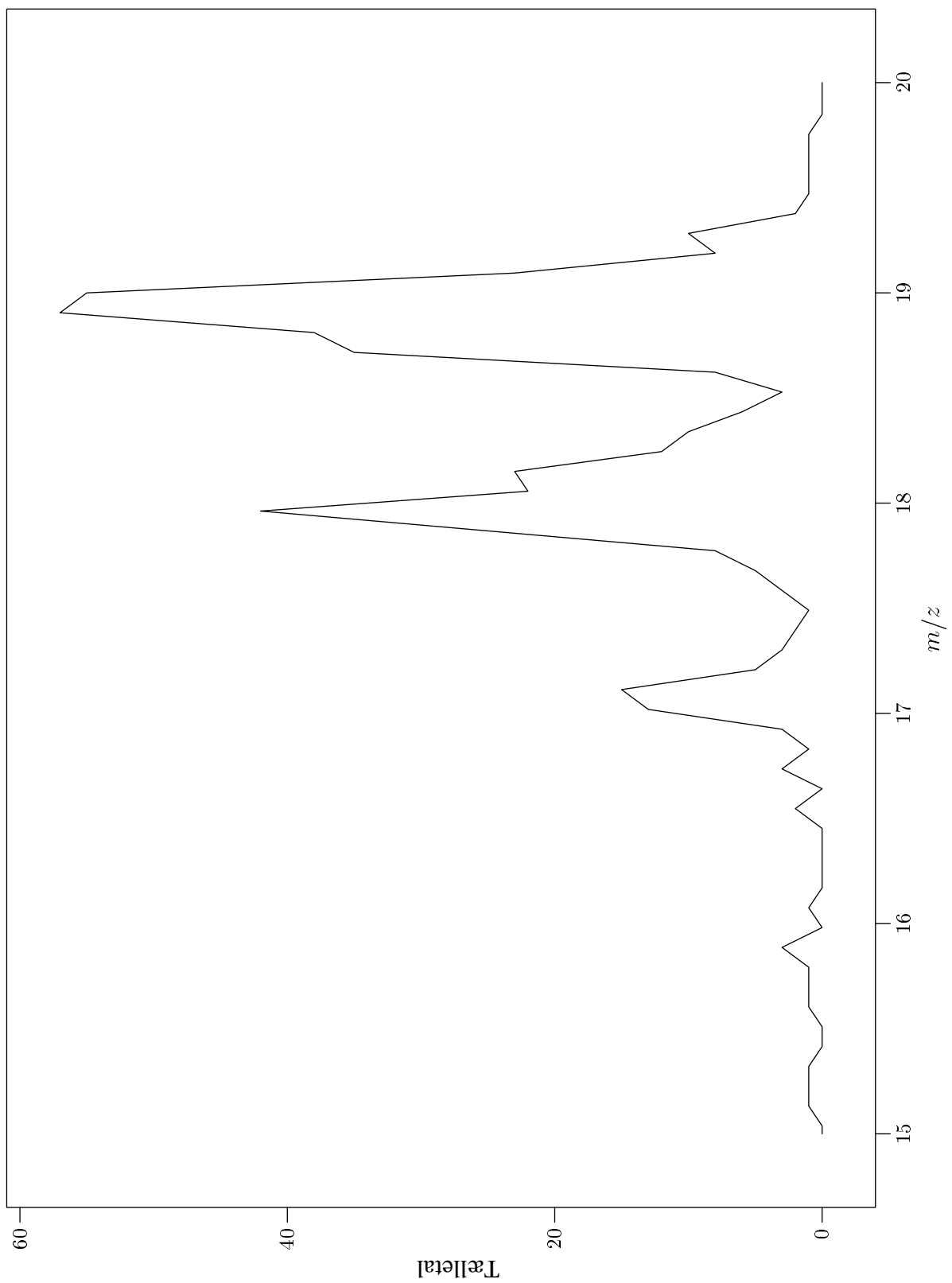
Det kan være nyttigt, hvis man ønsker, at studere methanolemolekyleres bindinger til ioner, at supplere sine studier med forsøg, hvor man erstatter den almindelige methanol med methanol-d, selv om de forsøg der er blevet udført i forbindelse med projektet mere var til for undersøge metodens generelle anvendelighed. Set i en biologisk sammenhæng er det godt nok ikke så interessant, at studere methanols bindinger til ioner, men der er en del biomolekyler der indeholder en del alkoholgrupper, og methanol kan derfor virke som en prototype på en alkohol, og kan derfor bruges til, at studere alkoholors bindinger molekylere.

Tabel 3.5: Fragmenteringsmønster for $I^- \cdot (CH_3OD)_n$, $n = 1 - 2$

n	1	2
Andel CH_3ODH^+	$\approx 0\%$	15%
Andel $CH_3OD_2^+$	$\approx 0\%$	4%



Figur 3.2.: CID-spektrum af $I^- \cdot (H_2O)_3$



Figur 3.3.: $^{-}CR^{+}$ -spektrum af $I^{-} \cdot (H_2O)_3$

4. Molekylære anioner

I modsætning til de hydratiserede halogenidioner, er strukturerne af hydratiserede, molekulære anioner mindre kendt.

Der har været enkelte IR-studier af mindre molekulære systemer som f.eks. superoxid [11], men for de større molekulære systemer findes ingen eksperimentielle data, så studierne af de større molekulære systemer er derfor mere strukturoplæring, og ikke end en egentlig test af metoden, som det var tilfældet for halogenid-systemerne.

Med hensyn til normaliseringen af toppene i fragmenterne fra de ioner der indeholder oxygen, så er der et lille problem, da ioner som f.eks. NO_3^- også vil kunne give anledning til O^+ -fragmenter, og dermed formindske andelen af H_3O^+ i forhold til det samlede tællel i området $m/z = 16-19$. Der vil dog være indikationer hvis dette er tilfældet, da O^+ -toppen vil være forholdsvis større end i spektrene fra halogenindionerne.

For de molekulære anioner er der i forhold til halogenindionerne, hvor vandmolekylerne kun kan binde sig til et sted, er der nu for de molekulære ioner flere steder på ionen, hvor vandmolekylerne kan binde sig til. Det giver anledning til det interessante spørgsmål om man ud fra rent statistiske betragtninger kan forudsige andelen af H_3O^+ i spektrene ud fra at vandmolekylerne fordeler sig jævnt ud over de mulige steder, eller om der er en tendens til at de danner små "dråber" enkelte steder på ionen.

4.1. Nitrit-vand-komplekser

I Figur 4.5 ses $^{-}CR^{+}$ -spektret af $NO_2^- \cdot (H_2O)$ og spektret af $NO_2^- \cdot (H_2O)_2$ ses i Figur 4.6. Det ses at signalet fra H_3O^+ kommer allerede ved $n = 2$, hvilket indikerer at der for $n = 2$ er hydrogenbindingsnetværk i ionen.

I Tabel 4.1 er fragmenteringsforholdene for $NO_2^- \cdot H_2O_n$, $n = 1 - 5$ vist. Det ses igen at tendensen til at danne hydrogenbindingsnetværk stiger efterhånden som ionen solvatiseres.

n	1	2	3	4	5
Andel H_3O^+	0%	11%	36%	60%	72%

Tabel 4.1: Fragmenteringsmønster for $NO_2^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 6$

4.2. Nitrat-vand-komplekser

I Tabel 4.2 ses fragmenteringsforholdene for de hydratiserede nitrationer, og ligesom for nitrit ses der allerede fra $n = 2$, at være hydrogenbindingsnetværk i den solvatiserede ion.

