

Untersuchung zur Freisetzung kinetischer
Energie bei Dissoziationsreaktionen
multifunktionaler Systeme

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Alexandra E. Kulle

Kiel

2006

Referent/in:

Koreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel, den

Der Dekan

Zusammenfassung

In der Analytik großer biologischer Moleküle stellt die MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) eine wichtige Ionisationsmethode der Massenspektrometrie dar. Als MALDI-TOF-MS ermöglicht sie z.B. die Sequenzaufklärung von Molekülen, wie etwa Proteinen oder Nucleotiden. Die Prozesse, die zur Ionisation des Analyten führen, sind dabei weitgehend ungeklärt. An dem Prozess der Ionisation direkt beteiligt ist die Matrix. Die Matrix wird als „Hilfsstoff“ mit dem Analyten kokristallisiert. Die Matrix schützt den Analyten vor der direkten Zerstörung durch den Laserstrahl. Die Ionisation des Analyten erfolgt dann durch die Matrix. Typische Matrixsubstanzen sind multifunktionale aromatische Systeme.

Auf ihr spezielles Fragmentierungsverhalten sind diese Matrixsubstanzen bisher nicht untersucht worden. In einem ersten Schritt wurde mittels verschiedener massenspektrometrischer Methoden das Fragmentierungsverhalten dreier typischer MALDI-Matrixsubstanzen aufgeklärt. Im Zuge der beobachteten Dissoziationsreaktionen lag das besondere Interesse bei der dabei freigesetzten kinetischen Energie. Ihr Anteil sollte maßgeblich am MALDI-Prozess beteiligt sein. Die freigesetzte kinetische Energie besteht dabei aus zwei Anteilen, der Aktivierungsenergie für die Rückreaktion und der notwendigen Überschussenergie. Zweiter Anteil ist von den experimentellen Bedingungen abhängig. Zur Beurteilung der Energie wurden umfangreiche Rechnungen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Optimierungen der stationären Zustände der Dissoziationsreaktion. Im einzelnen wurden der Grund-, Übergangszustand und Produkt der Reaktion optimiert. Für die einzelnen Reaktionen wurden die Ratenkonstanten bestimmt. Diese Daten liefern Informationen über die Schwellenenergie und die notwendige Überschussenergie der unimolekularen Reaktionen. Im zweiten Schritt wurden diese Methoden auf die Analyse isomere Systeme übertragen. Im Fall der Systeme handelt es sich um Modellsysteme für Matrixsubstanzen. Neben dem Fragmentierungsverhalten dieser Substanzen, war hier die Untersuchung des ortho-Effekts von besonderem Interesse.

Es zeigt sich für alle Systeme, Matrixsubstanzen und Modellsysteme ein ähnliches Verhalten, der Anteil an freigesetzter kinetischer Energie im Fall der Dissoziation ist sehr gering. Daraus lässt sich schließen, dass die freigesetzte Energie der Dissoziationsreaktionen im Fall des MALDI-Prozesses keinen Einfluss hat.

Im dritten Teil wurden die massenspektrometrischen Methoden zum Nachweis verschiedener Pyrazol-Cluster verwendet. Ziel war es, die Cluster in der Ionenquelle des Massenspektrometers zu erzeugen und sie dann erstmals nachzuweisen. Strukturvorstellungen zu den Clustern waren bereits berechnet worden. Es zeigte sich anhand der Spektren, dass sich im Massenspektrometer kovalente Bindungen ausbilden. Es wurde ein Modell für die entstandenen Strukturen gefunden.

Abstract

MALDI has been established as a method to investigate large molecules. It allows the determination of amino acid sequences in proteins and other polypeptides. Nevertheless the fundamental process during ionization is widely unknown. The choice of matrix is crucial for success in MALDI experiments.

The analyte is co-crystallized with an excess of a solid matrix material. The matrix protects the analyte during the laser excitation. Derivates of benzoic acid, cinnamic acid and related aromatic compounds are recognized as good MALDI matrices. The fragmentation pattern of typical MALDI matrices is not yet analyzed.

First aim was to get a fragmentation pattern of three typical MALDI matrices. In this case two derivates of cinnamic acid and one of benzoic acid were chosen for investigation. Different mass spectrometric methods were used, multi photon ionization and electron ionization. Investigations of metastable ions reveal many details of the mechanism of unimolecular reactions. The kinetic energy release in unimolecular fragmentations provides information concerning the ion structure and reaction energetics. The question was if this kinetic energy release influences the MALDI process.

Ab-initio calculations and calculations of the rate constant were made to compare with the experimental data. For each unimolecular reaction the molecule ion, transition state and product were optimized with Gaussian03. Then, for each reaction a potential energy surface scan was calculated. The vibrational frequencies, needed in the RRKM calculations, were also obtained from Gaussian03. The unimolecular reaction rates were performed with UNIMOL and MassKinetics.

Second, substances with ortho-effect were measured. These model systems for MALDI matrices were chosen to get an overview of the kinetic energy release of multi functional aromatic systems.

All these investigated systems, typical MALDI matrices and the two model systems, show the same behaviour, the kinetic energy release is too small to be of any importance for the MALDI process.

Third approach was to find pyrazol clusters in a high-resolution mass spectrometer. First step was to generate these clusters in the ion source. Second step was to detect them und get informations about their structure. All these pyrazol-cluster form covalent bonds in the mass spectrometer.

1	EINLEITUNG	1
1.1	MOTIVATION UND GEGENSTAND DER ARBEIT	1
2	MODELLE UND THEORIE	3
2.1	UNIMOLEKULARE REAKTIONEN	3
2.1.1	<i>Frühe Theorien</i>	4
2.1.2	<i>RRK-Theorie</i>	5
2.1.3	<i>RRKM-Theorie</i>	6
2.1.5	<i>SACM statistical adiabatic channel model</i>	7
2.2	THEORIE DER MASSENSPEKTROMETRIE	8
2.2.1	<i>QET quasi-equilibrium-theory</i>	9
2.3	PRODUKTENERGIEVERTEILUNG	11
3	GRUNDLAGEN DER MASSENSPEKTROMETRIE	13
3.1	PRINZIP DER IONISATION	14
3.1.1	<i>Elektronenionisation</i>	14
3.1.2	<i>Multiphotonenionisation</i>	16
3.2	ANALYSATOREN	18
3.2.1	<i>Sektorfeldgerät</i>	19
3.2.2	<i>Time-of-flight TOF</i>	21
3.3	IONEN IM MASSENSPEKTROMETER	24
3.3.1	<i>Typen</i>	24
3.3.2	<i>Untersuchung metastabiler Peaks</i>	26
3.3.3	<i>Freigesetzte kinetische Energie (kinetic energy release KER)</i>	28
3.3.4	<i>Kinetische Verschiebung</i>	30
4	RECHNUNGEN	32
4.1	DENSITY FUNCTIONAL THEORY DFT	32
4.1.1	<i>Hohenberg-Kohn-Theorem</i>	33
4.1.2	<i>Kohn-Sham-Formalismus</i>	34
5	EXPERIMENTELLES	36
5.1	EXPERIMENT	36
5.1.1	<i>ZAB-2f</i>	36
5.1.2	<i>Bruker TOF</i>	38
5.2	RECHNUNGEN	39
5.2.1	<i>Optimierungen</i>	39
5.2.2	<i>Kinetische Berechnungen</i>	42
6	MATRIXSUBSTANZEN	44
6.1	EINFÜHRUNG UND STAND DER FORSCHUNG	45
6.2	VANILLINSÄURE	46
6.2.1	<i>Fragmentierungsverhalten</i>	46
6.2.2	<i>Thermodynamische Ergebnisse</i>	53
6.2.3	<i>Kinetische Berechnungen</i>	58
6.3	FERULASÄURE	60
6.3.1	<i>Fragmentierungsverhalten</i>	60
6.3.2	<i>Thermodynamische Ergebnisse</i>	68
6.3.3	<i>Kinetische Berechnungen</i>	71
6.4	SINAPINSÄURE	73
6.4.1	<i>Fragmentierungsverhalten</i>	73
6.4.2	<i>Thermodynamische Ergebnisse</i>	81
6.4.3	<i>Kinetische Berechnungen</i>	83
6.5	ZUSAMMENFASSUNG	85
7	MODELLSYSTEME	87
7.1	EINFÜHRUNG UND STAND DER FORSCHUNG	87
7.2	(<i>ORTHO/META/PARA</i>) DIETHYLPHTHALAT	89
7.2.1	<i>Massenspektren</i>	89
7.2.2	<i>MIKE-Spektren</i>	92

7.2.3	<i>Thermodynamische Ergebnisse</i>	100
7.2.4	<i>Kinetische Berechnungen</i>	103
7.3	(<i>ORTHO/META/PARA</i>) METHOXYACETOPHENON	106
7.3.1	<i>Massenspektren</i>	106
7.3.2	<i>MIKE-Spektren</i>	108
7.3.3	<i>Thermodynamische Ergebnisse</i>	114
7.3.4	<i>Kinetische Berechnungen</i>	117
7.4	ZUSAMMENFASSUNG	119
8	PYRAZOL-CLUSTER	120
8.1	EINFÜHRUNG UND STAND DER FORSCHUNG	120
8.2	MASSENSPEKTREN.....	121
8.3	MIKE-SPEKTREN	124
8.4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	137
9	ZUSAMMENFASSUNG	139
	LITERATUR	I
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VI
	ANHANG	VII
	MASSENSPEKTREN	VII
	THERMODYNAMISCHE ERGEBNISSE	VIII
	<i>Optimierte Strukturen:</i>	<i>VIII</i>
	<i>Potentialenergiekurven</i>	<i>XXXVII</i>
	KINETISCHE ERGEBNISSE	XXXIX
	PRÄPARATIVER TEIL	XLI
	<i>Darstellung aromatischer Dicarbonsäureester</i>	<i>XLI</i>
	<i>Darstellung aromatischer Dicarbonsäureester (deuteriert)</i>	<i>XLI</i>
	ERKLÄRUNG	XXXVI
	DANK	XXXVII

1 Einleitung

Auf Grund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten hat sich die Massenspektrometrie heute zu einer omnipotenten Analysemethode entwickelt, die zu dem eine hohe Empfindlichkeit aufweist. War Massenspektrometrie anfangs etwas, was nur in Forschungslaboren zu finden war, so ist sie heute ganz selbstverständlich in jeder Produktionskontrolle und allen Bereichen der Life-Science zu finden. So war sie beispielsweise bei der Aufklärung des menschlichen Genoms eine der zentralen Analysemethoden. Für die Analytik in der Medizin, der Umweltforschung und der Atomphysik ist sie unentbehrlich.

Die Massenspektrometrie ist mehr als eine Methode zur Bestimmung der Masse einer Substanz. Mit ihr lässt sich die Zusammensetzung großer Moleküle, wie z. B. Proteine und Nucleotide, bestimmen. Eine klassische Anwendung ist die Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Zu den neueren Arbeitsgebiete zählen ZEKE- [SCH84] und MATI-MS [ZHU91], mittels derer die elektronischen Zustände des Moleküls untersucht werden. Ein Hauptarbeitsgebiet der Massenspektrometrie ist die chemische Analytik.

Trotz der immer breiter werdenden Anwendung steckt hinter allem die prinzipielle Methode der Massenseparation und die Detektion geladener Teilchen.

1.1 Motivation und Gegenstand der Arbeit

Die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens eines Moleküls im Massenspektrometer erlaubt Rückschlüsse auf seine Struktur.

Ausgangspunkt ist die Analyse typischer MALDI-Matrixsubstanzen. Die in der Analytik für Proteine [KNO98] häufig genutzten Substanzen sind in ihrem Fragmentierungsverhalten vollständig unerforscht. Angewendet wird hier in erster Linie die MIKES-Technik. Hierbei betrachtet man unimolekulare Reaktionen, also Isomerisierung oder Zerfallsreaktionen im Massenspektrometer. Unimolekulare Reaktionen stellen die erste Klasse der Elementarreaktionen dar [HOL96]. Unter den Bedingungen, die für die Experimente verwendet wurden, besitzen die entstehenden Ionen eine hohe Überschussenergie. Neben dem Fragmentierungsverhalten lässt sich anhand derartiger Untersuchungen der *kinetic energy release* (KER) [COO73], [LIF01] bestimmen. Diese bei einem Dissoziationsprozess zusätzlich übertragene Translationsenergie erlaubt Rückschlüsse auf den Dissoziationsprozess selbst. Die Größenordnung der freigesetzten kinetischen Energie gibt Hinweise auf das Durchlaufen des Übergangszustandes. Die Betrachtung unimolekularer Reaktionen erfolgt auf Grundlage der *quasi equilibrium theory* (QET) [ROS52]. Um die erhaltenen Werte für den *kinetic energy release* besser beurteilen zu können, wurden theoretische Rechnungen durchgeführt. Mittels quantenmechanischer Rechnungen erhält man Informationen über die minimale Energie bei der der Dissoziationsprozess stattfindet, die Schwellenenergie. Ein anschauliches Bild der Reaktion lässt sich anhand der *potential energy scans* erhalten. Ebenfalls einen Einblick in die Reaktion vermitteln die optimierten Strukturen der festen Punkte. Hierzu wurden Grund-, Übergangszustand und Produkt der Dissoziationsprozesse optimiert. Neben quantenmechanischen Rechnungen wurden Berechnungen der Ratenkonstante durchgeführt. Grundlage hierzu ist die RRKM-Theorie (siehe Kapitel 2.1.3). Ergebnisse dieser Rechnungen er-

lauben Aussagen über die Überschussenergie zum Zeitpunkt des metastabilen Zerfalls (siehe Kapitel 3). Mit diesen experimentellen und theoretischen Daten lässt sich ein Gesamtbild der Reaktion aufstellen.

Nach Untersuchung typischer MALDI-Matrixsubstanzen bietet sich die Untersuchung isomerer Systeme an. Es handelt sich dabei um multifunktionale Systeme, die alle Eigenschaften der oben beschriebenen Matrixsubstanzen aufweisen. Bei der Untersuchung ihres Fragmentierungsverhaltens lässt sich ein für die Massenspektrometrie typischer Effekt beobachten, der *ortho*-Effekt [SCH77]. Zur systematischen Untersuchung dieses Effekts wurden zwei unterschiedliche Systeme ausgewählt, ein Dicarbonsäureester und ein Keton. Neben dem Fragmentierungsverhalten war hier der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen von Bedeutung.

Es zeigt sich im Rahmen dieser Arbeit, dass bereits vorhandene Fragmentierungsmechanismen [NIB03b] zum Teil widerlegt werden konnten. Für beide Systeme wurden dieselben Methoden angewendet, wie sie im Rahmen der MALDI-Matrixsubstanzen zur Anwendung kamen.

Die oben beschriebenen Methoden zur Aufklärung des Fragmentierungsverhaltens eignen sich auch zur Aufklärung der Struktur völlig unbekannter Cluster. Ziel dieser Untersuchungen war die Detektion bisher nur theoretisch postulierter Cluster [SCH05]. In einem weiteren Schritt galt es ihre Struktur aufzuklären. Im Rahmen dieser Arbeit kann hier erstmals gezeigt werden, dass sich die vorgestellten Methoden der hochauflösenden Massenspektrometrie eignen Cluster direkt in der Ionenquelle zu erzeugen und mittels MIKES-Technik ihr Fragmentierungsverhalten zu untersuchen.

2 Modelle und Theorie

Gegenstand dieses Kapitels sind die zum Verständnis der Massenspektrometrie notwendigen Theorien und Modelle. Es wird zunächst in einem kurzen Überblick auf die Theorien unimolekularer Reaktionen eingegangen. Dies ist aus zweierlei Gründen notwendig, da zum einen Ratenkonstanten der untersuchten Reaktionen mittels dieser Theorien berechnet wurden und zum anderen die Theorie der Massenspektrometrie eine Theorie unimolekularer Reaktionen ist. Im zweiten Abschnitt folgt eine genauere Behandlung der *quasi-equilibrium-theory* QET, der Theorie der Massenspektrometrie. Im Anschluss wird im Besonderen auf die Produktenergieverteilung eingegangen. Sie stellt neben der direkten Messung und Berechnung der Ratenkonstante einer Dissoziationsreaktion eine weitere Möglichkeit dar, Informationen über die energetischen Konstitutionen einer Reaktion zu erhalten.

2.1 Unimolekulare Reaktionen

Zur Klasse unimolekularer Reaktionen gehören z.B. die wichtigen Reaktionen der Atmosphärenchemie, Dissoziationen und Isomerisierungen. In den folgenden Abschnitten wird die Entwicklung von einfachen Ansätzen theoretischer Beschreibungen dieses Reaktionstyps bis zu aufwendigeren Modellen dargestellt.

Eine unimolekulare Reaktion wird folgendermaßen definiert:



Der ratenbestimmende Schritt ist nur von einer Spezies abhängig. Definiert ist sie dabei als Reaktion, die nach einem Anregungsschritt stattfindet. Das Ratengesetz für A lautet:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.2)$$

Die integrierte Form von Gleichung 2.2 lautet dann

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (2.3)$$

Die Ratenkonstante k ist dabei von der inneren Energie der Spezies A abhängig.

Die entscheidenden Fragen bei der Betrachtung unimolekularer Reaktionen sind folgende:

- Wie wird das Molekül A angeregt?
- Wie schnell reagiert das System in Richtung der Produkte?
- Wie ist der Energiezustand der Produkte?
- Welche Produkte entstehen?

2.1.1 Frühe Theorien

Betrachtet man nun das Molekül A in einem thermischen System, gibt es prinzipiell zwei verschiedene Ansätze, A anzuregen. Erste Möglichkeit ist die Stoßaktivierung, diese Möglichkeit wird im weiteren Kapitel behandelt. Die Alternative ist die Absorption von Strahlung, sie wurde erstmals postuliert von Perrin 1919. 1998 wurden weitere Untersuchungen zu dieser Anregung von Dunbar et al. durchgeführt.

Für das erste Modell der Aktivierung mittels Stoßpartner wurde ein erster Mechanismus 1922 von Lindemann entwickelt, der Lindemann-Mechanismus [LIN22]:

A wird durch einen inerten Stoßpartner M aktiviert und auch wieder deaktiviert. Das angeregte Molekül A^* kann dann ohne weitere Energiezufuhr zu den Produkten reagieren. Bei dem angeregten Molekül A^* ist nun die Anregungsenergie über alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt.



In Gleichung 2.4 sind k_1 und k_{-1} die Ratenkonstanten für die Aktivierung bzw. für die Deaktivierung des Moleküls A. In Gleichung 2.5 ist k_2 die Ratenkonstante für die Produktbildung. Das Modell von Lindemann beruht auf der Annahme, dass die Zeitskalen, auf denen die Aktivierung (2.4) und die eigentliche Reaktion (2.5) ablaufen, voneinander getrennt sind. Diese Annahme ist häufig gut erfüllt, da typische Zeitskalen für die Gleichung 2.4 etwa 100 fs betragen, während unimolekulare Reaktionen (2.5) in Nanosekundenbereichen ablaufen.

Das Ratengesetz für das gebildete Produkt ergibt sich dann unter Annahme der Quasistationarität für $[A^*]^a$:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} [A] = k_{\text{uni}} [A] \quad (2.6)$$

Aus der Gleichung 2.6 lassen sich zwei Grenzwerte für die Konzentration von [M] und dem daraus resultierenden Druck feststellen. Zwischen diesen beiden Grenzbereichen, Nieder- oder Hochdruckbereich, ist der Übergangsbereich der so genannte Fall-Off-Bereich. In diesem Bereich findet der Wechsel zwischen der Reaktionsordnung statt, von zweiter Ordnung im Niederdruckbereich zu erster Ordnung im Hochdruckbereich.

Der Ansatz von Lindemann beschreibt diesen Verlauf qualitativ sehr gut, kann den Fall-Off-Bereich aber nicht quantitativ wiedergeben. Eine Verbesserung dieses Modells fand 1926 durch Hinshelwood [HIN26] statt. Hinshelwood führte für den eigentlichen Reaktionsschritt eine Energieabhängigkeit der Ratenkonstante ein, siehe Gleichung 2.7.



Eine mikroskopische Darstellung des oben beschriebenen Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus ist in Abbildung 2.1 dargestellt. E_0 ist die Schwellenenergie der Reaktion, diese muss in jedem Fall überschritten werden, damit eine Reaktion stattfinden kann. Nach Über-

^a Die Konzentration für A^* wird als konstant angesehen.

schreiten dieser Schwelle kommt es zum Energieaustausch E_i und E_j zwischen den Molekülen. Die Ratenkonstante für die stattfindende Reaktion ist $k(E_i)$.

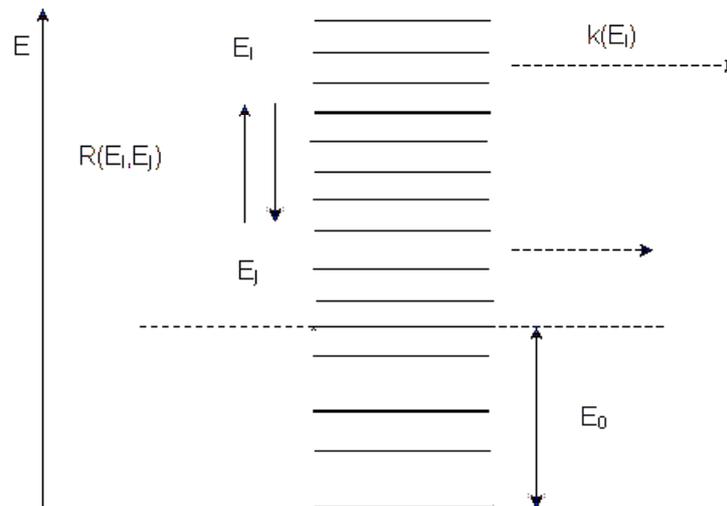


Abb. 2.1 Mikroskopisches Bild einer unimolekularen Reaktion nach Lindemann-Hinshelwood

Oppenheim et al. haben 1977 aus dem Ansatz der Stoßaktivierung von Lindemann in Gleichung 2.4 und der mikroskopischen Dynamik des Reaktionsschrittes von Hinshelwood in Gleichung 2.7 die Mastergleichung entwickelt. Das Modell bezieht sich auf die mikroskopische Darstellung in Abbildung 2.1. Es sieht dabei vor, dass der Stoßenergie transfer zwischen Molekülen mit der Energie E_i und E_j mit einer Ratenkonstante $R(E_i, E_j)$ stattfindet. Die Reaktion erfolgt nur aus dem Zustand i mit der Ratenkonstante $k(E_i)$. Die zeitabhängige Populierung g_i des Zustandes i wird durch die Konkurrenz von Stößen und Reaktion bestimmt, dargestellt in der Gleichung 2.10.

$$\frac{dg_i}{dt} = [M] \sum_j (g_j R_{ij} - g_i R_{ji}) - k_i g_i \quad (2.10)$$

Man geht von einer hohen Zustandsdichte aus und kann so die Summation in Gleichung 2.10 durch eine Integration ersetzen. Darauf folgend kann man die Energie- von der Zeitabhängigkeit separieren. Man kann zeitabhängige Terme vernachlässigen, daraus ergibt sich die zeitunabhängige Mastergleichung 2.11:

$$-k_{uni} g(E) = [M] \int_0^{\infty} [R(E, E') g(E') - R(E', E) g(E)] dE' - k(E) g(E) \quad (2.11)$$

2.1.2 RRK-Theorie

Der Lindemann-Mechanismus und seine Weiterentwicklungen durch Hinshelwood verlaufen über drei Reaktionsschritte: Anregung, Deaktivierung und den eigentlichen unimolekularen Reaktionsschritt. Der ersten beiden Teile, die Aktivierung und Deaktivierung sind bimolekulare Reaktionsschritte. Sie wurden im Lindemann-Mechanismus genauer erläutert. Der eigentliche unimolekulare Schritt blieb dabei unerklärt. Das erste konzeptionelle Modell des unimolekularen

Schritt wurde 1927- 28 von Rice, Ramsberger und Kassel [RIC27], [RIC28], [KAS28] unter dem Namen RRK-Theorie veröffentlicht. Alle wesentlichen Eigenschaften unimolekularer Reaktionen kommen in ihr zum Tragen. Sie bildet das Fundament für Weiterentwicklungen (siehe RRKM/QET).

Bei der Dissoziation des Moleküls A wird dieses als System, bestehend aus einer Anzahl von s identischen Oszillatoren, betrachtet. Die Reaktion, im einfachsten Fall ein Bindungsbruch, entspricht dabei einem bestimmten Oszillator, nämlich dem kritischen Oszillator. Hat der kritische Oszillator die notwendige Energie E_0 erreicht, findet die Reaktion statt. Auf welche Art und Weise die Energie dabei im kritischen Oszillator angesammelt wird, wird nicht näher spezifiziert.

Man nimmt an, dass sich die Energie während der Reaktion statistisch mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf alle Oszillatoren des Systems verteilt. Daraus ergibt sich für die Reaktionswahrscheinlichkeit P folgendes:

$$P = \frac{(n-m+s-1)!n!}{(n-m)!(n+s-1)!} \quad (2.12)$$

Die Gesamtanzahl der Energie ist n und m ist die Anzahl der Quanten, die für den kritischen Oszillator notwendig sind. Betrachtet man nun die Ratenkonstante $k(E)$, so ist sie das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit P (Gleichung 2.12) und einer charakteristischen Frequenz ν . Die Frequenz ν ist dabei die Frequenz, mit der die Energiequanten zwischen den Oszillatoren verteilt werden. Dies ist in der Gleichung 2.13 dargestellt:

$$k(E) = \nu \frac{(n-m+s-1)!n!}{(n-m)!(n+s-1)!} \quad (2.13)$$

Die Oszillatorfrequenz ν beträgt etwa 10^{-13} s^{-1} . Die Energieabhängigkeit von k lässt sich vereinfacht mit $E = nh\nu$, also der Anregungsenergie und $E_0 = mh\nu$ als der kritischen Energie, folgendermaßen darstellen:

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{(s-1)} \quad (2.14)$$

Betrachtet man das Ausgangsmolekül A, so resultiert nach Gleichung 2.12 jede Verteilung der Quanten mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Diese Wahrscheinlichkeit P bemisst die Möglichkeit der Reaktion, z.B. einer Dissoziationsreaktion. Unabhängig davon wie die Verteilung der Quanten auf die Oszillatoren aussieht, eine Anregung wird immer erreicht. Das bedeutet, zwischen der Anregung und der stattfindenden Reaktion muss es eine Verzögerung geben, damit eine Umverteilung der Energiequanten zwischen den Oszillatoren möglich ist. Diese Verzögerung entspricht $1/k(E)$, was der mittleren Lebenszeit des angeregten Moleküls entspricht.

2.1.3 RRKM-Theorie

Die historische Weiterentwicklung der RRK-Theorie ist die RRKM-Theorie [RIC51], [MAR66]. Unabhängig dazu wurde die *quasi-equilibrium-theory* QET als Theorie der Massenspektrometrie entwickelt. Beide Theorien kommen bei ähnlicher Ausgangssituation zu gleichen Ergebnissen. Im Folgenden wird das Spezifische der RRKM-Theorie behandelt. Eine

ausführliche Behandlung der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen wird anhand der *quasi-equilibrium-theory* in Kapitel 2.2.1 gegeben.

Man betrachtet dabei ein mikrokanonisches Ensemble von Molekülen, die alle die Gesamtenergie E^* besitzen. Für die mikrokanonische Ratenkonstante gilt:

$$k(E^*) = \frac{W(E^+)}{h\rho(E^*)} \quad (2.17)$$

Die Energie am Übergangszustand ist E^+ , dabei gilt $E^* = E_0 + E^+$.

$N(E^*)$ ist die Zustandsdichte der Moleküle mit der Energie E^* .

$W(E^+)$ ist die Zustandssumme, welche für die Energie E^+ möglich ist.

N und W sind dabei rein statistische Größen. Eine fundamentale Annahme der RRKM-Theorie ist die Gleichverteilung der Energie über alle Zustände. Die Ratenkonstante ist eine Funktion der Anregungsenergie und völlig unabhängig von der Art der Anregung der Moleküle.

Betrachtet man die Energiegleichverteilung mit der klassischen statistischen Mechanik, so entspricht sie einem mikrokanonischen^b Ensemble von Phasenpunkten in einem Teil des Phasenraums, der den Übergangszustand darstellt. Für die Verteilung der Phasenpunkte gilt, dass sie konstant sind. Eine bestimmte Konfiguration des Moleküls entspricht einem Phasenpunkt auf der Potentialenergiefläche. Ein bestimmter Phasenraum hat auch eine bestimmte Anzahl von Phasenpunkten. Die Phasenpunkte folgen einer Trajektorie, die über die Potentialenergiefläche verläuft, ausgehend vom Ausgangsmolekül zum Produkt [GIL90]. Die Trajektorien verlaufen durch den Phasenraum und stehen für eine Anzahl von Molekülen. Auf der konstanten Energiefläche sind sie in ihrem Weg frei. Neben der Gesamtenergie ist auch der Gesamtdrehimpuls konstant.

Man nimmt an, dass auf der Potentialenergiefläche entlang der Reaktionskoordinate ein Punkt existiert, der nach Überschreiten nicht wieder gekreuzt werden kann, nämlich der Übergangszustand. Nach Überschreiten dieses Punktes findet die eigentliche Reaktion statt.

Die RRKM-Theorie bedient sich des Ergozitätsprinzips, indem sie davon ausgeht, dass die Energieumverteilung wesentlich schneller als die Reaktion ist. Das Ergozitätsprinzip besagt, dass alle Zustände der Umverteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls durchlaufen werden.

Für die RRKM-Theorie ist es wichtig, dass die Position des Übergangszustandes auf der Potentialfläche genau bekannt ist. Dazu müssen die Eigenschaften des Übergangszustandes, wie Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten, berechnet bzw. abgeschätzt werden.

2.1.5 SACM *statistical adiabatic channel model*

Wenn man Ratenkonstanten mittels der RRKM-Theorie berechnet, so liefert dies zufriedenstellende Ergebnisse. Voraussetzung bei der Berechnung der Ratenkonstante einer Reaktion mittels der RRKM-Theorie ist, wie oben beschrieben, die Bestimmung des Übergangszustandes.

^b Ein mikrokanonisches Ensemble bezeichnet ein abgeschlossenes System mit konstanter innerer Energie, konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl.

Bei Reaktionen, die keine ausgeprägte Barriere besitzen, ist die Bestimmung des Übergangszustandes erschwert. Dies gilt z.B. für einfache Bindungsbrüche. Das von Troe und Quack [TRO74], [TRO75], [TRO81] entwickelte statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle umgeht das Problem der Lokalisierung des Übergangszustandes. Dazu bestimmt man zunächst die Zahl der offenen Kanäle. Offen ist ein Kanal, dessen Energiemaximum unterhalb der Gesamtenergie E liegt. Man konstruiert ein Korrelationsdiagramm (siehe Abbildung 2.2) der adiabatischen Kanäle, indem man, entlang der Reaktionskoordinate, für jeden einzelnen Quantenzustand, abhängig von Gesamtdrehimpuls J , die potentielle Energie berechnet. Man separiert Oszillatoren, die während der Reaktion erhalten bleiben von solchen, die verschwinden.

Am Ende postuliert man, dass alle bei einer Energie E offenen Kanäle gleich besetzt sind. Dies ist eine Lockerung der Annahme strikter Adiabaticität und folgt dem Konzept des mikrokanonischen Ensembles. Damit erhält man zur Berechnung der Ratenkonstante eine der RRKM ähnliche Gleichung:

$$k(E, J) = \frac{W^\ddagger(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (2.18)$$

Die Zahl der offenen Reaktionskanäle wird durch W^\ddagger dargestellt. h ist die Planck'sche Konstante und $\rho(E, J)$ ist die Zustandsdichte im betrachteten Energiebereich. Erhaltungsgrößen sind die Energie E , der Gesamtdrehimpuls J und die Quantenzahlen der Oszillatoren, die während der Reaktion erhalten bleiben.

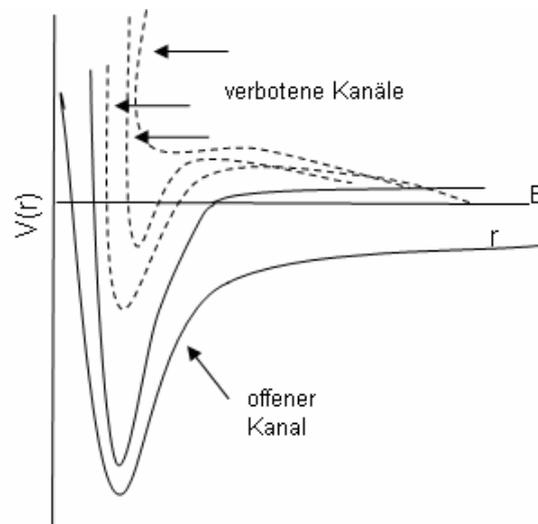


Abb.2.2 Adiabatische Reaktionskanäle des SACM als Funktion der Reaktionskoordinate

2.2 Theorie der Massenspektrometrie

Die Theorie der Massenspektrometrie ist die Theorie unimolekularer Reaktionen. Dabei betrachtet man folgende Reaktion:



Der Prozess ist statistischer Natur und gleicht dem einer thermalen unimolekularen Reaktion. Entscheidender Unterschied ist, dass die Anregung der Moleküle nicht, wie im Fall der thermalen Reaktion durch Anwesenheit eines Stoßpartners erfolgt. Auch eine eventuelle Deaktivierung des angeregten Moleküls durch Stoß mit dem inerten Partner findet nicht statt. Diese unimolekulare Reaktion wird ausgelöst durch Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung (siehe z.B. Multiphotonenionisation, MuPI) oder Elektronen (Elektroenenionisation, EI)^c.

2.2.1 QET *quasi-equilibrium-theory*

Die *quasi-equilibrium-theory* wurde 1952 zeitgleich zur RRKM-Theorie entwickelt [ROS52].

Sie setzt folgende Annahmen voraus:

- Bevor eine Reaktion stattfindet, kommt es zu einer Umverteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls.
- Die Ionisation findet in einem Zeitraum von 10^{-16} s statt. Im Vergleich dazu ist die kürzeste Dissoziationsreaktion, der Bindungsbruch, durch eine Streckschwingung mit 10^{-14} s relativ lang.
- Da die Ionisation in relativ kurzer Zeit stattfindet, gilt das Franck-Condon-Prinzip^d.
- Die Produkte werden durch konkurrierende und/oder aufeinander folgende unimolekulare Reaktionen gebildet.
- Für die so gebildeten Ionen gilt ein internes Gleichgewicht. Man betrachtet sie als mikrokanonisches Ensemble, das sich in einem statistischen Gleichgewicht befindet.
- Die Ratenkonstante der unimolekularen Reaktion ist nur von der Anregungsenergie abhängig.

Die Energieverteilung auf die Freiheitsgrade ist rein statistisch, für jeden einzelnen Freiheitsgrad gibt es die gleiche Chance. Dies gilt auch für die Mode, die eine Dissoziation im Molekül bewirkt. Zählt man nun alle möglichen unterschiedlichen Anordnungen der Energie, kann man dadurch die Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmen. Diese Anzahl ist dabei nicht unendlich, da die Energie, die auf das Molekül übertragen wird, begrenzt ist. Im Falle der Elektronenionisation ist die Energie durch die Energie der Elektronen bestimmt. Man betrachtet die Elektronen dabei als Elektronen-Wellenpakete, die die innere Energie auf das Molekül übertragen. Für die Moleküle gilt dann, dass die Energie auf unterschiedliche Weise verteilt werden kann, aber der Energiebeitrag immer der gleiche ist. Die Gesamtenergie hängt also ausschließlich von der Art der Anregung ab.

Betrachtet man nun die Möglichkeit der Energieverteilung genauer, so entspricht jedem Zustand der Verteilung eine Potentialenergiefläche (PES). Im Fall der statistischen Verteilung der Energie muss eine Kreuzung der verschiedenen Potentialenergieflächen möglich sein, um eine schnelle Umverteilung zu garantieren.

^c Siehe Kapitel 3.1 Prinzip der Ionisation.

^d Für das Franck-Condon-Prinzip wird angenommen, dass elektronische Übergänge so schnell (10^{-15} s) stattfinden, dass sich in diesem Zeitraum die Kernbewegung nicht ändert.

Die alternative Methode des strahlungslosen Transfers ist mit 10^{-8} s zu langsam, um eine Umverteilung zu bewirken.

In Abbildung 2.3 ist das Modell schematisch dargestellt. Zu sehen ist ein zweidimensionaler Schnitt durch eine Potentialenergiefläche. Die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate ist dabei die X-Achse.

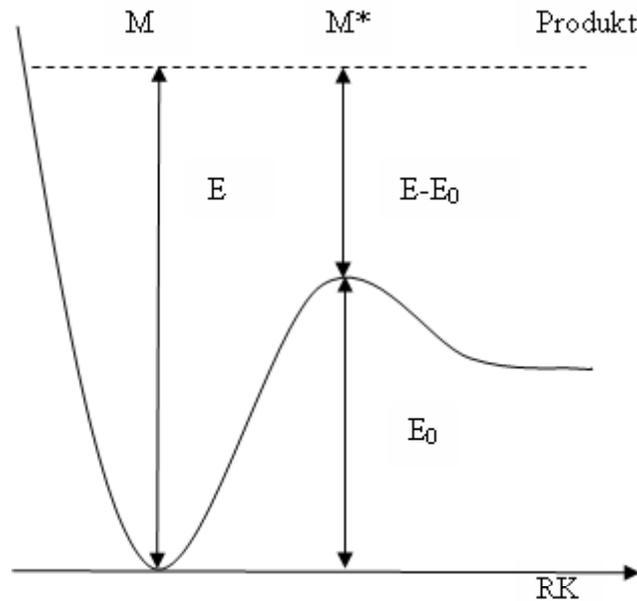


Abb.2.3 Schematische Darstellung der Potentialenergiekurve einer unimolekularen Reaktion

Das Molekül reagiert über einen Übergangszustand, von dem aus es zerfällt. Der Übergangszustand ist der höchste Punkt der Potentialenergiekurven zwischen Ausgangsmolekül und Produkt. Die Ratenkonstante der unimolekularen Reaktion ergibt sich wie folgt:

$$k(E) = \frac{\sigma W^\ddagger (\varepsilon - \varepsilon_0)}{h \rho \varepsilon} \quad (2.20)$$

mit ε : Anregungsenergie, ε_0 : Aktivierungsenergie, W^\ddagger : Anzahl der Zustände und ρ : Zustandsdichte

Für die Berechnung der Ratenkonstante ist es notwendig, den Wert der Aktivierungsenergie ε_0 , die Schwingungsfrequenzen des Moleküls und des Übergangszustandes zu kennen. Mit genügender Genauigkeit sind die Frequenzen durch *ab-initio*-Berechnungen[°] zugänglich. Für die Berechnung der Ratenkonstante ist es besonders wichtig, dass man die Aktivierungsenergie genau bestimmt, da die Ratenkonstante direkt von der Aktivierungsenergie abhängig ist. Für die berechneten Schwingungsfrequenzen ist die Ratenkonstante weniger empfindlich, allerdings nicht vollkommen. Dies ergibt sich aus der thermodynamischen Betrachtung der Ratenkonstante 2.21:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R_c - \Delta H_0^\ddagger / RT} \quad (2.21)$$

[°] Siehe Kapitel 4

Der Übergangszustand ist hier als Aktivierungsentropie und -enthalpie dargestellt. Die Aktivierungsentropie ihrerseits ist nun ein Maß für die Art des Übergangszustandes. Man spricht von einem lockeren Übergangszustand, wenn $\Delta S > 0$ und von einem festen bei $\Delta S < 0$. Die Entropie berechnet sich sowohl aus den Zustandfunktionen als auch der inneren Energie.

Des weiteren zeichnet sich ein lockerer Übergangszustand dadurch aus, dass er mit einem Bindungsbruch einhergeht. Die zu brechende Bindung wird entlang der Reaktionskoordinate gestreckt.

Hat man einen festen Übergangszustand, so treten üblicherweise Umlagerungsreaktionen auf. In den massenspektrometrischen Reaktionen konkurrieren diese beiden Reaktionstypen miteinander. Die Ratenkonstanten beider Typen sind in Abbildung 2.4 als semilogarithmischer Plot gegen die innere Energie zu sehen.

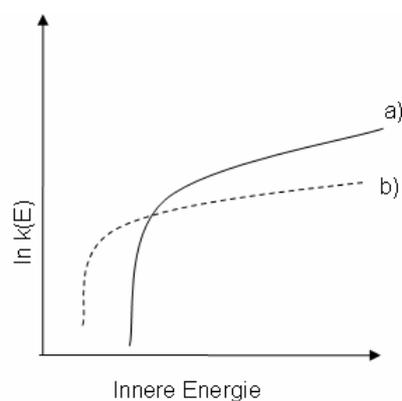


Abb.2.4 Schematische Darstellung der Ratenkonstante gegen die innere Energie a) ist die Ratenkonstante für einen einfachen Bindungsbruch und b) für eine Umlagerungsreaktion

Bei hoher Anregungsenergie dominieren meist Bindungsbrüche, während bei niedrigerer Energie Umlagerungsreaktionen bevorzugt sind. Umlagerungsreaktionen zeichnen sich durch niedrige kritische Energien aus. Bei diesen Prozessen können innere Rotatoren durch die zyklische Orientierung des Moleküls eingefroren, d.h. zu Schwingungen werden. Struktur und Geometrie des Übergangszustandes ist denen der Produkte unähnlich.

Bei einem einfachen Bindungsbruch ist die kritische Energie hoch und dieser „lockere“ Zustand hat große Ähnlichkeit in Struktur und Geometrie der Produkte. Für diese Reaktionen ist die Bestimmung des Übergangszustandes schwierig, da es keinen Sattelpunkt entlang des Reaktionsweges gibt. Die Bindung wird verlängert und die Schwingungsfrequenzen sind reduziert, teilweise in Rotation umgewandelt. Daraus resultiert eine größere Zustandsumme für lockere Übergangszustände als für feste. Wie in Abbildung 2.4 zu sehen, steigt der Wert für die Ratenkonstante $k(E)$ mit steigender innerer Energie stärker an.