I forhold til nitrit der kun har ét dobbelt-site til at binde vand med, har nitrat tre, se Figur 4.2 og man skulle derfor ud fra den rent statistiske betragtning forvente at andelen af H_3O^+ skulle være en del mindre for nitrat end for nitrit.

Det ses imidlertid at andelen af H_3O^+ er omtrent den samme som ved nitrit, hvilket må betyde at den statistiske betragtning ikke kan anvendes på systemet og dermed må vand-vand-vekselvirkningen være af omtrent samme størrelsesorden som nitrat-vand-vekselvirkningen.

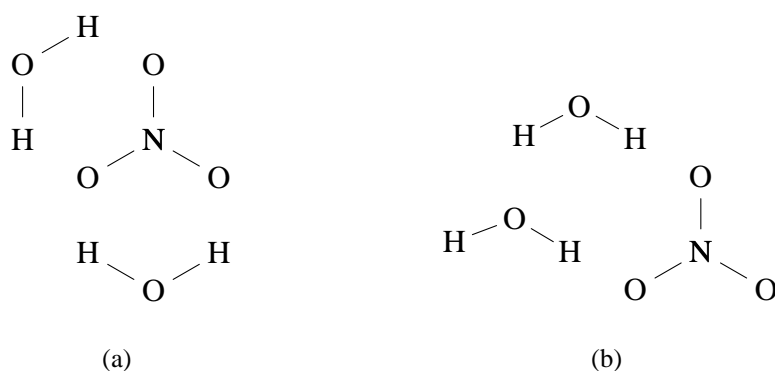
Ab initio-beregninger for en nitration med tre vandmolekyler viser at konformationenen hvor de tre vandmolekyler sidder i hvert deres dobbelt-site, Figur 4.1 (a), ligger energetisk meget lidt under en konformation hvor der sidder to vandmolekyler i samme site, og det ene site lades tomt, Figur 4.1 (b), og der er formodentlig flere isomerer af de hydratiserede nitrationer i ionstrålen. Beregningsresultater ses i appendix om *ab initio*-beregninger.

4.3. Cyanid-vand-komplekser

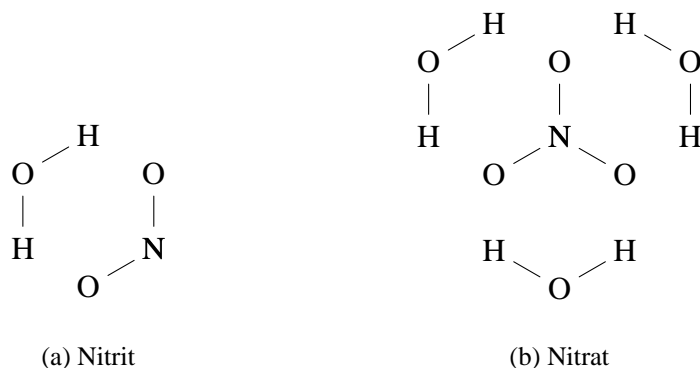
Da cyanid er en relativt lille ion med to meget hydrogenbindings-aktive sites – den ene ende hvor N -atomet sidder, og den anden hvor ladningen er koncentreret – giver mulighed for at der kan sidde et solvent-molekyle i hver sin ende af molekylet, som dermed ikke er i stand til at vekselvirke, idet strukturen er lineær, dvs. at $O - H - C - N - H - O$ -bindingerne er på samme akse.

Ab initio-beregninger af de forskellige konfigurationer – $(H_2O) \cdot CN \cdot (H_2O)^-$, $(H_2O)_2 \cdot CN^-$ og $CN \cdot (H_2O)_2^-$ – viser, at den energetisk mest stabile konfiguration er den hvor der er et vandmolekyle bundet til hver ende af molekylet, mens de to andre konfigurationer ligger energetisk meget lidt over grundtilstanden. Såfremt at ionen er i sin laveste energitilstand vil man ikke kunne observere H_3O^+ i spektret ved $n = 2$, men først ved $n = 3$.

I Tabel 4.3 er fragmenteringsforholdene for cyanid med hhv. 1 og 2 vandmolekyler. Det ses



Figur 4.1.: To konfigurationer for $NO_3^- \cdot (H_2O)_2$



Figur 4.2.: Dobbelt-sites i nitrit og nitrat

n	1	2	3	4
Andel H_3O^+	0%	13%	40%	49%

Tabel 4.2: Fragmenteringsmønster for $NO_3^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 4$

at der er H_3O^+ allerede fra $n = 2$. Dette indikerer at ionen ikke udelukkende er i sin energetisk laveste tilstand, men også i konfigurationer der ligger ennergetisk tæt på denne.

I CID-spektret, Figur 4.7, af $CN^- \cdot (H_2O)_2$ ($m/z = 62$) ses der kun en meget stor top ved $m/z = 62$ og to meget små toppe ved hhv. $m/z = 46$ og 16. Det tyder på at der er nitratforurening i signalet, idet en nitration, vil give en top ved $m/z = 62$ svarende til nitrat selv, samt toppe ved $m/z = 46$ og 16 svarende til NO_2^- og O^- . Det er dog ikke noget større problem, da nitrat ikke vil kunne give anledning til H_3O^+ . Normaliseringen af toppene i $^-CR^+$ -spektret er ikke sammenlignelig med de andre ioner, da der vil være uforholdsmæssige meget O^+ i spektret og dermed et mindre normaliseret H_3O^+ -signal. Det ses også i $^-CR^+$ -spektret, Figur 4.8, at O^+ -toppen er markant større end i de forureningsfri spektre.

4.4. Superoxid-vandkomplekser

Hydratiseret superoxid er tidligere blevet studeret vha. IR-spektroskopi og *ab initio*-beregninger [11].

I tilfældet hvor der er 4 vandmolekyler bundet til superoxidionen er strukturen af ionen kendt; alle oxygenmolekyler ligger i samme plan, to vandmolekyler på "hver side" af superoxidionen og mellem de to vandmolekyler er der en hydrogenbinding, hvori det ene H indgår og det sidste H er ikke hydrogenbundet, dvs. der sidder en vandklynge bestående af 2 vandmolekyler "på hver side" af superoxidionen, se Figur 4.3 (a).