2.3 Produktenergieverteilung

Als Alternative zur Bestimmung der Ratenkonstante einer Reaktion kann man auch die Translations-, Vibrations- oder Rotationsenergie der Produkte messen. Die so erhaltene Produktenergieverteilung ist dabei ausschließlich statistisch. Sie basiert auf der *phase space theory* [LIG65] und wendet die Theorien unimolekularer Reaktionen von

Nikitin [NIK65] und Klots [KLO71] an. In diesem Modell betrachtet man einen lockeren Übergangszustand, bei dem alle Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sind. Für ihn gilt das Modell der ursprünglichen mikrokanonischen Energieverteilung^f. Man geht davon aus, dass man die Überschussenergie E auch als Summe der Translations-, Rotations- und Schwingungsenergien ansehen kann. Demzufolge gilt für die Überschussenergie:

$$E = E_t + E_{r1} + E_{r2} + E_{v1} + E_{v2} \quad (2.22)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die bei der Dissoziationsreaktion entstehenden Fragmente. Betrachtet man nun beispielsweise nur die Translationsenergie für die Produkte, so werden die Produkte mit einer Energie von E_t bis $E_t + dE_t$ gebildet. Die Gesamtenergie E bei der Fragmentierung ist konstant. Folglich ergibt sich die Energieverteilung der Translationsenergie:

$$P(E_t | E) dE_t = \frac{\rho_t(E_t) dE_t}{N(E)} \int_0^{E-E_t} \int_0^{E-E_t-E_r} \rho_r(E_r) \rho_{v1}(E_{v1}) \rho_{v2}(E - E_t - E_r - E_{v1}) dE_r dE_{v1} \quad (2.23)$$

Man integriert über die Rotations- und Schwingungsenergien. Damit wird aus Gleichung 2.23 folgendes:

$$P(E_t | E) dE_t = \frac{\rho_t(E_t) \rho_{rv}(E - E_t) dE_t}{N(E)}, \quad (2.24)$$

mit ρ_{rv} als rovibronische Dichte der Produkte. Diese Translationsenergieverteilung wird als *kinetic energy release distribution* (KERD) bezeichnet. Zu *kinetic energy release* siehe Kapitel 3.3.4.

^f Es ist das einfachste Modell zur Betrachtung von Produktenergieverteilungen. Zu beachten ist dabei, dass bei diesem Modell Impuls und Drehimpuls nicht erhalten bleiben. Für größere Moleküle führt es zu sehr guten Ergebnissen.

3 Grundlagen der Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie werden geladene Teilchen im Massenspektrometer getrennt und detektiert. Dies ist der gravierende Unterschied zu allen spektroskopischen Methoden, deren Prinzip die Absorption elektromagnetischer Strahlung ist. Bei der Spektroskopie gilt, dass das Teilchen nach der Untersuchung noch intakt ist. Die Massenspektrometrie hingegen ist nicht zerstörungsfrei für das zu untersuchende Teilchen.

Zwischen reiner Anwendung oder Grundlagenforschung in der Massenspektrometrie liegt im Ergebnis ein großer Unterschied. Für das Prinzip der Massenspektrometrie gilt dies nicht; sie besteht immer aus folgenden Komponenten:

- Die erste Komponente ist die Ionenquelle zur Erzeugung geladener Teilchen. Ihr vorgeschaltet kann je nach Bedarf ein Einlasssystem sein, welches vorher Substanzen trennt. Als Beispiele seien GC^g und HPLC^h als die häufigsten genannt.
- Die geladenen Moleküle werden in der Ionenquelle beschleunigt und dann nach ihrer Masse im Analysator getrennt. Die Typen von Analysatoren sind das TOF (3.2.2), Quadrupol [PAU53], Zyklotron [HIP49] und Sektorfeldgerät (3.2.1).
- Nach erfolgter Trennung der Ionen werden diese detektiert. Die vom Detektor erhaltenen Daten werden auf geeignete Art und Weise aufgearbeitet (analog oder digital).

Die Charakterisierung eines Massenspektrometers erfolgt nach dem Analysator und/oder der Art der Ionisierung.

Die historische Entwicklung der Massenspektrometrie ist durch folgende Entdeckungen gekennzeichnet:

- Im Jahre 1898 die Entdeckung der magnetischen Ablenkung geladener Teilchen durch Wien [WIE98] als ein erster Schritt in Richtung Analytik von Ionen.
- Vor etwa 100 Jahren Konstruktion des ersten Massenspektrometers durch Thomson und Aston [THO10], [AST19], aufbauend auf ihren vorangegangenen Experimenten.
- Um 1920 die Entwicklung der Richtungsfokussierung und eines 180° Magneten durch Dempster [DEM19].
- 1942 der Bau des ersten kommerziellen Massenspektrometers durch die Consolidated Engineering Corporation.
- 1946 die Entwicklung der Massentrennung nach der Geschwindigkeit mit dem Time-Of-Flight (TOF) von Stephens [STEP46]. Eine Weiterentwicklung dieses Analysators 1955 durch Wiley, McLaren [WIL55] zum Reflektron-TOF (ReToF).

^g GC: Gaschromatographie

^h HPLC: High Pressure Liquid Chromatographie

- 1949 die Entwicklungen das Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (ICR) durch Hipple [HIP49], welches 1974 durch Marshall [MAR74] zum Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz (FT-ICR) weiterentwickelt wurde.
- 1953 Entwicklung des Quadrupols durch Paul [PAU53], Prinzip eines Massenspektrometers ohne magnetisches Feld.
- 1958 die Entwicklung im Bereich der Ionenquelle, das GC-MS (eine kommerziell sehr verbreitete Form) des Massenspektrometers. Ihr folgte als erste weichere Ionisierungsmethode die chemische Ionisierung.
- 1988 der Durchbruch zur Ionisierung größerer Moleküle mit der Entwicklung der Matrix-assisted-Laser-Desorption-Ionisation (MALDI) durch Tanaka und Karas [TAN88], [KAR87], [KAR88].
- 1984 ebenfalls zur Ionisation größerer Moleküle, die Entwicklung der Elektrospray-Ionisation (ESI) durch Fenn [FEN84]. Erste Experimente zu dieser Methode wurden von Chapman et al. 1937 dazu durchgeführt [CHAP37]. Eine Entwicklung der Elektrospraytechnik als Ionisationsmethode für die Massenspektrometrie geschah durch Dole et al. 1968 [DOL68]. Ein Überblick dazu gibt Fenn et al. 2002 [FEN02].

3.1 Prinzip der Ionisation

Ionisationsmethoden in der Massenspektrometrie kann man auf unterschiedliche Arten unterteilen. Eine Form der Unterteilung ist die Betrachtung des Fragmentierungsgrades der erzeugten Ionen. Man unterscheidet hier harte und weiche Methoden.

Zu den Methoden mit einem hohen Fragmentierungsgrad und damit zu den harten Methoden zählt die Elektronenionisation (siehe Abschnitt 3.1.1). Weiche Ionisationsmethoden zeichnen sich durch geringere Fragmentierung aus. Zu diesen Methoden zählen die chemische Ionisierung (CI), die Felddesorption und Verfahren wie MALDI und ESI.

Die zweite Möglichkeit der Einteilung der Massenspektrometrie betrachtet den Prozess der Ionisation selbst. Dabei unterscheidet man direkte und indirekte Methoden.

Im Falle der direkten Ionisation verliert das Molekül eines seiner Valenzelektronen durch Einwirkung beschleunigter Partikel, Elektronenionisation oder durch die Einwirkung von Strahlung, Multiphotonenionisation. Hierbei wird aus dem Molekül ein Radikalkation. Bei den indirekten Methoden erfolgt die Bildung des Ions über eine chemische Reaktion. Ein positiv geladenes Teilchen bildet ein Addukt mit dem neutralen Probenmolekül. Zu diesen Methoden zählen sowohl ESI und MALDI als auch die chemische Ionisation.

3.1.1 Elektronenionisation

Eine Ionenquelle für die Elektronenionisation hat sich seit der Entwicklung 1921 von Dempster [DEM21] nicht wesentlich verändert.

Elektronen werden dabei von einem Draht aus Rhenium oder Wolfram emittiert. Ein so erzeugter Elektronenstrahl trifft in der eigentlichen Ionenkammer senkrecht auf den Probenstrahl. Die Elektronen werden zwischen der Glühkathode und einer Anode beschleunigt.

Dabei lässt sich die kinetische Energie der Elektronen durch Änderung der Potentialdifferenz variieren. Die Ionenkammer selbst ist frei von elektrischen Feldern.

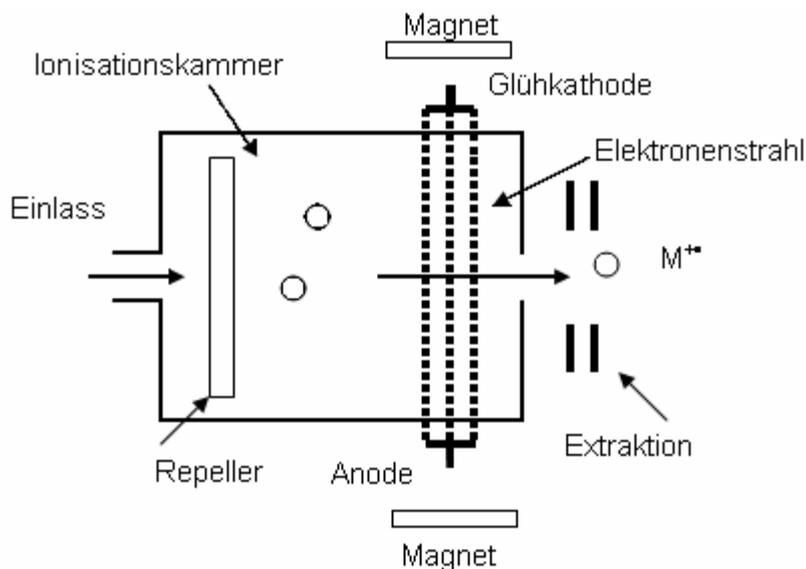


Abb.3.1. EI-Ionenquelle

Bei einem Strom von 1 mA passieren ein Viertel der Elektronen die Ionisationskammer und ionisieren mit einer Wahrscheinlichkeit von 10^{-3} bis 10^{-5} ein gasförmiges Probenmolekül. Bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 70 eV ist der Wirkungsquerschnitt der Elektronen mit den gasförmigen Probenmolekülen am größten.

Nach de Broglie kann jedem bewegtem Teilchen eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}, \quad (3.1)$$

mit m_e als Masse des Elektrons, v Geschwindigkeit und h Plancksches Wirkungsquantum. Man betrachtet dabei das Elektron als Welle. Bei einer Energie von 70 eV entspricht das 1.4 Å, also etwa den Bindungslängen organischer Moleküle.

Zur Ionisation eines neutralen Moleküls wird mindestens soviel Energie benötigt, wie notwendig ist, um aus dem obersten besetzten Orbital ein Elektron zu lösen. Dies ist in der Regel bei organischen Molekülen in einer Größenordnung von 7 – 15 eV der Fall. Wie oben diskutiert, wird üblicherweise eine Energie von 70 eV eingesetzt. Die so gebildeten Ionen besitzen eine hohe Überschussenergie, die zur Fragmentbildung führt. Aufgrund dieser starken Fragmentbildung zählt EI zu den harten Ionisationsmethoden.

Prinzipiell können Ionen in der Elektronenionisation auf zwei Arten gebildet werden. Erste Möglichkeit in Gleichung 3.2 durch die Abspaltung eines Elektrons:



Hierbei wird die zur Abspaltung eines Elektrons notwendige Energie absorbiert und es entsteht ein Radikalkation.

Die zweite Möglichkeit in Gleichung 3.3 besteht darin, dass ein Elektron in ein unbesetztes Orbital aufgenommen wird. Dies führt zu einem Radikalanion.



Daneben sind noch Ionenpaarbildung und die Entfernung mehrerer Elektronen möglich.

Die Extraktion des Ionenstrahls aus der Ionisationskammer erfolgt durch die Beschleunigungsspannung. Dieser Vorgang wird durch den Repeller verstärkt. Die Werte für die Beschleunigungsspannung liegen üblicherweise zwischen 3 und 10 kV.

Die kinetische Energie eines entstandenen Ions mit der Masse m und einer Ladung z ist:

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = zV \quad (3.4)$$

Die kinetische Energie ist bei einfach geladenen Ionen mit konstanter Beschleunigungsspannung gleich.

Die Entfernung eines Elektrons aus dem höchstbesetzten Orbital findet in einen Zeitraum von 10^{-16} s statt, zum Vergleich eine C-H-Streckschwingung „dauert“ 10^{-13} bis 10^{-14} s. Das Franck-Condon-Prinzip gilt also uneingeschränkt für die Elektronenionisation.

3.1.2 Multiphotonenionisation

Bei der Multiphotonenionisation wird das Molekül mit einem oder mehreren Photonen ionisiert, siehe Gleichung 3.5.



Der Grad der Fragmentierung lässt sich bei dieser Methode durch die Laserleistung steuern. Strahlt man mit viel Energie ein, so kommt es zu starker Fragmentierung. So zählt die Multiphotonenionisation allgemein zu den weichen Ionisationsmethoden.

Aus der Tatsache, wie viele Photonen zur Ionisation erforderlich sind, erfolgt die Charakterisierung dieses Ionisationsprozesses.

Die einfachste Variante ist die Ionisation mit einem Photon. Im Wellenlängenbereich von 200 bis 380 nm absorbieren konjugierte Doppelbindungen, einfache kovalente Bindungen dagegen absorbieren unterhalb von 200 nm. Wenn man kovalente Bindungen ionisieren möchte, stößt man auf das Problem, dass Luft größtenteils aus kovalent gebundenem Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Kohlendioxid (CO_2) besteht, was dazu führt, dass Strahlung in diesem Wellenlängenbereich sofort durch die Luft absorbiert wird. Strahlung dieses Wellenlängenbereiches kann sich deshalb nur im Vakuum ausbreiten. Ionisation lässt sich nur mittels Vakuum-Ultraviolett-Anregung (VUV) realisieren. Ein Nachteil dieser Methode ist die geringe Selektivität dieses Prozesses, da alle Moleküle, deren Ionisationsenergie geringer ist als die Energie des Photons, ionisiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation mittels Mehrphotonenionisationsprozess ist davon abhängig, ob sie über einen virtuellen oder realen Zwischenzustand verläuft. Die Wahrscheinlichkeit P für die Absorption wird in Gleichung 3.6 erklärt:

$$P \propto I^2 \frac{\left| \langle a | \hat{\mu}_{am} | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_{em} | e \rangle \right|^2}{\Delta \varepsilon_{am} - h\nu} \quad (3.6)$$

Der Prozess der Absorption verläuft dabei folgendermaßen: das zu ionisierende Molekül absorbiert ein Photon. Dabei gelangt es vom Anfangszustand $\langle a |$ in einen Zwischenzustand $| m \rangle$ und anschließend durch weitere Absorption in den ionischen Zustand $| e \rangle$. Weitere Größen sind I für die Intensität und ν für die Frequenz der eingestrahlten Strahlung. Für die entsprechenden Übergänge ist jeweils ein Dipoloperator μ angegeben, welcher mit den Indizes der stattfindenden Übergänge gekennzeichnet ist. $\Delta \varepsilon_{am}$ ist die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Zwischenzustand. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Prozess stattfindet, erhöht sich, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Zwischenzustand genau der Energie des eingestrahlten Photons entspricht. In diesem Fall erreicht man mit dem ersten eingestrahlten Photon einen reellen Zwischenzustand. Verläuft die Ionisation über einen reellen Zwischenzustand, so spricht man von *resonant enhanced multiphoton ionisation* (REMPI). Die Mehrphotonenprozesse sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

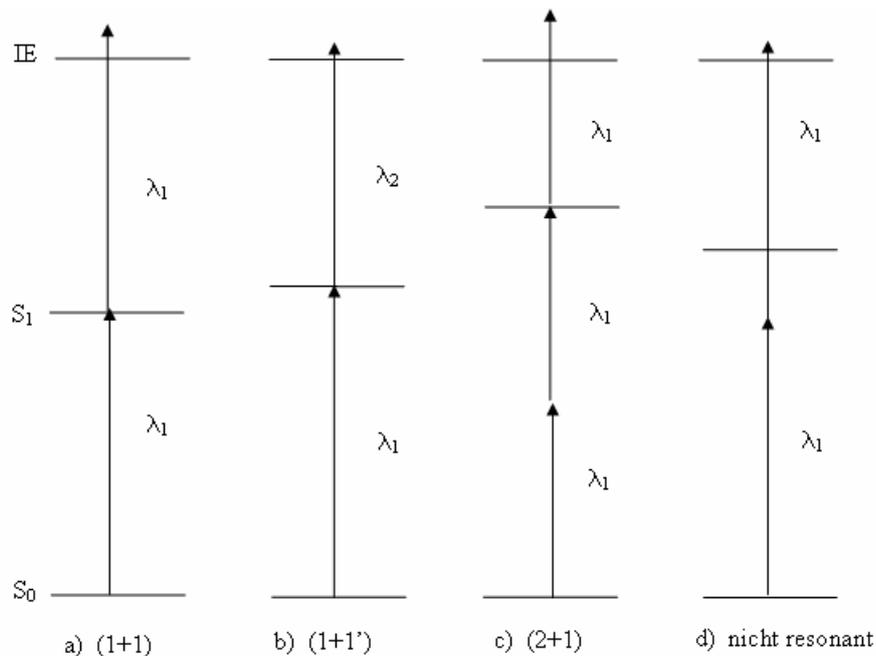


Abbildung 3.2 Darstellung verschiedener Multiphotonenprozesse

Im Fall a) ist das Schema einer resonanzverstärkten Einfarben-Zweiphotonenionisation über den Zwischenzustand S_1 zu sehen.

- Analog ist in b) der Zweifarbenprozess (1+1') abgebildet. Bei dem Zweifarbenprozess werden zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge und damit unterschiedlicher Energie absorbiert. In diesem Fall werden zwei Laser eingesetzt, die sich zeitlich und räumlich überlappen.
- Eine resonante Dreiphotonenionisation stellt c) dar. Der Zwischenzustand S_1 wird hier durch einen nichtresonanten Doppelphtonenprozess erreicht.

- Nichtresonante Zweiphotonenionisation ist in d) dargestellt.

Fragmentierungsmuster von Molekülen lassen sich mit REMPI ebenfalls untersuchen. Der Grad der Fragmentierung lässt sich über die Photonendichte des eingestrahlt Laserlichts regulieren. Bei geringer Photonendichte erhält man so nur das Molekölion. Bei hoher Photonendichte erhält man einen hohen Grad an Fragmentierung (harte Ionisation).

Der Grund für den Unterschied zwischen weicher und harter Ionisation ist in der Art und Weise begründet, wie die photophysikalischen Prozesse in den Molekülen ablaufen. Hierfür gibt es verschiedene Modelle. Als generell akzeptiertes Modell hat sich bei Verwendung von Nanosekunden-Pulsen das *Ladder-Switch-Modell* erwiesen, das in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

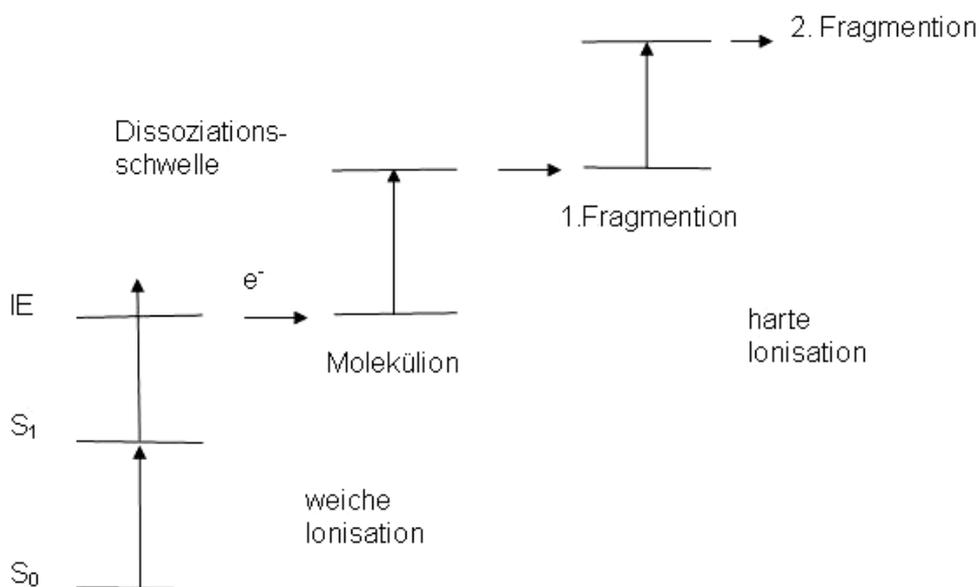


Abb. 3.3 Darstellung der Fragmentierung von Molekülen mittels des *Ladder-Switch-Modell* in der REMPI

Dieses Modell wurde anhand von Untersuchungen an Benzol von Boesl et al. [BOE82] eingehender untersucht. Neben diesem Modell existieren aber weitere Vorstellungen zur Induzierung von Reaktionen in der Multiphotonenionisation. Hierzu gehören die Modelle der Molekölionen-Leiter-Anregung sowie das Autoionisationsmodell.

3.2. Analysatoren

Ziel der Massenspektrometrie ist die Detektion einzelner Moleküle, welches die Trennung der Ionen erforderlich macht. Im Analysator werden die beschleunigten Teilchen nach ihrer Masse getrennt, so dass ihre entsprechende Intensität gemessen werden kann.

Die Funktionsweise des Analysators bestimmt dabei die Anforderungen an das Ionisationsverfahren. Man unterscheidet zwischen Analysatoren, die mit gepulsten oder kontinuierlichen Ionisationsmethoden arbeiten.

Im den beiden folgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit benutzten Analysatoren, Sektorfeldgerät und Time-Of-Flight (TOF) kurz beschrieben. Nicht näher eingegangen wird

hingegen auf die Analysatoren Quadrupol [PAU53] und Ionenzyklotronresonanz (ICR) [49], [MAR74].

3.2.1 Sektorfeldgerät

Das in dieser Arbeit benutzte Gerät besteht aus einem Magnetfeld und einem elektrostatischen Feld. Beide Verfahren zur Ionentrennung werden hier erläutert.

3.2.1.1 Magnetfeld

Das Magnetfeld ist der klassische Massenanalysator. Zu einem Strahl beschleunigte Ionen unterschiedlicher Masse lassen sich sehr einfach durch ein Magnetfeld trennen. Dabei ist das Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Ionen angeordnet. Es handelt sich hierbei um ein gebogenes Metallrohr mit einem Winkel von entweder 60°, 90°, 120° oder 180°. Wie alle Teile des Massenspektrometers steht es unter Hochvakuum. Das Magnetfeld, das um das Rohr wirkt, hat eine Stärke von etwa 1 Tesla.

Nach der Beschleunigungsspannung in der Ionenquelle haben alle Ionen folgende kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = zeV \quad (3.7)$$

Wenn die Ionen nun in das Magnetfeld eintreten, wirken auf sie die Lorentz- F_L und Zentrifugalkraft F_Z ein:

$$F_L = Bzev, \quad (3.8)$$

$$F_Z = \frac{mv^2}{r} \quad (3.9)$$

Für die sich auf der Kreisbahn des Magnetfeldes bewegendes Teilchen sind beide Kräfte gleich, sodass gilt:

$$r = \frac{mv}{Bze} \quad (3.10)$$

Aus der Gleichung 3.10 ergibt sich, dass der Radius der Teilchen dabei proportional zum Impuls ($p = mv$) ist. Wenn der Magnet im Massenspektrometer einen Winkel von 180° hat, trennt dieser die Ionen nach folgendem Prinzip:

Dazu betrachtet man zuerst die Geschwindigkeit der Teilchen bei Eintritt in das Magnetfeld. Diese Geschwindigkeit ergibt sich aus der Gleichung 3.7, umgestellt nach der Geschwindigkeit v erhält man die Gleichung 3.11:

$$v = \left(\frac{ze2V}{m} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

Setzt man nun die so erhaltene Geschwindigkeit v in Gleichung 3.10 ein, ergibt sich folgende Formel:

$$r = \left(\frac{m2V}{B^2 ze} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Aus Gleichung 3.12 lässt sich erkennen, dass sich Impuls und Radius der Kreisbahn mit dem Quadrat der Masse verändern. Verändert sich nun das Magnetfeld, so passieren auch Ionen unterschiedlicher Massen den Magneten.

Bei dem Magnetfeldanalysator handelt es sich um ein *single-focussing*-System, welches die Ionen nur nach der Masse trennt. Ein Ionenstrahl, in einer Ionenquelle gebildet, hat grundsätzlich eine Energieverbreiterung, die dazu führt, dass Ionen gleicher Masse aufgrund unterschiedlicher Energie den Magneten auf unterschiedlichen Flugbahnen passieren. Dies führt zu einer Verbreiterung des Signals. Als Ergebnis der beiden Gleichungen 3.11 und 3.12 ergibt sich die Gleichung 3.13. Aus der Gleichung 3.13 ergibt sich die Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2eV}. \quad (3.13)$$

Bei konstanter Beschleunigungsspannung resultiert aus Gleichung 3.13 die direkte Abhängigkeit des Radius der Flugbahn durch den Magneten vom Masse/Ladungsverhältnis der Ionen.

Die Ionen weisen beim Eindringen in das Magnetfeld eine Richtungsdispersion auf, welche durch die richtungsfokussierende Wirkung des Magnetfelds ausgeglichen wird. So werden Ionen gleicher Masse durch die Ablenkung auf einer Kreisbahn auf einen Punkt fokussiert, an diesem Punkt befindet sich der Austrittspalt des Magnetfelds. Man kann das Magnetfeld also mit einer Sammellinse vergleichen.

Das Auflösungsvermögen R eines magnetischen Massenanalysators wird durch die Breite des Eintritts- und des Austrittspalts bestimmt. So gilt:

$$R_m = \frac{m}{\delta m} = \frac{r}{S_1 + S_2} \quad (3.14)$$

S_1 und S_2 sind dabei die Weite der Eintritts- und der Austrittsblende.

3.2.1.2 Elektrostatisches Feld

Die Geschwindigkeits- und damit Energiefokussierung erreicht man durch einen Elektrostatischen Analysator (ESA). Dies ist notwendig, da Ionen mit gleichem Masse/Ladungsverhältnis nach Verlassen der Ionenquelle variierende Geschwindigkeiten und damit Energien aufweisen. Im Fall der Ionisation in der Ionenquelle weisen die Moleküle thermische Eigenbewegungen auf. Die resultierende Energieverteilung entspricht einer Boltzmann-Verteilung. Die zweite Ursache, warum Ionen unterschiedliche kinetische Energie aufweisen, ist die Tatsache, dass sie an unterschiedlichen Orten gebildet werden. Man kann das ESA-Feld als einen Energiefilter betrachten.

Das Prinzip des ESA-Feldes arbeitet folgendermaßen:

Das ESA-Feld besteht aus zwei gekrümmten Kondensatorplatten, auf denen ein konstantes Gleichstrompotential liegt. Treten nun Ionen in dies homogene elektrische Feld ein, so werden sie auf eine Kreisbahn gelenkt. Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Energie, gelangen

dabei auf verschiedenem Wege durch das ESA-Feld. Geringe Energie bedeutet auch geringe Geschwindigkeit. In diesem Fall werden die Ionen stärker vom negativen Potential angezogen, so dass sie auf einen kurzen Weg durch das ESA-Feld gelangen. Bei größerer Energie und daraus resultierender höherer Geschwindigkeit wirkt das Potential weniger auf die Ionen ein und beeinflusst die Flugbahn der Ionen geringer. Die Ionen bewegen sich also erst ein Stück in den Analysator hinein, ehe sie durch das Feld abgelenkt werden.

Für die elektrostatische Kraft im ESA-Feld gilt:

$$F_E = zeE \quad (3.15)$$

Man setzt die elektrostatische Kraft gleich der Zentrifugalkraft und erhält folgende Gleichung:

$$F_E = zeE = \frac{mv^2}{r} = F_Z \quad (3.16)$$

Durch Kombination der Gleichung 3.16 mit Gleichung 3.6ⁱ und Auflösen nach dem Radius r , ergibt sich dann folgendes:

$$r = \frac{2V}{zeE} \quad (3.17)$$

Die Separation der Ionen erfolgt also unabhängig der Masse nur nach der Energie.

3.2.1.3. Doppelfokussierende Instrumente

Die Kombination der beiden oben beschriebenen Analysatortypen führt nun zu doppel-fokussierenden Sektorfeldgeräten. In diesem Fall werden die Nachteile beider Einzelmethoden, jeweils ein *single-focussing* Prinzip zu sein, neutralisiert. Dazu wird das Prinzip, Ionen nach ihrem Impuls zu trennen (siehe Magnetfeld) mit dem Prinzip der Trennung nach der Energie, (siehe ESA-Feld) aufeinander abgestimmt. Zwei häufig genutzte Geometrien sind die 1934 von Mattauch [MAT34] und die 1953 von Nier [NIE53] entwickelte Variante. In dieser Arbeit wird eine inverse Nier-Johnson-Geometrie genutzt. Es handelt sich dabei um hochauflösende Geräte.

Der Vorteil von Geräten dieser Art ist die besonders einfache Registrierung von metastabilen Ionen, siehe Kapitel 3.3. Der erste Massenseparator kann auf die Vorläufermasse eingestellt werden und die Registrierung der metastabilen Zerfallsprodukte erfolgt mit dem zweiten Massenseparator. Dies gilt neben doppel-fokussierenden Instrumenten auch für Triple-Stage-Quadrupole.

3.2.2 Time-of-flight TOF

Das Prinzip eines TOFs ist, dass Ionen, die in etwa dieselbe kinetische Energie besitzen und in einem Hochvakuum in dieselbe Richtung fliegen, eine Geschwindigkeitsverteilung nach ihrer Masse aufweisen. Die Geschwindigkeit ist dabei umgekehrt proportional zum Masse/Ladungsverhältnis.

So wurden erste kommerzielle Geräte schon 1955 von der Bendix Corporation [BEN55] entwickelt. Grundannahmen für das TOF sind, dass die Ionen nach der Beschleunigung durch ein elektrisches Feld ihren Flug zur selben Zeit und am selben Ort beginnen. Die Ionen durchlaufen

ⁱ Siehe Abschnitt Magnetfeld 3.2.1.1.

nach der Beschleunigung eine feldfreie Driftstrecke, innerhalb derer sie sich massenselektiv separieren. Im Fall der Multiphotonenionisation erhält man so für jeden Ionisationspuls ein komplettes Massenspektrum.

Man erhält aus dem Flugzeitmassenspektrum nach folgender Gleichung direkt ein Massenspektrum:

$$\frac{m}{z} = \frac{2eV}{(2s + D)^2} t^2 \quad (3.18)$$

Die Ionen werden nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis aufgetrennt, D ist dabei die Driftstrecke im Flugrohr, s die Strecke in der Ionenquelle und eV die Beschleunigungsspannung. Die Gesamtflugzeit t ergibt sich aus der Summe aller Einzelflugzeiten.

Die schematische Darstellung eines linearen TOFs ist in Abbildung 3.14 zu sehen.

Zur Aufnahme eines Massenspektrums ist grundsätzlich eine Kalibrierung des TOFs notwendig. Dies erfolgt folgendermaßen: Man misst zwei bekannte Substanzen und bestimmt so die beiden Konstanten a und b folgender Gleichung.

$$t = a\sqrt{m} + b \quad (3.19)$$

Im linearen Flugzeitmassenspektrometer ist die Flugzeit nur eine Funktion des Masse/Ladungs-Verhältnisses, siehe Gleichung 3.18. Das Auflösungsvermögen eines TOFs wäre also unendlich hoch. Tatsächlich wird es durch verschiedene Faktoren vermindert [COT97]. Dazu zählen in erste Linie folgende:

- Raumladungseffekte, die durch die Coulombabstoßung zwischen geladenen Teilchen entstehen.
- Ortsunschärfe: Die Ionisationsquelle hat eine gewisse räumliche Ausdehnung, so dass Ionen gleicher Masse nicht exakt am selben Punkt entstehen.
- Energieunschärfe: Ein weiterer Punkt ist die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen, die nicht notwendigerweise Null ist; Ionen besitzen unabhängig von der Beschleunigung eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung.

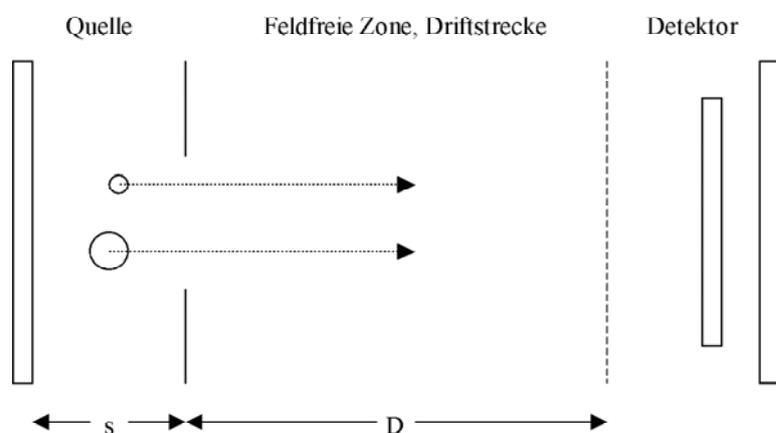


Abb. 3.4 Schematische Darstellung eines Linearen TOFs

Aus den oben beschriebenen Punkten entsteht eine räumliche Verteilung von Ionen gleicher Masse auf der Driftstrecke. Die so entstandenen Ionenpakete ziehen sich zum Teil so weit auseinander, dass es zu Überlagerungen mit Ionen anderer Massen kommen kann.

Die Ortsunschärfe lässt sich folgendermaßen erklären:

Ionen, die sich länger im Beschleunigungsfeld aufhalten, besitzen eine größere kinetische Energie. Die Dauer des Aufenthalts im Beschleunigungsfeld hängt davon ab, an welcher Stelle die Ionen in der Quelle gebildet werden. Ionen, die nicht in der Mitte der Quelle gebildet werden, befinden sich länger im Beschleunigungsfeld. Sie durchlaufen eine längere Flugstrecke, haben aber auch eine höhere Energie. Es gibt einen Punkt in der Driftstrecke, an dem alle Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis nahezu gleichzeitig ankommen, dem Ortfokus. Definiert ist der Ortfokus als der Punkt, an dem die Ionen gleich viel Zeit im Beschleunigungsfeld und in der Driftstrecke verbracht haben. Er liegt bei einer einstufigen Ionenquelle so nah an der Quelle, dass aufgrund der kurzen Flugstrecke keine ausreichende Massenseparation stattfindet. Die Auflösung lässt sich durch Einführung eines mehrstufigen Abzugfeldes erhöhen. Besonders bewährt hat sich die Einführung eines zweistufigen Abzugfeldes, entwickelt von Wiley und McLaren [WIL55] und Boesl et al. [BOE83]. Hier wird der Ortfokus weiter in den feldfreien Raum hineinverlegt und damit das Problem der relativen kurzen Strecke bis zum Ortfokus behoben.

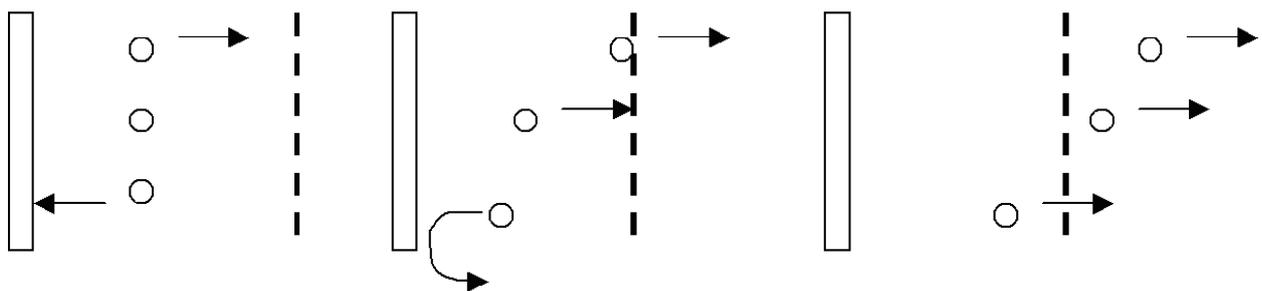


Abb. 3.5 Turn-around-time

Für die Energieunschärfe gilt:

Das Problem der isotropen Geschwindigkeitsverteilung entsteht durch die kinetische Energie der neutralen Moleküle und Fragmentierungseffekte bei der Ionisierung. Ein Ion kann anfangs gegen das Feld fliegen und hat, wenn es dann umkehrt, eine zeitliche Verzögerung, die *turn-around-time* [GUI95], siehe Abbildung 3.5. Um diesen Flugzeitfehler zu vermeiden, wurden verschiedene Techniken entwickelt, unter anderem das *time-lag-focussing* [WILL88]. Dabei werden die Ionen nicht sofort beschleunigt, sondern erst einen kurzen Moment nach der Ionisierung.

Eine erste Verbesserung der Auflösung wurde durch das von Mamyrin et al. [MAM73] entwickelte einstufige Reflektron erreicht. Bei einem zweistufigen Reflektron werden zwei verzögerte Spannungsfelder kombiniert. Die Feldstärke des ersten Feldes ist dabei größer, als die des zweiten Feldes. Meist wird dies dadurch erreicht, dass man eine höhere Spannung über einen kurzen Bereich anlegt. Das Prinzip ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Bei dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Reflektron handelt es sich um ein dreifach korrigiertes System. Dies wurde von Boesl et al. [BOE89] entwickelt

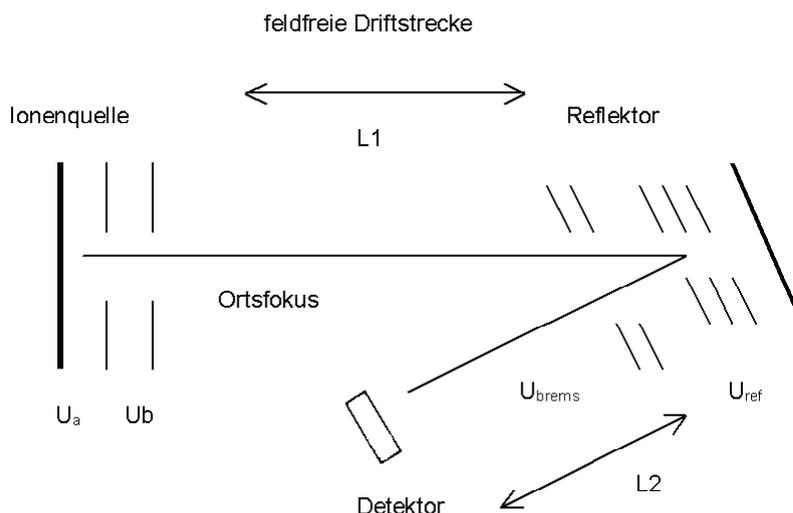


Abb. 3.6 Schematische Darstellung eines Reflektors mit zweistufigem Abzugsfelds

Die Ionen werden in einem elektrischen Feld abgebremst und unter einem Winkel auf den Detektor reflektiert. Es kommt dadurch zur Korrektur der unterschiedlichen kinetischen Energie massengleicher Ionen. Der Reflektor besteht aus zwei hintereinander geschalteten elektrischen Feldern, einem Bremsfeld U_{Brems} und einem Reflektionsfeld U_{Ref} , in dem die Ionen entgegengesetzt beschleunigt werden. Ionen mit großer kinetischer Energie und damit auch größerer Geschwindigkeit, erreichen den Reflektor früher, dringen aber auch tiefer in das Reflektorfeld ein. Dadurch verweilen sie länger im Reflektor, als langsamere Ionen. Durch eine geeignete Wahl der Driftstrecken können so die Zeitunterschiede zwischen Ionen gleicher Massen kompensiert werden. Das Auflösungsvermögen im ReTOF wird nur noch dadurch begrenzt, dass die Moleküle eine Geschwindigkeitsverteilung in alle drei Raumrichtungen besitzen.

3.3 Ionen im Massenspektrometer

3.3.1 Typen

In einem Massenspektrometer treten eine Vielzahl unterschiedlicher Ionen auf.

Prinzipiell werden positive Ionen gebildet und detektiert (siehe Gleichung 3.2). Negative Ionen werden bei Elektronenionisation üblicherweise gleichfalls gebildet (siehe Gleichung 3.3), wenn auch in sehr viel geringerer Ausbeute (0.1-1.0 %). Molekülionen sind positiv geladene Ionen, die aus dem Molekül durch Entfernen eines Elektrons entstehen. Dabei haben organische Substanzen meist eine gerade Anzahl von Elektronen, so dass ungradzahlige Molekülionen entstehen. Neben Molekülionen entstehen auch verschiedene Sorten von Fragmentionen, die entweder gradzahlig oder ungradzahlig sein können.



Für organische Verbindungen lässt sich für den Verbleib der Ladung die Stevenson-Regel anwenden, z.B. verbleibt die positive Ladung an dem Fragment mit der niedrigeren Ionisationsenergie [COO73].

Ionen, die in der Quelle entstehen und diese ohne Fragmentierung erreichen, sind stabile Ionen. Die Zeit bis zum Erreichen des Detektors beträgt etwa 10^{-5} s. Aufgrund großer innerer Energie fragmentieren einige Ionen schon in der Quelle und zwar in einem Zeitfenster bis zu 10^{-6} s. Hier spricht man von instabilen Ionen.

Metastabile Ionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie zwischen Quelle und Detektor fragmentieren, also in eine Zeitfenster von 10^{-5} bis 10^{-6} s. Metastabile Ionen wurden zuerst von Condon und Hipple [HIP45] 1945 beschrieben. Es sind Ionen, die unimolekular innerhalb des Massenspektrometers zerfallen. Metastabile Ionen geben Einblick in den Reaktionsmechanismus und die Ionenstruktur.

Die Abbildung 3.7 stellt die energetischen Konstellationen der stabilen, instabilen und metastabilen Ionen dar.

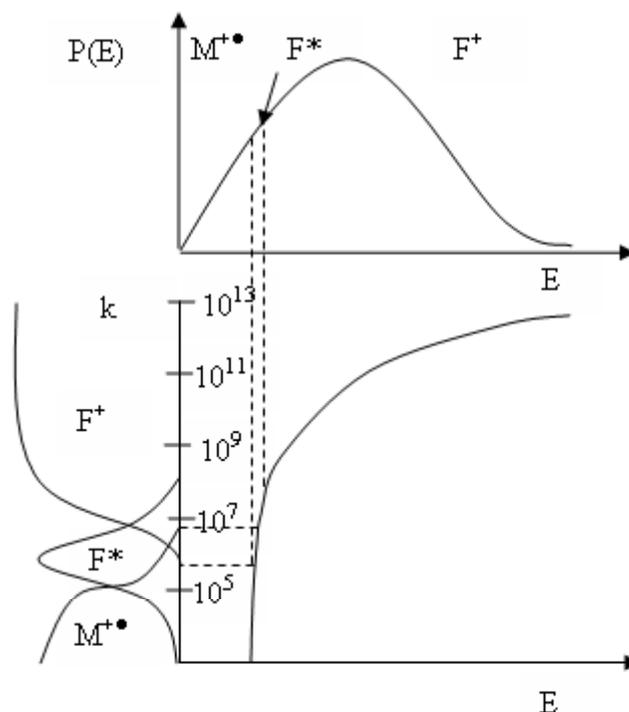


Abb.3.7 Schematische Darstellung der $k(E)$ -Kurve (unterer Bereich) und Darstellung der Verteilung der inneren Energie (oberer Bereich)

Der obere Teil der Abb. 3.7 stellt die Energieverteilung der einzelnen Ionen nach der Ionisierung und Equilibrierung dar. $M^{+\bullet}$ sind die stabilen, F^+ die instabilen und F^* die metastabilen Ionen. Im unteren Teil der Abb. 3.7 ist die Ratenkonstante logarithmisch gegen die innere Energie aufgetragen. Für die einzelnen Ionen lassen sich so folgende Ratenkonstanten ablesen:

- für instabile $k(E) \geq 10^6 \text{ s}^{-1}$,
- für stabile $k(E) \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$.

- Ionen mit Lebensdauern zwischen 10^6 und 10^4 zerfallen auf ihrem Flug zwischen der Ionenquelle und dem Detektor. Diese werden auch als metastabile Ionen bezeichnet.

Die metastabilen Ionen fragmentieren aus kinetischen Gründen stark verzögert im Vergleich zu den instabilen Ionen. Die Dissoziation erfolgt während des Fluges der Teilchen durch das Massenspektrometer, beispielsweise in den feldfreien Räumen zwischen den Analysatoren. Die relative Langlebigkeit der metastabilen Ionen führt dazu, dass die Teilchen bis zu ihrem Zerfall etwa 10^8 bis 10^9 Schwingungsperioden durchlaufen. Im Falle einer Fragmentierungsreaktion haben sie somit einen energetisch günstigen Zustand.

3.3.2 Untersuchung metastabiler Peaks

Zur Betrachtung unimolekularer Reaktionen und ihrer energetischen Zusammenhänge bietet sich die Untersuchung metastabiler Ionen an, weil sie während ihres Flugs durch das Massenspektrometer unimolekular zerfallen. Die Signalform der auftretenden Peaks ist dabei unterschiedlich. Die Form gibt einen Hinweis darauf, wie der Zwischenzustand der unimolekularen Reaktion durchlaufen wird.

So unterscheidet man für die metastabile Peaks prinzipiell drei Peakformen, wie in Abbildung 3.8 dargestellt.

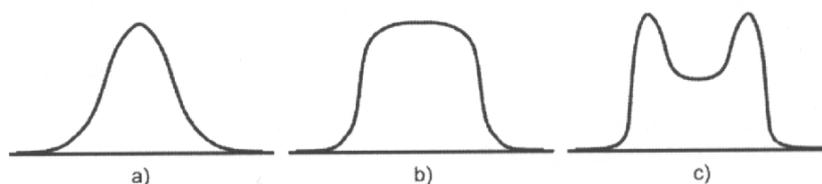


Abb. 3.8 Peakform metastabiler Ionen a) gaußförmig, b) flat-topped, c) dished-topped

Bei der unimolekularen Reaktion eines metastabilen Ions wird ein Teil der inneren Energie des Ausgangsions auf die entstehenden Fragmente als zusätzliche Translationsenergie übertragen [BEY73]. Die Größe dieses Energiebeitrages lässt sich anhand der Peakform des auftretenden Signals erkennen. Ein gaußförmiger Peak (Abb. 3.8a) ist ein Hinweis darauf, dass nur ein geringer Anteil an Energie übertragen wurde. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass ein einfacher Bindungsbruch vorliegt. Anders sind die energetischen Verhältnisse der anderen beiden Peakformen, flat-topped und dished-topped. Diese Peakformen geben Hinweise auf die Übertragung eines größeren Energieanteils auf die Fragmente. Die Übertragung von mehr Energie geht dabei meist auch mit Umlagerungsreaktionen einher. Der Unterschied dieser beiden Peakformen lässt sich durch die Richtung der Energieübertragung erklären. Im Falle der dished-topped Peaks wird die Energie nicht in Ausbreitungsrichtung des Ions übertragen.

Neben den oben beschriebenen einfachen Peakformen treten auch Überlagerungen von Peaks auf. Dies ist der Fall, wenn die Entstehung eines Fragments über zwei unterschiedliche Reaktionswege möglich ist. Die resultierende Peakform ist dann eine Mischung der unterschiedlichen Formen. Untersuchungen an Anisol von Cooks et al. [COO52] konnten dies 1952 das erste Mal zeigen.

Ein weiteres Beispiel ist der Verlust von NO im Falle des Nitrobenzols. In Abbildung 3.9 ist diese Überlagerung eines flat-topped Peaks mit einem gaußförmigen Signal zu sehen.

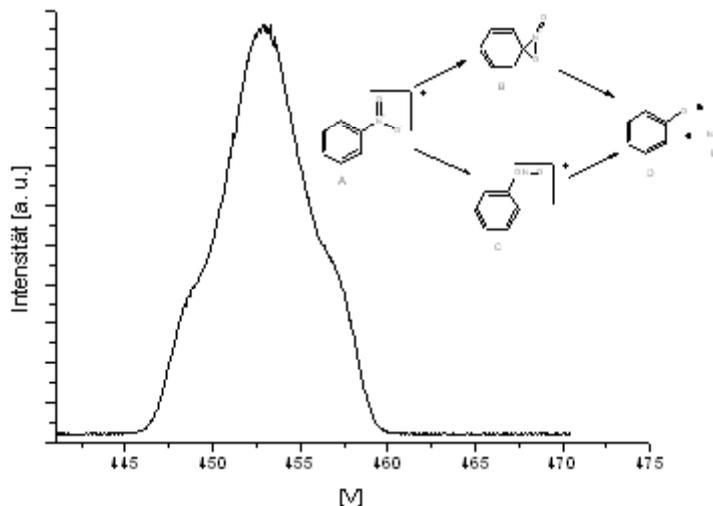


Abb. 3.9 Überlagerung von zwei unterschiedlichen Peakformen im Falle des Verlusts von NO[•] bei Nitrobenzol, dargestellt sind die beiden Reaktionswege, die zu den unterschiedlichen Peakformen führen

Experimentell sind metastabile Ionen leicht zugänglich durch die verschiedenen Messmethoden mit einem doppeltfokussierenden Massenspektrometer. Besonders geeignet sind Geräte mit inverser Nier-Johnson-Geometrie, die neben dem magnetischen Sektorfeld ein elektrostatisches Sektorfeld besitzen. Abbildung 3.10 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Geräts.

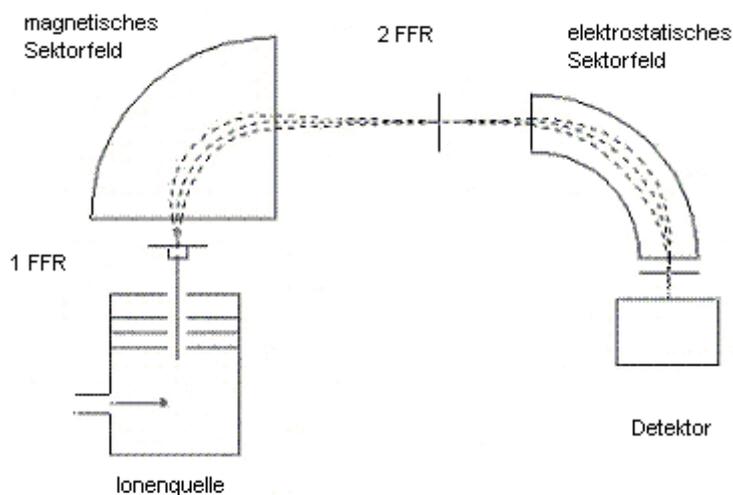


Abb. 3.10 Schematische Darstellung eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie

Dieses Gerät hat eine BE-Konfiguration, das heißt, das magnetische Sektorfeld ist vor dem elektrostatischen Sektorfeld angeordnet. Vor den beiden Analysatoren ist jeweils ein feldfreier

Raum (FFR). Ein Gerät dieser Art ermöglicht die Untersuchung metastabiler Ionen in beiden feldfreien Räumen.

Zur Registrierung von metastabilen Ionen im ersten feldfreien Raum (1. FFR) sowie für die Beobachtung von metastabilen Zerfällen in den Sektoren sind besondere Scan-Techniken entwickelt worden, bei denen Magnet und elektrostatischer Analysator gleichzeitig in unterschiedlichster Weise verändert werden. Diese Techniken werden zusammenfassend als Linked-Scan-Techniken bezeichnet. Eine dritte Technik zur Registrierung metastabiler Ionen ist der Hochspannungsscan oder HV-Scan. Hier werden alle Zerfälle registriert, die im Bereich der Ionenquelle während der Beschleunigung der Ionen durch das angelegte Potential entstehen.

Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy (MIKES) erlaubt die Messung metastabiler Fragmente im zweiten feldfreien Raum. Kommt es im 2. FFR zwischen Magnet und ESA zu einem Zerfall des metastabilen Ions in die Fragmentionen, so wird nach dem Impulserhaltungssatz die Energie auf beide Fragmente verteilt. Die entstandenen Fragmente haben entsprechend ihrer kinetischen Energie folgende Spannung im elektrostatischen Feld:

$$U_{Frag} = \frac{M_{Frag}}{M_{Vorl}} U_{Vorl}, \quad (3.22)$$

3.3.3 Freigesetzte kinetische Energie (*kinetic energy release* KER)

Nach Messung der metastabilen Ionen mit den oben beschriebenen Methoden lässt sich aus den Signalen der *kinetic energy release* KER berechnen. Dazu betrachtet man den unimolekularen Zerfall eines metastabilen Ions:



In Gleichung 3.22 entstehen aus dem Vorläuferion ein Fragment und ein Neutralteilchen. Das Signal dieses Fragmentions ist zumeist verbreitert [89,90moor]. Diese Verbreiterung ist Folge von zusätzlich übertragener Translationsenergie auf die Fragmente. Ein Anteil der inneren Energie des Vorläuferions wird während des Dissoziationsprozesses als *kinetic energy release* auf die Fragmente übertragen. Man spricht deshalb auch von zusätzlicher Translationsenergie oder freigesetzter kinetischer Energie. Dabei wird die Energie, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, bei einer unimolekularen Zerfallsreaktion auf alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt.

Betrachtet man den *kinetic energy release* genauer, so besteht dieser aus zwei Anteilen. Abbildung 3.12 stellt dies anschaulich dar. Abgebildet ist die Potentialenergiekurve einer unimolekularen Reaktion entlang der Reaktionskoordinate. Die Gesamtenergie der Reaktion ist ϵ . Die kritische Energiebarriere oder Schwellenenergie ist ϵ_0 , dies ist der Energiebeitrag, der die Reaktion generell stattfinden lässt. Die Energien ϵ^\ddagger und ϵ_0^r entsprechen der Produktenergie und damit dem *kinetic energy release*. Man unterscheidet dabei zwischen dem fixierten und nicht-fixierten Anteil. Der nicht-fixierte Anteil entstammt der Überschussenergie ϵ^\ddagger . Sie liefert den Anteil T^\ddagger . Die Überschussenergie ϵ^\ddagger liegt dabei oberhalb der Aktivierungsbarriere. Der zweite Anteil ist der fixierte Teil des *kinetic energy release*, er entstammt der Aktivierungsenergie der Rückreaktion ϵ_0^r . Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion lässt sich aus der Energie des Produkts und des Übergangszustandes berechnen. Die Überschussenergie entstammt den Berechnungen der Ratenkonstante für die Reaktion.

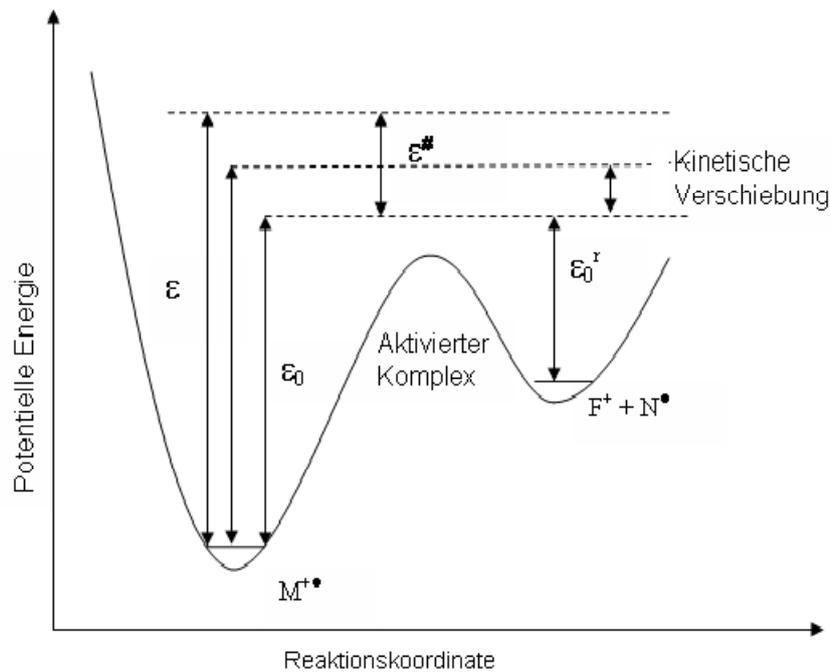


Abb. 3.12 Schematische Darstellung einer Potentialenergiekurve mit den Anteilen für KER (zur kinetischen Verschiebung siehe Kapitel 3.3.4)

Der *kinetic energy release* wird dann mittels folgender Formel beschrieben:

$$T = T^+ + T^r \quad (3.24)$$

Aus der Gleichung 3.24 ergeben sich zwei Grenzfälle:

$$T \cong T^+ \quad (3.25a)$$

$$T \cong T^r \quad (3.25b)$$

Im Fall a) weist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion einen sehr geringen Wert auf, so dass sie vernachlässigbar ist. Dies ist bei einfachen Bindungsbrüchen der Fall. Eine zweite Bedingung für diesen Grenzfall ist, dass der Wert für KER < 0.1 eV ist [LEV78]. Der Fall b) tritt auf, wenn die Reaktion eine große Aktivierungsenergie für die Rückreaktion aufweist.

Für diese beiden Grenzfälle liefern die Potentialenergiekurven (Abb.3.13) ein anschauliches Bild. Sie lassen sich anhand ihrer Kurven voneinander unterscheiden.

Einfache Bindungsbrüche, also Grenzfall a), zeichnen sich durch lockere Übergangszustände aus. Dabei sind sie in Struktur und Geometrie dem Produkt ähnlich. Die interne Überschussenergie ist auf alle Freiheitsgrade verteilt. Ein lockerer Übergangszustand ist meist auch ein später Übergangszustand. Da die Aktivierungsenergie der Rückreaktion in diesem Fall sehr gering ist, tritt keine Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion auf und der Übergangszustand lässt sich schwer lokalisieren. Allgemein haben exogene Reaktionen frühe Übergangszustände.

Anders bei Umlagerungsreaktionen, also Grenzfall b), sie zeichnen sich durch einen festen Übergangszustand mit einer geringeren Zustandsdichte aus. Diese Reaktionen besitzen eine Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion.

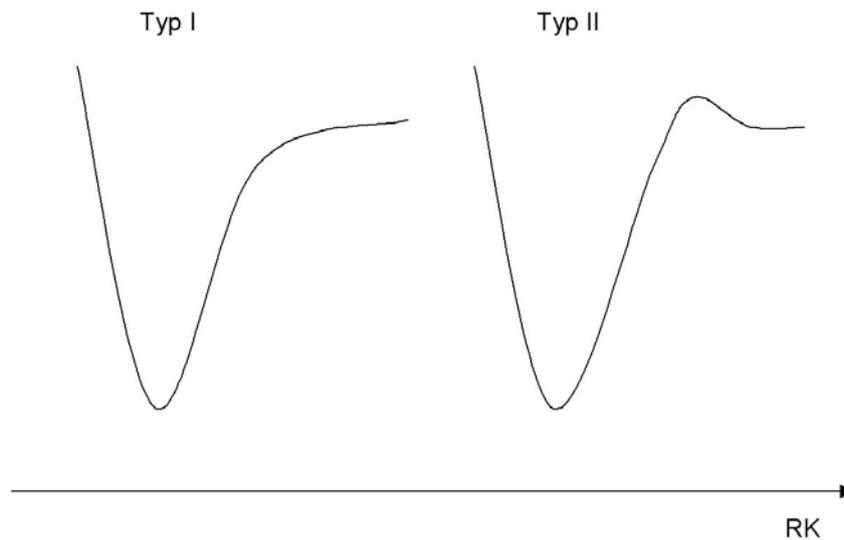


Abb. 3.13 Typ I lockerer und Typ II fester Übergangszustand

Die Berechnung von KER erfolgt aus der halben Peakbreite der aufgenommenen metastabilen Signale mittels folgender Formel [COO73]:

$$T = \frac{M_1 V}{16 M_2 M_3} \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2, \quad (3.26)$$

mit:

V	Beschleunigungsspannung in [kV]
M_1	Masse des Vorläuferions
M_2	Masse des metastabilen Ions
M_3	Masse des Neutralteilchens
ΔE	korrigierte Peakbreite des metastabilen Fragments in [V]
E	Peakmitte des Vorläuferions in [V]

3.3.4 Kinetische Verschiebung

Anhand von Abbildung 3.12 lässt sich noch ein weiteres Phänomen für die auftretenden Ionen im Massenspektrometer erklären, die kinetische Verschiebung. Ionen, die im Massenspektrometer erzeugt werden, treten erst ab einer bestimmten Elektronenergie auf. Der Schwellenwert für das Auftreten der Ionen ist die Auftrittenergie. Die Minimumenergie, bei der Ionen gebildet werden, ist die Ionisationsenergie. Die Ionisation erfolgt nach dem Franck-Condon-Prinzip^j. Die Minimumenergie, die notwendig ist, um eine Molekül mittels Elektronen-

^j Vgl. Kapitel 3.1.1

ionisation zu bilden, ist die vertikale Ionisationsenergie. Sie ist in bestimmten Fällen größer, als die adiabatische Ionisationsenergie, die Ionen in ihrem Grundzustand erzeugt. Damit hängt das Auftreten der Ionen nicht nur von der Schwellenenergie ε_0 ab, sondern auch von einem Anteil an Überschussenergie. Dieser Anteil ist die kinetische Verschiebung. Dies hat seine Ursache in der Beziehung zwischen der Ratenkonstante und der inneren Energie (vgl. Kapitel 2.21). Die kinetische Verschiebung ist erkennbar ein Teil der Überschussenergie, vgl. Abb. 3.12. Der Franck-Condon-Faktor führt für bestimmte Moleküle dazu, dass Ionen nur in einem hoch angeregten Schwingungszustand gebildet werden [BEY73]. Der minimale Betrag der Überschussenergie für Ionen, die im Massenspektrometer gebildet werden, ist die kinetische Verschiebung. Daraus lässt sich ableiten, dass die kinetische Verschiebung ein Maß für die Menge des gebildeten Ions ist. Dies lässt sich gut anhand des semilogarithmischen Plots der Ratenkonstante gegen die innere Energie darstellen. In Abbildung 3.14 sind zwei unterschiedliche Reaktionstypen dargestellt. Molekül B weist für das betreffende Zeitfenster (horizontal eingezeichnet) eine größere kinetische Verschiebung als Molekül A auf. Molekül B tritt mit größerer Intensität auf.

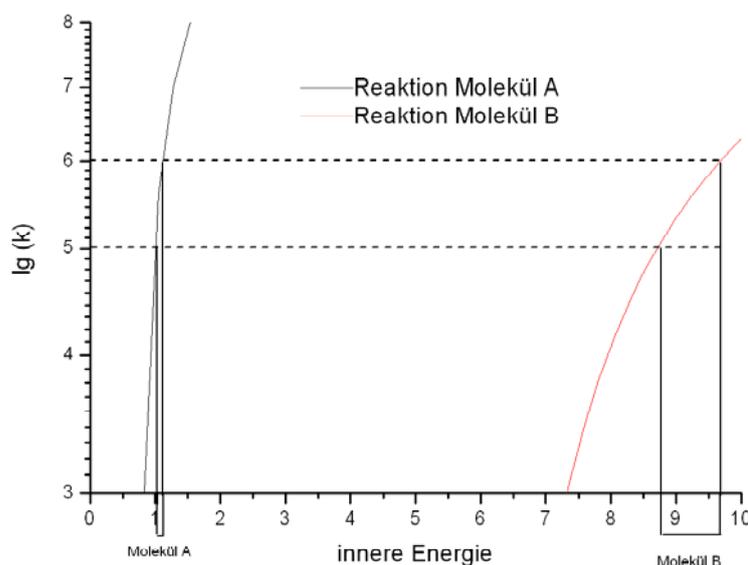


Abb. 3.14 Der Effekt der kinetischen Verschiebung am Beispiel zweier unterschiedlicher Reaktionstypen. Molekül A entsteht durch eine einfache Bindungsspaltung und Molekül B durch eine Umlagerungs-Dissoziationsreaktion. Horizontal ist das Zeitfenster für den metastabilen Zerfall im 2. FFR dargestellt.

4 Rechnungen

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Aufklärung der Fragmentierungsmuster der gemessenen Substanzen. Neben den experimentellen Ergebnissen liefern quantenmechanische Berechnungen Hinweise auf die Stabilität, die Energie und das Aussehen der entstehenden Fragmente. Die unimolekularen Reaktionen erfolgen in der verdünnten Gasphase ohne Energieaustausch mit der Umgebung oder durch Emission von Strahlung. Die Überschussenergie kann zu Umwandlungen während der Reaktion führen. Experimentell sind eine Bestimmung der potentiellen Energie des Übergangszustandes und des Bereichs um den Übergangszustand nicht möglich. Daher ist es sinnvoll, die potentielle Energie eines molekularen Systems mit quantenchemischen Verfahren zu berechnen. Zur quantitativen Charakterisierung einer Reaktion sind die Minima der Edukte und Produkte (Gleichgewichtsgeometrien) und mögliche Übergangszustände entlang des Reaktionspfades der jeweiligen Dissoziationsreaktionen zu bestimmen. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Diskussionsgrundlage für die experimentellen Ergebnisse. Gleichgewichtsgeometrien stellen dabei keine Schwierigkeiten dar.

Im Folgenden wird die in der Arbeit verwendete Dichtefunktionaltheorie erläutert. Auf DFT-Niveau wurden so für die entsprechenden Reaktionen adiabatische PES berechnet.

4.1 Density Functional Theory DFT

Alle quantenmechanischen Rechnungen beruhen auf der *Schrödingergleichung*. Ziel aller quantenmechanischen Rechnungen ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (4.1)$$

\hat{H} ist dabei der Hamiltonoperator für das Molekülsystem bestehend aus dem Kern und den Elektronen.

Man betrachtet dabei ein quantenmechanisches System, bestehend aus N Elektronen, die sich durch ein durch M Kerne definiertes Potential bewegen. Der dazugehörige Hamilton-Operator berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen, sowie zwischen Elektronen und Kernen untereinander und die kinetische Energie der Teilchen (siehe Gleichung 4.2):

$$\hat{H}_{el} = T_M + V_{MM} + T_N + V_{NN} + V_{NM}. \quad (4.2)$$

T bezeichnen die Operatoren der kinetischen Energie von Elektronen und Kernen. V definiert die Wechselwirkungen der Kerne und Elektronen. Die Lösungsfunktion der Gleichung hängt also von den Koordinaten aller Elektronen und Kerne ab. Eine analytische Lösung für größere Systeme, also Systemen mit mehr als einem Elektron, ist durch das rasch an Komplexität zunehmende Vielteilchensystem unmöglich. Eine deutliche Vereinfachung entsteht, indem man die Bewegung des Kerns und die der sehr viel leichteren Elektronen separiert (*Born-Oppenheimer-*

Näherung). Die Idee dahinter ist, dass sich die sehr viel mobileren Elektronen^k der Bewegung des Kerns instantan anpassen. Die Berechnung der elektronischen Struktur erfolgt mittels stationärer Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A}{r_{AB}} \quad (4.3)$$

Die Abstände zwischen Elektronen sind durch r_{ij} gegeben. Die Abstände zwischen den Kernen sind durch r_{AB} gegeben. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit \hat{H}_{el} ist die elektronische Wellenfunktion ψ und die elektronische Energie E .

Die Wellenfunktion ψ ist abhängig von den Koordinaten der Elektronen. Zur mathematischen Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze in der Forschung:

Erstens den wellenfunktionsorientierten Ansatz, die Hartree-Fock-Methode [HAR28], [FOC30] und ihre Erweiterungen und zweitens die Dichtefunktionaltheorie.

Die Hartree-Fock-Methode nähert die Vielteilchen-Wellenfunktion durch einen geeigneten Ansatz als Kombination von Einzelteilchenfunktionen an. Man erhält so alle notwendigen Informationen über das System; ihr Nachteil ist die Komplexität. Sie hängt von $4N$ Variablen für jedes der N Elektronen ab.

In der DFT ist das zentrale Element die Elektronendichte.

In den folgenden Abschnitten wird die Theorie der DFT ausführlich behandelt.

4.1.1. Hohenberg-Kohn-Theorem

1964 setzten Hohenberg und Kohn den Grundstein für die heute existierende Dichtefunktionaltheorie DFT [KOH64]. Mittels eines einfachen Widerspruchsbeweises konnten sie zeigen, dass der elektronische Grundzustand bereits vollständig durch die elektronische Dichte $\rho(r)$ definiert ist.

1. *Theorem*^l:

Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Teilchendichte des Grundzustands $\rho(r)$ und dem externen Potential $V_{ext}(r)$. Als unmittelbare Konsequenz ist der Erwartungswert o jeder Observablen O im Grundzustand damit ein eindeutiges Funktional der exakten Teilchendichte des Grundzustands.

$$o = \langle \Psi | O | \Psi \rangle = O[\rho(r)] \quad (4.4)$$

2. *Theorem*:

Das Funktional, mit dem die Energie des Grundzustands berechnet wird, liefert die niedrigste Energie, wenn es sich bei der Teilchendichte um die wahre Teilchendichte $\rho(r)$ im Grundzustand handelt.

Das bedeutet, das Energiefunktional $E[V_{ext}(r) \rho(r)]$ gehorcht einem Variationsprinzip in der Teilchendichte und wird bei konstanter Teilchenzahl N minimal:

^k Ein Proton wiegt 1800 mal soviel wie ein Elektron, was dem leichtesten aller Kerne entspricht dem ¹H

^l Zitat aus KOH64

$$E[V_{\text{ext}}(r), \rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) N(r) d^3(r) + F(N) \quad (4.5)$$

Das Funktional aus Gleichung 4.5 setzt sich aus der kinetischen Energie, der klassischen Hartree-Energie und einem Austausch-Korrelations-Energiefunktional zusammen. Alle Vielteilcheneffekte sind in diesem Austausch-Korrelations-Energiefunktional zusammengefasst. Die Teilchendichte ist so nur noch von einer Ortskoordinaten abhängig, was eine entscheidende Vereinfachung darstellt. Trotzdem enthält sie genauso viel Information, wie die sehr viel kompliziertere Wellenfunktion. Die physikalischen Observablen werden nun Funktionale der Elektronendichte.

Eine direkte Anwendung des Hohenberg-Kohn-Theorem ist aber nicht möglich, da die Form des Funktional aus Gleichung 4.5 unbekannt ist, bzw. die kinetische Energie unbekannt ist.

4.1.2 Kohn-Sham-Formalismus

Die Möglichkeit, das Hohenberg-Kohn-Theorem nutzbar zu machen, kam 1965 von Kohn und Sham [KOH65]. Sie fanden eine Lösung für das Problem, indem sie an einer möglichst realistischen Beschreibung der kinetischen Energie der Elektronen ansetzten. Dazu wird die Elektronendichte $\rho(r)$ als Teilchendichte eines fiktiven Vierteilchensystems beschrieben (*Kohn-Sham-System*). Die Teilchen haben dabei keine Wechselwirkungen untereinander und es wirkt ein effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ auf sie ein. Aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen kann die Zustandsfunktion als einfache Slaterdeterminante dargestellt werden:

$$\Psi_{\text{KS}} = \frac{1}{N!} \begin{pmatrix} \rho 1(r_1) & \dots & \rho 1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho N(r_1) & \dots & \rho N(r_N) \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Die kinetische Energie des Kohn-Sham-Systems beschreibt dabei die reale kinetische Energie sehr gut. Die Differenz wird durch die Einführung eines Austauschfunktionals E^{xc} ausgeglichen. Der Hauptteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen wird durch den Hartree-Term gegeben, der nur von der lokalen Dichte abhängig ist. Das Energiefunktional des realen Systems ist damit:

$$E[\rho] = E_{\text{KS}}^{\text{kin}}[\rho] + E^{\text{ne}}[\rho] + E^{\text{Hartree}}[\rho] + E^{\text{xc}}[\rho] \quad (4.7)$$

Die Austausch-Korrelations-Energie E^{xc} enthält neben Korrelationsbeiträgen auch Korrekturen der kinetischen Energie und der Selbstenergie.

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int V^{\text{xc}}(r)\rho(r) d(r) + E^{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (4.8)$$

E^{xc} ist der Teil der Gleichung, von dem nicht exakt bekannt ist, wie man ihn erhält. Das Hohenberg-Kohn-Theorem 3.1.1 gibt dabei vor, dass E und damit auch E^{xc} ein Funktional der Dichte ist. Wendet man nun das Variationsprinzip auf Gleichung 4.8 an, erhält man die KS-Orbitalenergien ε und das Austausch-Korrelations-Potential V^{xc} . Dieses ist die Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie E^{xc} nach der Dichte $\rho(r)$:

$$V^{\text{xc}}[r] = \frac{\delta E^{\text{xc}}[r]}{\delta \rho[r]} \quad (4.9)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich ebenso wie die Hartree-Fock-Gleichungen iterativ lösen. Sie werden nach der SCF-Methode (*self consistent field*) gelöst, indem die Elektronendichte zuerst geschätzt wird. Dafür wird für die Orbitale ein Basissatz eingesetzt. Das Potential V^{xc} wird aus der Energie E^{xc} berechnet, die während der Iteration gleich bleibt. Dann löst man die KS-Gleichungen und erhält eine neue Elektronendichte, die wieder eingesetzt wird, bis die berechneten Orbitale zu einem gesetzten Limit konvergieren.

Das größte Problem der Dichtefunktionaltheorie ist die Tatsache, dass das E^{xc} Funktional nur genäherter Natur ist. Dies enthält sämtliche Informationen über Austausch und Korrelation der Elektronen. Die einfachste Näherung ist die LDA (*local density approximation*) dabei wird angenommen, die Elektronendichte sei, lokal betrachtet, homogen. Es wird nach der Theorie des homogenen Elektronengases verfahren. Zur Bestimmung der Austausch-Korrelationsenergie E^{xc} wird von einem Separationsansatz ausgegangen:

$$E^{xc} = E^x + E^c \quad (4.10)$$

Hier ist die Aufteilung der Energie rein willkürlich. Um die örtliche Änderung der Dichte mit einzubeziehen, wird zur lokalen Dichte eine Gradientenkorrektur (GGA) addiert. Ohne diese Gradientenkorrektur versagt LDA gerade bei van-der-Waals-Bindungen und ist relativ schlecht in der Beschreibung von Wasserstoff-Bindungen.

Besonders häufig werden die von Becke, Perdew, Lee, Yang, Parr, Burke und Wang entwickelten Gradientenkorrekturen B3LYP für Austausch und Korrelation eingesetzt. Neben den reinen Dichtefunktionalen finden insbesondere die DFT/HF-Hybridmethoden breite Anwendung. Gemäß Becke [BEC98] wird hier der Beitrag zur Austauschenergie in einen LDA-Anteil und einen „exakten“, mit HF-Theorie berechneten Anteil aufgeteilt. Die Fehler der DFT-Rechnungen beruhen zum Teil auf der unzureichenden Beschreibung der Austauschenergie. Dagegen fehlen bei HF-Rechnungen wichtige Korrelationsbeiträge. In der vorliegenden Arbeit wird vornehmlich das Hybridfunktional B3LYP verwendet.

5 Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen der Arbeit verwendeten Apparaturen vorgestellt. Die Aufnahme aller Mass-analyzed Ion Kinetic Energy-Spektren wurden mit einem doppel-fokussierenden Massenspektrometer mit inverser Nier-Johnson-Geometrie aufgenommen, dem VG-ZAB-2f. Alle EI-Massenspektren wurden mit diesem Gerät erzeugt. Speziell die Matrix-substanzen in Kapitel 6 wurden zum Vergleich mit einem zweiten System untersucht. In diesem Fall wurde eine Kopplung von Multiphotonenionisation an ein TOF-Massenspektrometer verwendet.

Im zweiten Teil des Kapitels werden die durchgeführten Rechnungen im Einzelnen erläutert. Dazu wird auf das jeweilige Procedere gesondert eingegangen. Alle benutzten Systeme und Programme werden kurz vorgestellt.

5.1 Experiment

5.1.1 ZAB-2f

Das VG MM ZAB-2f ist ein hochauflösendes doppel-fokussierendes Sektorfeldgerät, zu sehen in Abbildung 5.1. Das Instrument hat eine B-E-Geometrie^m.



Abb. 5.1 MM-VG-ZAB-2f

^m B: Magnetfeld, E: elektrostatisches Feld

Das ZAB-2f ist in erster Linie entwickelt worden, um den Anforderungen der organischen Chemie zu genügen. Dabei besticht es durch eine Kombination von Hochauflösung und hoher Empfindlichkeit. Der dazugehörige Analysator ist entwickelt worden, um alle Abbildungsfehler ersten und zweiten Grades auszugleichen. Zusätzlich gibt es noch eine Unschärfekorrektur und einstellbare Spalte vor den Feldern. Alles zusammen führt zu einer Auflösung von 100 000. Der Massenbereich liegt bei 1-1500 Da.

Einlasssystem

Das ZAB-2f hat vier unterschiedliche Einlasssysteme:

- direkter Einlass
- Septumeinlass,
- GC-Einlass
- Batcheinlass.

Die festen Proben wurden über das direkte Einlasssystem mittels einer beheizbaren Schubstange in die Ionenquelle eingeführt. Flüssige Proben wurden durch das Nadelventil eingespritzt und bis zur Ionenquelle geheizt.

Ionenquelle

Die Ionenquelle wurde nur im EI-Modus benutzt, ein Umschalten zwischen EI und CI ist möglich. Zur Ionisation wurden mehrheitlich 70 eV verwendet, eine Ausnahme bildeten nur die Clusterverbindungen, die zusätzlich mit 40 eV gemessen wurden. Die Temperatur in der Quelle lag bei 210 °C und der Druck bei ca. 10^{-7} torr.

Analysator

Nach dem ersten feldfreien Raum folgt der Magnet mit einem Radius von 30 cm. Man kann ihn zwischen Feld- und Massenregulation variieren. Im zweiten feldfreien Raum befindet sich die Zelle, in die im Fall der Collision-Induced-Experimente (CID) das Stoßgas eingelassen werden kann. Dies wurde vornehmlich zur Untersuchung der Cluster in Kapitel 8 verwendet. Mit einem Radius von 38 cm folgt nun das elektrostatische Feld

Detektor

Der Detektor ist ein 17stufiger Venetian Blind Elektronenverstärker (Sekundärelektronenvervielfacher SEV). Er erreicht eine Verstärkung des Signals von 10^6 . Die Empfindlichkeit selbst kann am Gerät in 13 Schritten von 10^{-4} bis 10^{-10} verändert werden. Die Datenaufnahme erfolgt über eine in den PC eingebaute A/D-Wandler-Karte. Ausgelesen und gespeichert wurden die Daten mittels eines Lab-VIEW-Programms [diplomarbeit].

5.1.2 Bruker TOF

Die MuPI-MS-Aufnahmen im Rahmen der Untersuchungen der MALDI-Matrices wurden mit einem Prototyp des Bruker-Franzen TOF-1-Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt.

Einlasssystem

Für leicht flüchtige Substanzen besitzt das ReTOF-MS ein Gaseinlasssystem, welches durch ein Ventil direkt in die Desorptionskammer führt. Feste Proben werden auf einen Graphitstab mit einer Länge von 3 cm und einem Durchmesser von 6 mm aufgebracht. Dazu wurde jeweils eine Spatelspitze der zu untersuchenden Substanz in ca 0.1 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und das ganze zur besseren Fixierung mit 8 Tropfen Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Diese Lösung wurde gleichmäßig auf den Graphitstab aufgebracht und getrocknet. Über eine Schleuse wird der Stab in die Desorptionskammer eingeführt. Die Desorption fester Proben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, erfolgte mit einem CO₂-Laser im Wellenlängenbereich 1064 nm. Der Graphit ist dabei resonant mit der IR-Strahlung des CO₂-Lasers. Die Probe wird sehr schnell aufgeheizt und gelangt relativ unfragmentiert in die Gasphase. Die Moleküle expandieren jetzt in das Gerät und werden von dem aus der Ventildüse austretenden Jetstrahl in Richtung Skimmer gelenkt. Das Jetventil wird gepulst angesteuert. Als Trägergas wird Argon verwendet. Es erfolgt eine Abkühlung der Probenmoleküle durch die Argonmoleküle. Im Jetstrahl kommt es zu Stößen zwischen Trägergas und Probenmolekül, das so in Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden abgekühlt wird, indem die ungerichtete Bewegung der Probenmoleküle durch die Stöße in eine gerichtete Translationsbewegung in Richtung Skimmer umgewandelt wird. Am Ende der Desorptionskammer schneidet der Skimmer die weniger gut gekühlten Bereiche des Jetstrahls aus und nur der optimal gekühlte mittlere Bereich des Strahls gelangt in die Ionisationsquelle.

Ionenquelle

Zur Ionisation der Probenmoleküle wurde das MOPO-System (Master Oszillator Power Oszillator) verwendet. Es handelt sich dabei um ein Festkörperlasersystem der Firma Spectra Physics, das den Bereich von Infrarot bis Ultraviolett abdeckt. Es arbeitet nach dem Prinzip eines OPO-Systems (Optisch Parametrischer Oszillator). Das MOPO-System wird mit einem Nd-YAG-Laser, Modell Quantum Ray PRO-223-30, bei einer Wellenlänge von 355 nm gepumpt.

Die so erzeugten Ionen werden mittels einer zweistufigen Beschleunigungseinheit in Richtung der ersten Driftstrecke des Flugrohrs beschleunigt. Damit die Ionen nicht zurück zum Skimmer fliegen, befindet sich zwischen der Beschleunigungseinheit und dem Skimmer eine Repellerplatte, der ein Potential anliegt. Durch die Beschleunigungseinheit kommt es zur Fokussierung des Ionenstrahls.

Analysator

Nach der Beschleunigungseinheit der Ionenquelle folgt eine elektronische Linse, die weitere Divergenz des Strahls im Flugrohr vermeidet. Der Reflektor ist dritter Art auskorrigiert und besitzt 32 Reflektorplatten. Die ersten beiden Stufen wirken mit jeweils 80 V bzw. 420 V als

Bremsfelder. In der dritten Stufe werden die Ionen abgebremst und dann in die entgegen gesetzte Richtung beschleunigt.

Detektor

Als Detektor wird ein MSP-Detektor (multi sphere plate) der Firma El-Mul eingesetzt. Bei dieser Art Detektor sind mehrere sphärische Glasschichten hintereinander angeordnet. Auf je einer Seite der Glasschicht ist eine Kathodenschicht aufgebracht. Zwischen den Schichten liegt eine Potentialdifferenz an.

Die Detektorsignale werden an ein Oszilloskop der Firma LeCroy, Typ LSA 1000 übergeben. Das Oszilloskop wird auf den Laserpuls der Ionisationslaser getriggert. Über eine 10/100-Base-T-Ethernet Schnittstelle ist es mit einem Computer verbunden. Die Daten werden mittels des Programms Calisto [GUN00] ausgelesen.

Eine ausführliche Beschreibung des Geräts ist in [ALT04] zu finden.

5.2 Rechnungen

5.2.1 Optimierungen

Bei der Auswahl der quantenmechanischen Methoden gilt es, mehrere Faktoren zu beachten:

- Es sollen alle beobachteten Substanzen der Kapitel 6 und 7 berücksichtigt werden. Die entsprechenden Radikale bestehen aus bis zu 30 Atomen (Diethylphthalate) und bestimmen durch ihre Größe die noch anwendbaren Methoden.
- Alle betrachteten Moleküle sollten mit den identischen Methoden charakterisiert werden, um so die Vergleichbarkeit nicht durch Unterschiede in den Methoden zu überlagern.
- Alle betrachteten Spezies sind Radikale.
- Es werden die Strukturen und Schwingungsfrequenzen der optimierten Grund- und Übergangszustände benötigt. Die Schwingungsfrequenzen sind Eingabewerte für die nachfolgenden kinetischen Rechnungen.
- Die zweite wichtige Größe für die kinetischen Rechnungen ist die Schwellenenergie E_0 . Sie sollte mit hoher Genauigkeit durch die quantenmechanischen Rechnungen vorhergesagt werden.

In einem ersten Schritt wurden verschiedene Programmpakete am Molekülion der Vanillinsäure verglichen. Dazu wurden Optimierungen des Molekülions mit Gaussian 03 [Gaussian] und Molpro [Molpro] durchgeführt. In der Tabelle 5.1 sind die Energieminima für das Molekülion der Vanillinsäure für Gaussian 03 und Molpro aufgeführt. Neben den Programmpaketen wurden hier bereits zwischen verschiedenen Basisätzen verglichen. In beiden Fällen wurde DFT[B3LYP] verwendet, um die Programme direkt vergleichen zu können. Die berechneten Energien weisen signifikante Unterschiede auf. Dies hat seine Ursache darin, dass das Hybrid-funktional B3LYP in beiden Programmpaketen unterschiedlich definiert ist. In Tabelle 5.1 erkennbar, führt Molpro mit dem kleineren Basissatz 6-31G zum niedrigsten Energieniveau für das

Molekülion. Allerdings zeigt sich in weiteren Rechnungen mit Molpro, dass die Zustände schlechter konvergierten, als bei Gaussian 03.

Methode	Programm	Energie [hartree]
B3LYP/6-31G*	Molpro	-609.7038
B3LYP/6-311G**	Molpro	-610.1095
B3LYP/6-31G**	Gaussian03	-610.4482
UB3LYP/6-311G**	Gaussian03	-610.4585

Tabelle 5.1 Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung des Energieminimums am Beispiel des Molekülions der Vanillinsäure

Für die Abspaltung der Hydroxylgruppe vom Molekülion wurden die Potentialenergiekurven mittels beider Programmpakete berechnet. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede in den berechneten Energiedifferenzen. In Abbildung 5.2 sind die beiden Potentialenergiekurven dargestellt. Die Berechnung mit Molpro führt zu einer deutlich höheren Schwellenenergie. Der berechnete Übergangszustand tritt in diesem Fall später auf.