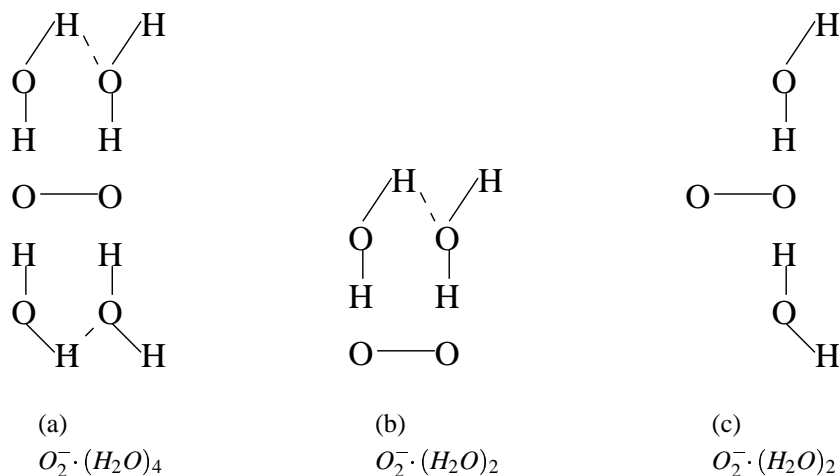
Når der kun er 3 vandmolekyler bundet til superoxidionen er der ligeledes kun en mulig

n	1	2
Andel H_3O^+	0%	7%

Tabel 4.3: Fragmenteringsmønster for $CN^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 2$

konfiguration; nemlig at det ene af vandmolekylerne fjernes og der dermed stadig er en vandklynge på ionen, samt et enkelt vandmolekyle “på den anden side”.

Hvis der er 2 vandmolekyler bundet til superoxidionen er der to mulige isomerer. En hvor vandmolekylerne sidder på samme side af superoxidionen se Figur 4.3 (b), og en hvor de sidder på hver sin side af superoxidionen se Figur 4.3 (c). Hvis de to vandmolekyler sidder på samme side af superoxidionen skulle fragmenteringsforholdet være omtrent som ved 4 vandmolekyler, hvis de sidder på samme side skulle der ikke kunne dannes H_3O^+ .



Figur 4.3.: Konfigurationer af hydratiseret superoxid

I Tabel 4.4 ses fragmenteringsforholdene for $O_2^- \cdot (H_2O)_n$. Som det ses er der for $n = 2$ markant mindre andel af H_3O^+ end tilfældet er for $n = 4$, hvilket indikerer at der er begge konfigurationer i ionstrålen.

I Figur 4.9 ses fragmenteringsmønstrene for de hydratiserede superoxidioner med $n = 1 - 4$. Det ses tydeligt at H_3O^+ -toppen vokser efterhånden som superoxidionen hydratiseres. Toppene ved $m/z = 32, 33$ og 34 er hhv. O_2^+ , HO_2^+ og $H_2O_2^+$.

At der for $n = 3$ ikke er samme andel H_3O^+ som for $n = 4$ må betyde, at hvilken vandklynge eller vandmolekyle der ioniseres ikke afhænger af om der er mulighed at danne H_3O^+ , idet hvis dette var tilfældet ville det være klyngen med 2 vandmolekyler der ville ioniseres ligesom ved 4 vandmolekyler og dermed samme fragmenteringsmønster.

4.5. Hydroxid-vand-komplekser

For hydroxidionen er fragmenteringsforholdene anderledes end de andre molekulære ioner, idet hydroxidionen selv kan bidrage med et hydrogen til hydrogenbindingen. Derfor vil man

Tabel 4.4: Fragmenteringsmønster for $O_2^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 5$

n	1	2	3	4	5
Andel H_3O^+	0%	12%	38%	53%	69%

umiddelbart forvente at der allerede fra $OH^- \cdot H_2O$ vil være H_3O^+ blandt fragmenterne. Der er tidligere lavet *ab initio*-beregninger af hydratiserede hydroxidioner, men for høje hydratiseringstal [12], og de viser at vandet har en tendens til at danne klynger med mange hydrogenbindinger i.

I Tabel 4.5 ses fragmenteringsmønstret for hydratiserede hydroxidioner. Som forventet er der allerede fra $n = 1$ H_3O^+ i spektret og intensiteten stiger efterhånden som ionen bliver hydratiseret. Det stemmer også overens med tendensen til at danne hydrogenbindingsnetværk.

4.6. Hexacyanoplatinat(IV)-vand-komplekser

For hexacyanoplatinat-vand-komplekserne er der flere forskelle i forhold til de tidligere omtalte ioner. Dels er moderionen dobbeltladet, dvs. den skal afgive 3 elektroner for at give en positivt ladet ion, dels er ionen meget større end de tidligere undersøgte.

Størrelsen gør at man kan udelukke at H_3O^+ kan dannes blot ved at vandmolekylerne sidder tæt på hinanden, idet der er meget langt mellem cyanidgrupperne i ionen. Hvis vandmolekylerne skal sidde på samme cyanidgruppe, bliver de nødt til at danne en dimer der binder til cyanidgruppen. De forskellige konfigurationer kan ses i Figur 4.4. I en ren statistisk betragtning vil de tre konfigurationer være fordelt i forholdene 1 : 1 : 4, og dermed vil kun 1/6 af konfigurationerne kunne give anledning til dannelse af H_3O^+ .

I spektret derimod ses det, at andelen af H_3O^+ er af samme størrelsesorden som ved halogenerne, hvilket er en klar indikation af at de statistiske betragtninger ikke kan anvendes på systemet, idet der i cyanidspektret forholdt sig således at andelen af H_3O^+ var mindre i forhold til halogenidionerne. Det viser at konfiguration (a) er favoriseret frem for de to andre.

En del af forklaringen på at hydrogenbindingen mellem vandmolekylerne er stærkere dominerer over cyanid-vand-vekselvirkningen i forhold til den nøgne cyanidion kan være at der i hexacyanoplatinat kun er en nettoladning på maksimalt 1/3 på hver CN, idet de to ladninger er fordelt mellem 6 cyanogruyper.

4.7. Delkonklusion

Ved sammenligningerne af nitrit- og nitratspektrene, samt spektret for hexacyanoplatinat-vand-komplekserne er det helt tydeligt at den statistiske betragtning ikke kan antages pr. automatik.

I ioner hvor vand-vand-vekselvirkningen er sammenlignelig med ion-vand-vekselvirkningen er der en tendens til at vandet ikke fordeler sig efter de forskellige mulige konfigurationer.

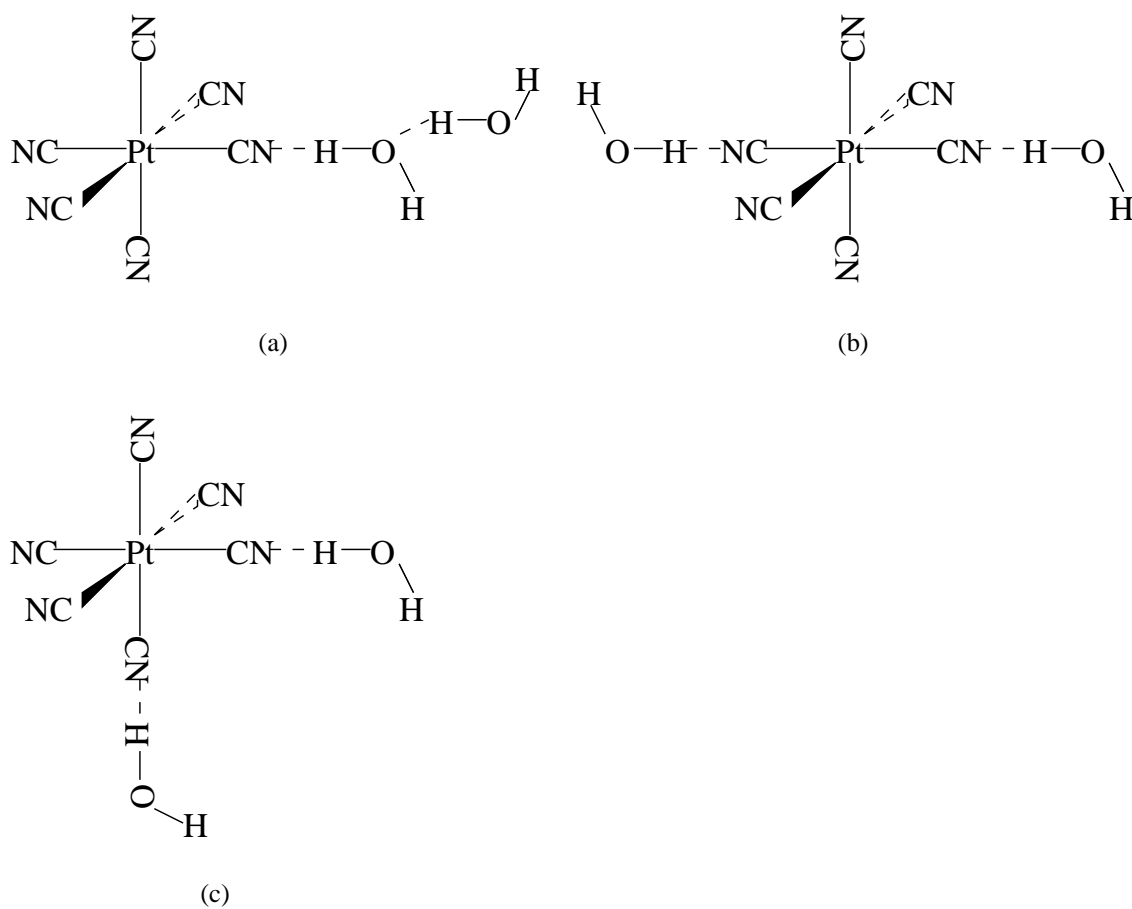
I ioner som superoxid hvor der er kraftigere ion-vand-vekselvirkning, ses det at andelen af H_3O^+ er mindre end man ville forvente hvis vandet skulle danne klynger, frem for at fordele

n	1	2	3
Andel H_3O^+	15%	23%	39%

Tabel 4.5: Fragmenteringsmønster for $OH^- \cdot (H_2O)_n$,
 $n = 1 - 3$

Tabel 4.6: Fragmenteringsmønstre for $Pt(CN)_6^{2-} \cdot (H_2O)_n$,
 $n = 1 - 2$