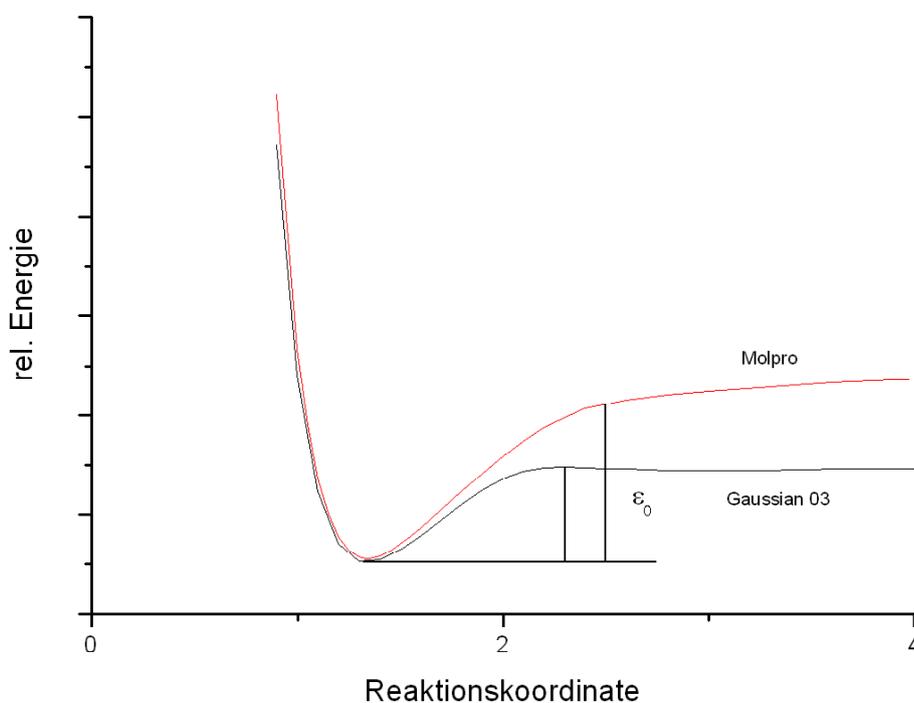


Abb. 5.2 Vergleich der beiden Programme Molpro und Gaussian 03 anhand der Potentialenergiekurve für die Hydroxylabspaltung vom Molekülion der Vanillinsäure

Die zweite Reaktion des Moleküliions der Vanillinsäure, die Methylabspaltung, wurde auf dieselbe Art verglichen. Hier ließ sich mit Molpro keine Konvergenz für den Übergangszustand erreichen. Alle weiteren Rechnungen wurden deshalb mit Gaussian 03 durchgeführt.

Für Gaussian 03 wurden dann verschiedene Methoden miteinander verglichen. Das Energieminimum wurde am Beispiel des optimierten Moleküliions der drei Matrixsubstanzen berechnet. Explizit verglichen wurden Optimierungen, die mittels DFT[B3LYP], MP2 und MP4 durchgeführt wurden. Für MP4 ließ sich keine Konvergenz für die zu berechnenden Moleküliionen erzielen, so dass hier keine Energiewerte angegeben werden können. Die berechneten Energieminima für DFT[B3LYP], MP2 weisen deutliche Unterschiede auf, siehe Tabelle 5.2.

Substanz	Methode	Energie [hartree]
Vanillinsäure	UB3LYP/6-311G++(d,p)	-610.5478
	UMP2/6-31G+	-607.977
Ferulasäure	UB3LYP/6-31G+(d,p)	-688.1715
	UB3LYP/6-311G+(d,p)	-687.9528
	UB3LYP/6-311G++(d,p)	-687.6684
	UMP2/6-311G++	-683.9014
Sinapinsäure	UB3LYP/6-311G++	-802.1983
	UMP2/6-311G++	-797.7726

Tabelle 5.2 Mittels DFT[B3LYP] und UMPS berechnete Energieminima für die Moleküliionen der MALDI-Matrixsubstanzen (aufgrund des Radikalcharakters der Strukturen wurden alle Rechnungen unrestricted durchgeführt)

Die MP2-Methode liefert in allen Rechnungen deutlich geringere Energieminima für die Moleküliionen. Allerdings ließ sich für keinen der zu berechnenden Übergangszustände Konvergenz mit dieser Methode erzielen. Aus diesem Grund ließ sich keine der Potentialenergiekurven mit UMP2 berechnen. Zu den Größen, die anhand der quantenmechanischen Rechnungen erhalten werden sollten, zählen die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen. Aus den oben diskutierten Ergebnissen ist ersichtlich, dass signifikante Unterschiede in den Energie schon bei der Wahl verschiedener Basissätze auftreten. Im Fall der Ferulasäure sind Energien aus Berechnungen mit verschiedenen Basissätze angegeben, vgl. Tabelle 5.2. Daraus lässt sich ableiten, dass nur Rechnungen mit einer identischen Methode die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse gewährleisten [KOC01]. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Rechnungen auf die DFT[B3LYP]-Methode zurückgegriffen. Zurzeit ist DFT die Methode der Wahl für Systeme dieser Größe [KOC01]. In einzelnen Fällen konnte für bestimmte Übergangszustände auch mit dieser Methode keine Konvergenz erzielt werden. Für die Cluster in Kapitel 8 ließen sich keine aussagekräftigen Ergebnisse mehr erzielen.

Das allgemeine Vorgehen bestand aus der Identifizierung des energetisch günstigsten Konformers. Zu jeden Molekulation wurde der korrespondierende Übergangszustand berechnet. Jeder Geometrieoptimierung folgte eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf dem entsprechenden theoretischen Niveau. Gleichgewichtsstrukturen wurden durch das alleinige Auftreten von reellen Schwingungsfrequenzen und positiver Eigenwerte der Hesse-Matrix verifiziert. Die Übergangszustände wurden durch genau eine imaginäre Schwingungsfrequenz und einen negativen Eigenwert, entsprechend einem Sattelpunkt auf der Potentialenergiefläche, bestimmt.

5.2.2 Kinetische Berechnungen

Die Kombination von quantenmechanischen und kinetischen Rechnungen hat das Ziel, ein Modell für die bei einer Reaktion ablaufenden Elementarprozesse aufzustellen. Decken sich Modell und die Messung der Reaktion in ihren Auswirkungen, so kann man aus dem Modell Aussagen zur Konzentrationszeitabhängigkeit erhalten. Eine Stoffkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt zu kennen ist notwendig, um eine optimale Reaktionszeit zu berechnen und so ein Synthesziel zu erreichen. In jedem Fall steht am Anfang die Modellierung einer Reaktionskinetik. Dabei wird ein kinetisches Schema aufgestellt, nachdem der Reaktionsmechanismus abläuft und mit dessen Hilfe die Ratenkonstante ermittelt wird.

Im Falle der Massenspektrometrie ist die Theorie schon ausführlich in Kapitel 2.2 dargelegt worden, so dass im Weiteren nur auf die wesentlichen Teile der Berechnung eingegangen wird. Der Massenspektrometrie liegt die Theorie der unimolekularen Dissoziationsreaktion zugrunde, siehe Kapitel 2.1. Die Berechnungen der Ratenkonstanten für die auftretenden Dissoziationsreaktionen wurden mit den Programm-Paketen Unimol [GIL94] und MassKinetics [VEK01] durchgeführt.

Daten, die für die Berechnungen der spezifischen Ratenkonstanten $k(E)$ notwendig waren, wurden den quantenmechanischen Rechnungen entnommen. Dazu zählen die Rotationskonstanten der Molekülradikalkationen und die ihrer Übergangszustände. Ebenfalls aus den quantenmechanischen Berechnungen stammen die harmonischen Schwingungsfrequenzen, sowie Position und Höhe etwaiger Energiebarrieren, für die nun bei Vernachlässigung der J-Abhängigkeit gilt:

$$V_{\text{eff}}(r^{\pm} \mp) = E_0 \quad (5.1)$$

Konkret wurden die Energien aus den DFT[B3LYP]-6-311G++**-Optimierungen und Energy-Scans genutzt. Zu den Freiheitsgraden, die als aktiv angenommen werden und so Energie mit der Reaktionskoordinate austauschen, zählen standardmäßig alle Schwingungen. Dabei kann man abwägen, ob man die niederfrequenten Schwingungen anstatt als harmonische Schwingung als Torsion oder interne Rotation in einem winkelabhängigen, sterischen Hinderungspotential beschreibt. Im Fall der untersuchten multifunktionalen aromatischen Systeme wurde davon abgesehen, da durch die Größe der Radikale eine eindeutige Zuordnung der internen Rotationen zu den Normalschwingungen nicht möglich war. Die entscheidende Schwierigkeit resultiert aus der Überlegung, dass korrespondierende Schwingungsmoden im Grundzustand und im Übergangszustand nicht unterschiedlich approximiert sein sollten. Dies wird erst deutlich, wenn man dabei beachtet, dass Reaktionen über mehrere Reaktionskanäle verlaufen können. Möchte man ein

physikalisch korrektes Modell benutzen, so erfordert dies die simultane Berücksichtigung aller möglichen Übergangszustände des Moleküls.

6 Matrixsubstanzen

Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Untersuchungen ausgewählter MALDI-Matrixsubstanzen vorgestellt und diskutiert. Als Substanzen wurden die beiden Zimtsäurederivate Ferula- und Sinapinsäure und das Benzoessäurederivat Vanillinsäure gewählt. Die Kinetik und Energetik der Reaktionen sind neben der Aufklärung des Fragmentierungsmechanismus das zentrale Ziel der Untersuchung.

In der UV-MALDI sind die drei hier vorgestellten Substanzen gängige Matrixsubstanzen. Ihr Fragmentierungsverhalten ist bisher vollständig ungeklärt. Für die hier aufgeführten Untersuchungen war die Aufstellung entsprechender Fragmentierungsschemata ein erstes Ziel. Neben den auftretenden Fragmenten ist der *kinetic energy release*, also der Betrag an Energie, der bei dem Dissoziationsprozess an zusätzlicher kinetischer Energie übertragen wird, von großem Interesse. Die Frage, ob dieser Energiebetrag von einer entsprechenden Größe ist, um einen Einfluss auf die Prozesse zu haben, die bei der MALDI zur Ionisation der Analytmoleküle führen, ist ein weiterer Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen.

Die Größe an *kinetic energy release* ist ein Maß für das Durchlaufen des Übergangszustandes bei der unimolekularen Reaktion. Die betrachtete Freisetzung kinetischer Energie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem fixierten Anteil, dies ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion und dem nicht-fixierten Anteil, der notwendigen Überschussenergie. Beide Anteile sind aus den theoretischen Daten zugänglich. Der zweite Schwerpunkt der Untersuchung lag in der Berechnung theoretischer Daten und ihrem direkten Vergleich zum Experiment. Die thermodynamischen Rechnungen wurden mit *ab-initio*-Methoden durchgeführt. Sie geben Informationen über die Strukturen einer Reaktion und ihrer energetischen Konstellationen. Zu den Energien, die aus diesem Verfahren gut zugänglich sind, zählen die Schwellenenergie und die Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Diese Rechnungen wurden mit Gaussian 03 durchgeführt. Die gewählte Methode für alle hier vorgestellten Ergebnisse ist DFT [B3LYP] mit dem Basissatz 6-311G++. Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden im Rahmen der *ab-initio* Methoden durchgeführt. Ziel war es dabei, Konvergenz und Vergleichbarkeit für alle betrachteten Systeme zu erhalten. Am Beispiel der Vanillinsäure wurden Berechnungen mittels der Programmpakete Gaussian 03 und Molpro durchgeführt. Mit Gaussian 03 wurden Optimierungen der drei Molekülonen der MALDI-Matrixsubstanzen verglichen. Als Methoden wurden DFT [B3LYP] und MP2 zur Optimierung genutzt. Eine ausführliche Diskussion zur Wahl der Methode ist in Kapitel 5.3.1 zu finden. Es zeigte sich in den weiteren Berechnungen, dass Konvergenz für die potential energy scans nur mittels der DFT-Methode zu erreichen war. Alle weiteren Berechnungen wurden dann zur besseren Vergleichbarkeit und Konvergenz mit dieser Methode durchgeführt

Die Grundlage für die kinetischen Rechnungen ist die RRKM-Theorie. Mittels der Programme Unimol und MassKinetics wurden die Ratenkonstanten der Dissoziationsprozesse berechnet. Anhand dieser Ergebnisse ließ sich die notwendige Überschussenergie für das Zeitfenster des metastabilen Zerfalls berechnen.

Mit den aus den beiden Verfahren berechneten Anteilen ist ein direkter Vergleich mit dem *kinetic energy release* des Experiments möglich. Dieser Vergleich erlaubt eine Aussage über die Größe an freigesetzter kinetischer Energie und darüber hinaus, ob dieser Betrag einen Einfluss auf den MALDI-Prozess haben kann. Für die Aufklärung des Fragmentierungsverhaltens der

Substanzen ist die Größe an freigesetzter kinetischer Energie entscheidend, da sie einen direkten Hinweis auf die Art der Zerfallsreaktionen gibt.

6.1 Einführung und Stand der Forschung

Die MALDI hat sich auf der Basis der Laserdesorption [las] entwickelt. Bei der Laserdesorption wird die Probe auf einer Metalloberfläche mittels eines gepulsten Lasers bestrahlt. Die so in die Gasphase gelangenden Analytmoleküle weisen eine starke Fragmentierung und eine geringe Intensität auf. Erst der Einsatz von Matrixsubstanzen machte die Desorption großer Moleküle möglich. Erste Versuche gab es 1985 mit Laserdesorption an Aminosäure von Karas et al. [KAR85]. 1988 konnten dann im Bereich der UV-Laser mittels organischer Matrixsubstanzen von Tanaka et al. [TAN88] und Karas et. al. [KAR88] realisiert werden.

Anfangs war die herrschende Meinung, dass eine geeignete Matrixsubstanz sich dadurch auszeichnet, dass sie bei der entsprechenden Laserwellenlänge ein Absorptionsmaximum besitzt und so die Desorption und Ionisation des Analyten fördert. Gesicherte Erkenntnis ist bisher nur, dass die MALDI-MS bei entsprechend „gelungener“ Probenpräparation es ermöglicht, selbst makromolekulare Substrate fast unzerstört in die Gasphase zu bringen. Nur die „gelungene“ Probenpräparation und die Matrixwahl sind noch ein empirisches Unterfangen. Für den Grad der Fragmentierung des Analyten kann die Wahl der Matrix entscheidend sein [KAR95]. So gibt es für kleinere Matrixsubstanzen ein Schema, in dem sie in zwei Gruppen hot and cold unterteilt werden und welches einen Hinweis auf den Fragmentierungsgrad des Analyten gibt.

Bei der klassischen MALDI-MS kokristallisiert man die hochmolekularen Proben auf einem metallischen Target mit niedermolekularen Matrixsubstanzen. Zu den hochmolekularen Proben zählen beispielsweise Gemische aus Polymeren oder Biopolymeren wie Peptiden, Proteinen und Nukleinsäuren [JUH93], [WU94], [BER98].

Über die benutzten Matrixsubstanzen ist bisher wenig bekannt, ihr Verhalten ist weitgehend unerforscht. Prinzipiell handelt es sich bei diesen um multifunktionale aromatische Systeme. Derzeit sind auch Gemische verschiedener Matrixsubstanzen in Gebrauch []. Für den Bereich der UV-MALDI bieten sich multifunktionale aromatische Systeme an, die neben der Carboxylfunktion auch eine Hydroxylgruppe aufweisen.

Zu den UV-MALDI-Matrixsubstanzen zählen die im Folgenden untersuchten Substanzen:

- das Benzoessäurederivat Vanillinsäure.
- die beiden klassischen Zimtsäurederivate Ferula- und Sinapinsäure.

Zu Beginn der Forschung benutzte man Nicotinsäurederivate als MALDI-Matrixsubstanzen. 1989 entdeckten Chait et al. [CHA89] Zimtsäurederivate, insbesondere Sinapinsäure, als geeignete Matrices für UV-MALDI. Für Proteine und Peptide sind außerdem noch HCCA [BEA92] und Benzoessäurederivate, wie 2.5-Dihydroxybenzoessäure [HUT92], gut geeignet. Das massenspektrometrische Verhalten substituierter Zimtsäure wurde bereits von Schaldach et al. 1987 untersucht [GRÜ87]. Das Fragmentierungsverhalten der hier untersuchten Zimtsäurederivate wird mit den dort diskutierten Fragmentierungsergebnissen verglichen. Entsprechende Ähnlichkeiten und Unterschiede werden jeweils anhand der Ferula- und Sinapinsäure diskutiert.

6.2 Vanillinsäure

Zu Beginn wurde die kleinste der drei Matrixsubstanzen untersucht, die Vanillinsäure (vgl. Abb. 6.5/6.6), ein Benzoesäurederivat.

6.2.1 Fragmentierungsverhalten

Die EI-Spektren sind bereits in entsprechenden Bibliotheken veröffentlicht [Whiley, NIST]. Die Tabelle 6.1 zeigt alle Fragmente, die in EI und MuPI-Spektren gemessen wurden.

Ion [m/z]	EI [%]	Nist [%]	MuPI [%]
168	100	100	100
153	59	55	29
151	19	14	35
125	48	23	-
124/123	5	1	19

Tabelle 6.1 Relative Intensitäten einiger ausgewählter Fragmente im Vergleich EI / MuPI, für die Vanillinsäure

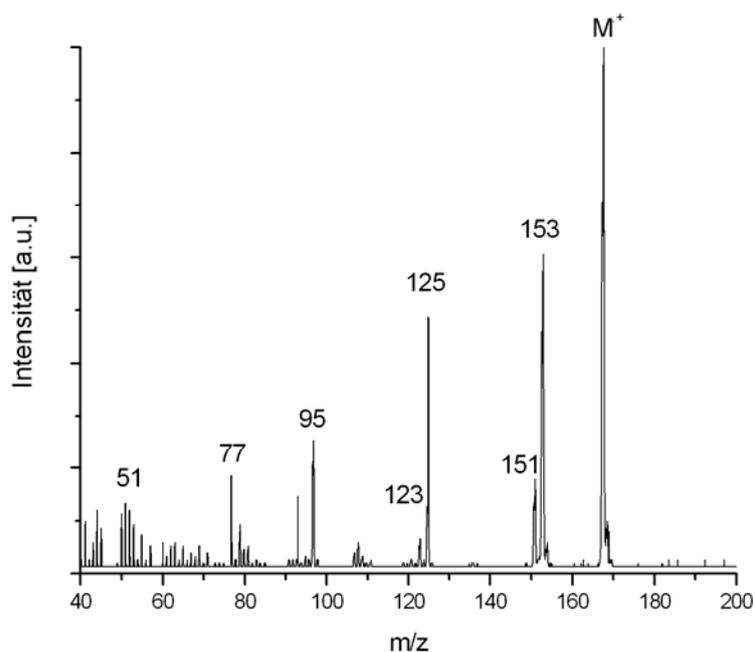


Abb. 6.1 EI-MS Vanillinsäure

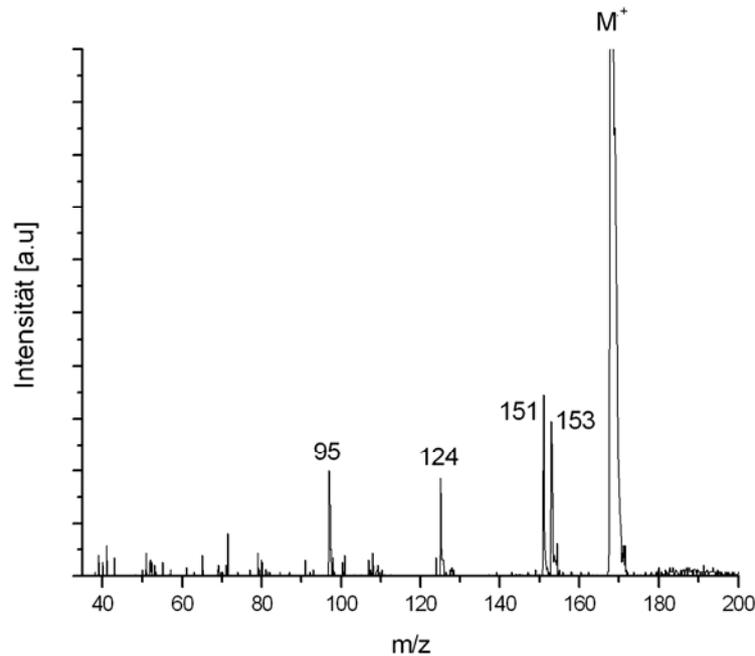


Abb. 6.2 MuPI-MS von Vanillinsäure

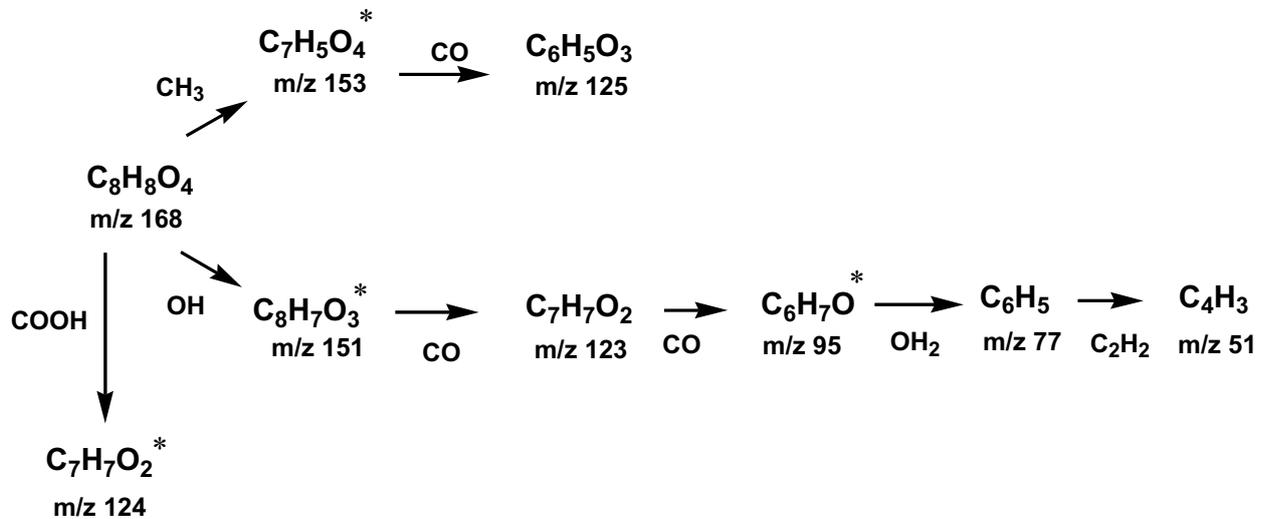


Abb 6.3 Fragmentierungsschema von Vanillinsäure (* Fragmente des MuPI-Spektrums)

Ein Vergleich der MuPI- und EI-Spektren zeigt hinsichtlich der auftretenden Fragmente deutliche Unterschiede in der Intensität der Fragmente sowie der beobachteten Fragmentationen. So zeigt das MuPI-Massenspektrum ein Signal für die Eliminierung von m/z 44 bei m/z 124. Dies entspricht einer Abspaltung einer COOH-Gruppe. Bereits vorher ist in den MuPI-Spektren dieses Fragment beobachtet worden. In der Literatur ist das Auftreten dieses Fragments durch einen thermisch induzierten und nicht ionischen Prozess diskutiert worden. A. Meffert [MEF], [MEF98] und O. AbdelRahman et al. [GRO05] haben zeigen können, dass dieses Fragment im Wesentlichen durch ionische Fragmentierung entsteht. Dies lässt sich anhand der hier gezeigten Spektren, die mit unterschiedlichen Ionisationsmethoden erstellt wurden, verifizieren. Gleich-

zeitig wird damit die bislang von R. Kochenmuss in der Literatur vertretende Ansicht widerlegt. Wäre die Abspaltung der Carboxylgruppe ein thermisch induzierter Prozess, würde dieses Signal in den EI-Spektren mit großer Intensität auftauchen. Die Bedingungen für die Elektronenionisation begünstigen thermische Prozesse: Es wird eine beheizte Schubstange für die Proben verwendet und die Temperatur in der Ionenquelle ist relativ hoch (ca. 200 °C). Im Gegensatz dazu wird bei der Registrierung der MuPI-Spektren alles getan, um die thermische Energie niedrig zu halten. Die Ionen erhalten, während ihrer Darstellung in der Gasphase so wenig thermische Energie, wie möglich. Die Bildung dieses Fragments lässt sich deshalb nur auf die Besonderheiten der photophysikalischen Anregung zurückführen. Wie sich auch im Weiteren anhand der MIKE-Spektren zeigen lässt, taucht diese Fragmentierung auch nicht im metastabilen Zerfall der Vanillinsäure auf.

In Abbildung 6.1, dem EI-Spektrum, treten zwei Peaks im Bereich einer Abspaltung von 44 Da auf, nämlich m/z 125 und m/z 123. Wie sich anhand der weiteren Untersuchungen beweisen lässt, handelt es sich dabei um einen mehrstufigen Abspaltungsmechanismus und nicht um die einfache Abspaltung der Carboxylgruppe. Dies wird eingehend im Rahmen der MIKE-Spektren diskutiert. Im MuPI-Spektrum tritt eine Abspaltung bei M-44 auf.

Der vorher diskutierte Unterschied der auftretenden Fragmentierung macht deutlich, dass sich das Verhalten der Vanillinsäure bei beiden Ionisationsmethoden unterscheidet.

Betrachtet man das EI-Spektrum (Abb. 6.1), so ist als Hauptfragment ein Peak mit dem m/z -Verhältnis von 153 Da erkennbar. Dies entspricht einer Abspaltung von 15 Da, also einer Methylgruppe. Es handelt sich dabei um eine Abspaltung aus der Methoxygruppe. Daneben tritt die Abspaltung M-17 mit deutlich geringerer Intensität auf, sie entspricht einem m/z -Verhältnis von 151. In diesem Fall wird die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe abgespalten. Weitere Peaks treten bei einem m/z -Verhältnis von 125 und 123 Da auf. Im unteren Massenbereich sind noch Fragmentierungen bei m/z 95, 77 und 51 Da erkennbar (höhere Aromatenreihe). In Abbildung 6.3 sind die Fragmentierungen aus den Massenspektren dargestellt, die mit * gekennzeichneten Fragmente treten im MuPI-Spektrum auf. Der entsprechende Fragmentierungsmechanismus wird im Weiteren anhand der aufgenommenen MIKE-Spektren erklärt.

Abbildung 6.2 zeigt das MuPI-Spektrum. Die Fragmentierung ist im Gegensatz zur Elektronenionisation deutlich geringer. Es fällt auf, dass das Hauptfragment bei MuPI variiert. Im Fall der EI-Methode ist die Abspaltung der Methylgruppe das intensivste Fragment, für die MuPI-Methode ist die Abspaltung der Hydroxylgruppe intensiver. Dies lässt sich, wie auch die geringere Fragmentierung bei MuPI, anhand der Ionisationsmethodeⁿ erklären. Bei der Multiphotonenionisation handelt es sich um eine weiche Ionisationsmethode. Der Anteil an eingestrahelter Energie entspricht der notwendigen Ionisationsenergie. Ein so entstandenes Ion besitzt nur einen geringen Anteil an Überschussenergie. Dies erklärt die deutlich geringere Fragmentierung in einem MuPI-Spektrum im Vergleich zur Elektronenionisation. Daraus lässt sich auch die Intensität der Fragmente erklären. Betrachtet man die beiden Dissoziationsreaktion, die zu den Fragmenten m/z 153 und m/z 151 führen, so handelt es sich um einfache Bindungsbrüche. In diesem Fall wird die Streckschwingung der zu brechenden Bindung angeregt und es kommt zur Dissoziation. Die Anregung der C-O-Streckschwingung einer Carbonylverbindung findet bei geringerer Energie statt, als die Anregung der O-C-Streckschwingung in der

ⁿ Eine genauere Darstellung ist in Kapitel 3.1.2 zu finden.

Methoxygruppe. Im Fall der Elektronenionisation ist der Anteil an Überschussenergie so hoch, dass sich dieser Unterschied nicht mehr bemerkbar macht.

Zusammenfassend sind die beschriebenen Ergebnisse in Tabelle 6.1 dargestellt. Der Unterschied beider Ionisationsmethoden lässt sich anhand der auftretenden Peaks und ihrer entsprechenden Intensität erkennen. Zwischen den beiden Elektronenionisationsspektren fällt für den m/z 125 Peak ein Intensitätsunterschied auf. Dies bezieht sich auf das EI-Spektrum, welches im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde und das Standardspektrum von NIST. Dieser lässt sich anhand unterschiedlicher Bedingungen in der Ionenquelle erklären.

MIKE-Spektren

Anhand der Massenspektren lässt sich der Fragmentierungsmechanismus im Einzelnen nicht klären. Um die Struktur der auftretenden Fragmente erklären zu können, eignen sich MIKE-Spektren. Genauer beschrieben ist die Methode in Kapitel 3.3.2. Sie erlaubt neben energetischen und strukturellen Aussagen über die Fragmente auch, den genauen Mechanismus der Zerfallsreaktionen zu erklären. Diese Methode ermöglicht die eindeutige Zuordnung eines Fragments zu einem entsprechenden Vorläuferion. Die auftretende Peakform gibt Hinweise auf den Reaktionstyp. Im ersten Schritt lassen sich so direkte eine Dissoziation von einem mehrstufigen Prozess unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung der auftretenden Signale und der Analyse des Peaks erhält man Informationen über den auftretenden Übergangszustand und somit Hinweise zu Isomerisierung oder alternativ einfachen Bindungsbrüchen.

Als Vorläuferionen wurden für die Vanillinsäure das Molekülion m/z 168 und die beiden Hauptfragmente $M-CH_3$ mit m/z 153 und $M-OH$ mit m/z 151 ausgewählt. Für alle einfachen Bindungsbrüche, die im Massenspektrum auftauchen, gilt, dass sie das Molekülion als Vorläuferion haben müssen. Für die Fragmente, die aus den beiden $M-CH_3$ - und $M-OH$ -Ionen entstammen, gilt, dass sie im Massenspektrum über einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus entstehen. In Tabelle 6.2 sind die Fragmente aller Vorläuferionen, sowie die dazugehörigen *kinetic energy release* Werte^o zu sehen.

Das MIKE-Spektrum des Molekülions mit m/z 168 wird dominiert durch den Verlust des Methylradikals, entsprechend einem Fragment mit m/z 153. Daneben ist gut erkennbar, aber von deutlich geringerer Intensität, der Verlust der Hydroxylgruppe. Dieses Fragment liegt bei m/z 151. Dies lässt sich gut anhand der thermodynamischen Berechnungen erklären. Die Schwellenenergie für beide Prozesse ist fast gleich, aber die Bildungsenthalpie für das m/z 153 ist günstiger (vgl. 6.2.2 Thermodynamische Ergebnisse). Beide Peaks sind gaußförmig, dies deutet auf einen geringen Wert für KER hin. Die Peaks sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

Es werden jeweils ein Methyl- und ein Hydroxylradikal abgespalten, entsprechend stabile Kationen bleiben übrig. Die Werte für den *kinetic energy release* aus Tabelle 6.2 bestätigen die Annahme, dass es sich bei den beiden Abspaltungen des Molekülions um einfache Bindungsbrüche handelt. Beide Werte liegen mit 14 bzw. 6 meV im Bereich einfacher Bindungsbrüche [BEY73].

In Abbildung 6.6 ist das MIKE-Spektrum für den Vorläufer m/z 153 zu sehen. Dieses Spektrum ist deutlich auffälliger, als das des Molekülions. Das dominante Fragment tritt bei

^o Siehe Kapitel 3.3.3.

einem Masse / Ladungsverhältnis von 125 Da auf. Wie bereits im oberen Abschnitt besprochen, handelt es sich dabei um eine der beiden Fragmente, die im EI-Massenspektrum einer Abspaltung der Carboxylgruppe hätten entsprechen können. Der Mechanismus lässt sich hier aufklären. Die Peakform ist nicht gaußförmig, sondern dished-topped. Dies deutet auf einen größeren Betrag an freigesetzter kinetischer Energie während der Dissoziation hin. Diese Peakform ist ebenfalls ein Hinweis auf eine mögliche Isomerisierung. Der Wert für den *kinetic energy release* liegt bei ca. 2.0 eV (vgl. Tabelle 6.2). Die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion ist in diesem Fall hoch (vgl. Tabelle 6.3).

Vorläufer [m/z]	Fragment	KER [eV]
168	-CH ₃	0.014
168	-OH	0.006
153	-CH ₄	0.014
153	-CO	1.9
151	-CH ₃	0.010
151	-CO	0.005

Tabelle 6.2 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen der Vanillinsäure (aus den MIKE-Spektren)

Mit einem Masse/Ladungsverhältnis von 138 tritt in dem Spektrum noch eine zweite Abspaltung auf. In diesem Fall ist der Peak wieder gaußförmig. Der Peak weist eine deutlich geringere Intensität auf. Der Wert für den *kinetic energy release* liegt im Bereich von 14 meV entsprechend eines einfachen Bindungsbruchs. Es handelt sich um eine Abspaltung von 16 Da, entsprechend einer CH₄-Gruppe. Trotz dieses geringen Betrags an KER, kommt es vor der Abspaltung der CH₄-Gruppe zu einer Umlagerung innerhalb des Moleküls mit anschließender Dissoziation. Geringe Werte für KER, obwohl es vorher zu einer Umlagerung kommt, lassen sich auch anhand der untersuchten Clusterverbindungen in Kapitel 8 nachweisen. Für beide Peaks ist der jeweilige Fragmentierungsmechanismus mit vorhergehender Umlagerung gesondert dargestellt. Die Abspaltung der CO-Gruppe in Abbildung 6.8 und die Abspaltung der CH₄-Gruppe sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

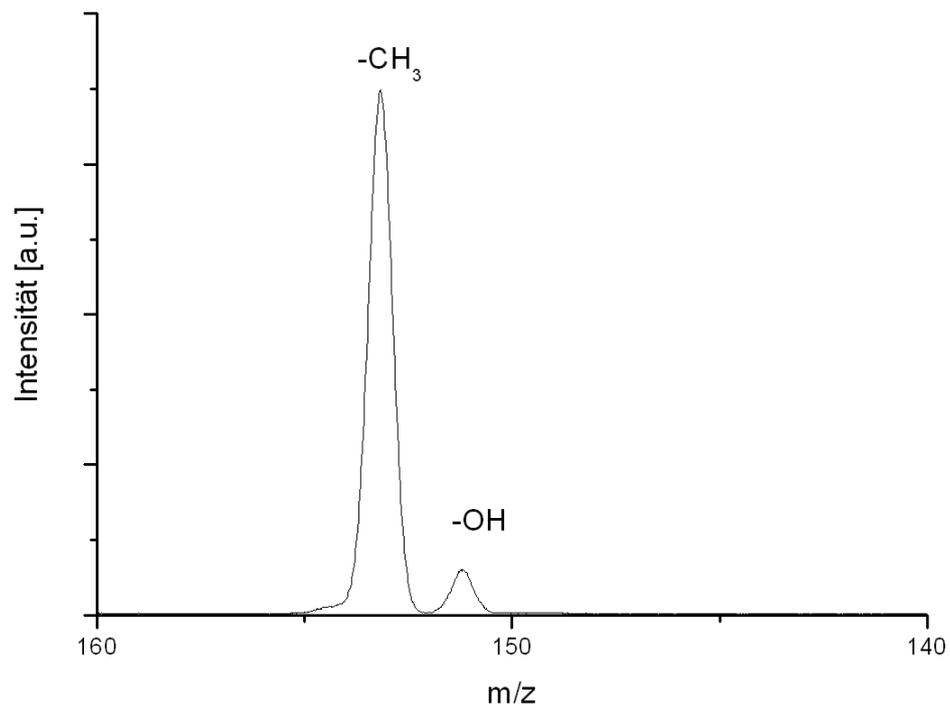


Abb. 6.5 MIKE-Spektrum Vorläufer M⁺, Vanillinsäure

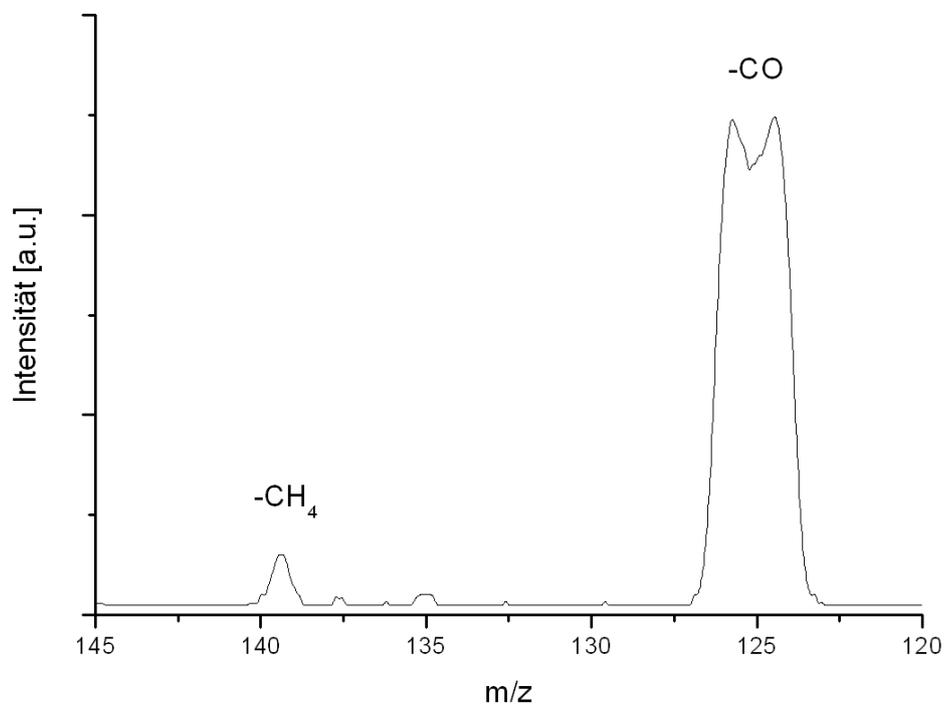


Abb. 6.6 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 153, Vanillinsäure

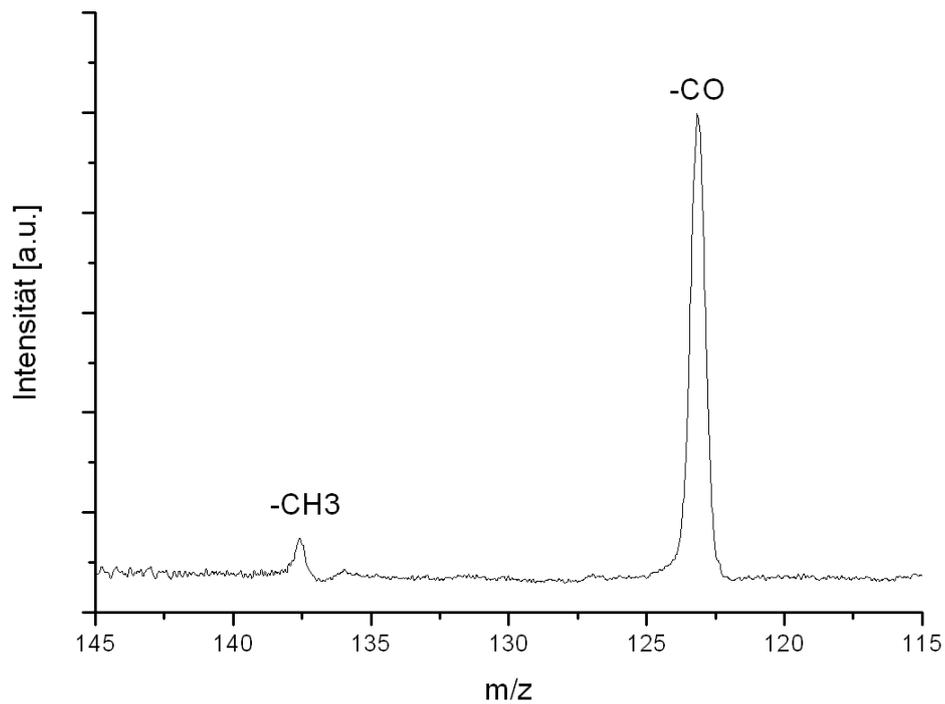


Abb. 6.7 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 151, Vanillinsäure

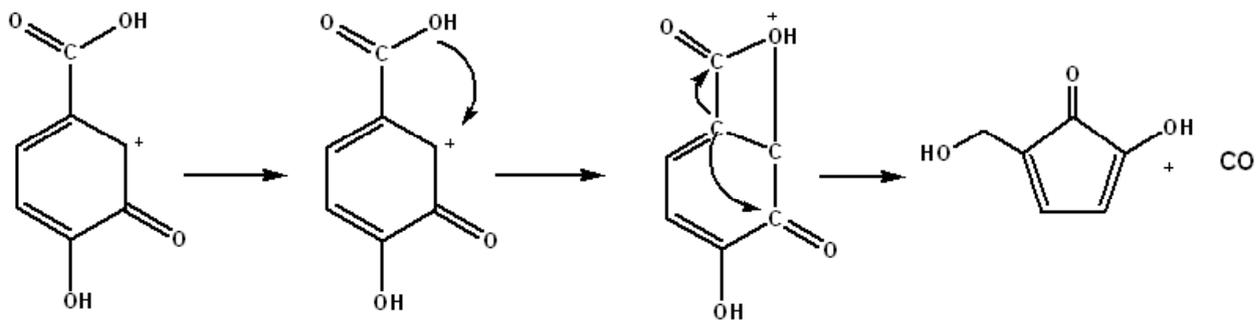


Abb. 6.8. Isomerisierung und anschließende Abspaltung von CO vom Vorläuferion m/z 153

Das Spektrum des Vorläufers mit m/z 151 ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Es weist nur einfache Bindungsbrüche auf. Bei einem m/z-Verhältnis von 137 tritt die Abspaltung einer CH₃-Gruppe auf. Das zweite Fragment erscheint bei einem m/z-Verhältnis von 123, entsprechend der Abspaltung von CO. Dieses Fragment mit m/z 123 entspricht im Massenspektrum dem zweiten Peak, der einer möglichen Abspaltung der Carboxylgruppe hätte entsprechen könnte. Wie in dem oben beschriebenen Fall lässt sich der Mechanismus anhand der MIKE-Spektren aufklären und so die Aussage rechtfertigen, dass im Fall der Elektronenionisation die Carboxylgruppe nicht abgespalten wird.