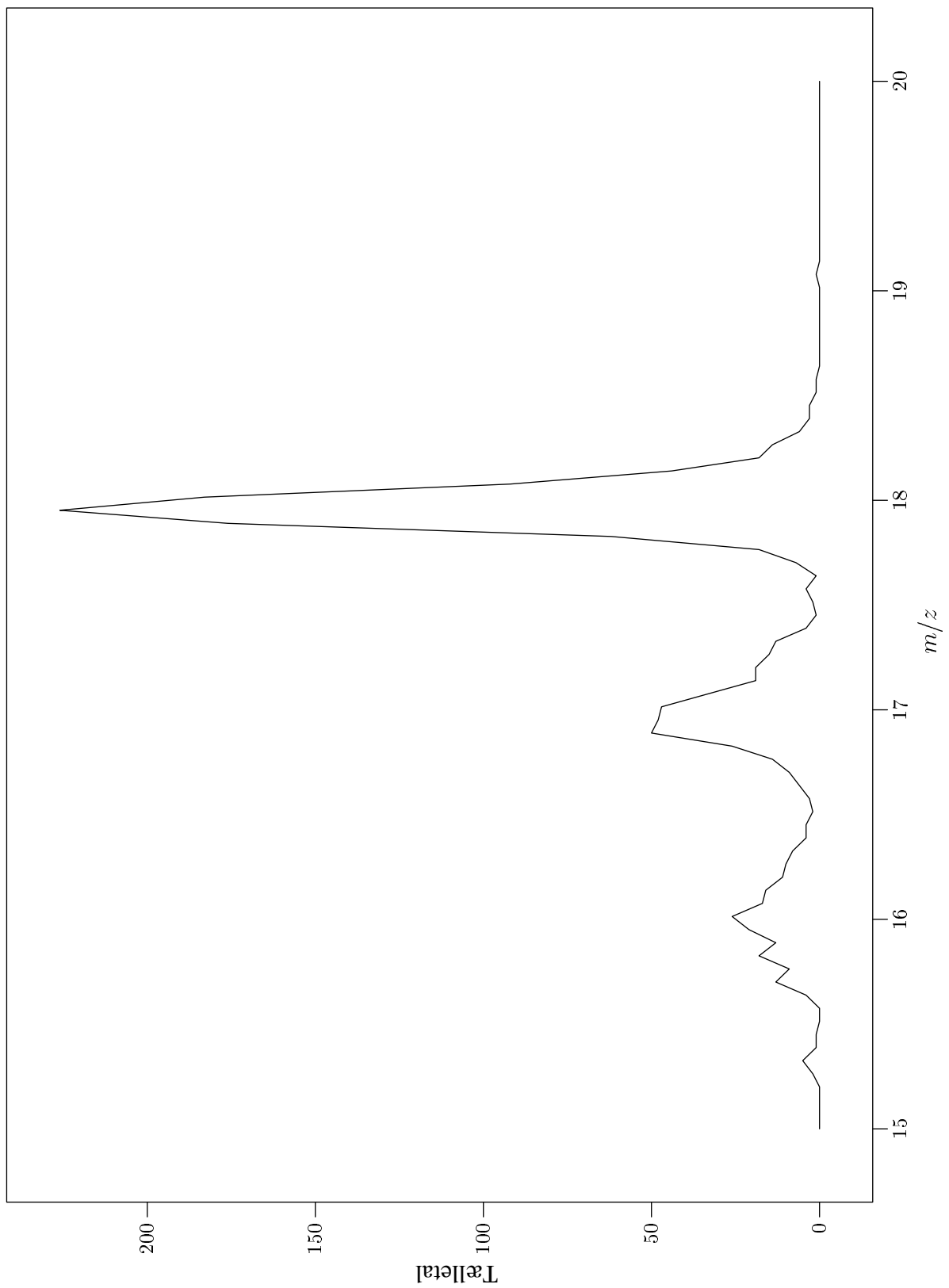
n	1	2
Andel H_3O^+	0%	25%



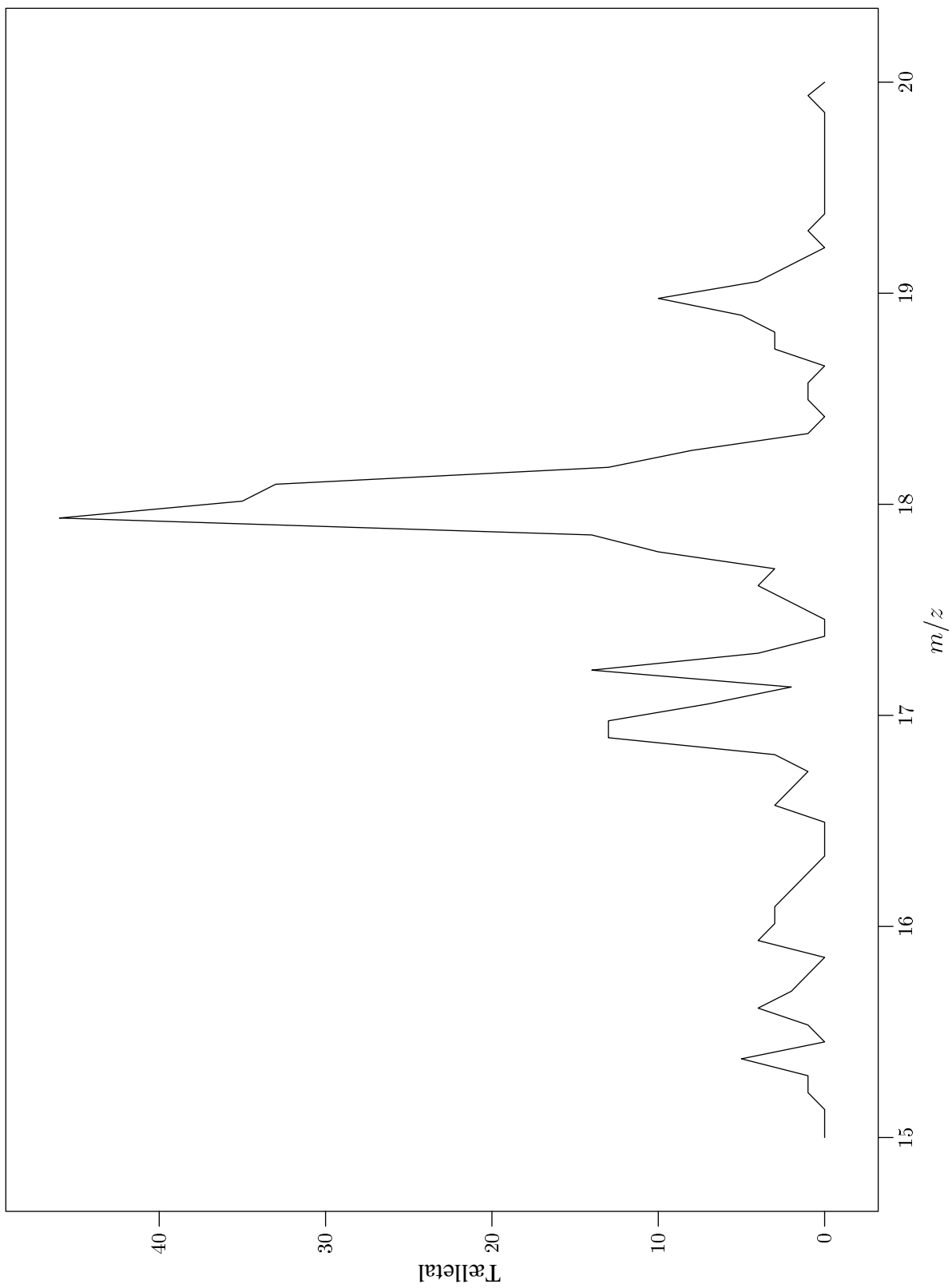
Figur 4.4.: Forskellige konfigurationer af $Pt(CN)_6^{2-} \cdot (H_2O)_2$

sig tilfældigt.

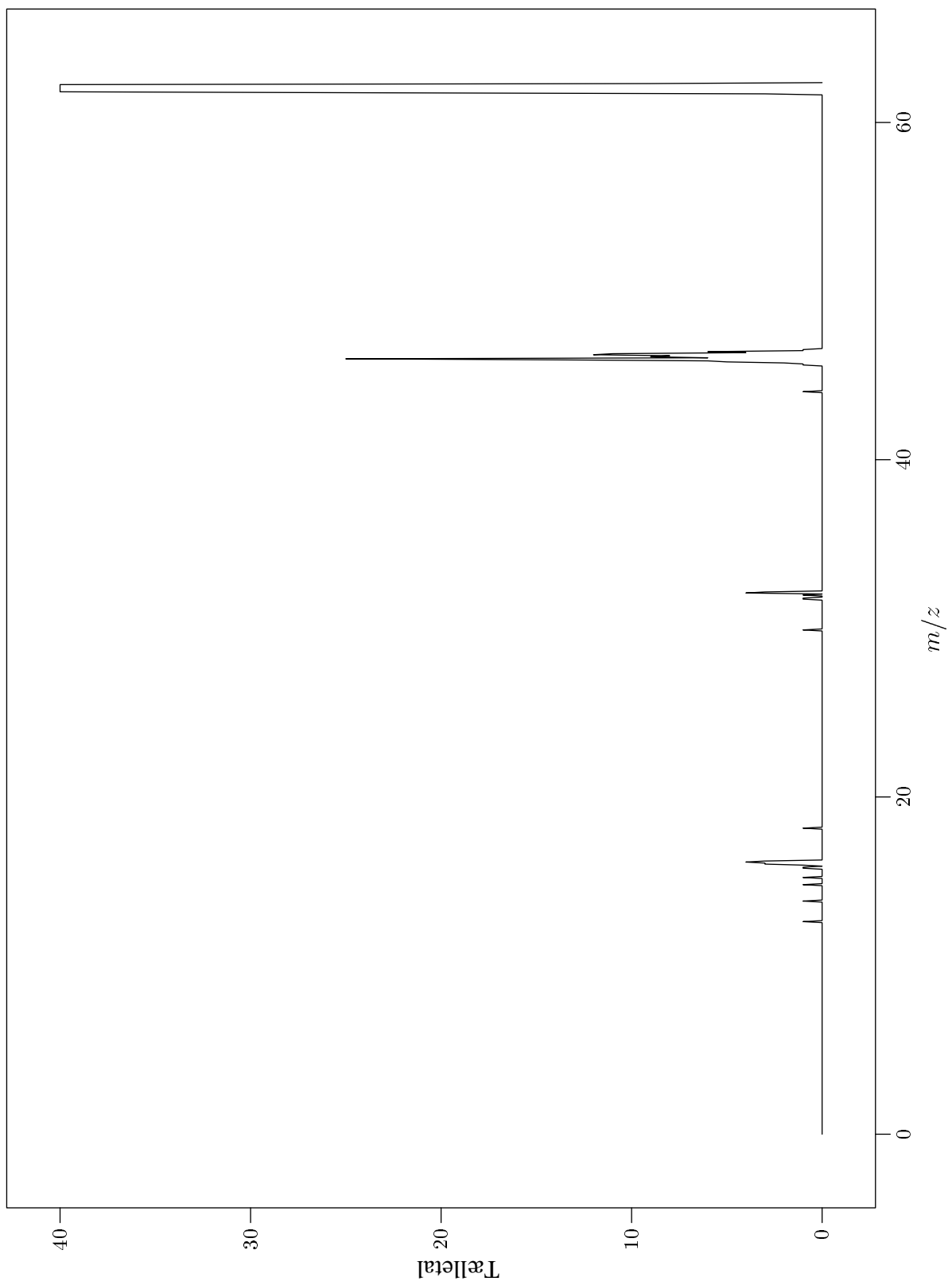
Alt i alt har det vist sig muligt at anvende metoden til at probe om der dannes hydrogenbindingsnetværk i en ion, eller om ionen solvatiseres jævnt fordelt på de forskellige hydrogenbindingssites.



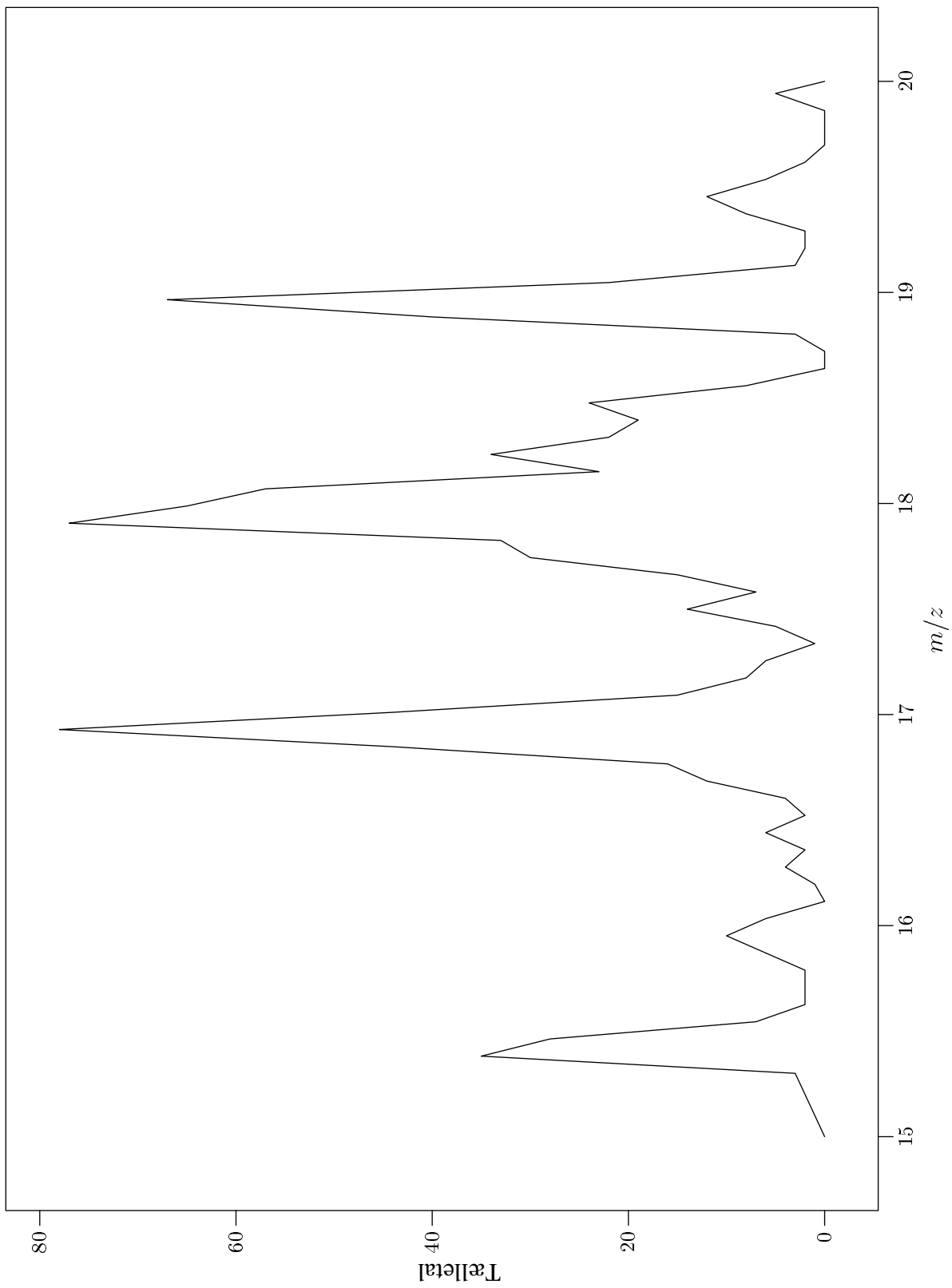
Figur 4.5.: $^{-}CR^{+}$ -spektrum af $NO_2^{-} \cdot (H_2O)$



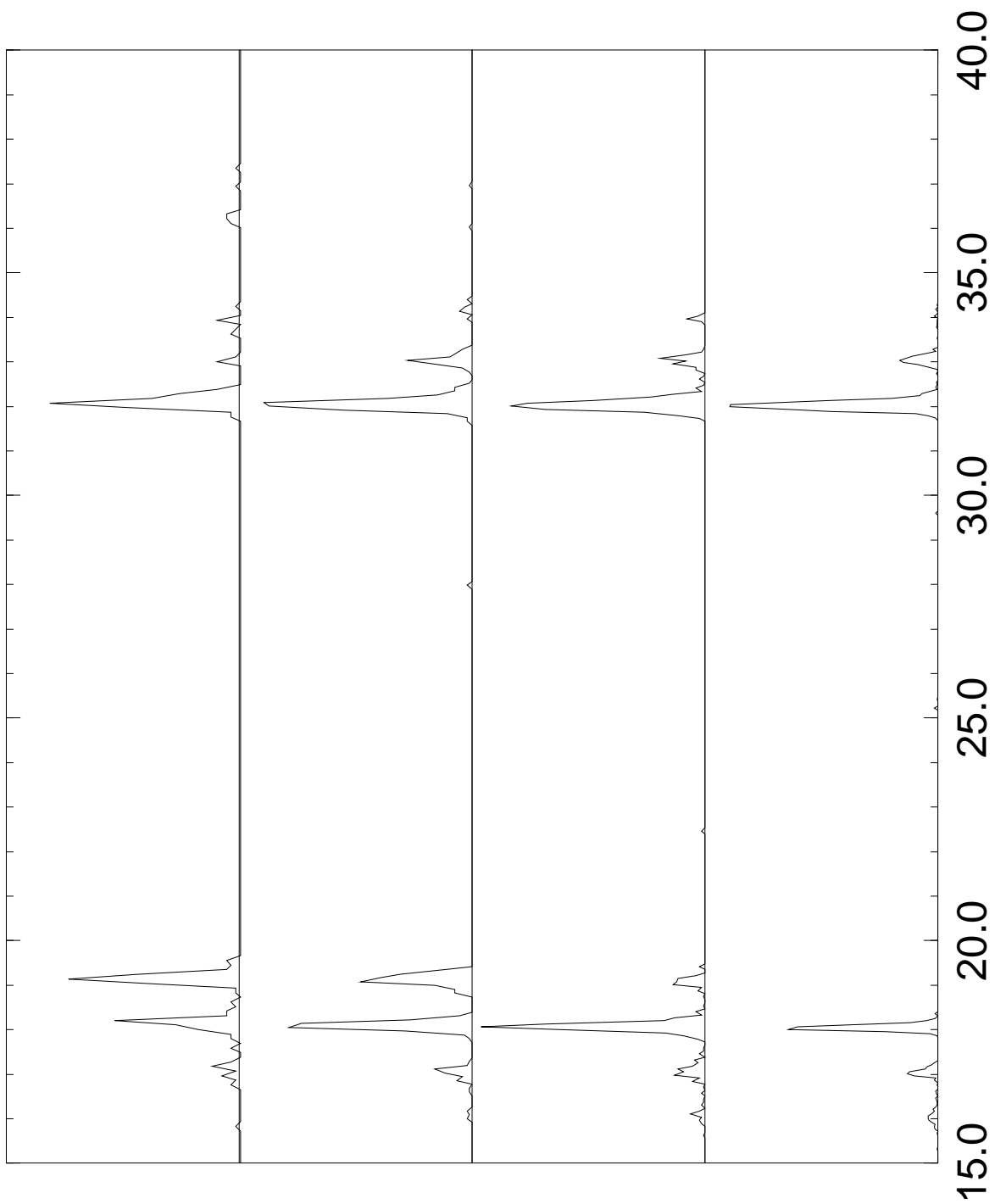
Figur 4.6.: $^{-}CR^{+}$ -spektrum af $NO_2^{-} \cdot (H_2O)_2$



Figur 4.7.: CID-spektrum af ion $m/z = 62$ dannet fra ESI af en KCN-opløsning.