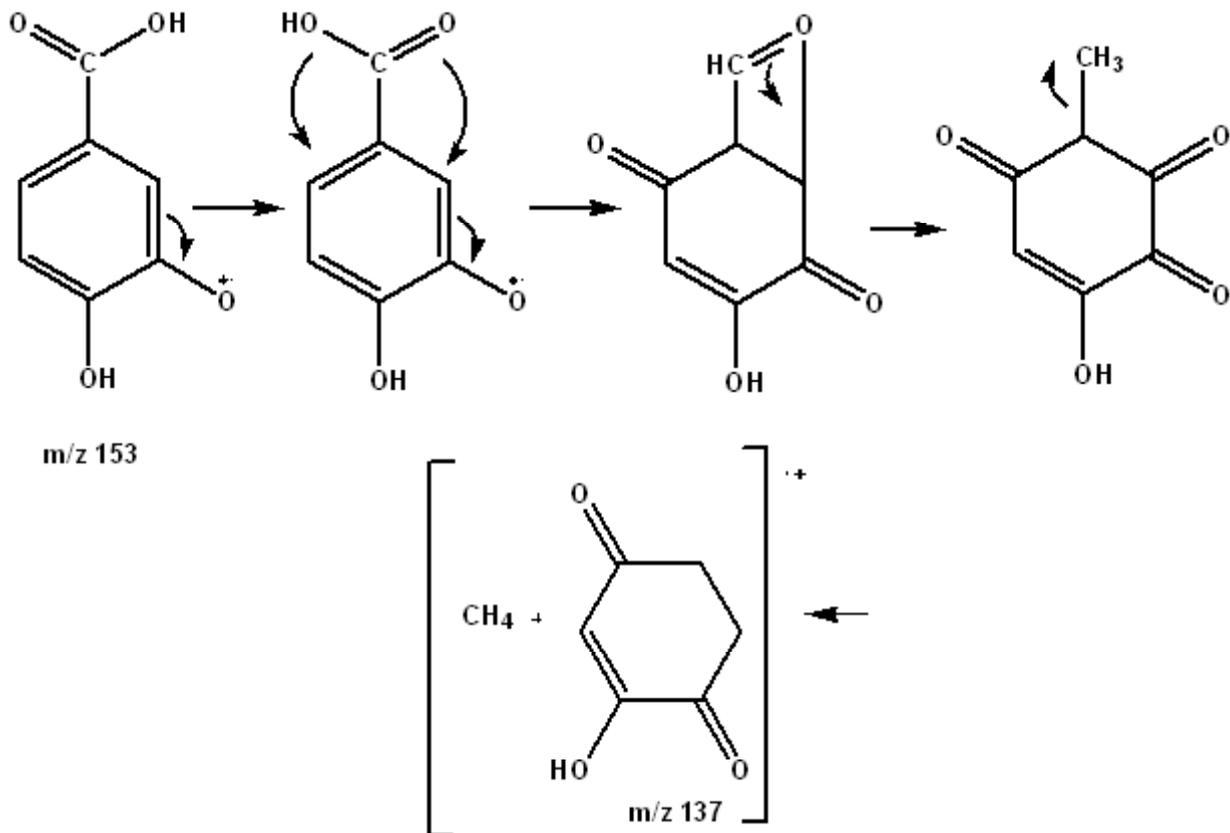


Abb. 6.9 Isomerisierung und anschließende Abspaltung von CH₄ vom Vorläuferion m/z 153, Vanillinsäure

Die Ergebnisse der MIKE-Spektren sind in Abbildung 6.10 als Fragmentierungsschema dargestellt. Ausgehend vom Molekülion sind die beobachteten Fragmentierungen gezeigt. Ihnen folgen dann die Fragmentierungen der Fragmente. Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die Fragmente im oberen Massenbereich des Massenspektrums zuordnen. Zur Unterstützung der experimentell erhaltenen Daten sind die Rechnungen in den nächsten beiden Abschnitten vorgestellt.

6.2.2 Thermodynamische Ergebnisse

Für alle experimentell untersuchten Reaktionen wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt (Kapitel 5.3). Für die jeweiligen unimolekularen Zerfallsreaktionen wurden alle festen Zustände berechnet. Alle berechneten Strukturen sind im Anhang aufgeführt. Die so erhaltenen Strukturen tragen dazu bei, den Fragmentierungsmechanismus aufzustellen. Anhand dieser Rechnungen lassen sich die energetischen Konstitutionen des Moleküls bestimmen.

Die berechneten Bildungsenthalpien sind im oberen Abschnitt bereits angesprochen worden. Anhand ihrer Größe lässt sich die Intensität der entstehenden Fragmente einordnen. Daneben hat sie Einfluss auf die Größe der übertragenen Translationsenergie, also den *kinetic energy release*. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion lässt sich direkt aus der Energie des Produkts und des Übergangszustandes berechnen. Sie ist, wie bereits beschrieben, der fixierte Anteil des *kinetic energy release*.

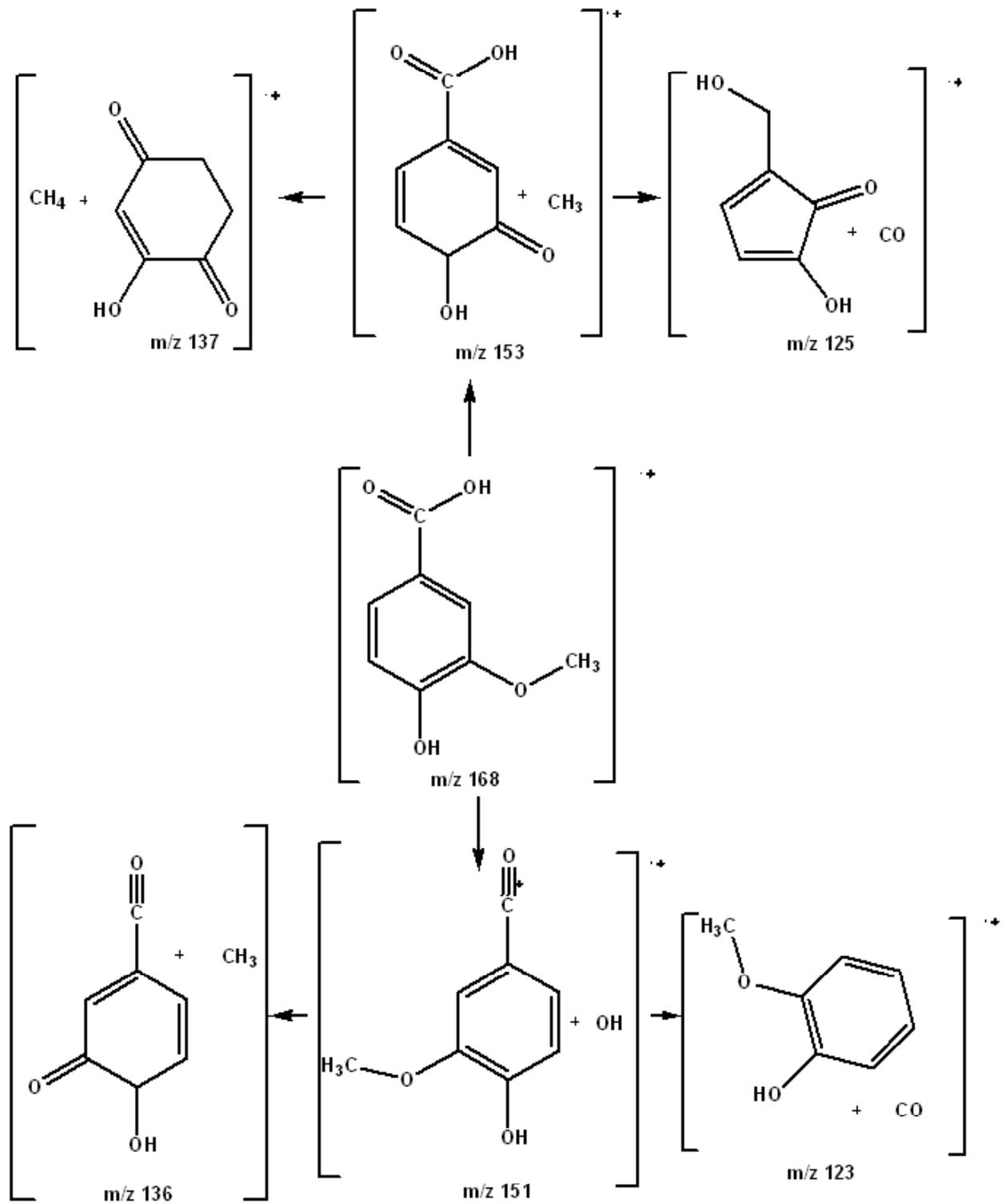


Abb. 6.10 Fragmentierungsschema für Vanilinsäure aus den oben diskutierten MIKE-Spektren

Aus der Energie des Übergangszustandes und des Ausgangszustandes lässt sich die Schwellenenergie berechnen. Sie ist für die kinetischen Rechnungen in Kapitel 6.2.3 wichtig. Außerdem erlaubt sie in Zusammenhang mit der berechneten Bildungsenthalpie Aussagen über die Intensität der Fragmente zu machen. Alle Energien sind in der Tabelle 6.4 aufgelistet.

Im Weiteren sind die berechneten Potentialkurven der unimolekularen Reaktionen abgebildet. Die x-Achse der Potentialkurve entspricht der zu brechenden Bindung. Angegeben ist der Abstand r in Å zwischen den beiden Atomen, zwischen denen die Bindung direkt gebrochen wird. Im Fall einer vorher stattfindenden Umlagerungsreaktion bezieht sich der Abstand auf die Hauptatome, die an der Dissoziation beteiligt sind. Zu allen Reaktionen wurden die Abstände für den Gleichgewichts- und den Übergangszustand tabelliert (Tabelle 6.5). Zur besseren Übersicht sind in jedem Graphen die Grund- und Übergangsstruktur mit dem Wert des entsprechenden Abstands eingefügt.

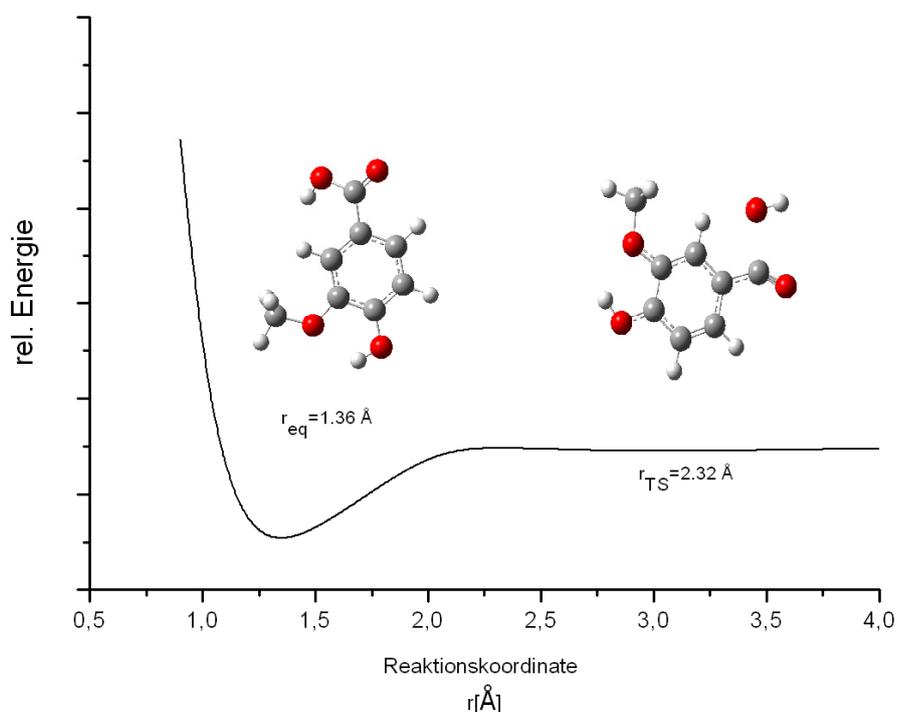


Abb. 6.11 Potentialenergiekurve M-OH, Vanillinsäure

Die Abspaltung des Hydroxylradikals aus der Carboxylgruppe vom Molekülion ist in Abbildung 6.11 zu sehen. In diesem Fall wird die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe und dem Carbonylkohlenstoff gebrochen und damit im Übergangszustand gelockert. Erkennbar ist dies an der berechneten Imaginärfrequenz, die genau dieser Streckschwingung entspricht. Ein Übergangszustand ist anhand der Kurve nicht erkennbar, dies entspricht einer einfachen Bindungsspaltung.

Abbildung 6.12 stellt die Abspaltung des Methylradikals vom Molekülion dar. Da es sich um eine einfache Bindungsspaltung handelt, entspricht die berechnete Imaginärfrequenz des Über-

gangzustandes genau der Streckschwingung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom der Methoxygruppe. Im Übergangszustand ist die Bindung bereits erkennbar gelockert. Die Kurve weist keine ausgeprägte Barriere für die Rückreaktion auf und damit keinen ausgeprägten Übergangszustand.

Die Schwellenenergie, die der intrinsischen Energiebarriere entspricht, ist formal die Differenz der Grundzustandsenergie des Moleküliions und der Energie des Übergangszustandes. Im Falle einfacher Bindungsbrüche liegen die Werte in einem Bereich von 2.0 ± 0.6 eV. Für derartige Reaktionen sind das übliche Werte.

Herausragend ist hier nur der Wert für die Abspaltung der CO-Gruppe beim Vorläuferion m/z 153. Der Dissoziation geht eine Umlagerung über einen Vierring voraus, von dem dann CO abgespalten wird, dies erklärt den höheren Wert für die Schwellenenergie.

Bei der Aktivierungsenergie für die Rückreaktionen fällt nur der Wert für die Abspaltung der Methylgruppe vom Moleküliion auf, mit ca 1 eV ist dies ein recht hoher Wert. Alle weiteren Werte liegen deutlich tiefer.

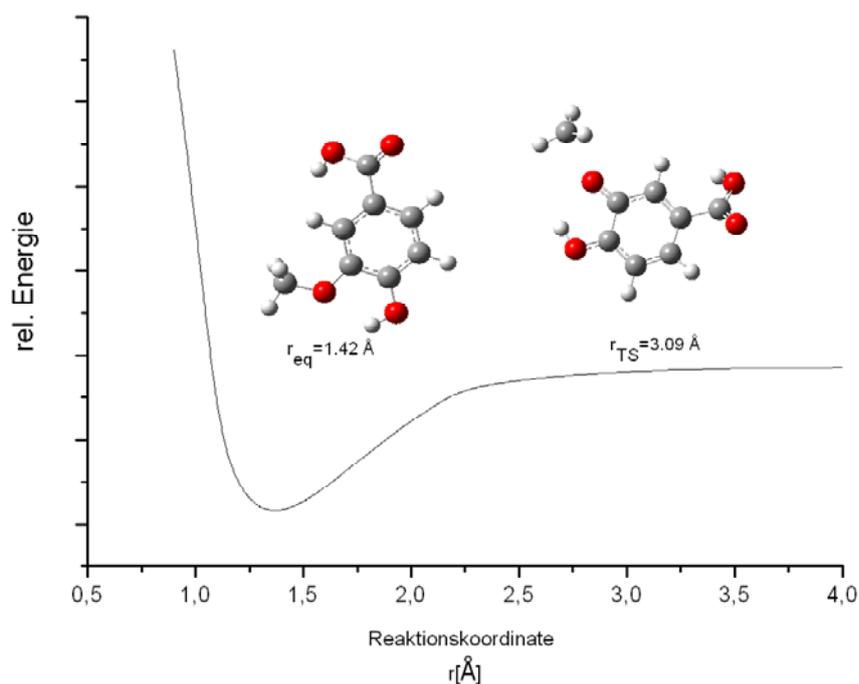


Abb. 6.12 Potentialenergiekurve M-CH₃, Vanillinsäure

In der ersten Spalte der Tabelle sind die Bildungsenthalpien aufgelistet. Die Bildungsenthalpien sind dabei ein Maß dafür, welches Fragment bevorzugt gebildet wird. So ist die niedrigste Schwellenenergie nicht mit dem Prozess gleichzusetzen, der auch den intensivsten Fragmentpeak liefert. Zwar ist die Schwellenenergie immer ein Anhalt für die Durchführung der Reaktion, jedoch kontrolliert die Kinetik der Bildung sowie die Kinetik der aus dem Fragmentation ablaufenden Prozesse seine Intensität. Dies gilt umso mehr, wenn es sich um konkurrierende Prozesse handelt, die zu unterschiedlichen Produkten führen.

Reaktion	Bildungsenthalpie des Produkts [eV]	Aktivierungsenergie der Rückreaktion [eV]	Schwellenergie [eV]
m/z 168 -CH ₃	3.19	0.96	2.3
m/z 168 -OH	3.97	0.34	2.5
m/z 153 -CO	3.56	0.19	4.4
m/z 153 -CH ₄	3.12	-*	-*
m/z 151 -CO	2.90	0.17	2.6
m/z 151 -CH ₃	2.80	0.09	2.1
CH ₃	0.89	-	-
OH	0.29	-	-

Tabelle 6.5. Enthalpien und Energien für die betrachteten Dissoziationsreaktionen, Vanillinsäure
*für diese Reaktion konnte keine Konvergenz erreicht werden (siehe Zusammenfassung)

Reaktion	r_{eq} [Å]	r_{Ts} [Å]
M-CH ₃	1.42	3.09
M-OH	1.36	2.32
m/z 153 -CO	1.49	2.46
m/z 153 -CH ₄	1.23	*
m/z 151 -CO	1.36	2.47
m/z 151 -CH ₃ -	1.42	3.09

Tabelle 6.5 Abstände für optimierte Grundstrukturen und die jeweiligen Übergangszustände, Vanillinsäure,
*für diese Reaktion konnte keine Konvergenz erreicht werden (siehe Zusammenfassung)

Dies erklärt bei dem MIKE-Spektrum des m/z 168 den deutlichen Unterschied in der Intensität der beiden auftretenden Fragmentierungen. Die Enthalpien für die Abspaltung des Methylradikals sind günstiger, als die für die Abspaltung der Hydroxylgruppe.

Alle Energien sind in eV angegeben, dies vereinfacht den direkten Vergleich mit denen aus dem Experiment erhaltenen Wert für den *kinetic energy release*.

6.2.3 Kinetische Berechnungen

Die Untersuchung metastabiler Ionen erfolgt im zweiten feldfreien Raum des Massenspektrometers. Damit liegt das Zeitfenster der betrachteten Ionen bei 10^{-5} bis 10^{-6} s. Neben der Berechnung der Ratenkonstante für die entsprechende Reaktion liefern die kinetischen Berechnungen noch einen weiteren wichtigen Hinweis zur Beurteilung des gemessenen *kinetic energy release* Wertes. KER setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der Aktivierungsenergie der Rückreaktion, berechnet aus den thermodynamischen Daten und der notwendigen Überschussenergie. Diese notwendige Überschussenergie ist nun aus den kinetischen Berechnungen erhältlich. Die energetischen Konditionen des zweiten feldfreien Raums lassen sich mittels eines semilogarithmischen Plots der Ratenkonstante gegen die innere Energie darstellen. Dabei ist das Zeitfenster des zweiten feldfreien Raums eingezeichnet. Alle Reaktionen, die in der Ionenquelle stattfinden, finden im Bereich $>10^{-6}$ s statt.

Die notwendige Überschussenergie für die Reaktionen der metastabilen Ionen lässt sich nun ermitteln, indem man ein Lot zur x-Achse fällt und die Energie abliest. Die in Kapitel 3.3.4 diskutierte kinetische Verschiebung ist in allen Kurven dargestellt.

Abbildung 6.13 stellt die beiden Bindungsbrüche des Vorläuferions mit dem Masse/Ladungsverhältnis von 168 Da dar. Die Werte für die Schwellenenergie liegen bei 2 bzw. 2.5 eV. Aufgrund eines gleichen Kurvenverlaufs überlagern sich die Kurven teilweise. Die berechnete Überschussenergie liegt für beide Reaktionen in einem Bereich von 4.6 bis 5.6 eV. Die entsprechende kinetische Verschiebung ist für beide Bindungsbrüche vergleichbar groß. Sie liegt bei 0.6 eV für die Methylabspaltung und bei 0.7 eV für die Abspaltung der Hydroxylgruppe.

In Abbildung 6.15 sind die beiden unterschiedliche Abspaltungen der CO-Gruppe dargestellt. Es handelt sich jeweils um die Abspaltung von den Vorläuferionen m/z 151 und m/z 153. In beiden Fällen wird dasselbe Fragment unter völlig unterschiedlichen Mechanismen abgespalten. Für den Vorläufer mit m/z 151 handelt es sich um einen einfachen Bindungsbruch, vergleichbar mit den oben diskutierten Reaktionen. Die Kurven zeigt einen steileren Verlauf, als bei den vorhergehend diskutierten Reaktionen. Die kinetische Verschiebung liegt bei einem Wert von 0.1 eV. Damit liegt sie noch deutlich unter den Werten, die für die einfachen Bindungsbrüche des Vorläufers m/z 168 berechnet wurden. Das erhaltene Fragmentation entspricht dem Peak mit m/z 123 im EI-Massenspektrum.

Im Vergleich dazu handelt es sich bei der Abspaltung von CO bei dem Vorläufer m/z 153 um einen Umlagerungs-Dissoziationsmechanismus, vgl. Abb. 6.8. Die kinetische Verschiebung für diesen Prozess liegt 0.9 eV. Das Fragment entspricht dem m/z 125 im Massenspektrum.

Anhand der kinetischen Verschiebung wird die Menge der auftretenden Ionen kontrolliert (vgl. Kapitel 3.3.4). Für die beiden oben diskutierten Ionen lässt sich so der Intensitätsunterschied beider Ionen im Massenspektrum (vgl. Abb. 6.1) erklären. Aufgrund seiner größeren kinetischen Verschiebung tritt das Fragmentation mit m/z 125 intensiver auf, als das Fragmentation m/z 123.

Alle Werte sind in Tabelle 6.6 aufgelistet, zum Vergleich neben der berechneten Überschussenergie die Schwellenenergie und der *kinetic energy release*.

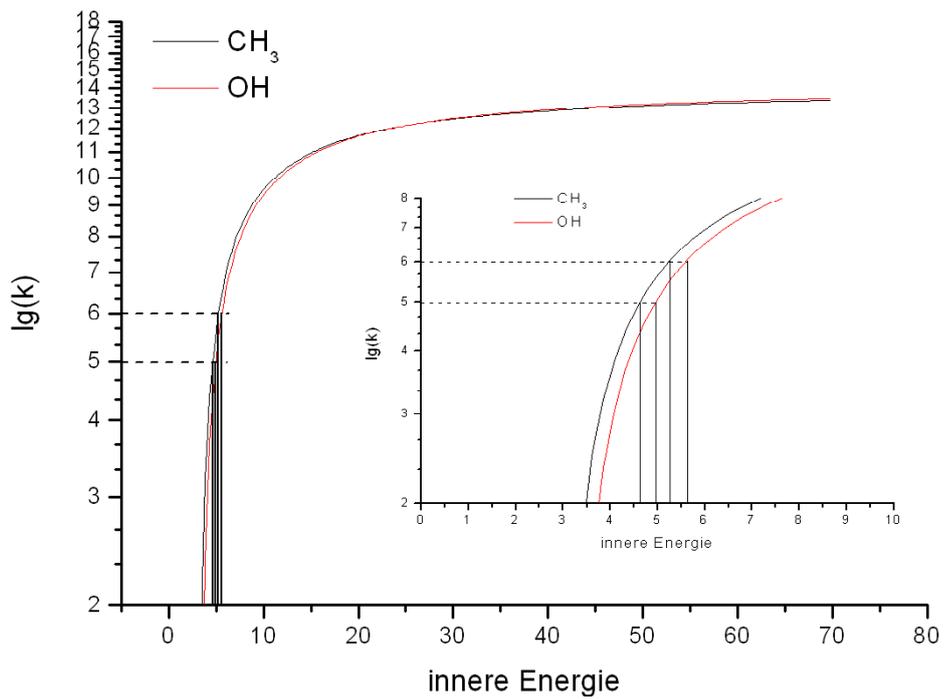


Abb. 6.13 Ratenkonstanten der Dissoziationsreaktionen des Molekülions m/z 168, Vanillinsäure

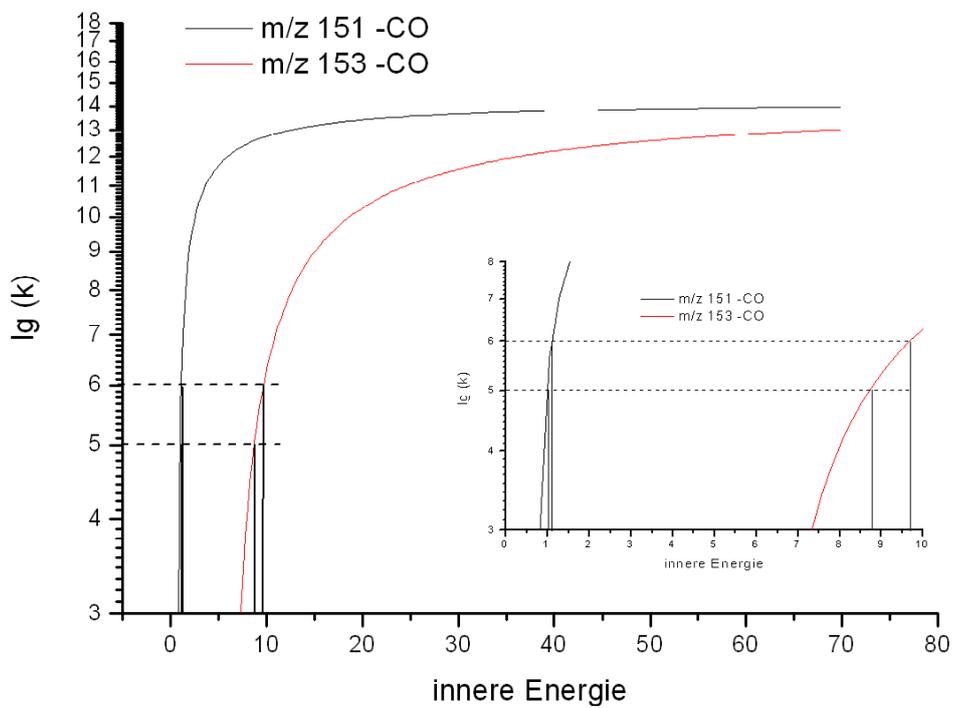


Abb. 6.14 Ratenkonstanten für die beiden CO-Abspaltungen der Ionen m/z 153 und m/z 151, Vanillinsäure

Reaktion	ϵ_0 [eV]	ϵ^\ddagger [eV]	$\Delta \epsilon^\ddagger$ [eV]	KER [eV]
m/z 168 –CH ₃	2.3	4.6-5.2	0.6	0.014
m/z 168 –OH	2.5	4.9-5.6	0.7	0.006
m/z 153 –CO	4.4	8.7-9.6	0.9	1.900
m/z 151-CO	2.6	1.0-1.1	0.1	0.005

Tabelle 6.6 Vergleich der Energien: Schwellenenergie ϵ_0 , Überschussenergie ϵ^\ddagger , kinetische Verschiebung $\Delta \epsilon^\ddagger$ und freigesetzte kinetische Energie KER, Vanillinsäure

Entsprechend zum aufgestellten Fragmentierungsschema wurde die Überschussenergie für die einzelnen Reaktionen berechnet. Der Vergleich der Energien (Tabelle 6.6) zeigt nun deutlich, dass die freigesetzte zusätzliche kinetische Energie der Fragmente nur ein Bruchteil der Energie ist, die während der Reaktion zur Verfügung steht. Dies lässt den Schluss zu, dass der größte Teil der notwendigen Überschussenergie zu einer Anregung in höhere Schwingungszustände verwendet wird.

6.3 Ferulasäure

Ferulasäure zählt zu den Zimtsäurederivaten. Zimtsäure besitzt anders als Benzoesäure als zusätzliche Funktionalität ein Allylsystem. Ferulasäure ist in Abbildung 6.17 dargestellt.

6.3.1 Fragmentierungsverhalten

Ferulasäure ist bisher massenspektrometrisch noch nicht untersucht worden, so dass die hier aufgenommenen Massenspektren mit keinen tabellierten Werten verglichen werden können. Die Spektren beider Ionisationsmethoden weisen signifikante Unterschiede auf. In beiden Fällen sind die Fragmentierungsmuster verschieden. In Tabelle 6.7 sind alle auftretenden Fragmente und ihre relativen Intensitäten aufgelistet. Das Spektrum der Elektronenionisation ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Intensitäten der auftretenden Fragmente sind im Verhältnis zum auftretenden Molekülion geringer, als bei der vorher untersuchten Vanillinsäure. Ferulasäure ist ein deutlich größeres Molekül, als Vanillinsäure und weist deshalb weniger Fragmentierung auf [LEV78]. Im oberen Massenbereich ist das auftretende Hauptfragment die Abspaltung der Methylgruppe. In Analogie zur Vanillinsäure lässt sich das anhand der thermodynamischen Daten (vgl. Kapitel 6.3.2) erklären.

Mit geringerer Intensität tritt bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 177 Da die Abspaltung der Hydroxylgruppe aus der Carboxylgruppe auf. Die Werte für die Schwellenenergie sind in beiden Fällen ähnlich, doch der Wert für die Bildungsenthalpie ist für den Fall der Methylabspaltung günstiger. Der Unterschied für die Bildungsenthalpien ist allerdings geringer

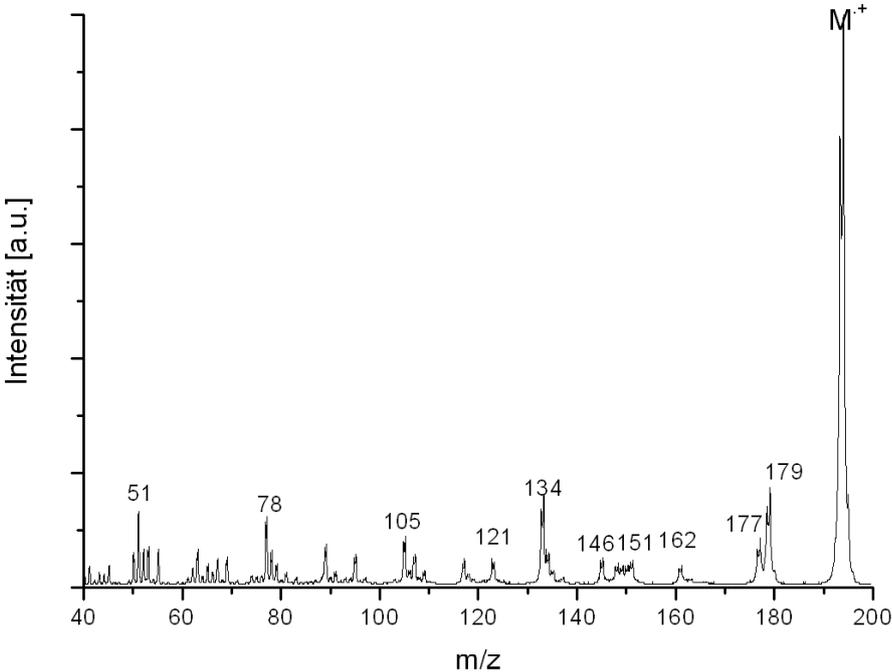


Abbildung 6.15 EI-MS von Ferulasäure

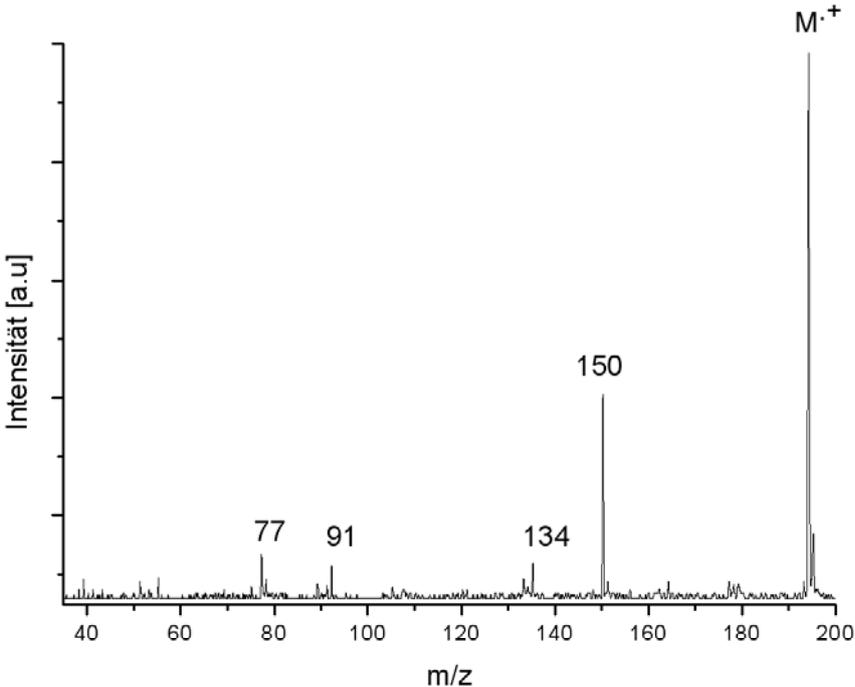


Abb. 6.16 MuPI-MS von Ferulasäure

Ion	EI [%]	MuPI [%]
$M^{+\bullet}$	100	100
-CH ₃	18	-
-OH	9	-
-COOH	-	36
-CH ₃ COOH	14	-

Tabelle 6.7 Rel. Intensitäten einiger ausgewählter Fragmente im Vergleich EI/MPI, Ferulasäure

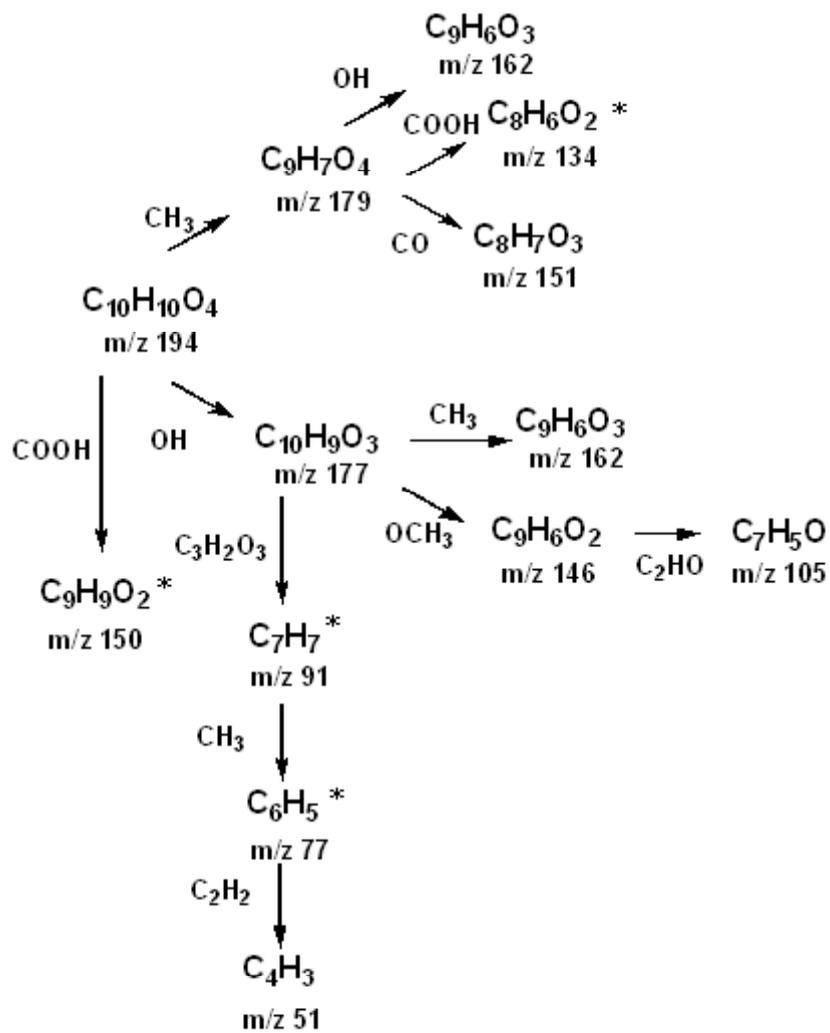


Abb. 6.17 Fragmentierungsschema von Ferulasäure

als im Fall der Vanillinsäure und so ist auch der Intensitätsunterschied der auftretenden Signale geringer.

Mit einem m/z -Verhältnis von 133 Da fällt noch ein weiterer Peak mit relativ großer Intensität auf. Dies wird im Rahmen der MIKE-Spektren eingehend besprochen. Es handelt sich um einen mehrstufigen Mechanismus. In diesem Fall werden erst die Methylgruppe und dann die Carboxylfunktion abgespalten. Mit m/z 105 tritt eine Fragmentation der Fragmente der Benzoylreihe auf [MCL76]. Von der Phenylalkylreihe sind Fragmente mit einem m/z -Verhältnis von 91 Da und m/z -Verhältnis 77 Da vertreten [MCL76]. Aus der Aromatenserie tritt ein Fragment bei m/z 51 auf.

Bei der Multiphotonenionisation ist die Fragmentierung deutlich geringer. In Abbildung 6.16 erkennt man neben dem Molekülion nur vier weitere Fragmente. Die größte Intensität hat der Peak mit dem m/z -Verhältnis 150 Da, dies entspricht der Abspaltung der Carboxylgruppe. Analog zum Elektronenionisationsspektrum tritt ein Peak mit dem m/z -Verhältnis von 134 Da auf. Es treten zwei weitere Fragmente mit einem m/z -Verhältnis von 91 und 77 Da auf, die sich der Aromatenerfallsreihe zuordnen lassen. Ein Fragmentierungsschema ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Jeweils mit einem * gekennzeichnet sind die Fragmente, die auch im MuPI-Spektrum auftauchen.

MIKE-Spektren

Die Aufnahme der MIKE-Spektren erfolgte analog zu der oben beschriebenen Vanillinsäure. Als Vorläuferionen wurden jeweils das Molekülion und seine beiden Fragmente gewählt. In Tabelle 6.8 sind die Vorläuferionen, ihre entsprechenden Fragmente und die dazugehörigen *kinetic energy release* Werte aufgelistet.

In Abbildung 6.17 ist das MIKE-Spektrum des Vorläuferions mit m/z -Verhältnis 194 Da zu sehen. Zwei Fragmentierungen sind deutlich erkennbar. Das Hauptfragment tritt bei m/z 179 auf und entspricht einer Methylabspaltung. Der Peak daneben weist eine deutlich geringere Intensität auf. Es handelt sich bei einem m/z -Verhältnis von 177 um eine Abspaltung von 17 Da. Entsprechend der Vanillinsäure spaltet das Molekülion die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe metastabil ab. Die Intensitätsunterschiede der Signale sind bereits im Rahmen der Massenspektren besprochen worden und lassen sich anhand der Bildungsenthalpien der entstehenden Ionen erklären. Beide auftretenden Peaks sind gaußförmig. Aus der Form der Signale und dem berechneten *kinetic energy release* lässt sich ableiten, dass es sich in beiden Fällen um einfache Bindungsbrüche handelt.

Das Spektrum des Vorläuferions mit dem m/z -Verhältnis 179 Da weist deutlich mehr Signale auf als das oben beschriebene Spektrum des Molekülions. Wie in Abbildung 6.19 erkennbar ist, treten drei größere metastabile Fragmentierungen auf. Mit einem m/z -Verhältnis von 162 Da wird ein OH-Radikal abgespalten. Es handelt sich bei dieser Abspaltung um die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe. Der Peak ist gaußförmig und weist einen niedrigen Wert für *kinetic energy release* auf (Tabelle 6.8), dies deutet auf einen einfachen Bindungsbruch hin.

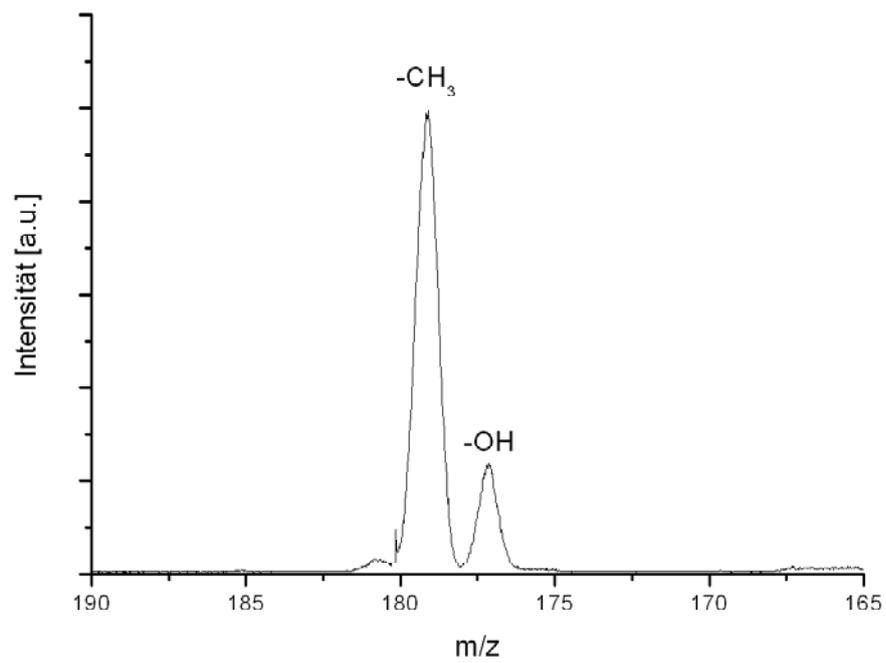


Abb. 6.18 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 194, Ferulasäure

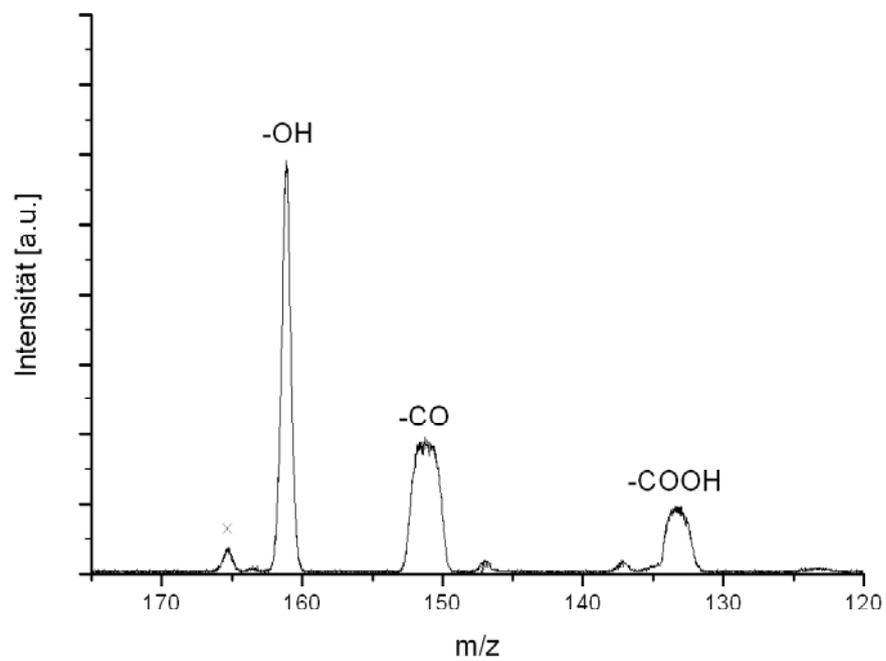


Abb. 6.19 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 179, Ferulasäure

Die beiden nachfolgenden Fragmente sind in ihrer Form deutlich auffälliger. Bei einem m/z -Verhältnis von 151 Da tritt ein Peak mit deutlicher flat-topped Form auf. Er entspricht einer Abspaltung von 28 Da. Die auftretende Peakform und ein Wert für die freigesetzte kinetische Energie geben einen Hinweis auf eine Umlagerungsreaktion. Der *kinetic energy release* liegt bei ca. 700 meV. Dies ist ein deutlich höherer Wert als bei einem einfachen Bindungsbruch. Bei einem Verlust von 28 Da handelt es sich um die Abspaltung der CO-Gruppe. Die Abspaltung verläuft über eine vorherige Umlagerung über einen ringförmigen Zwischenzustand. Dies ist separat in Abbildung 6.21 dargestellt. Ein zweiter Peak mit flat-topped Form erscheint bei einem m/z -Verhältnis von 134 Da. Hier wird die gesamte Carboxylgruppe abgespalten. Der Abspaltung geht keine Umlagerung voraus, trotzdem weist das Fragment einen flat-topped Peak und mit 160 meV einen hohen Wert für den *kinetic energy release* auf. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Dissoziation mit einem hohen Wert für die Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Der Wert für die *kinetic energy release* der zweiten Reaktion ist erwartungsgemäß geringer als im ersten Fall.