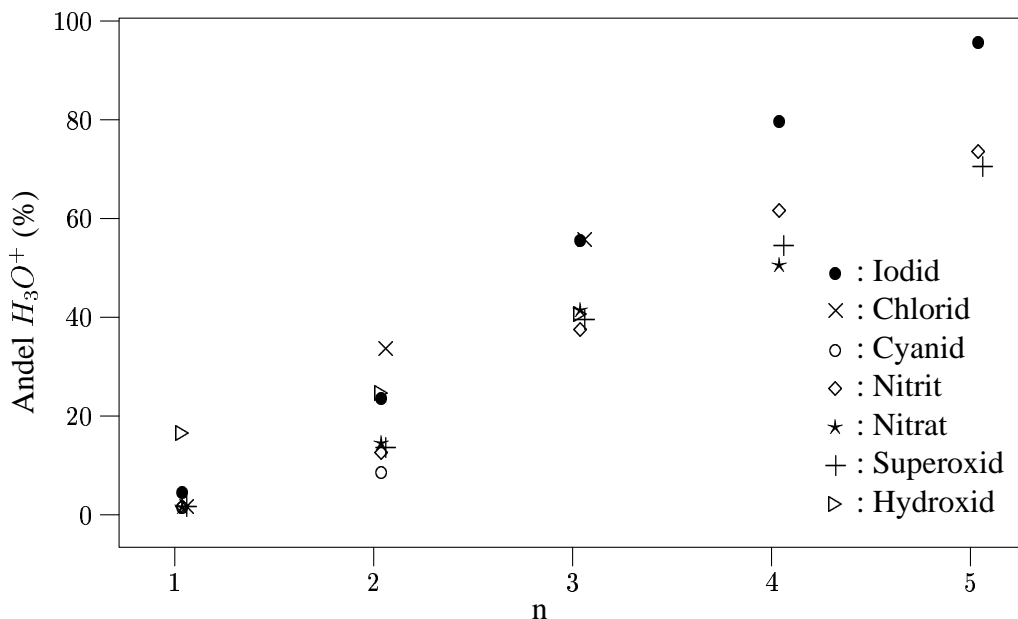
Figur 4.8.: ${}^{-}\text{CR}^{+}$ -spektrum af ion $m/z = 62$ dannet fra ESI af en *KCN*-opløsning.



Figur 4.9.: Fragmentering af superoxid

5. Konklusion

Hvis man ser på fragmenteringsforholdene for de forskellige ioner, og sammenligner vil man se at andelen af H_3O^+ stiger efterhånden som ionerne hydratiseres. En grafisk sammenligning af de forskellige ioner er lavet i Figur 5.1.



Figur 5.1.: Sammenligning af fragmenteringsmønstre for de forskellige ioner

Det mest påfaldende ved denne måde at fremstille dataene på er den næsten lineære sammenhæng mellem andelen af H_3O^+ og antallet af vandmolekyler der er bundet til ionen, selv om metoden til at normalisere er mere eller mindre tilfældigt valgt. Denne linearitet kan selvfølgelig ikke fortsætte til store n , idet andelen af H_3O^+ naturligvis kun kan gå til 100%.

Der er ikke umiddelbart noget der skulle tale for at sammenhængen skulle være lineær, så jeg vil lade det være til generel undren hvorfor det forholder sig som det gør, og håbe på at der er en god forklaring på sammenhængen.

Det ses at andelen af H_3O^+ stiger hurtigere med n for halogenidionerne end for de molekylære anioner – hydroxidionen skal dog ikke tages med i denne betragtning. Den eneste forklaring må være at der for halogenidionerne er en større tendens til at danne hydrogenbindingsnetværk, idet de består af et enkelt atom, i modsætning til de molekylære ioner, hvor der er flere konformationer med samme hydratiseringstal, om end ikke med samme energi.

Konklusionen må derfor være at metoden er velegnet til at probe om der er hydrogenbindingsnetværk i en given hydratiseret ion, idet det er relativt nemt at overskue hvilken andel af H_3O^+ man ville forvente ved en given hydratiseringsgrad.

Man kan således med et stort molekyle med flere steder hvor der kan dannes vanddråber, probe om der dannes vanddråber flere steder ad gangen, om hydratiseringen sker jævnt, eller om et enkelt sted på ionen hydratiseres først.

6. Epilog

Metoden med at bruge højenergikollisioner til at probe hydrogenbindingsnetværk har vist sig effektiv, idet det kan probes når der dannes vandklynger på en ion, jævnfør konklusionen.

Der er dog stadig en del ting der kan gøres for at skabe yderligere overblik over metoden. Dels ville det være interessant at lave forsøget med at fragmentere hydratiserede fluoridioner, som nævnt i afsnittet om de hydratiserede halogenidioner, dels ville et interessant forsøg være at fragmentere en hydratiseret dicarboxylation. Dicarboxylationen ville være interessant da man med rimelig sikkerhed kan sige at de første to vandmolekyler vil sætte sig i hver ende, og dermed ikke give anledning til dannelse af H_3O^+ .

Et helt andet perspektiv omkring metoden, er naturligvis at begynde, at studere hydratiserede biomolekyler. Det er først ved disse systemer, at selve studiet af hydrogenbindingsnetværk og klyngedannelse af vandmolekyler for alvor bliver interessant, idet det har indflydelse på eksempelvis hvorledes at DNA folder og hvilken konformation det har.

I første omgang ville det dog være væsentligt at studere større molekyler med flere steder hvor der kan dannes hydrogenbindingsnetværk for at se hvorledes hydratiseringen finder sted. Man kan derefter langsomt øge størrelsen af de studerede systemer, efterhånden som der bliver skabt et vist overblik over hydratiseringsprocessen.

Ab initio-beregninger

Alle energier er med mindre andet er skrevet, angivet i Hartree (27.2 eV). Udregningerne er foretaget med programmet Gaussian 98.

Ved hver udregning er det kontrolleret, at der ingen negative vibrationsfrekvenser er. Dvs. de lokaliserede stationære punkter svarer til lokale minima, evt. globale minima.

Iodid-methanol

Geometrioptimering og energiudregning foretaget i basissættet B3LYP/LANL2DZ

Konformationen 1 + 1 angiver at begge methanolmolekyler hydrogenbinder direkte til iodidionen, mens konformationen 2 + 0 angiver at methanolmolekylerne danner en dimer, der hydrogenbinder til iodidionen.