Das MIKE-Spektrum des dritten Vorläuferions ist in Abbildung 6.20 dargestellt, dabei handelt es sich um das Fragment mit m/z 177. Es treten zwei einfache Bindungsbrüche auf. Dies ist erkennbar an den Peakformen und dem Wert für *kinetic energy release* (vgl. Tabelle 6.7). Im ersten Fall wird die Methylgruppe der Methoxygruppe bei einem m/z -Verhältnis von 162 Da abgespalten. Im zweiten Fall wird die gesamte Methoxygruppe abgespalten.

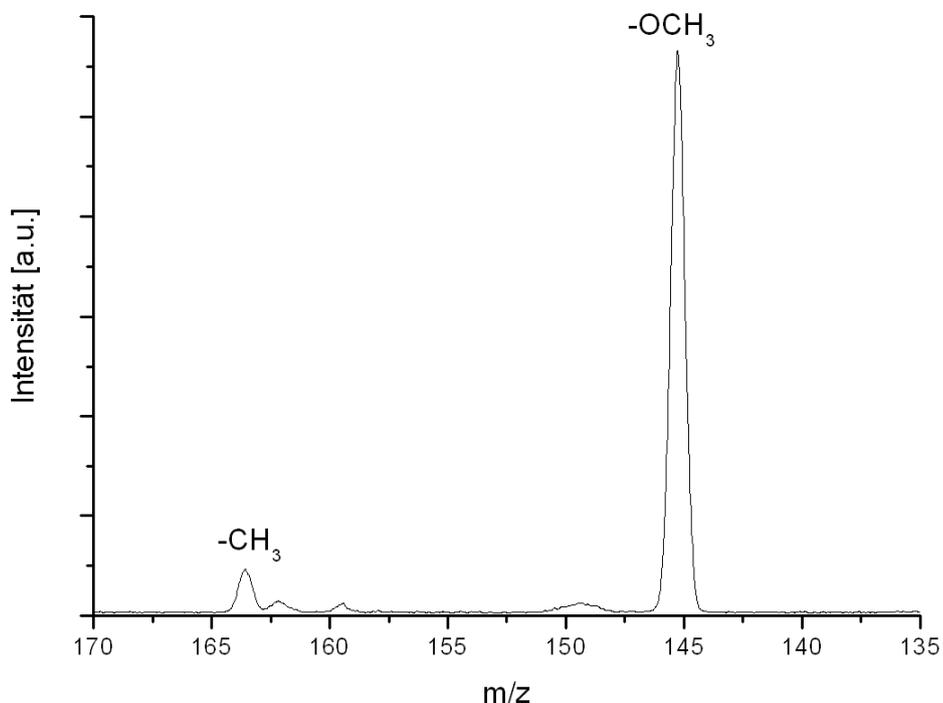


Abb. 6.20 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 177, Ferulasäure

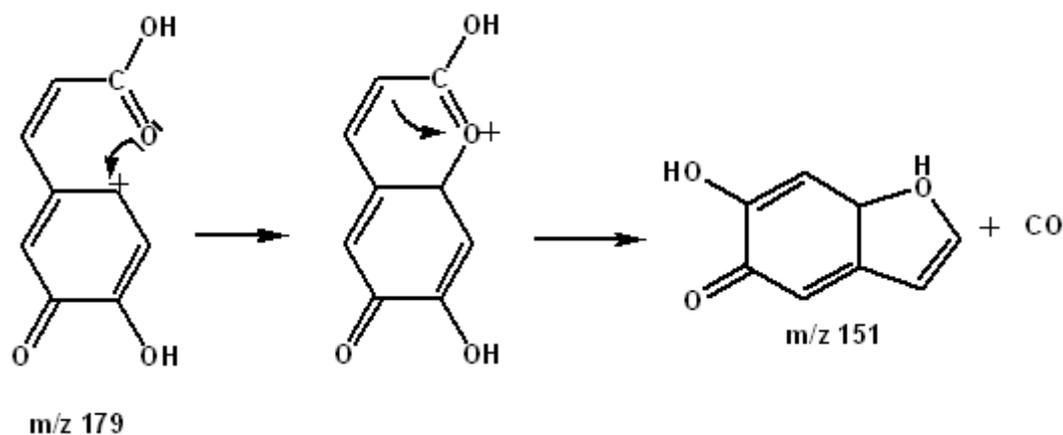


Abb. 6.21 Umlagerung und anschließende Dissoziation des Vorläufers m/z 179, Ferulasäure

Die hier beschriebenen Reaktionen sind zusammenfassend im Fragmentierungsschema in Abbildung 6.22 dargestellt. Speziell die Umlagerung der CO-Gruppe vom Vorläuferion m/z 179 ist in Abbildung 6.21 zu sehen.

Betrachtet man die hier diskutierten Fragmentierungen, so zeigen sich Unterschiede zu den Untersuchungen an substituierter Zimtsäure von Schaldach et al. [Gru80]. Von Schaldach et al. wurde u.a. die 3-Methoxyzimtsäure untersucht, die in ihrer Struktur Ähnlichkeit zu der hier untersuchten Ferulasäure aufweist. Die Hauptfragmentierungen, die in der Literatur beschrieben werden, sind die Abspaltungen von H, OH und OCH₃. Die dort diskutierte 3-Methoxyzimtsäure weist eine geringe Fragmentierung auf. *Meta*- und *para*-substituierte Zimtsäurederivate sind im Allgemeinen sehr stabil. Im Fall der Ferulasäure tritt nur die in der Literatur beschriebene Abspaltung der Hydroxylgruppe auf. Eine Wasserstoffabspaltung ließ sich nicht nachweisen. Das entsprechende Fragment mit m/z 193 trat nicht auf. Das in der Literatur beschriebene Hauptfragment ist die Abspaltung der Methoxygruppe. Das entstehende Produkt stabilisiert sich über eine Cumarinstruktur.

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
194	-CH ₃	0.016
194	-OH	0.011
179	-CH ₃	0.013
179	-CO	0.721
179	-COOH	0.168
177	-CH ₃	0.008
177	-OCH ₃	0.007

Tabelle 6.8 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen, Ferulasäure

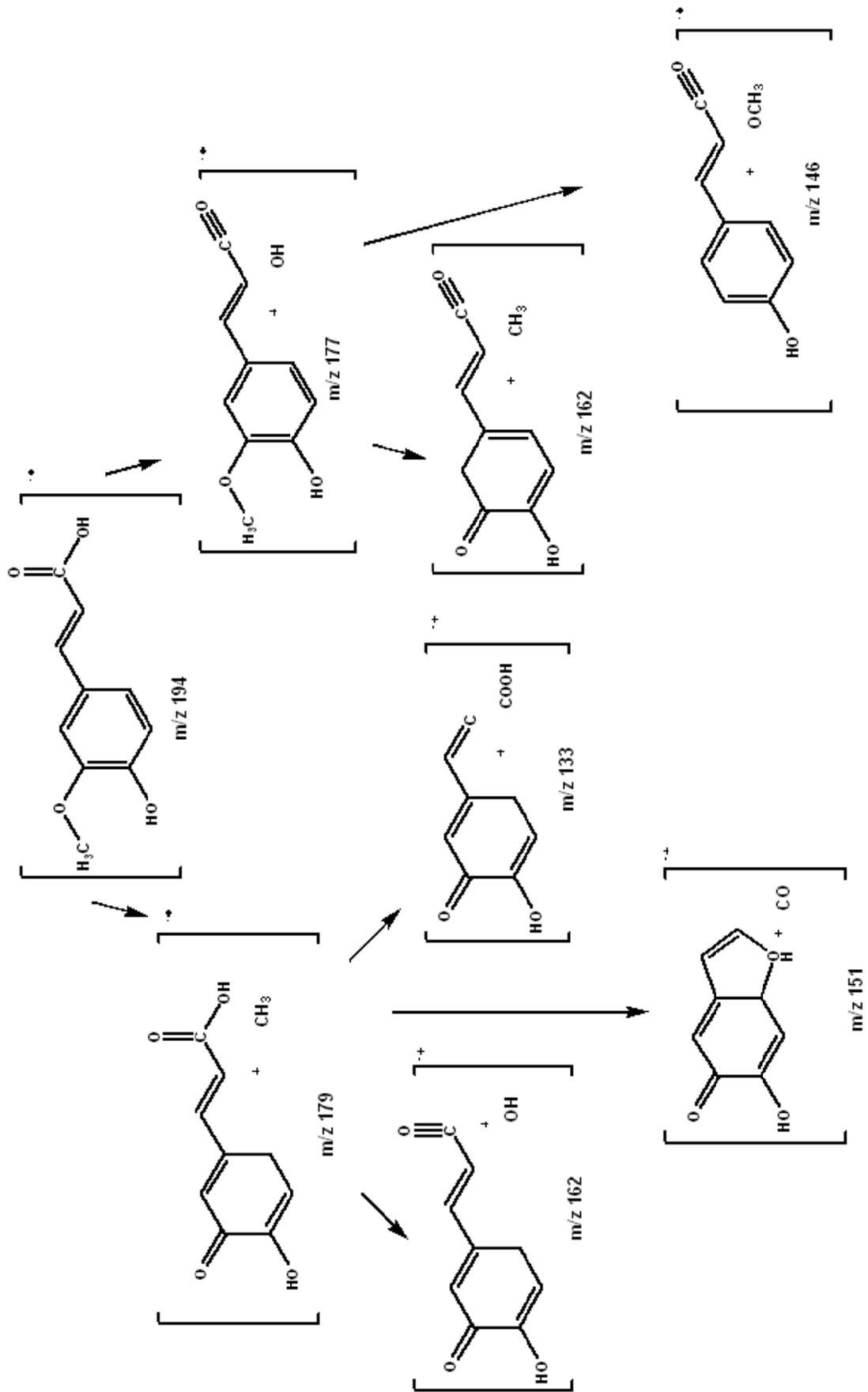


Abb. 6.22 Fragmentierungsschema von Ferulasäure

Für die Ferulasäure würde das einem Fragment mit einem m/z -Verhältnis von 163 Da entsprechen. Ein derartiges Fragment konnte nicht mit genügender Intensität nachgewiesen werden. Stattdessen tritt als Hauptfragment für die Ferulasäure die Abspaltung der Methylgruppe von der Methoxygruppe auf. Dies steht im Gegensatz zu den bisher beobachteten Fragmentierungen von Zimtsäurederivaten. Das Ergebnis bestätigt sich mit der weiter unten untersuchten Sinapinsäure.

6.3.2 Thermodynamische Ergebnisse

Analog zur oben besprochenen Vanillinsäure sind zur Ferulasäure quantenmechanische Rechnungen durchgeführt worden. Die wichtigsten Dissoziationsreaktionen sind im Folgenden anschaulich durch die entsprechenden Potentialenergiekurven dargestellt. In den Kurven abgebildet sind die berechneten Strukturen des Grund- und Übergangszustandes. Jeweils angegeben sind die Abstände für die zu brechende Bindung.

Alle berechneten Energien und Enthalpien sind in Tabelle 6.8 aufgelistet. Hierzu zählen die Bildungsenthalpie, die Schwellenenergie und die Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Alle Energien sind zum besseren Vergleich mit den berechneten *kinetic energy release* Werten in eV angegeben.

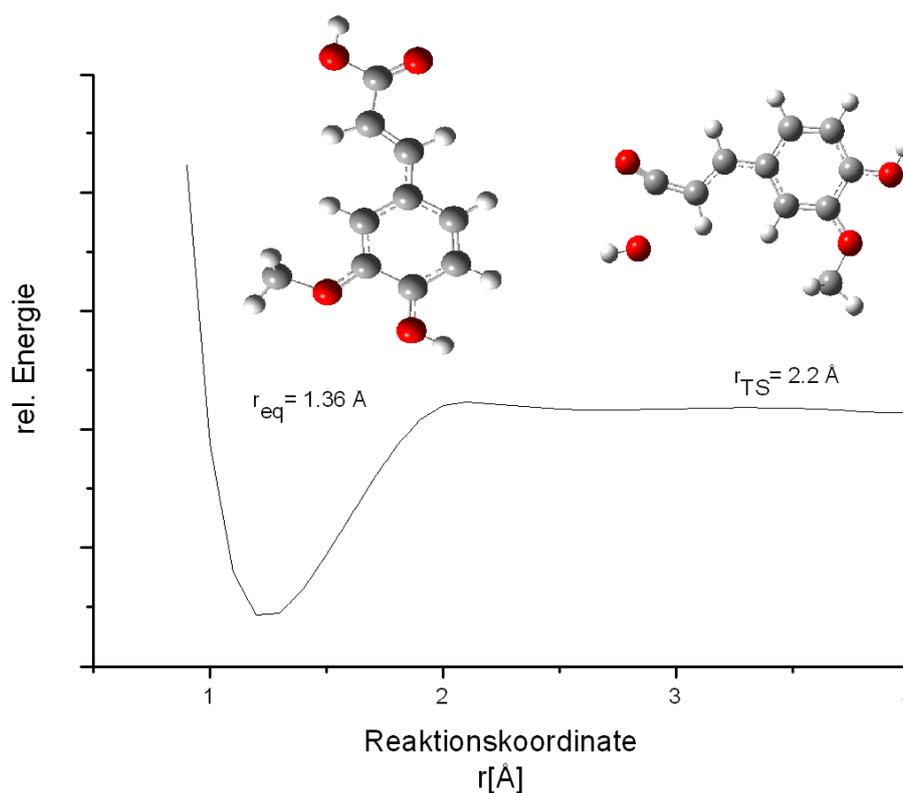


Abb. 6.23 Potentialenergiekurve M-OH für die Ferulasäure, mit optimierter Struktur des Grund- und Übergangszustandes

Die x-Achse der Potentialenergiekurve entspricht dem Abstand zwischen den beiden Atomen, zwischen denen die Bindung gebrochen wird. Der Abstand ist in Å angegeben. Bei einer Umlagerungsreaktion, wie im Fall der CO-Abspaltung vom Vorläuferion mit m/z -Verhältnis 179 Da, ist der Abstand zwischen den zu brechenden Kohlenstoffatomen betrachtet worden.

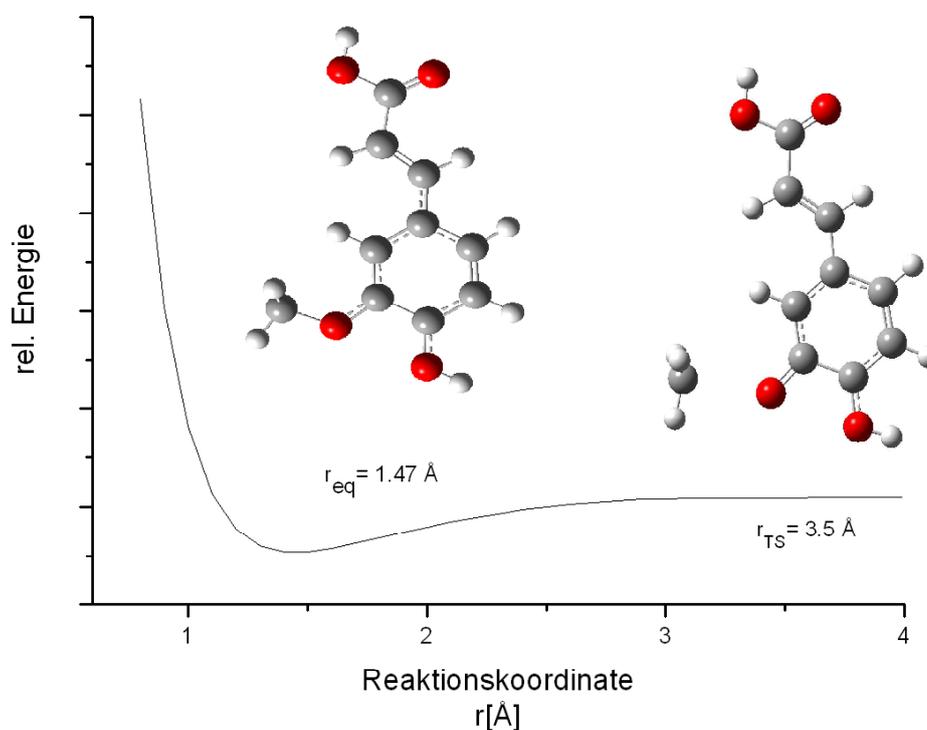


Abb. 6.24 Potentialenergiekurve M-CH₃ für die Ferulasäure, mit optimierter Struktur des Grund- und Übergangszustandes

Alle Abstände, sowohl für den Gleichgewichts- als auch für den Übergangszustand, sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. r_{eq} gibt immer den Abstand im optimierten Grundzustand an und r_T für den optimierten Übergangszustand. Aller weiteren optimierten Strukturen befinden sich im Anhang.

In Abbildung 6.23 ist die Abspaltung der Hydroxylgruppe vom Molekülion dargestellt. Die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Hydroxylsauerstoff ist im Übergangszustand erkennbar gelockert. Der Übergangszustand wurde für die Reaktionen wieder anhand der Imaginärfrequenz und des negativen Eigenwerts ermittelt. Die Imaginärfrequenz entspricht der Streckeschwingung der zu brechenden Bindung.

In Abbildung 6.24 ist die Methylabspaltung vom gleichen Vorläuferion, also dem Molekülion, dargestellt. Ein explizierter Übergangszustand ist anhand der Kurve nicht zu ermitteln, so dass der Übergangszustand, wie oben beschrieben, bestimmt wurde. Bei dieser Dissoziationsreaktion wird die Bindung zwischen den Sauerstoffatom und Kohlenstoffatom der Methoxygruppe gebrochen. Einen anderen Kurvenverlauf zeigt Abbildung 6.25. Hier ist die Abspaltung der CO-Gruppe vom Vorläuferion mit m/z 179 dargestellt. Der Übergangszustand ist ringförmig.

Reaktion	Bildungsenthalpie des Produkts [eV]	Aktivierungsenergie der Rückreaktion [eV]	Schwellenergie[eV]
m/z 194 -CH ₃	4.21	0.96	2.9
m/z 194 -OH	4.87	0.34	2.5
m/z 179 -CO	3.59	0.48	4.4
m/z 179 -OH	3.78	0.23	2.5
m/z 179 -COOH	4.00	0.35	4.2
m/z 177 -CH ₃	3.75	0.19	2.1
m/z 177 -OCH ₃	3.61	0.17	2.4
CH ₃	0.89	-	-
OH	0.29	-	-
OCH ₃	1.03	-	-
COOH	0.56	-	-
CO	0.21	-	-

Tabelle 6.8 Enthalpien und Energien für die betrachteten Dissoziationsreaktionen, Ferulasäure

Reaktion	r_{eq} [Å]	r_{Ts} [Å]
M-CH ₃	1.47	2.47
M-OH	1.36	2.86
m/z 179 -CO	1.47	2.46
m/z 179 -COOH	1.47	3.09
m/z 179 -OH	1.37	2.86
m/z 177 -OH	1.36	2.78

Tabelle 6.8 Abstände für die optimierte Grundstrukturen und die jeweiligen Übergangszustände, Ferulasäure

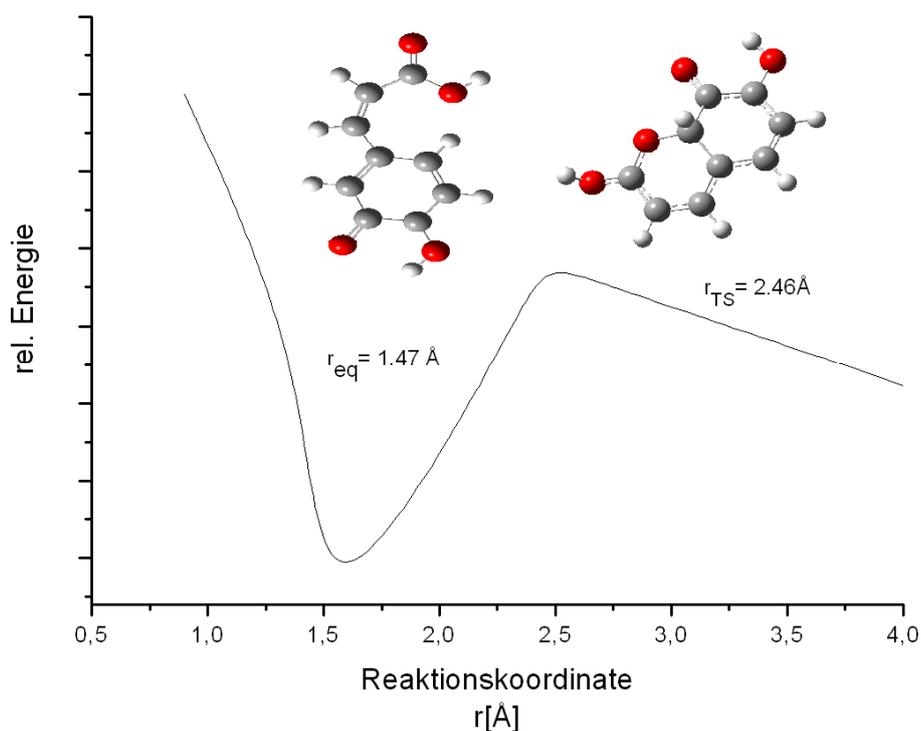


Abb. 6.25 Potentialenergiekurve m/z 179-CO für die Ferulasäure, mit optimierter Struktur des Grund- und Übergangszustandes

Die berechneten Bildungsenthalpien liegen im Bereich von 3.5 bis 5 eV und damit höher als bei der oben beschriebenen Vanillinsäure. Aufgrund der Größe der Ferulasäure ist dies zu erwarten. Die Werte für die Schwellenenergie liegen im Bereich von 2 eV. Ausnahmen sind nur die beiden Reaktionen, bei denen flat-topped Peaks auftreten. In diesem Fall liegt die Schwellenenergie bei 4 eV. Die Werte für die Aktivierungsenergie der Rückreaktion liegen deutlich unter > 1 eV. Ausnahme bildet hier nur die Abspaltung der Methylgruppe vom Molekülion, der Wert liegt bei 1 eV. Für die anschließenden kinetischen Berechnungen wurden die Werte für die Schwellenenergie verwendet.

6.3.3 Kinetische Berechnungen

Ebenfalls in Analogie zur oben beschriebenen Vanillinsäure wurde die Überschussenergie anhand der kinetischen Rechnungen bestimmt. Im weiteren dargestellt sind die Ratenkonstanten der wichtigsten Dissoziationsreaktionen. Die Auftragung der Ratenkonstante gegen die innere Energie ist als semilogarithmischer Plot abgebildet. Horizontal ist das Zeitfenster für den 2.FFR eingezeichnet. An ihm lässt sich die kinetische Verschiebung für die metastabilen Ionen ablesen. Die notwendige Überschussenergie lässt sich durch ein Lot zur x-Achse ablesen.

Die Reaktionen des Molekülions mit m/z 194 sind in Abbildung 6.26 gezeigt. Beide Reaktionen sind einfache Bindungsbrüche. Der Kurvenverlauf der Ratenkonstanten für die Abspalt-

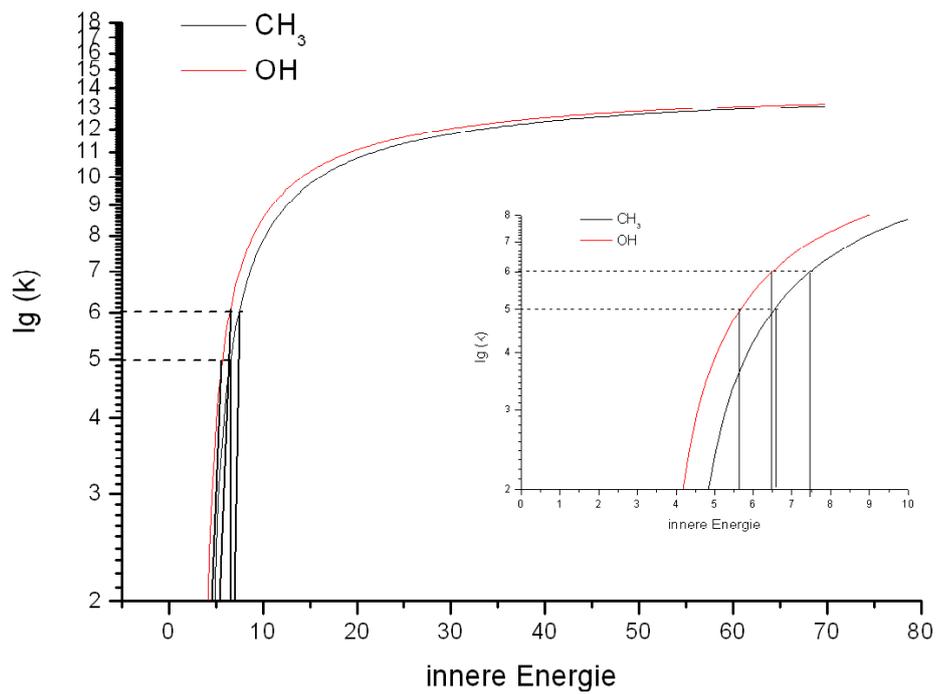


Abb. 6.26 Ratenkonstanten der Dissoziationsreaktionen des Moleküliions m/z 194, Ferulasäure

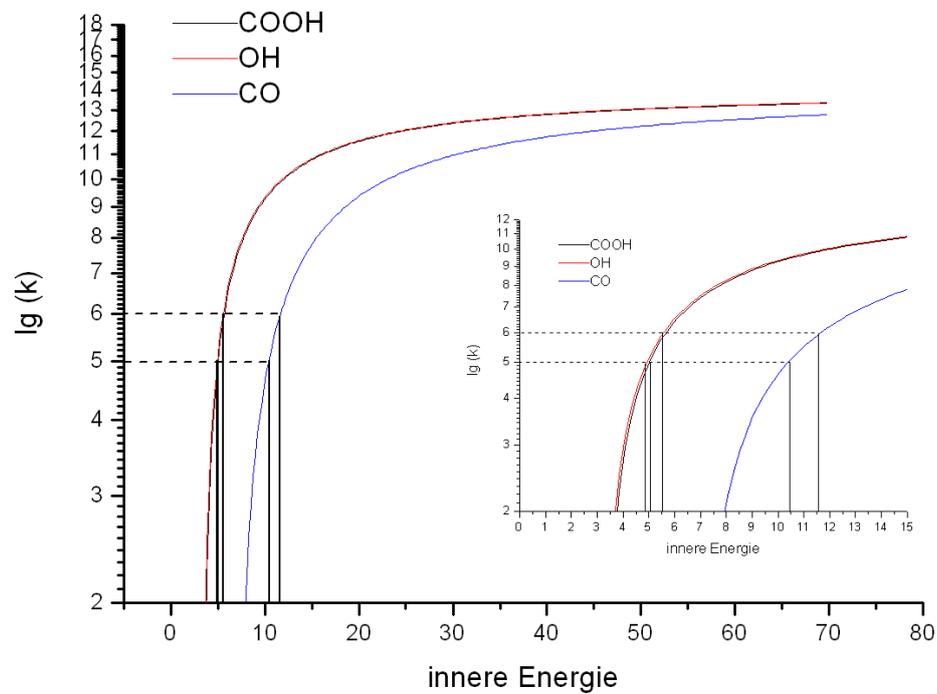


Abb. 6.27 Ratenkonstanten der Dissoziationsreaktionen des Ions m/z 179, Ferulasäure

ung des Methyl- und Hydroxylradikals sind identisch. Die Werte für die Schwellenenergie liegen bei 2.5 ± 0.3 eV. Die ermittelte Überschussenergie liegt in der gleichen Größenordnung bei 6.5 ± 0.9 eV. Die kinetische Verschiebung ist für die Abspaltung der Methylgruppe bei 0.9 eV. Die Hydroxylabspaltung liegt bei 0.8 eV. Hauptfragment ist die Abspaltung der Methylgruppe, die in diesem Fall thermodynamisch und kinetisch bevorzugt ist.

In Abbildung 6.27 sind die Reaktionen des Vorläufers m/z 179 dargestellt. Dabei handelt es sich um den Vergleich unterschiedlicher Reaktionstypen. Die kinetischen Verschiebungen für die beiden Abspaltungen der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe liegen bei 0.6 bzw. 0.7 eV. Dies korrespondiert mit den Werten für die Abspaltungen des Molekülions. Die Umlagerungs-Dissoziationsreaktion (vgl. Abb. 6.21) weist eine kinetische Verschiebung von 1.1 eV auf.

Der Vergleich der wichtigsten Energien ist in Tabelle 6.10 aufgelistet. Anhand der aufgeführten Werte für die einzelnen Energien ist zu sehen, welche Energie zum Zeitpunkt der Reaktionen als innere Energie im Molekül vorhanden ist. Die notwendige Überschussenergie ϵ^\ddagger stellt den nicht-fixierten Anteil des *kinetic energy release* dar. Der fixierte Anteil ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (siehe Tabelle 6.8). Die Werte für den *kinetic energy release* im Vergleich zur Überschussenergie machen deutlich, dass nur ein geringer Anteil der inneren Energie im Falle der Dissoziationsreaktion umgesetzt wird.

Reaktion	ϵ_0 [eV]	ϵ^\ddagger [eV]	$\Delta \epsilon^\ddagger$ [eV]	KER [eV]
m/z 194 –CH ₃	2.9	6.5 - 7.4	0.9	0.016
m/z 194 –OH	2.5	5.6 – 6.4	0.8	0.011
m/z 179 –OH	2.5	4.8 – 5.5	0.7	0.013
m/z 179 –CO	4.4	10.4 – 11.5	1.1	0.721
m/z 179 -COOH	4.2	5.0 – 5.6	0.6	0.168

Tabelle 6.10 Vergleich der Energien: Schwellenenergie ϵ_0 , Überschussenergie ϵ^\ddagger , kinetische Verschiebung $\Delta \epsilon^\ddagger$ und freigesetzte kinetische Energie KER, Ferulasäure

6.4 Sinapinsäure

Als zweites Zimtsäurederivat wurde Sinapinsäure untersucht. Von den drei untersuchten MALDI-Matrixsubstanzen ist sie die größte. Sie zeigt ein deutlich geringeres Fragmentierungsverhalten, als die beiden vorher untersuchten Substanzen [BEY73].

6.4.1 Fragmentierungsverhalten

In Abbildung 6.27 ist das Elektronenionisationsspektrum der Sinapinsäure dargestellt. Im Vergleich beider Ionisationsmethoden zeigt das Multiphotonenionisationsspektrum in Abbildung

6.28 ein grundlegend anderes Fragmentierungsverhalten als EI. Mit der MuPI tritt neben dem Molekülion nur ein weiteres Fragment auf, was die Tatsache bestätigt, dass MuPI zu den weicheren Ionisationsmethoden gehört. Alle auftretenden Fragmente und ihre jeweiligen Intensitäten sind in Tabelle 6.11 aufgelistet. Die gemessenen Spektren stehen im Vergleich zu tabellierten Werten aus NIST (Tabelle 6.11).

Ion	EI [%]	NIST [%]	MuPI [%]
M ⁺	100	100	100
-CH ₃	10	10	-
-OH	3	2	-
-COOH	-	-	77
-CH ₃ CHO	28	4	-

Tabelle 6.11 Rel. Intensitäten einiger ausgewählter Fragmente im Vergleich EI/MPI, Sinapinsäure

In Abbildung 6.27 sind deutliche Fragmentierungen erkennbar. Mit der größten Intensität tritt das Molekülion bei einem m/z-Verhältnis von 224 Da auf. Erste Fragmente treten bei einem m/z-Verhältnis von 209 Da und mit deutlich geringerer Intensität bei 207 Da auf. Sie entsprechen jeweils der Abspaltung von 15 bzw. 17 Da, in Übereinstimmung mit der Abspaltung einer Methyl- und einer Hydroxylgruppe. In Analogie zur untersuchten Ferulasäure handelt es sich um die Abspaltung der Methylgruppe aus der Methoxygruppe bzw. die Abspaltung der Hydroxylgruppe aus der Carboxylgruppe. Die Intensität des Signals bei m/z 209 ist um ein Vielfaches größer, als die des Nachbarsignals m/z 207. Wie bereits im Rahmen der beiden anderen MALDI-Substanzen beschrieben, lässt sich dies anhand der berechneten Bildungsenthalpien (vgl. Kapitel 6.4.2) erklären. Die Abspaltung der Methylgruppe ist thermodynamisch günstiger, als die Abspaltung der Hydroxylgruppe. Wie aus der Struktur der Substanz ersichtlich (Abb. 6.33), gibt es noch einen weiteren Grund, der den Intensitätsunterschied erklärt. Sinapinsäure besitzt zwei Methoxygruppen in *meta*-Stellung zum Allysystem. Die Abspaltung der Methylgruppe erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus beiden Methoxygruppen.

Das Hauptfragment der Elektronenionisation in Abbildung 6.27 tritt bei einem m/z-Verhältnis von 180 Da auf. Formal entspricht dies einer Abspaltung von 44 Da vom Molekülion. Wie nachfolgend im Rahmen der MIKE-Spektren besprochen, handelt es sich um einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem eine Methyl- (CH₃) und eine HCO-Gruppe abgespalten werden. Dies ergibt eine Abspaltung von 44 Da. Mit deutlich geringerer Intensität tritt daneben ein Fragment mit einem m/z-Verhältnis von 178 auf. Es handelt sich ebenfalls um einen mehrstufigen Mechanismus, der im Rahmen der MIKE-Spektren eingehend besprochen wird.

Im Weiteren treten Fragmente auf, die entsprechenden Zerfallsreihen [MCL76] zugeordnet werden können. Aus der Aromatenreihe kann im unteren Massenbereich mit einem m/z-Verhältnis von 77 Da ein Fragment als C₅H₆ zugeordnet werden. Im mittleren Massenbereich

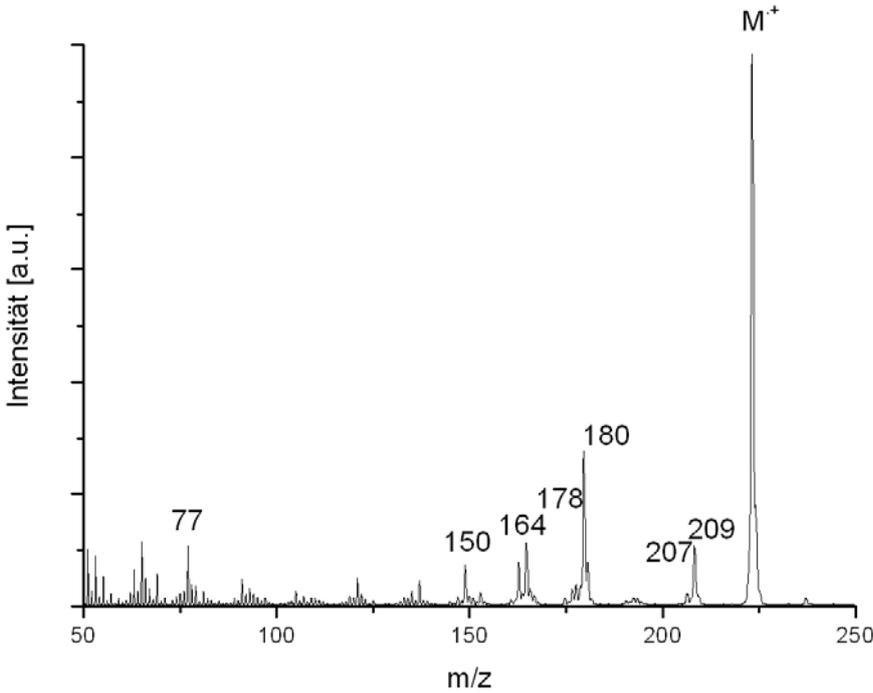


Abb. 6.27 EI-MS von Sinapinsäure

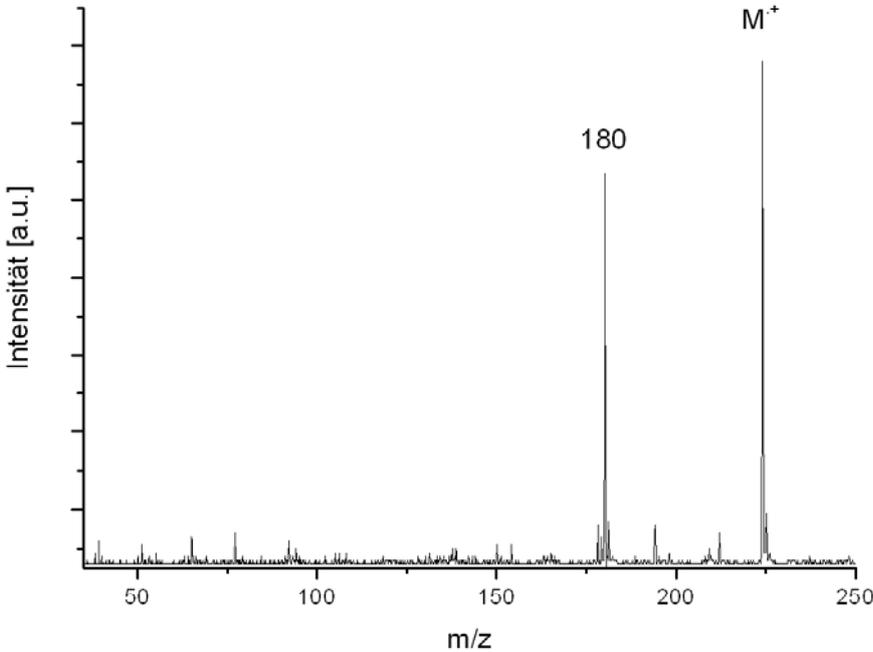


Abb. 6.28 MuPI-MS von Sinapinsäure

treten bei m/z 150-170 zwei Fragmente auf, die der R-Phenylreihe angehören, m/z 164 als $C_9H_8O_3$ und m/z 150 als $C_9H_{10}O_2$. Alle auftretenden Fragmente sind im Schema in der Abbildung 6.29 dargestellt.

Das Spektrum der Multiphotonenionisation ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Wie bereits diskutiert, tritt neben dem Molekülion ein weiteres Fragment auf. Alle weiteren Fragmentierungen verschwinden im Untergrundrauschen. Das Fragment tritt bei einem m/z -Verhältnis von 180 Da auf, dies entspricht der Abspaltung von 44 Da. Im Fall der MuPI wird die Carboxylgruppe thermisch abgespalten.

Die besprochenen Fragmentierungen sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Fragmente, die in der Multiphotonenionisation auftreten, sind mit einem * gekennzeichnet.

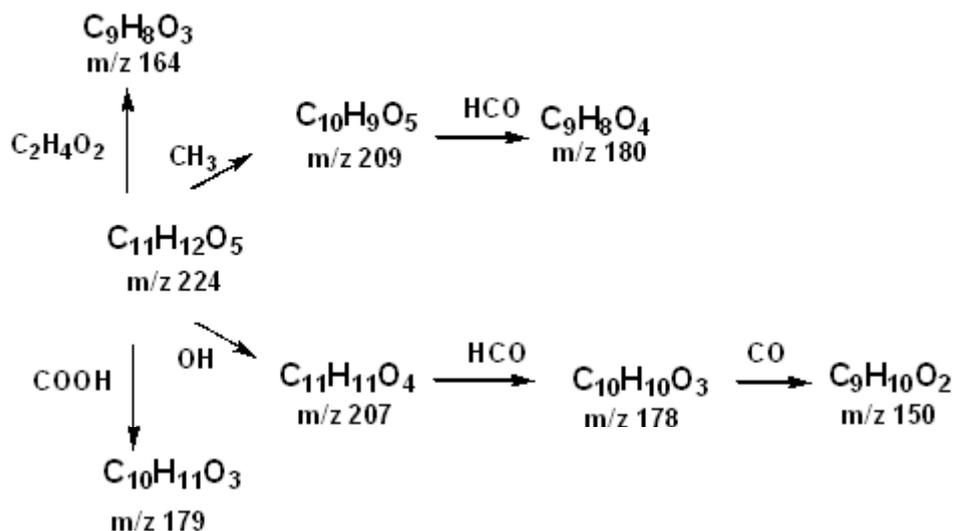


Abb. 6.29 Fragmentierungsschema zu den Massenspektren, Sinapinsäure

MIKE-Spektren

In Analogie zu den bereits beschriebenen Substanzen wurden MIKE-Spektren für die Sinapinsäure aufgenommen. Als Vorläufer wurden das Molekülion und seine beiden Fragmente, die Abspaltungen der Methyl- und Hydroxylgruppe, gewählt. Alle drei sind im Folgenden ausführlich beschrieben.

Abbildung 6.30 zeigt das Spektrum des Molekülions mit m/z 194. Deutlich erkennbar tritt ein dominanter Peak bei einem m/z -Verhältnis von 209 Da auf. Dies entspricht der Abspaltung von 15 Da, also einer Methylgruppe. Mit geringerer Intensität tritt bei einem m/z -Verhältnis von 207 Da ein zweiter Peak auf. Es handelt sich um den Verlust von 17 Da, entsprechend einer Abspaltung einer Hydroxylgruppe. Dieser signifikante Intensitätsunterschied wurde bereits im Rahmen der Massenspektren (vgl. oberer Abschnitt) besprochen. Er lässt sich anhand der berechneten Bildungsenthalpien erklären. Neben dieser Begründung wurde bereits der strukturelle Unterschied der Sinapinsäure im Vergleich zur Ferulasäure erwähnt. Sie besitzt im Vergleich zur untersuchten Ferulasäure zwei Methoxygruppen in *meta*-Stellung zur Allylgruppe. Das Methylradikal wird gleichwertig von beiden Methoxygruppen abgespalten, was zur Überlagerung zweier Peaks gleicher Reaktionen führt. Dies erklärt die deutliche Bevorzugung dieser Dissoziationsreaktion gegenüber der Hydroxylabspaltung. Die Peaks beider Abspaltungen sind

gaußförmig. Die dazu berechneten Werte für den *kinetic energy release* liegen im Bereich von 50 meV für die Methylabspaltung und 3 meV für die Hydroxylabspaltung. Beides gibt einen Hinweis auf eine einfache Dissoziationsreaktion ohne weitere Umlagerungen.

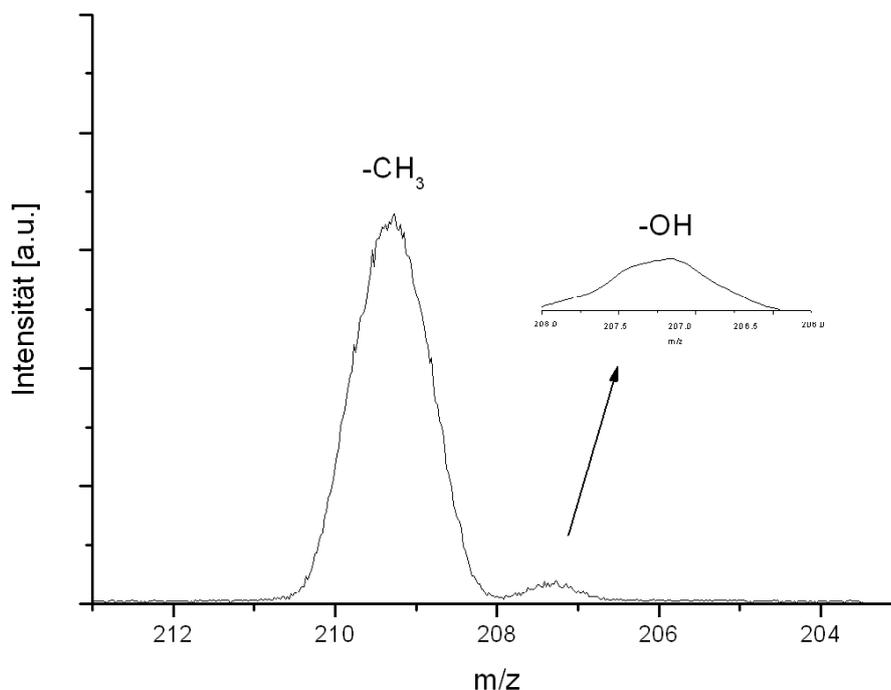


Abb. 6.30 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 224, Sinapinsäure

Betrachtet man die Spektren der beiden Vorläuferionen mit dem m/z-Verhältnis von 209 bzw. 207 Da, so weisen diese jeweils nur eine Abspaltung auf. Das erste Ion, der Vorläufer mit m/z 209, ist in Abbildung 6.31 dargestellt. Der auftretende Peak weist eine deutliche *dished-topped* Form auf. Ein erster Hinweis für eine stattfindende Isomerisierungsreaktion. Abgespalten wird ein Fragment mit einem m/z-Verhältnis von 29 Da. Dies entspricht einer Abspaltung der HCO-Gruppe. Das Molekül reagiert dabei über einen ringförmigen Zwischenzustand, bei dem ein zweiter sechsgliedriger Ring entsteht. Bei einem sechsgliedrigen Zwischenzustand handelt es sich um eine energetisch günstige Konstellation. Aus dieser wird anschließend die HCO-Gruppe abgespalten. Das entstehende Produkt wird mittels eines Fünfrings stabilisiert. Der Wert für den *kinetic energy release* liegt im Bereich von 1 eV, also deutlich höher, als alle bisher diskutierten Dissoziationen der Sinapinsäure. Peakform und *kinetic energy release* sind Hinweise für die auftretende Isomerisierungsreaktion. Der Mechanismus ist gesondert in Abbildung 6.33 dargestellt.

Das Spektrum des zweiten Ions mit dem m/z-Verhältnis von 207 Da ist in Abbildung 6.32 dargestellt. Analog zu dem Vorläufer m/z 209 weist das Spektrum nur ein Fragment bei einem m/z-Verhältnis von 178 Da auf. Es tritt eine Abspaltung von 29 Da auf. In Analogie zum oben besprochenen Spektrum handelt es sich ebenfalls um die Abspaltung einer HCO-Gruppe. Die Peakform unterscheidet sich von dem oben besprochenen Peak grundsätzlich durch ihre Gaußförmigkeit. Die HCO-Gruppe wird direkt, ohne vorhergehende Isomerisierung, von der

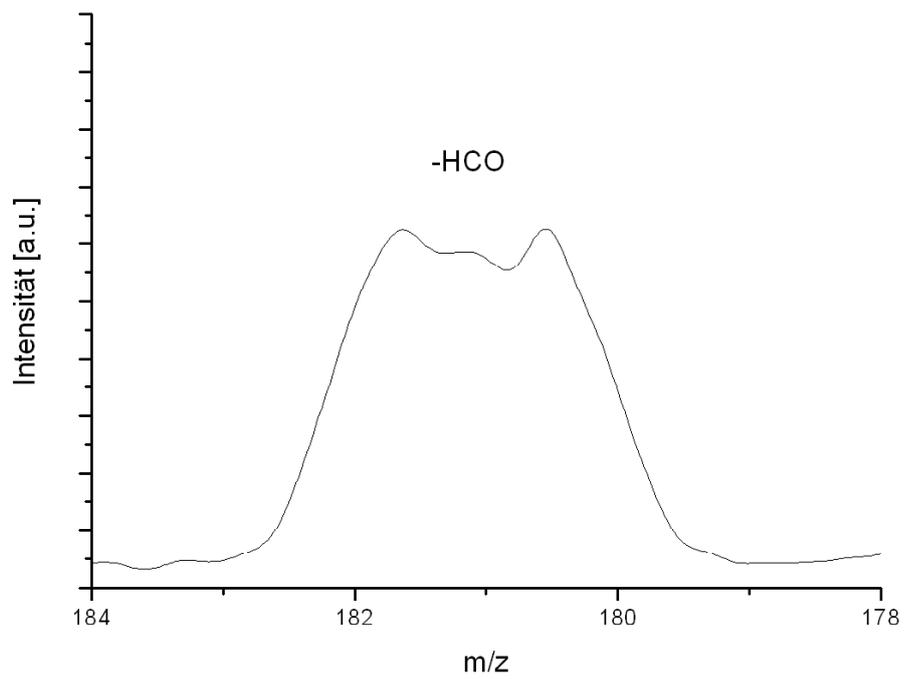


Abb. 6.31 MIKE-Spektrum Vorläufer m/z 209, Sinapinsäure

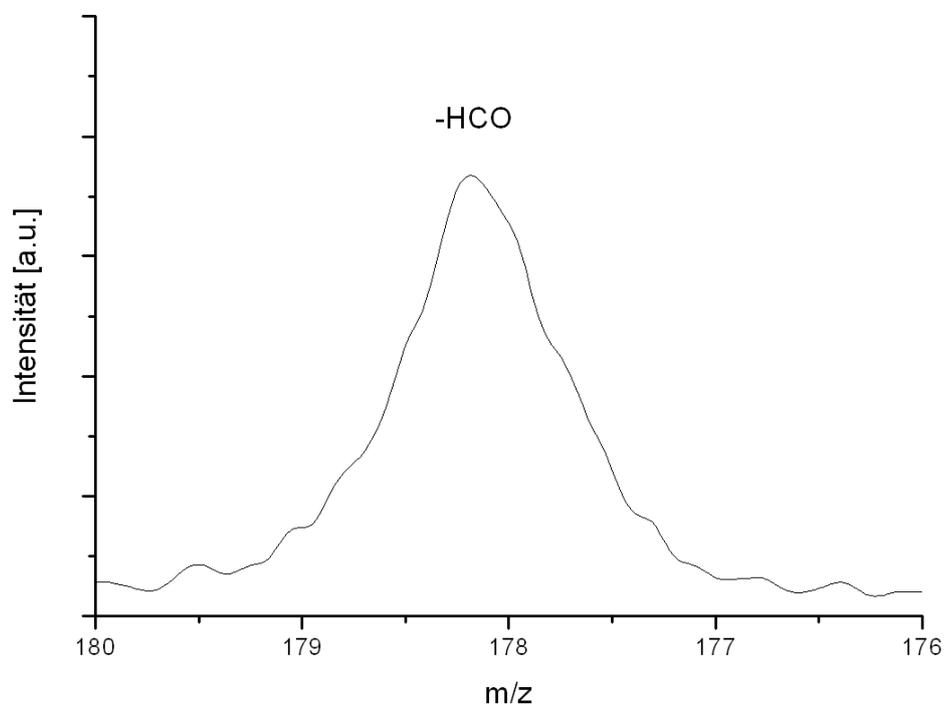


Abb. 6.32 MIKE-Spektrum Vorläufer M-OH, Sinapinsäure

Carboxylgruppe abgespalten. Dies ist neben der Peakform aus dem Wert für den *kinetic energy release* erkennbar. Der Wert für den *kinetic energy release* beträgt 10 meV, dies entspricht der Größenordnung für einen einfachen Bindungsbruch. Die hier im Detail besprochenen Fragmentierungsreaktionen sind zusammenfassend in Abbildung 6.34 dargestellt. Tabelle 6.7 listet alle diskutierten Reaktionen auf. Neben den Reaktionen sind die berechneten *kinetic energy release* Werte verzeichnet. Die Umlagerungs-Dissoziationsreaktion des Vorläuferions mit m/z 209 ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Sie entspricht der scheinbaren Abspaltung der Carboxylgruppe im oben besprochen Elektronenionisationsmassenspektrum.

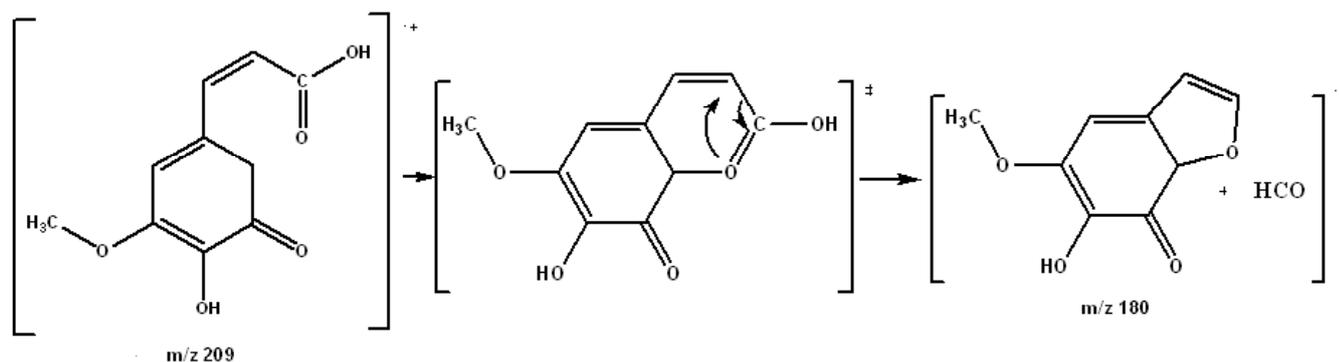


Abb. 6.33 Fragmentierungsschemata für das Vorläuferion m/z 209, Sinapinsäure

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
223	-CH ₃	0.053
223	-OH	0.003
209	-HCO	1.077
207	-HCO	0.010

Tabelle 6.7 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen, Sinapinsäure

In Analogie zur oben diskutierten Ferulasäure wurden die Ergebnisse der Fragmentierung der Sinapinsäure mit den Untersuchungen von Schaldach et al. an substituierter Zimtsäure verglichen. Das generelle Fragmentierungsverhalten der Sinapinsäure stimmt mit dem in der Literatur diskutierten Ergebnissen überein, da die Sinapinsäure eine geringe Fragmentierung aufweist, wie in der Literatur für *meta*- und *para*-substituierten Zimtsäure postuliert. Die in der Literatur beschriebene Abspaltung der Hydroxylgruppe ließ sich nachweisen. Als Hauptfragment trat in Analogie zur Ferulasäure die Abspaltung der Methylgruppe der Methoxygruppe auf. Dies steht im Widerspruch zur beschriebenen Abspaltung der gesamten Methoxygruppe.

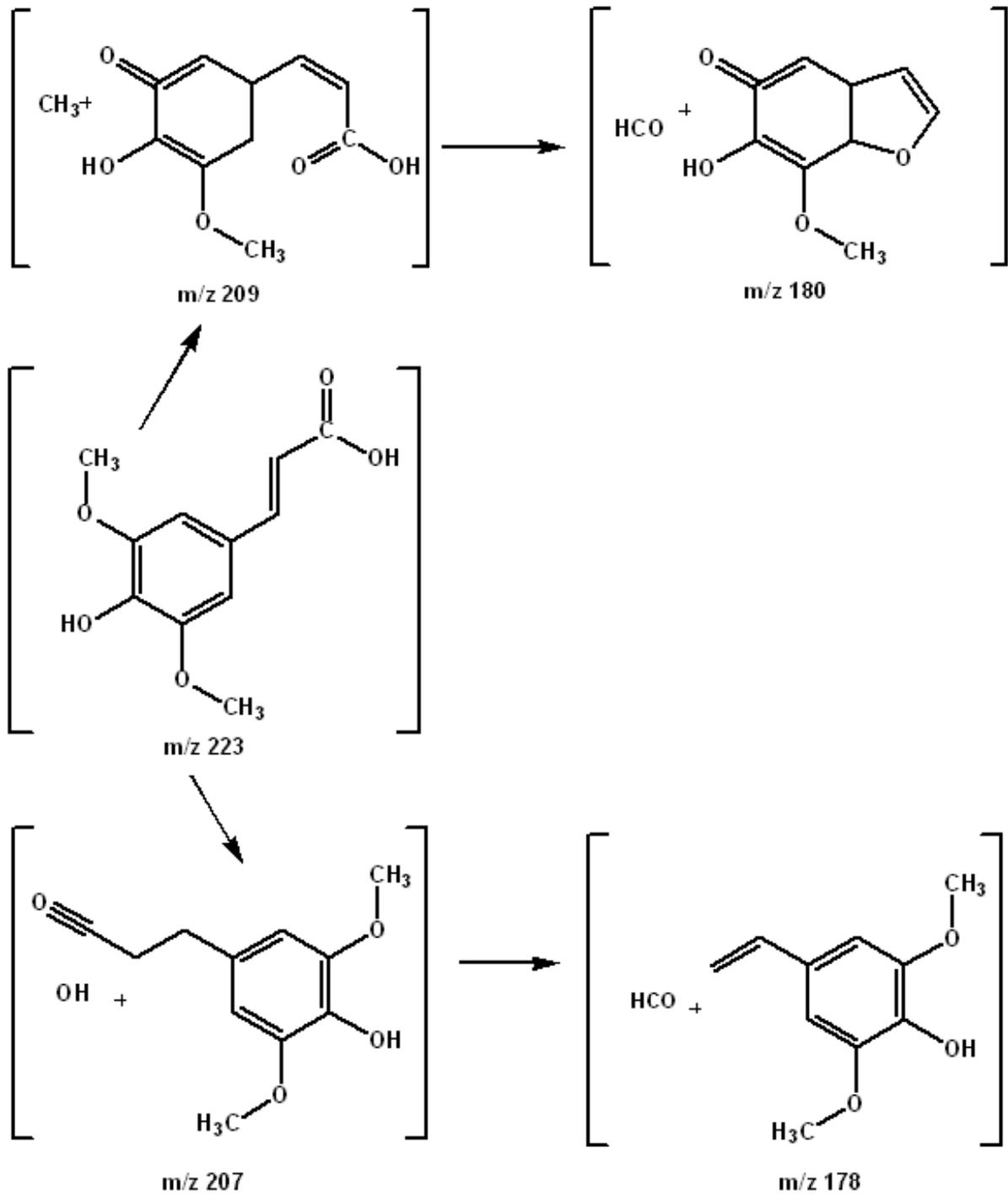


Abb. 6.34 Fragmentierungsschemata von Sinapinsäure

6.4.2 Thermodynamische Ergebnisse

In Analogie zu den oben besprochenen Matrices Vanillin- und Ferulasäure wurden die experimentellen Daten für die Sinapinsäure mittels quantenmechanischer Rechnungen unterlegt. Zur genaueren Analyse der betrachteten Dissoziationsprozesse wurden die Grund- und Übergangsstrukturen berechnet und optimiert.

Mittels der optimierten Strukturen lassen sich für die jeweiligen Reaktionen Potentialenergiekurven berechnen. Sie geben einen Einblick in die stattfindende Reaktion. Dies ist im Weiteren am Beispiel des Molekülions dargestellt. In den folgenden Abbildungen sind die Potentialenergiekurven der beiden Dissoziationsprozesse gezeigt. Die x-Achse entspricht der zu brechenden Bindung im Molekül. Der Abstand der beiden Atome, zwischen denen die Bindung gebrochen wird, ist in Å angegeben.

Reaktion	Bildungsenthalpie des Produkts [eV]	Aktivierungsenergie der Rückreaktion [eV]	Schwellenergie [eV]
m/z 224 -CH ₃	5.19	0.87	2.6
m/z224 -OH	5.82	0.27	2.5
m/z 209 -HCO	4.91	0.32	3.9
m/z 207 -HCO	5.50	0.27	2.9
CH ₃	0.89	-	-
OH	0.29	-	-

Tabelle 6.8 Enthalpien und Energien für die betrachteten Dissoziationsreaktionen, Sinapinsäure

Zusätzlich zu den Potentialenergiekurven wurden Energien und Enthalpien des Grund- und Übergangszustandes berechnet. Aus ihnen ergeben sich die Werte für die Schwellenenergie und die Aktivierungsenergie der Rückreaktion, beide in Analogie zu den bereits besprochenen Vanillin- und Ferulasäuren. Die so erhaltenen Energien sind in Tabelle 6.8, jeweils zum besseren Vergleich in eV, aufgelistet.

Die Werte der optimierten Strukturen sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Verzeichnet sind hier die Abstände für den Grundzustand r_{eq} und den Übergangszustand r_{Ts} . Beide Abstände beziehen sich auf die zu brechende Bindung.

Wie in Abbildungen 6.35 für die Potentialenergiekurve der Abspaltung der Hydroxylgruppe vom Molekülion zu sehen, zeigt die Dissoziationsreaktion keinen ausgeprägten Übergangszustand. Beide Strukturen sind in der Abbildung dargestellt. Die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Hydroxylsauerstoff wird im Übergangszustand gelockert. Die Streckschwingung zwischen beiden Atomen entspricht im Übergangszustand der Imaginärfrequenz.

Reaktion	r_{eq} [Å]	r_{TS} [Å]
m/z 224 -CH ₃	1.47	3.3
m/z 224 -OH	1.36	2.3
m/z 209 -CO	1.47	2.44
m/z 207-CO	1.34	2.59

Tabelle 6.9 Abstände für optimierte Grundstrukturen und die jeweiligen Übergangszustände, Sinapinsäure

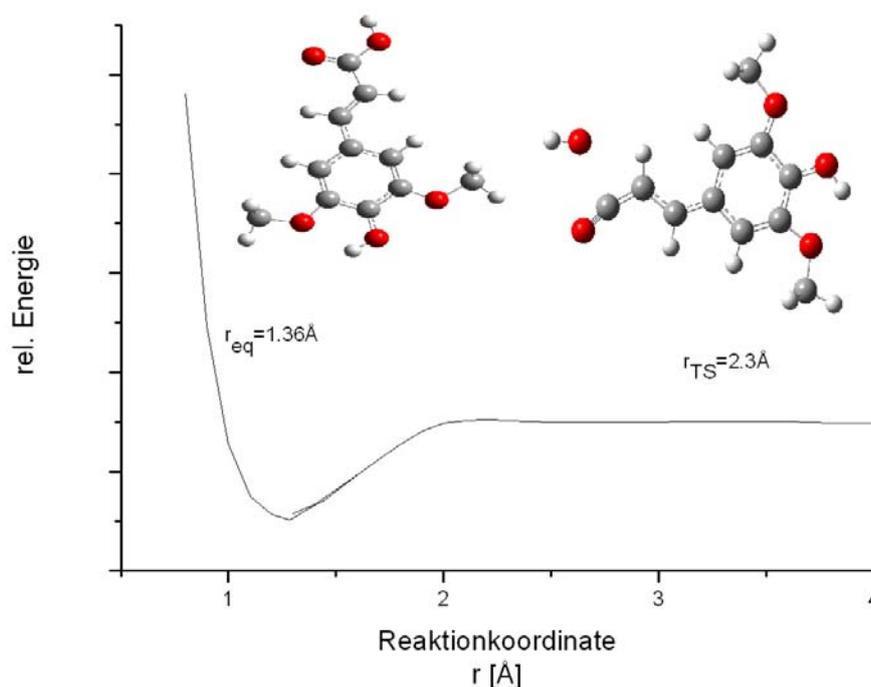


Abb. 6.35 Potentialenergiekurve M-OH, Sinapinsäure

Dies bestätigt die bisherigen Aussagen, dass es sich bei dieser Reaktion um einen einfachen Bindungsbruch handelt. Aus den Kurven wurde die Schwellenenergie ermittelt.

Analoges gilt für die Abbildung 6.36. Hier ist die Potentialenergiekurve der Dissoziation der Methylgruppe vom Molekülion dargestellt. Deutlich erkennbar sind die beiden optimierten Strukturen der Reaktion, Grund- und Übergangszustand. Es handelt sich um eine einfache Dissoziationsreaktion ohne weitere Umlagerungen. Die Imaginärfrequenz entspricht der Schwingung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom der Methoxygruppe.

Mittels der quantenmechanischen Rechnungen wurden die harmonischen Frequenzen und die Rotationskonstanten berechnet. Sie werden im folgenden Kapitel zur Berechnung der Ratenkonstanten benötigt.

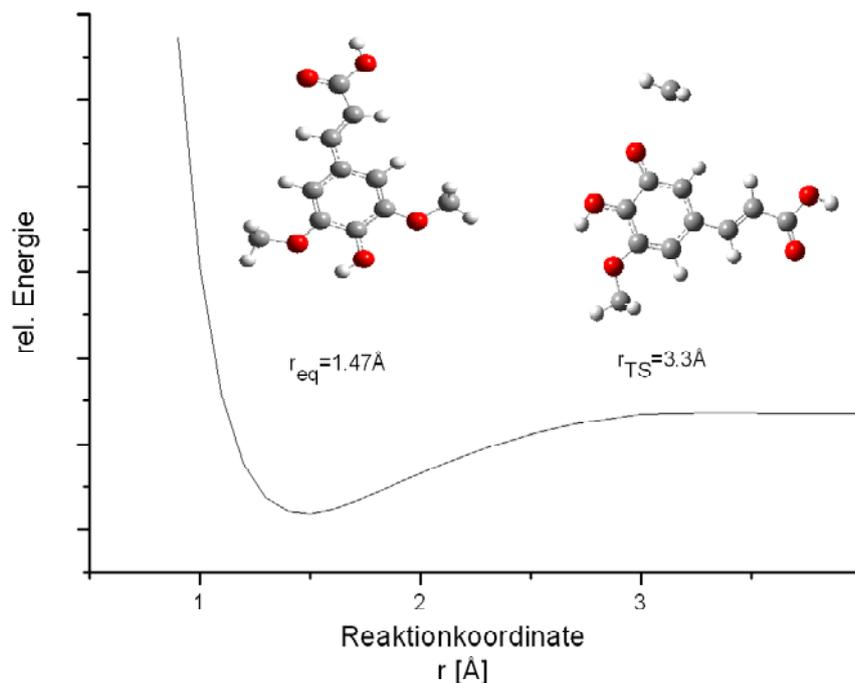


Abb. 6.36 Potentialenergiekurve M-CH₃, Sinapinsäure

6.4.3 Kinetische Berechnungen

In Analogie zu den beiden anderen MALDI-Matrixsubstanzen wurden die kinetischen Rechnungen für die Sinapinsäure durchgeführt. Die Überschussenergie ist anhand des semi-logarithmischen Plots der Ratenkonstante gegen die inner Energie dargestellt. Neben dem Zeitfenster für den metastabilen Zerfall ist auch die kinetische Verschiebung für die Zerfallsreaktionen eingezeichnet.

Die beiden Dissoziationsreaktionen des Molekülions sind in Abbildung 6.37 dargestellt. Das Zeitfenster des zweiten feldfreien Raums ist eingezeichnet. In Analogie zu den oben besprochenen Substanzen wird die Überschussenergie für die Sinapinsäure ermittelt. Dazu wird ein Lot zur x-Achse gefällt. Die hier abgelesenen Werte sind in Tabelle 6.10 aufgelistet. Zum direkten Vergleich sind die Schwellenenergie und der *kinetic energy release* für die Reaktion angegeben. Der Wert für die kinetische Verschiebung liegt bei 1.2 bzw. 1.3 eV. Dies entspricht dem Wert für einen einfachen Bindungsbruch bei einem Molekül dieser Größe. Der auftretende Intensitätsunterschied beider Fragmente ist nicht kinetisch begründet.

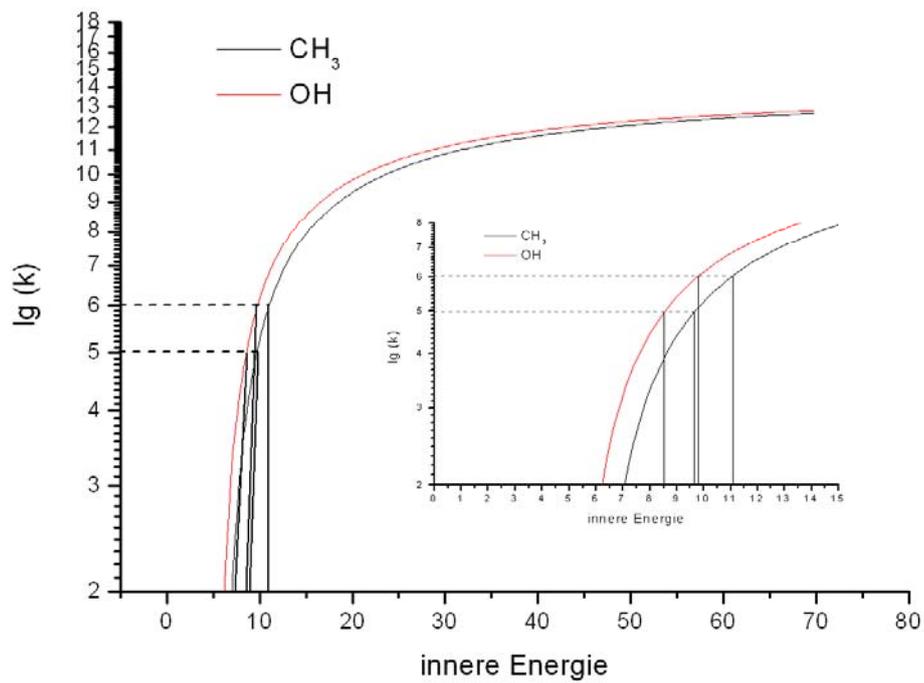


Abb. 6.37 Ratenkonstanten der Dissoziationsreaktionen des Molekülions m/z 224, Sinapinsäure

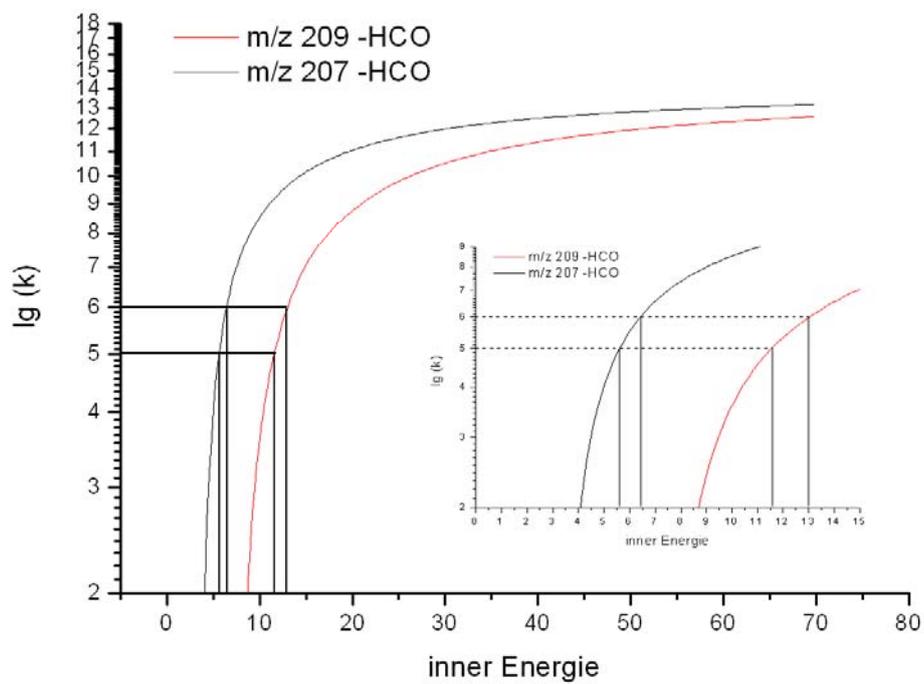


Abb. 6.38 Ratenkonstanten der Dissoziationsreaktionen der beiden Ionen mit m/z-Verhältnis von 209 und 207 Da, abgespalten wird jeweils eine HCO-Gruppe, Sinapinsäure

Als Vergleich zu diesen beiden einfachen Bindungsbrüchen sind im Folgenden die beiden Fragmentierungen der Ionen mit dem m/z -Verhältnis von 209 bzw. 207 Da abgebildet. Zu sehen sind die beiden unterschiedlichen Dissoziationen der HCO-Gruppe. Im Fall des Vorläufers mit m/z 207 handelt es sich um eine einfache Abspaltung. Für das Ion mit m/z -Verhältnis von 209 Da geht der Dissoziation eine Umlagerungsreaktion voraus (vgl. Kapitel 6.41).

Der Kurvenverlauf beider hier betrachteten Kurven ist unterschiedlich. Im Fall der vorhergehenden Umlagerungsreaktion (rote Kurve) ist der Kurvenverlauf flacher, als bei dem Bindungsbruch (schwarze Kurve). Beide Reaktionen unterscheiden sich deutlich in der berechneten Überschussenergie. Für die einfache Abspaltungsreaktion liegt die kinetische Verschiebung bei 0.8 eV und damit im Bereich der oben diskutierten Bindungsbrüche. Der Wert für die Reaktion des Ions mit m/z -Verhältnis von 209 Da liegt bei 11.5 eV. Die kinetische Verschiebung liegt bei 1.4 eV. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Umlagerungs-Dissoziationsmechanismus.

Der Vergleich der drei Energien in Tabelle 6.10 zeigt, dass sich die beobachteten Reaktionen mittels der theoretischen Daten bestätigen ließen. Betrachtet man nun die Werte im einzelnen, ist der Anteil, der an kinetischer Energie im Fall der Dissoziationsreaktion auf die Fragmente übertragen wird, sehr gering. Im Vergleich zur Energie, die im Molekül zum Zeitpunkt der Reaktion vorhanden ist, nimmt der *kinetic energy release* nur einen Bruchteil ein. Bei der Abspaltung der HCO-Gruppe vom Vorläuferion mit dem m/z -Verhältnis 209 Da ist der absolute Betrag an *kinetic energy release* mit etwa 1 eV deutlich größer, als bei den anderen Reaktionen. Im Vergleich zur vorhandenen Überschussenergie von etwa 11 eV werden aber weniger als 10 % der Energie in zusätzliche Translationsenergie der Fragmente umgeformt. Der überwiegende Anteil der Energie wird verwendet, um das Molekül in höhere Schwingungszustände anzuregen.

Reaktion	ϵ_0 [eV]	ϵ^\ddagger [eV]	$\Delta \epsilon^\ddagger$ [eV]	KER [eV]
m/z 224 –CH ₃	2.6	9.6 – 10.9	1.3	0.053
m/z 224 –OH	2.5	8.5 – 9.7	1.2	0.003
m/z 209 –HCO	3.9	11.5 – 12.9	1.4	1.077
m/z 207 –HCO	2.9	5.6 – 6.4	0.8	0.010

Tabelle 6.10 Vergleich der Energien: Schwellenenergie ϵ_0 , Überschussenergie ϵ^\ddagger , kinetische Verschiebung $\Delta \epsilon^\ddagger$ und freigesetzte kinetische Energie KER, Ferulasäure

6.5 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses Kapitels untersuchten MALDI-Matrixsubstanzen waren so bisher nicht Gegenstand der Forschung. Ihr Fragmentierungsverhalten konnte erstmalig aufgeklärt werden. Dabei wurden die wichtigsten Abspaltungen untersucht. Zu einigen Umlagerungsreaktionen konnten entsprechende Mechanismen aufgestellt werden. Die Untersuchungen an der Ferula- und Sinapinsäure stehen im Widerspruch zu den bisherigen Untersuchungen an Zimtsäure-

derivaten von Schaldach et al. [GrU80]. Das auftretende Hauptfragment ist für beide untersuchten Systeme die Abspaltung der Methylgruppe von der Methoxygruppe. Dies wurde bisher so noch nicht nachgewiesen. Die in der Literatur auftretende Abspaltung des gesamten *meta*-Substituenten ließ sich an den hier beschriebenen Systemen nicht nachweisen.

Neben den experimentellen Daten wurde ein Überblick an theoretischen Daten erstellt. Sämtliche beobachteten Strukturen wurden berechnet. Für die metastabilen Zerfälle wurden Potentialenergiekurven berechnet, die so ein anschauliches Bild der stattfindenden Reaktion vermitteln. Aus diesen Daten ließen sich die Energien und Enthalpien berechnen, die zur Analyse der Reaktionen notwendig sind. Dazu zählen die Bildungsenthalpien, die im Zusammenhang mit der Schwellenenergie Auskunft über die Intensitäten der auftretenden Fragmente geben. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion war von besonderer Bedeutung, da sie einen Anteil des *kinetic energy release* bildet. Sie erlaubte zusammen mit der berechneten Überschussenergie den Schluß, dass der Anteil an übertragener Energie ein Bruchteil dessen ist, was zum Zeitpunkt der Dissoziationsreaktion vorhanden ist.

Für die Vanillinsäure zeigten sich einige Umlagerungsreaktionen, deren *kinetic energy release* Wert im Bereich von ca. 1 eV liegt. Es lässt sich vermuten, dass in diesem Fall der Anteil an übertragener Translationsenergie größer ist. Bei genauer Betrachtung der Überschussenergie ist erkennbar, dass es sich auch in diesem Fall nur um einen geringen Bruchteil der vorhandenen Energie handelt. Für die Sinapinsäure gilt dies ebenfalls. Es tritt eine Umlagerungsreaktion auf, deren Wert für *kinetic energy release* im Bereich von 1 meV liegt. Für die Ferulasäure ließen sich durchweg nur Werte < 1 meV bestimmen.

Die kinetischen Rechnungen vervollständigen das Bild der Reaktion. Die Kurvenverläufe zwischen einfachen Bindungsbrüchen und Umlagerungs-Dissoziationsreaktionen unterscheiden sich. Neben den Werten für *kinetic energy release* ist das ein zweiter Hinweis auf die Art der stattfindenden Reaktion. Daneben konnte für die Reaktionen die kinetische Verschiebung bestimmt werden. Sie ist ein Maß für die Menge der auftretenden Ionen und somit ein zweiter Hinweis auf die Intensität der auftretenden Fragmente.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die untersuchten MALDI-Matrixsubstanzen ein Überblick ihres Fragmentierungsverhalten und der dabei vorhandenen energetischen Konstellationen aufgestellt werden konnte.

7 Modellsysteme

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methoden zur Untersuchung der MALDI-Matrixsubstanzen werden in diesem Kapitel auf zwei isomere Systeme angewendet. Analog zu Kapitel 6 handelt es sich um eine Kombination experimenteller Untersuchungen und theoretischer Berechnungen. Die bisher beobachteten Ergebnisse werden im Folgenden an zwei unterschiedlichen multifunktionalen aromatischen Systemen überprüft. Das eine System ist ein Dicarbonsäureester und das andere ein Keton. Es handelt sich jeweils um die drei Isomere des Diethylphthalats und des Methoxyacetophenons. Diese beiden Substanzen weisen alle Eigenschaften typischer MALDI-Matrixsubstanzen auf.

Als weitere experimentelle Besonderheit kann anhand der isomeren Verbindungen einer in der Massenspektrometrie wichtiger Effekt beobachtet werden - der *ortho*-Effekt^p. Dieser Effekt ermöglicht die Aufklärung vom Dissoziationsverhalten 1,2-disubstituierter meist aromatischer Doppelbindungen. Über einen sechsgliedrigen Zwischenzustand wird eine neutrale gesättigte Verbindung abgespalten. Das Verhalten der 1,3- und 1,4-disubstituierten isomeren Verbindungen unterscheidet sich meist signifikant zu dem Verhalten des 1,2-disubstituierten Isomer.

Zu allen erhaltenen experimentellen Daten wurden theoretische Rechnungen durchgeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Berechnung der verschiedenen Energien, die im Zusammenhang mit den Experimenten von Bedeutung sind. Dazu zählen die Schwellenenergie und die Bildungsenthalpie. Beide geben Hinweise zur Intensität der entstehenden Fragmente. In einem zweiten Schritt wurde die notwendige Überschussenergie berechnet, sie gibt die energetischen Konstellationen des metastabilen Zerfalls wiedergeben.

7.1 Einführung und Stand der Forschung

Die Frage nach der idealen MALDI-Matrixsubstanz ist im Bereich der Analytik von zentraler Bedeutung. So sind häufig genutzte MALDI-Matrixsubstanzen meist Carbonsäuren [KNO98]. In der Forschung war der Verlust der Carbonylfunktion bereits von Interesse. Betrachtet man den Mechanismus, der zur Ionisation des Analyten führt, spielt die Frage nach dem zu übertragenen Wasserstoffatom eine große Rolle [MEF97]. Was ändert sich bei Estern und Ketonen in diesem Prozess?

Ketone sind bereits für Proteine [WEN06] und für oligo-Nucleotide [PIE93] als Matrixsubstanzen erprobt. Ihr Fragmentierungsverhalten ist im Einzelnen ungeklärt. Die Frage ist, welche Fragmente entstehen und wie viel an zusätzlicher kinetischer Energie übertragen wird. Von dem ausgewählten Methoxyacetophenon existieren bisher nur Untersuchungen an zwei Fragmenten des *meta*- und *para*-Isomers [NIB03b]. Im Vergleich dazu wurde ein Dicarbonsäureester ausgewählt und näher untersucht. Diethylphthalat war bereits Gegenstand verschiedener massenspektrometrischer Forschungen. 1956 hat McLafferty erste Massenspektren von dieser Substanz aufgenommen. Genauere Untersuchungen folgten 2003 von Nibbering et al.

^p Nicht zu verwechseln mit dem *ortho*-Effekt bei der Substitution am Benzolring.

[NIB03a], [NIB03b]. Die vorhandenen Ergebnisse wurden aufgegriffen, um ein Gesamtbild beider Substanzen zu erhalten.

Betrachtet man isomere Systeme im Massenspektrometer, so bietet sich die Untersuchung des *ortho*-Effekts an. In der Massenspektrometrie laufen viele verschiedene, schnelle, konkurrierende und konsekutive Prozesse ab. Wichtige Effekte sind die McLafferty-Umlagerung [MCL73] und der *ortho*-Effekt [SCH78]. In Abbildung 7.1 ist das Schema des *ortho*-Effekts dargestellt. Ausgangssubstanz ist eine 1,2-disubstituierte Doppelbindung. Zwischen beiden Substituenten kommt es zum Austausch eines Wasserstoff- oder eines anderen Atoms. Der Austausch verläuft über einen ringförmigen Zwischenzustand.

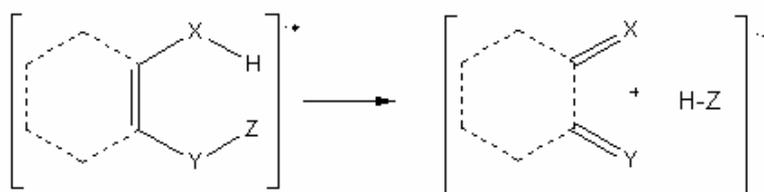


Abb. 7.1 Schematische Darstellung des *ortho*-Effekts

Dabei wird eine neutrale gesättigte Verbindung mit hoher Ionisationsenergie und niedriger Protonenaffinität gebildet. Typische *ortho*-Produkte sind Wasser (H₂O), Methanol (CH₃OH) und Ethanol (CH₃CH₂OH). Die Bildung einer solchen neutralen gesättigten Verbindung reduziert die Aktivierungsenergie des vorangehenden Umlagerungs- und Eliminierungsprozesses. In Konkurrenz zu einem einfachen Bindungsbruch ist dies der energetische Vorteil des *ortho*-Effekts.

In allen anderen Fällen kann der *ortho*-Effekt nicht mit dem einfachen Bindungsbruch von Z konkurrieren (vgl. Abb. 7.1) und tritt in diesen Fällen nicht als Hauptfragmentierungsmechanismus auf. Ein fehlender *ortho*-Effekt bedeutet nicht, dass keine 1,2-disubstituierte Doppelbindung in der untersuchten Struktur vorhanden ist.

Der Zwischenzustand muss nicht sechsgliedrig sein, wie Untersuchungen von Spiteller et al. gezeigt haben. Es können auch höhergliedrige Zwischenzustände auftreten [SPI61], [WIL64].

Neutrale gesättigte Verbindungen, wie sie im Falle des *ortho*-Effekts abgespalten werden, treten vereinzelt auch bei Fragmentierungen der 1,3- und 1,4-disubstituierten Isomeren auf. In diesen Fällen handelt es sich um andere Effekte, die mit dem *ortho*-Effekt gemeinsam haben, dass ihre Substituenten wandern. Das Wandern von Substituenten kann durch die Isomerisierung von Ladung verstärkt werden. Alternativ dazu kann das Produkt auch durch eine konsekutive Radikaleliminierung entstehen [14]. In den Spektren der disubstituierten Verbindungen erscheint in jedem Fall ein Fragment, das der Masse nach einer neutralen gesättigten Verbindung entspricht. Da in diesem Fall aber der Energiegewinn geringer ist, als bei dem *ortho*-Produkt, sind die auftretenden Signale deutlich schwächer. Eine genaue Aufklärung der jeweiligen Mechanismen lässt sich dann nur durch eine Vielzahl massenspektrometrischer Methoden vornehmen. Nach dem Massenspektrum bieten sich MIKE-Spektren und Spektren mit Deuterium markierte Komponenten an. Auch die Analyse der Peakform und die Bestimmung des *kinetic energy release* sind hilfreich. Diese Vorgehensweise wird im Rahmen dieses Kapitels beschrieben.

7.2 (*ortho/meta/para*) Diethylphthalat

Abbildung 7.2 zeigt die drei Isomere des Diethylphthalats, Diethylphthalat (*ortho*), Diethylisophthalat (*meta*) und Diethylterephthalat (*para*). Die Substanzklasse der Dialkylphthalate tritt als Weichmacher in verschiedenen Sorten von Plastik auf, z.B. in Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat. Schon 1956 führte McLafferty Untersuchungen zu ihrem Verhalten im Massenspektrometer durch [MCL56]. Erste MS-MS-Experimente wurden ebenfalls von McLafferty 1955 an verschiedenen Phthalsäurederivaten durchgeführt. Das Fragmentierungsverhalten der Diethylphthalate im Besonderen war Gegenstand der Untersuchungen von Nibbering et al. 2003 [NIB03a], [NIB03b]. Der Fragmentierungsmechanismus wurde anhand von MIKE-Spektren und deuterium-markierten Spektren aufgeklärt. Im Rahmen des folgenden Kapitels werden diese Ergebnisse aufgegriffen und ergänzt. Bisher völlig unbeachtet war der Übertrag an zusätzlicher kinetischer Energie bei den beobachteten Dissoziationsreaktionen. Neben dem *kinetic energy release* stand die Frage des unterschiedlichen Verhaltens der drei isomeren Verbindungen im Vordergrund. Um das exakte Fragmentierungsverhalten bestimmen zu können, war es notwendig die Substanzen mit Deuterium zu labeln.