Konformation	Elektronisk energi	Nulpunktsenergi	Total
1 + 1	-242.9296955	0.104642	-242.8250535
2 + 0	-242.9355362	0.104880	-242.8306562
Differens			0.0056027

Altså en forskel på de to konformationer på 0.15 eV

Nitrat-vand

Gemotrioptimering foretaget med basissættet B3LYP/6-31+G(d), elektronenergien er udregnet i B3LYP/6-311+G(2d,p).

Konformationen 1 + 1 + 1 angiver at der sidder et vandmolekyle i hvert dobbeltsite, se Afsnit 4.2 – dvs ligesom figuren på forsiden, og konformationen 1 + 2 + 0 angiver at der sidder to vandmolekyler i det ene dobbeltsite og et lades tomt.

Konformation	Elektronisk energi	Nulpunktsenergi	Total
1 + 1 + 1	-509.9072537	0.087084	-509.8201697
1 + 2 + 0	-509.9065917	0.088405	-509.8181867
Differens			0.001983

Altså en forskel på de to konformationer på 0.054 eV

Cyanid

I en artikel der er under udarbejdelse [13] er der lavet *ab initio*-beregninger af de tre forskellige konformationer af den dobbelthhydratiserede cyanidion:

Konformation	Relativ energi
$(H_2O) \cdot CN \cdot (H_2O)^-$	0
$(H_2O)_2 \cdot CN^-$	0.08 eV
$CN \cdot (H_2O)_2^-$	0.09 eV

Litteratur

- [1] M. Yamashita and J. B. Fenn. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.*, 88:4451–4459, 1984.
- [2] Nist Chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, february 21, 2001.
- [3] P. Ayotte, G. H. Weddle, and M. A. Johnson. An infrared study of the competition between hydrogen-bond networking and ionic solvation: Halide-dependent distortions of the water trimer in the $X^- \cdot (H_2O)_3$, ($X = Cl, Br, I$). *J. Chem. Phys.*, 110(15):7129–7132, 1999.
- [4] P. Ayotte, S. B. Nielsen, G. H. Weddle, and M. A. Johnson. Spectroscopic observation of ion-induced water dimer dissociation in the $X^- \cdot (H_2O)_2$ ($X = F, Cl, Br, I$) clusters. *J. Phys. Chem. A*, 1999.
- [5] J. Kim, H. M. Lee, S. B. Suh, D. Majumdar, and K. S. Kim. Comparative *ab initio* study of the structures, energetics and spectra of $X^- \cdot (H_2O)_{n=1-4}$ [$X = F, Cl, Br, I$] clusters. *J. Chem. Phys.*, 113:5259–5272, 2000.
- [6] G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber. Anharmonic vibrational spectroscopy of hydrogen-bonded systems directly computed from *ab Initio* potential surfaces: $(H_2O)_n$, $n = 2, 3$; $Cl^- (H_2O)_n$, $n = 1, 2$; $H^+ (H_2O)_n$, $n = 1, 2$; $H_2O - CH_3OH$. *J. Phys. Chem. A*, 104:2772–2779, 2000.
- [7] R. Ayala, J. M. Martínez, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos. Theoretical study of the microsolvation of the bromide anion in water, methanol, and acetonitrile: Ion-solvent vs solvent-solvent interactions. *J. Phys. Chem. A*, 104:2799–2807, 2000.
- [8] B. Bogdanov and T. B. McMahon. An *ab initio* and density functional theory investigation of the structures and energetics of halide ion-alcohol complexes in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 104:7871–7880, 2000.
- [9] P. Ayotte, J. A. Kelley, S. B. Nielsen, and M. A. Johnson. Vibrational spectroscopy of the $F^- \cdot H_2O$ complex via argon predissociation: photoinduced, intracluster proton transfer? *Chem. Phys. Lett.*, 316:455–459, 2000.
- [10] O. M. Cabarcos, C. J. Weinheimer, T. J. Martínez, and J. M. Lisy. The solvation of chloride by methanol-surface versus interior cluster ion states. *J. Chem. Phys.*, 110(19):9516–9526, 1999.

- [11] J. M. Weber, J. A. Kelley, S. B. Nielsen, P. Ayotte, and M. A. Johnson. Isolating the spectroscopic signature of a hydration shell with the use of clusters: Superoxide tetrahydrate. *Science*, 287:2461–2463, 2000.
- [12] J. J. Novoa, F. Mota, C. Perez del Valle, and M. Planas. Structure of the first solvation shell of the hydroxide anion. a model study using $OH^-(H_2O)_n$ ($n = 4, 5, 6, 7, 11, 17$) clusters. *J. Phys. Chem. A*.
- [13] P. Jørgensen, J. S. Forster, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, and S. Tomita. Probing hydrogen bond network formation in anion-water clusters through high energy collision experiments. Endnu ikke publiceret.

Figurer

2.1. Ionkilden	7
2.2. Separations- og kollisionsopstillingen	8
3.1. Asymmetrisk solvatisering af chloridion	13
3.2. CID-spektrum af $I^- \cdot (H_2O)_3$	15
3.3. $^-CR^+$ -spektrum af $I^- \cdot (H_2O)_3$	16
4.1. To konfigurationer for $NO_3^- \cdot (H_2O)_2$	18
4.2. Dobbelt-sites i nitrit og nitrat	19
4.3. Konfigurationer af hydratiseret superoxid	20
4.4. Forskellige konfigurationer af $Pt(CN)_6^{2-} \cdot (H_2O)_2$	22
4.5. $^-CR^+$ -spektrum af $NO_2^- \cdot (H_2O)$	24
4.6. $^-CR^+$ -spektrum af $NO_2^- \cdot (H_2O)_2$	25
4.7. CID-spektrum af ion $m/z = 62$ dannet fra ESI a en <i>KCN</i> -opløsning.	26
4.8. $^-CR^+$ -spektrum af ion $m/z = 62$ dannet fra ESI a en <i>KCN</i> -opløsning.	27
4.9. Fragmentering af superoxid	28
5.1. Sammenligning af fragmenteringsmønstre for de forskellige ioner	29

Tabeller

3.1.	Fragmenteringsmønster for $I^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 6$	12
3.2.	Fragmenteringsmønster for $Cl^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 3$	12
3.3.	Fragmenteringsmønster for $I^- \cdot (CH_3OH)_n$, $n = 1 - 3$	13
3.4.	Fragmenteringsmønster for $Cl^- \cdot (CH_3OH)_n$, $n = 1 - 4$	14
3.5.	Fragmenteringsmønster for $I^- \cdot (CH_3OD)_n$, $n = 1 - 2$	14
4.1.	Fragmenteringsmønster for $NO_2^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 6$	17
4.2.	Fragmenteringsmønster for $NO_3^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 4$	19
4.3.	Fragmenteringsmønster for $CN^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 2$	19
4.4.	Fragmenteringsmønster for $O_2^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 5$	20
4.5.	Fragmenteringsmønster for $OH^- \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 3$	21
4.6.	Fragmenteringsmønster for $Pt(CN)_6^{2-} \cdot (H_2O)_n$, $n = 1 - 2$	22