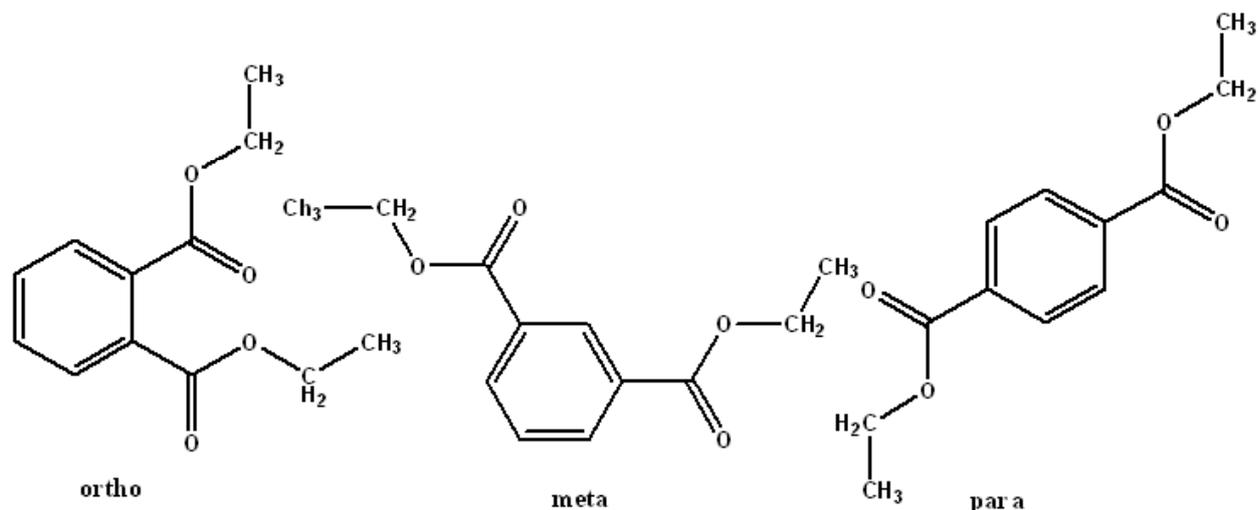


Abb. 7.2 Isomere des Diethylphthalats

7.2.1 Massenspektren

Die Massenspektren der untersuchten Substanzen sind hinreichend tabelliert, so dass hier nur ein kurzer Überblick gegeben wird. Auftretende Fragmente und die entsprechenden Intensitäten sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Den gemessenen Intensitäten sind jeweils tabellierte Standardwerte aus NIST gegenübergestellt. Abbildung 7.2 zeigt das Massenspektrum des Diethylphthalats. Ihm folgt ein kurzes Fragmentierungsschema der untersuchten Substanz. Die genaueren Mechanismen werden im Folgenden anhand der gemessenen MIKE-Spektren erklärt.

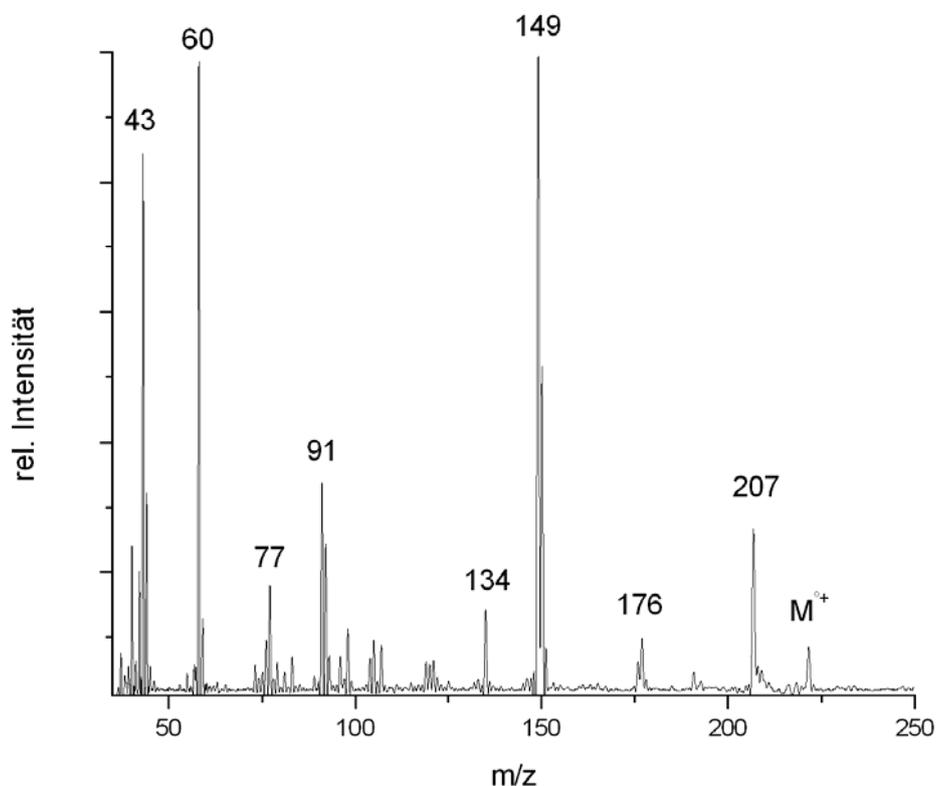


Abb. 7.2 Massenspektrum von Diethylphthalat

Das hier untersuchte Diethylphthalat weist im oberen Massenbereich Fragmente mit einem m/z -Verhältnis von 207, 176, 149 und 134 Da auf. Im Fall des m/z 207 handelt es sich um die Abspaltung einer Methylgruppe. Anhand der Struktur des Diethylphthalats (vgl. Abb. 7.1) ist ersichtlich, dass es sich um eine einfache Abspaltung von einer der Estergruppen handelt. Um das Fragment mit dem m/z -Verhältnis von 134 Da zu erhalten, bedarf es mehrerer Abspaltungen einer Estergruppe und einer Methylgruppe, wobei m/z 134 einer Summenformel von $C_8H_6O_2$ entspricht.

Die Fragmente mit dem m/z -Verhältnis von 176 und 149 werden im Rahmen der MIKE-Spektren ausführlich behandelt. Der untere Massenbereich weist Fragmente der Aromatenreihe [MCL73] auf, mit jeweils einem m/z -Verhältnis von 91 (C_7H_7) und 77 (C_6H_5) Da auf. Mit einem m/z -Verhältnis von 60 und 43 Da treten noch zwei esterspezifische Fragmente auf, entsprechend m/z 60 als $C_2H_4O_2$ und 43 C_2H_3O . Zusammenfassend ist dies in Abbildung 7.3 dargestellt.

Auf das Fragmentierungsverhalten der beiden Isomere wird hier nicht gesondert eingegangen. Das Verhalten des *meta*-Isomers weist große Ähnlichkeit mit dem des *ortho*-Isomers auf. Beim *para*-Isomer treten im oberen Massenbereich weniger Fragmentierungen auf, als bei den anderen Isomeren. Das Hauptfragment ist für das *para*-Isomer eine Abspaltung von 28 Da, entsprechend einer Ethylgruppe. Dies ist in Analogie zu gemessenen Spektren von McLafferty [MCL56] und NIST. Im unteren Massenbereich treten zwischen den Isomeren keine Unterschiede auf.

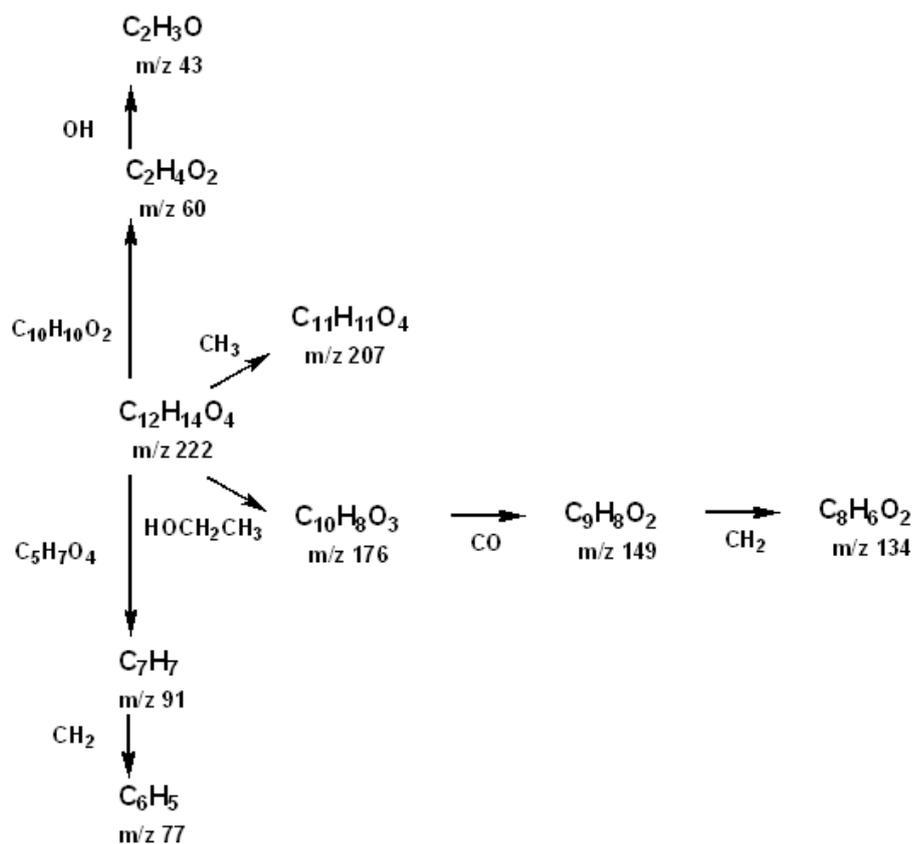


Abb. 7.3 Fragmentierungsschema von Diethylphthalat

m/z	NIST	EI
222	13.1	2
207	-	14
194	-	-
177	35	-
176	8.7	7.5
166	-	-
150	11.2	-
149	100	100
134	-	8.7

Tabelle 7.1 relative Intensitäten ausgewählter Fragmente des Massenspektrums des *ortho*-Diethylphthalats

7.2.2 MIKE-Spektren

Im Rahmen dieses Abschnitts wird auf das Fragmentierungsverhalten jedes Isomers einzeln eingegangen. Die gemessenen MIKE-Spektren werden diskutiert und mit vorhandenen Ergebnissen verglichen [NIB03b]. Für das *meta*-Isomer werden die Spektren der deuteriummarkierten Spezies eingehend besprochen.

Diethylphthalat

Das *ortho*-Isomer Diethylphthalat besitzt zwei Ethylester in *ortho*-Stellung zueinander. Erste Untersuchungen des genauen Fragmentierungsverhaltens dieses Moleküls von Emery et al. [EME60] postulierten die Abspaltung einer Ethoxy-Gruppe (C_2H_5O). Diese Abspaltung führt im MIKE-Spektrum zu einem Fragment mit m/z 177. 2003 konnten Nibbering et al. [NIB03] dann zeigen, dass im MIKE-Spektrum von m/z 222 nur ein Fragment mit m/z 176 auftaucht. Dies entspricht einer Abspaltung von 46 Da, also nicht einer Ethoxy-Gruppe, sondern Ethanol. Um Ethanol von einer der Ester-Gruppen an den Seitenketten abspalten zu können, bedarf es der Wanderung eines H-Atoms. Diese Wanderung verläuft über einen ringförmigen Zwischenzustand und entspricht dem oben beschriebenen *ortho*-Effekt (vgl. Abb. 7.1).

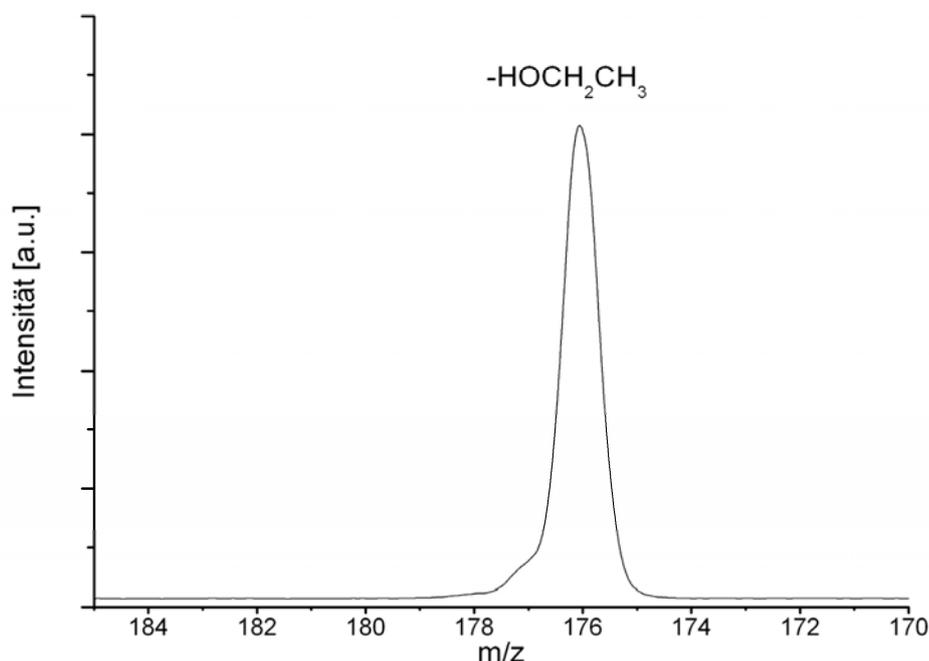


Abb 7.4 MIKE-Spektrum von *ortho*-Diethylphthalat

Zu genaueren Untersuchung wurden in der Literatur bereits MIKE-Spektren mit Deuteriummarkiertem D10 m/z 232 und D4 m/z 226 aufgenommen. Abbildung 7.4 zeigt das hier aufgenommene MIKE-Spektrum des Diethylphthalats. Deutlich sichtbar ist ein Peak bei m/z 176, welches einer Abspaltung von Ethanol entspricht. Das in Abbildung 7.4 dargestellte Signal ist

nicht gaußförmig. Im unteren Bereich des Signals tritt eine deutliche Verbreiterung im Bereich von m/z 177 auf. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich bei dem Signal um ein zusammengesetztes Signal handelt. Neben der Abspaltung des Ethanols könnte noch die Abspaltung der Ethoxy-Gruppe auftreten. In diesem Fall wäre die Auflösung des Geräts nicht genügend gewesen. Eine Bestätigung für die Abspaltung von Ethanol liefern die Spektren der deuterium-markierten Spezies. Im Fall des D10- m/z 232 tritt nur eine Abspaltung bei einem m/z -Verhältnis von 180 Da auf. Dies entspricht einer Abspaltung von 52 Da, also C_2D_5OD , dem deuterierten Ethanol. Auf die Untersuchung der Deuterium markierten Verbindungen wird im Fall des *meta*-Isomers ausführlich eingegangen. Die Untersuchungen von Nibbering et al. [NIB03b] postulierten die Abspaltung des Ethanols nur für das untersuchte *ortho*-Isomer.

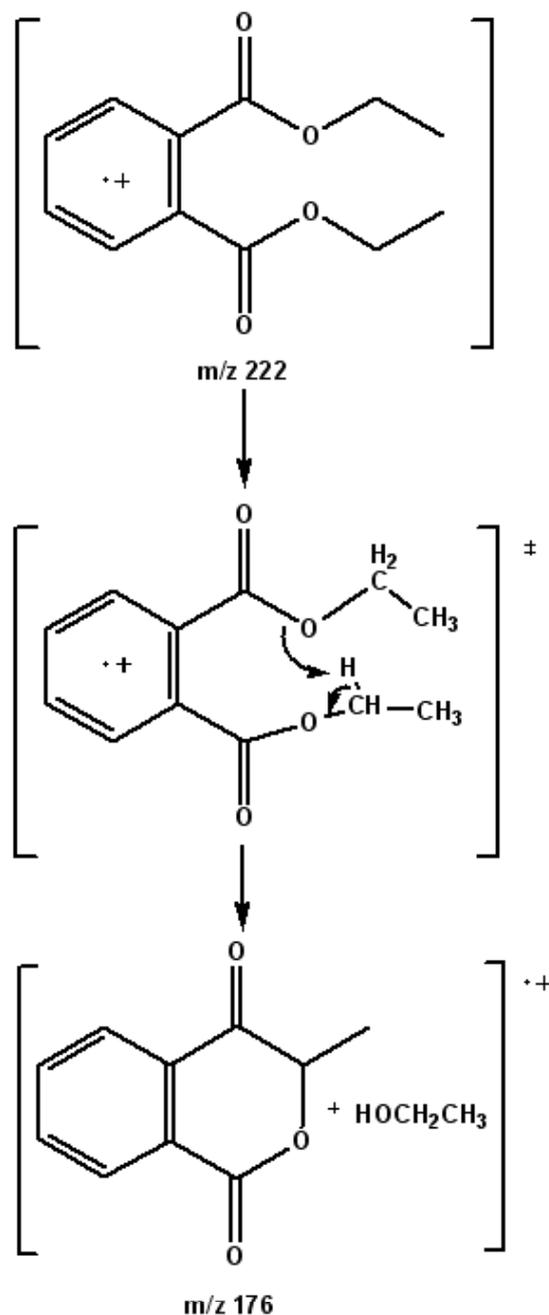


Abb 7.5 Fragmentierungsschema von *ortho*-Diethylphthalat

Dies ist ein klarer Hinweis auf den *ortho*-Effekt [SCH78]. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass die Ethanolabspaltung auch bei dem *meta*-Isomer auftaucht.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wurde für den oben beschriebenen Zerfallsmechanismus des Vorläuferions mit einem m/z -Verhältnis von 222 ein Fragmentierungsschema in Abbildung 7.5 dargestellt. In der Abbildung ist der Übertrag des Wasserstoffatoms über einen ringförmigen Zwischenzustand ersichtlich. Aus den Spektren der deuterium-markierten Spezies ließ sich direkt nachweisen, dass es sich bei dem zusätzlichen Wasserstoffatom für den Ethanol um einen Wasserstoff des anderen Ethylesters handelt.

Anhand des aufgeklärten Mechanismus konnte so der *kinetic energy release* bestimmt werden. In Tabelle 7.2 ist der Wert für den metastabilen Zerfall des Diethylphthalats angegeben. Der Wert für den *kinetic energy release* liegt bei 3 meV. Dies entspricht dem Wert eines einfachen Bindungsbruchs (vgl. Kapitel 6).

Prinzipiell gibt es zwei Gründe, die Werte in dieser Größenordnung erklären. Der erste Grund ist das Auftreten eines einfachen Bindungsbruchs. Bei Reaktionen dieser Art besteht die zusätzlich übertragene Translationsenergie zum überwiegenden Anteil aus der notwendigen Überschussenergie (vgl. Kapitel 3.3.3). Eine solche Reaktion besitzt keine ausgeprägte Aktivierungsbarriere. Die hier beobachtete Abspaltung des Ethanols lässt sich anhand einer einfachen Bindungsspaltung nicht erklären. Ein zweiter Grund, der dagegen spricht, ist die Verbreiterung des metastabilen Signals (vgl. Abb. 7.4). Die zweite mögliche Erklärung für den *kinetic energy release* Wert liefert die Struktur des Moleküls selbst. Bei Diethylphthalat handelt es sich um eine Substanz mit relativ vielen Freiheitsgraden. Eine Veränderung der inneren Energie hat in diesem Fall keinen Einfluss auf die Lebensdauer des Moleküls. Das bedeutet, dass zusätzliche Energie stets zur Anregung in höhere Schwingungs- oder Rotationszustände verwendet werden kann und nur ein geringer Anteil, im Fall einer Dissoziationsreaktion als zusätzliche Translationsenergie übertragen wird.

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
222	-HOCH ₂ CH ₃	0.003

Tabelle 7.2 Fragment und KER von *ortho*-Diethylphthalat

In Analogie zum Vorläufer mit m/z -Verhältnis von 222 Da wurde das Fragment m/z 176 untersucht. Das MIKE-Spektrum zeigt ein Fragment mit m/z 149. Dies entspricht einer Abspaltung einer CO-Gruppe von 28 Da.

Diethylisophthalat

In Analogie zum Diethylphthalat werden im Folgenden die Ergebnisse des untersuchten *meta*-Isomers diskutiert. Wie bereits oben besprochen, war es notwendig Spektren der deuterium-markierten Spezies aufzunehmen. Abbildung 7.6 zeigt das MIKE-Spektrum des Vorläufers mit dem m/z -Verhältnis 222 Da. Das Spektrum des D10- m/z 232 ist in Abbildung 7.7 dargestellt.

Ausgehend vom Spektrum des m/z 222 wird das Fragmentierungsmuster für das Diethylisophthalat besprochen.

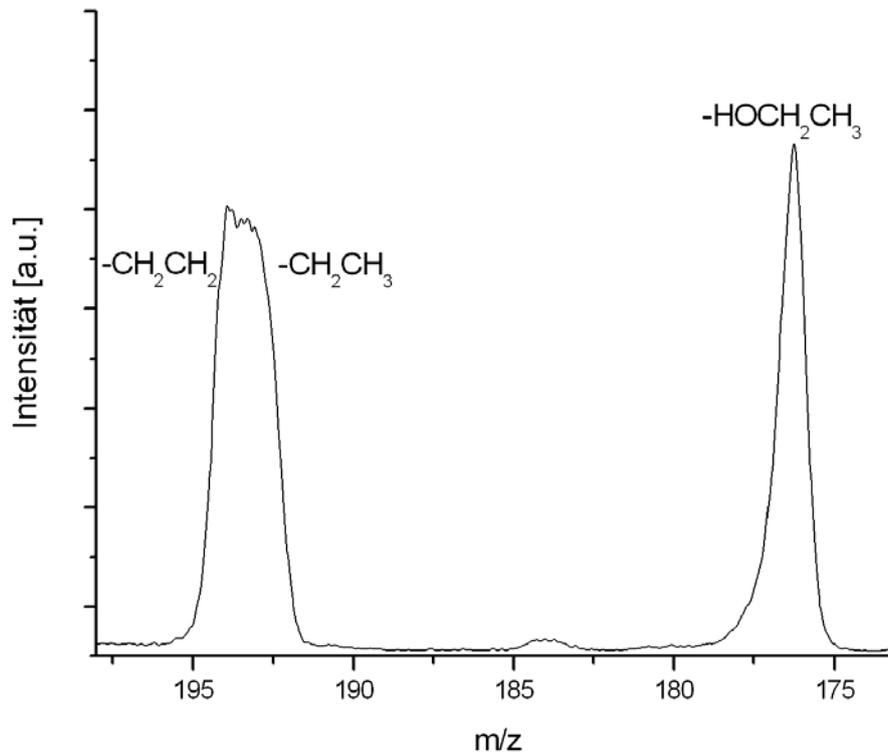


Abb 7.6 MIKE-Spektrum von *meta*-Diethylphthalat

In der Abbildung 7.6 ist ein großer Peak mit dem m/z -Verhältnis von 194 Da zu sehen, was einer Abspaltung von 28 Da entspricht. Aus dem MIKE-Spektrum des deuterierten Diethylisophthalats ergibt sich, dass es sich um zwei Peaks handelt. Der m/z 194 wird von einem etwa gleich großen Peak mit m/z -Verhältnis von 193 Da überlagert, entsprechend einer Abspaltung von 29 Da. Aus dem MIKE-Spektrum des m/z 222 lässt sich dies nicht genauer auflösen. In Abbildung 7.7 ist das MIKE-Spektrum für den Vorläufer mit m/z -Verhältnis von 232 Da, also D10, dargestellt. In dieser Abbildung ist die Überlagerung ersichtlich, da hier Abspaltungen bei m/z 200 und m/z 198 auftreten. Entsprechend werden hier die Fragmente mit 32 Da und 34 Da abgespalten. Diese Ergebnisse erlauben den Schluss, dass im Falle des m/z 222 jeweils C_2H_4 , also Ethen, und C_2H_5 , also Ethyl, abgespalten werden. Im D10- m/z 232-Spektrum entsprechen 32 Da C_2D_4 und 34 Da C_2D_5 .

Für das m/z 222 erfolgt dann eine Abspaltung bei m/z 176, also 46 Da. Die Auflösung des Geräts entsprach an dieser Stelle nicht seinen Möglichkeiten, so dass durchaus eine Überlagerung zweier Peaks denkbar war. Zusätzlich zur Abspaltung des Ethanols könnte noch die Abspaltung des Ethoxyradikals mit entsprechend geringerer Intensität auftreten. Eine Abspaltung von Ethoxy entspricht einem Peak mit einem m/z -Verhältnis von 177 Da. Die Untersuchungen von Nibbering et al. propagierten sogar nur die Abspaltung des Ethoxyradikals und nicht die des neutralen Ethanols.

Eine H-Wanderung, wie sie zur Abspaltung des Ethanols notwendig ist, tritt im allgemeinen verstärkt bei *ortho*- und nicht bei *meta*-Isomeren auf, siehe 7.2.1. Hier ist ein ringförmiger Zwischenzustand möglich und somit die Übertragung eines Wasserstoffatoms vorstellbar. Dies ist anhand des *ortho*-Isomers bereits im ersten Teil des Kapitels beschrieben worden.

Im Fall der *meta*-Isomere sind neutrale, gesättigte Produkte, die typischerweise beim *ortho*-Effekt auftreten, bereits nachgewiesen worden [SCH77]. In ihrer Intensität sind diese Produkte dann aber deutlich geringer. Auch der Mechanismus, der zur Abspaltung führt, muss sich von dem des *ortho*-Isomers deutlich unterscheiden. Für das deuterierte *meta*-Diethylphthalat D10 zeigt sich im MIKE-Spektrum nur die Abspaltung von 52 Da, also bei m/z 180. Das entspricht für das undeuterierte Homologe einer Abspaltung von 46 Da und damit einer Abspaltung von Ethanol.

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
222	-CH ₂ CH ₂	0.003
222	-CH ₂ CH ₃	0.025
222	-HOCH ₂ CH ₃	0.005

Tabelle 7.3 Fragmente und KER von *meta*-Diethylphthalat

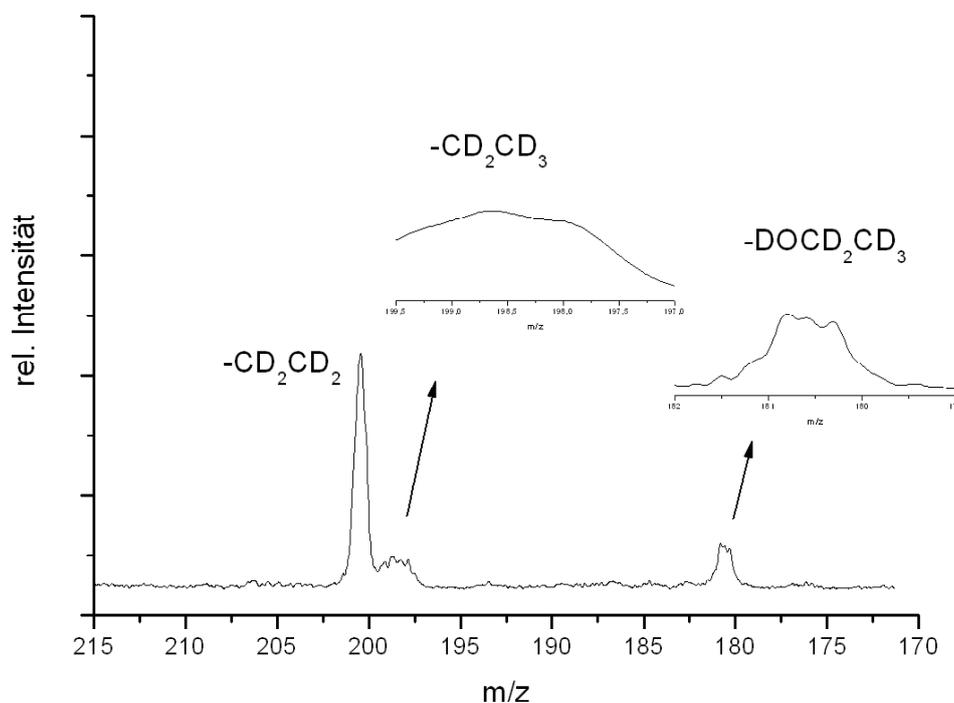


Abb 7.7 MIKE-Spektrum des deuterierten *meta*-Diethylphthalats

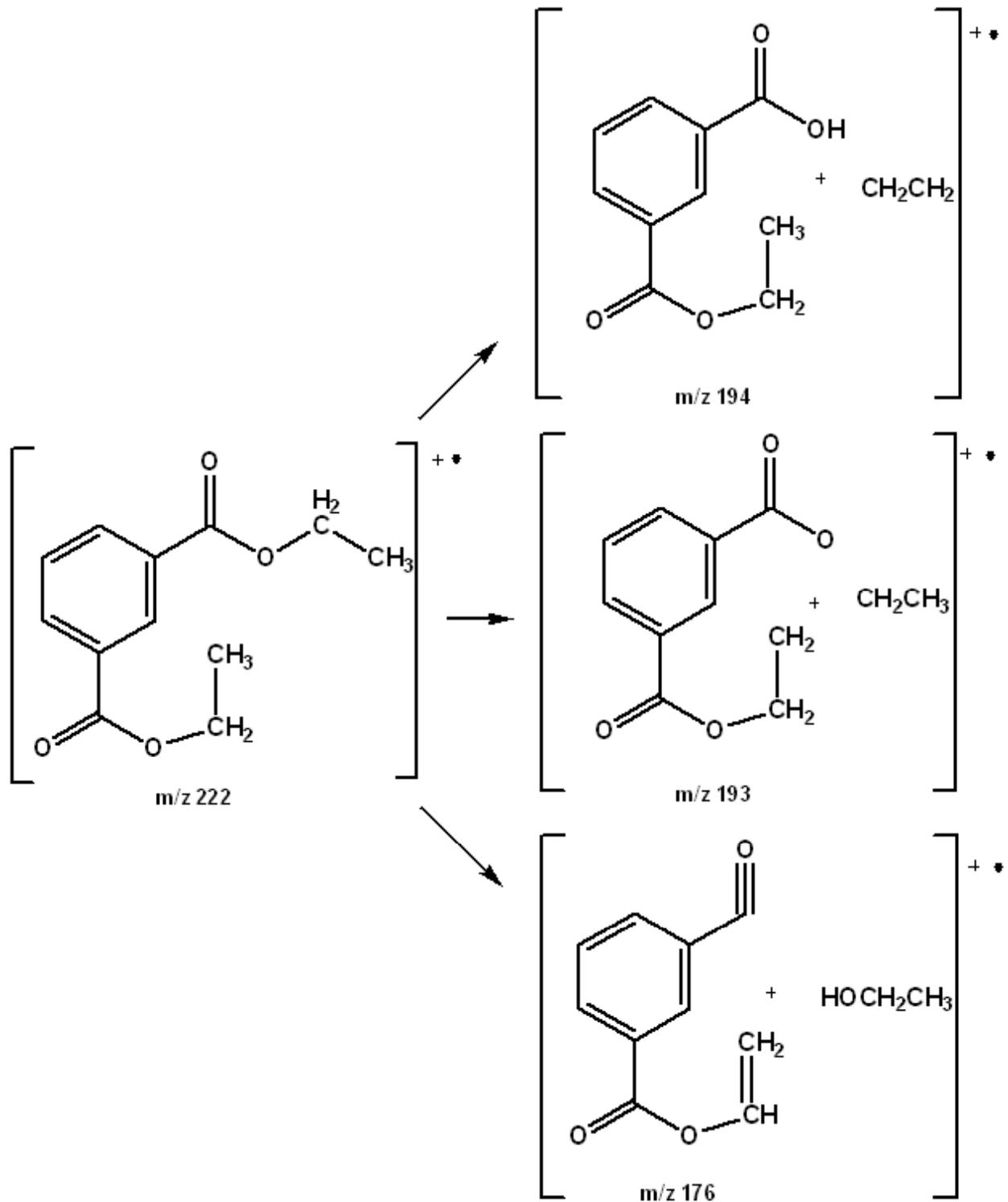


Abb 7.8 Fragmentierungsschema von *meta*-Diethylphthalat

Die *kinetic energy release* Werte für die beschriebenen metastabilen Zerfälle sind in Tabelle 7.3 verzeichnet. Analog zum untersuchten Diethylphthalat ist der Wert für die Ethanolabspaltung mit 5 meV relativ gering. Als Ursache ist die Anregung in höhere Schwingungs- und Rotationszustände möglich. Für die einfachen Abspaltungen des Ethens und der Ethylgruppe liegen die Werte in der gleichen Größenordnung.

Nicht abgebildet sind die MIKE-Spektren der Fragmente. Für m/z 194 und m/z 200 bei der deuterierten Verbindung zeigen sich gute Übereinstimmungen mit den bereits bekannten Spektren. Die in den Spektren auftretenden Peaks sind durchweg gaußförmig. Zu einem relativ großen Peak mit m/z 166, was einem Verlust von 28 Da entspricht, ist bei dem undeuterten Molekül noch ein kleiner Peak bei m/z 150, dieser entspricht einem Verlust von 44 Da. Für m/z 200 [$D_{10}\text{-C}_2\text{D}_4$] zeigt sich der Verlust von 46 Da und 48 Da, also jeweils bei m/z 154 und m/z 152. Daraus folgt für die Fragmentierung des undeuterten m/z 194 das Auftreten der Peaks bei m/z 166, 150 und 149, also die Abspaltung von C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und COOH .

Diethylterephthalat

Der Verlust von Ethanol findet sich analog zum oben beschriebenen *meta*-Isomer beim *para*-Isomer wieder. In Abbildung 7.9 ist das MIKE-Spektrum des Diethylterephthalats dargestellt. Der Verlust des Ethanol tritt mit deutlich geringerer Intensität, als beim Diethylisophthalat auf. Die Abspaltung des Ethanol lässt sich in den deuterium-markierten Spektren nachweisen. Im Fall des D_{10} -Diethylterephthalats wird ein Fragment mit m/z 52 abgespalten, dies entspricht dem deuterierten Ethanol (DOCD_2CD_3). Daraus erkennbar ist, dass dem Ethanol ein Wasserstoffatom der zweiten Estergruppe übertragen wird. Für das *para*-Isomer erklärt das die geringere Intensität des auftretenden Signals, da der Wasserstoff über mehrere Gruppen übertragen werden muss, damit diese Abspaltung auftreten kann.

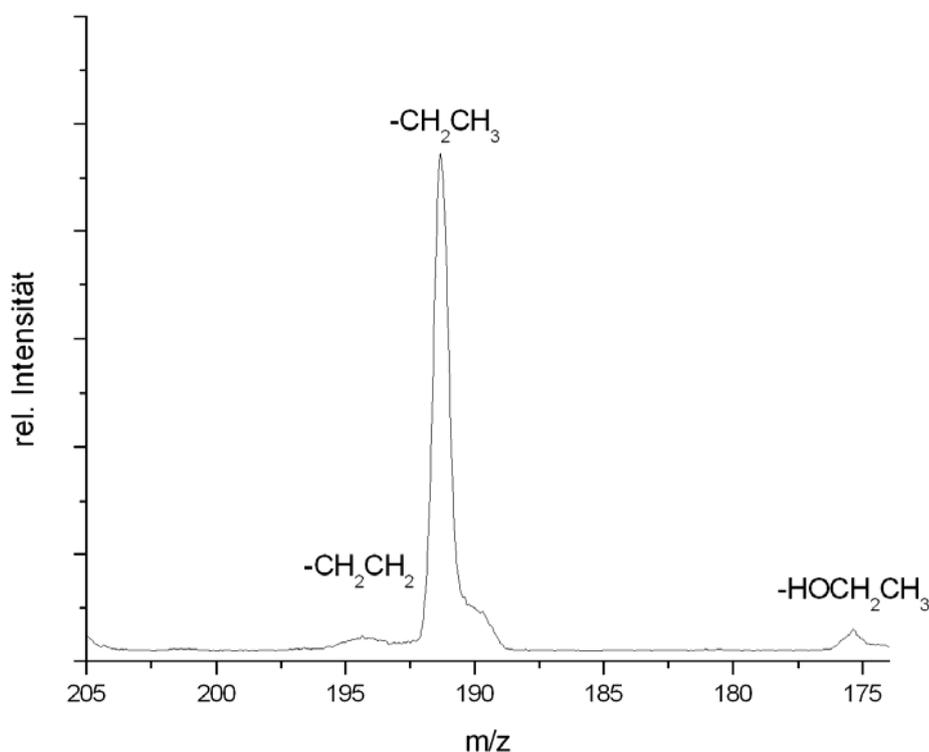


Abbildung 7.9 MIKE-Spektrum von *para*-Diethylphthalat

In Analogie zum untersuchten Diethylisophthalat treten die Abspaltung der Ethylgruppe und Ethen auf. Beide lassen sich anhand der deuterium-markierten Spezies nachweisen. Die beiden auftretenden Signale sind verbreitert (vgl. Abb. 7.9). Anhand der MIKE-Spektren wurde für das Diethylterephthalat ein Fragmentierungsschema aufgestellt, siehe Abbildung 7.10.

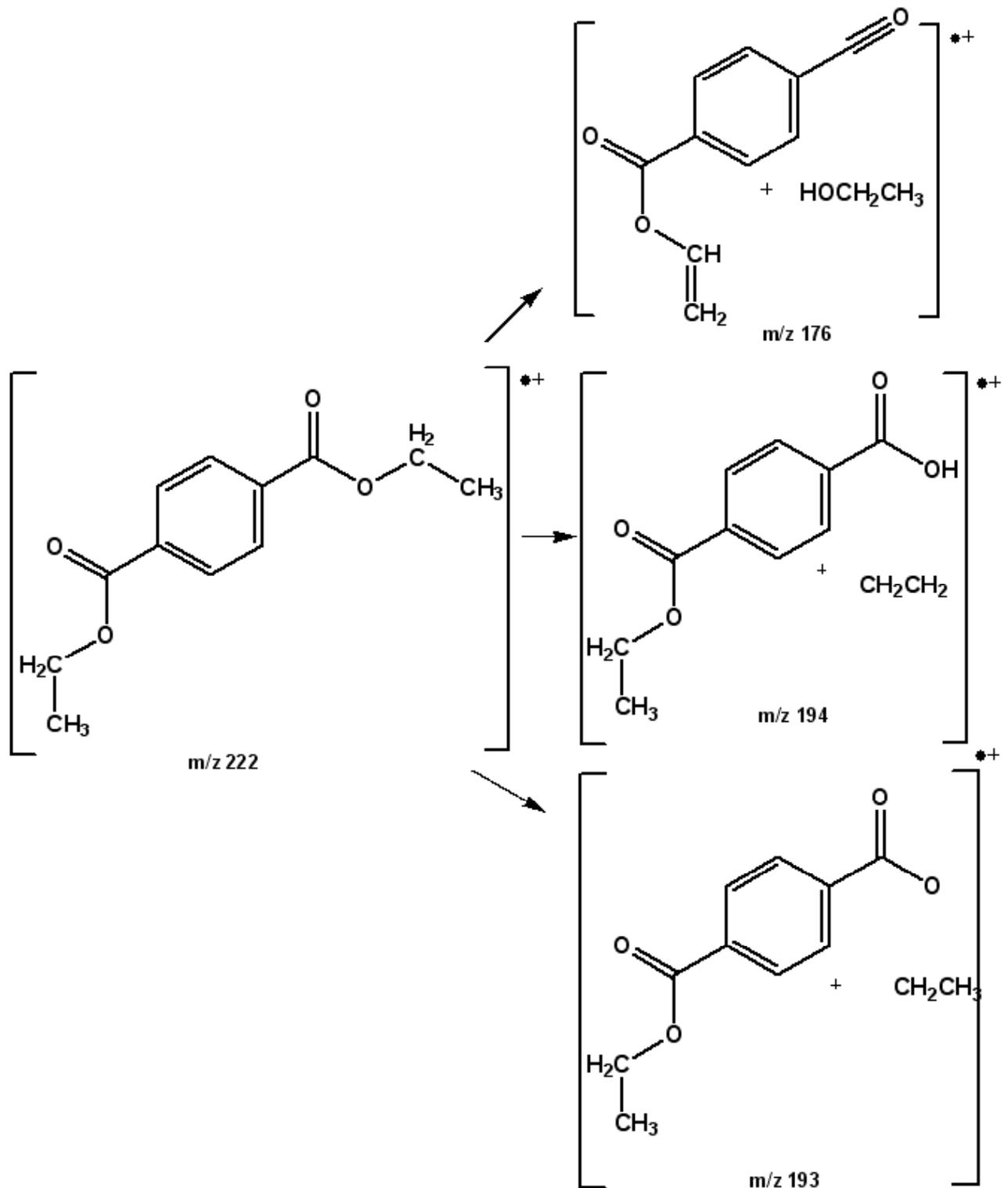


Abbildung 7.10 Fragmentierungsschema von *para*-Diethylphthalat

Anhand des so erhaltenen Fragmentierungsmusters ließen sich die Werte für den *kinetic energy release* berechnen. Diese liegen in der Größenordnung der berechneten Werte für das isomere Diethylisophthalat. Die Abspaltungen der Ethylgruppe und des Ethanols liegen im Bereich von 1 meV. Dies entspricht den Werten einer einfachen Bindungsspaltung. Der Wert für die Ethenabspaltung liegt bei 18 meV.

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
222	-CH ₂ CH ₂	0.018
222	-CH ₂ CH ₃	0.001
222	-HOCH ₂ CH ₃	0.002

Tabelle 7.4 Fragmente und KER von *para*-Diethylphthalat

7.2.3 Thermodynamische Ergebnisse

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mittels der in Kapitel 5.3 beschriebenen Methode berechnet. Es werden Potentialenergiekurven ausgewählter Reaktionen vorgestellt. Sie veranschaulichen die oben beschriebenen Dissoziationsreaktionen. Jeweils abgebildet sind die optimierten Grund- und Übergangsstrukturen. Zur Berechnung wurden alle festen Geometrien optimiert, neben dem Grund- und Übergangszustand auch die des Produkts.

Aus den Potentialkurven ließ sich die Schwellenenergie berechnen, die im Weiteren für die kinetischen Rechnungen von Bedeutung sind. Aus Produkts- und Übergangszustandsenergien wurde die Aktivierungsenergie der Rückreaktion berechnet. Sie ist der fixierte Anteil des *kinetic energy release*.

Hier vorgestellt werden zwei unterschiedliche Dissoziationsreaktionen. In Abbildung 7.11 ist die Ethanolabspaltung des Diethylphthalats dargestellt, im Vergleich dazu die Abspaltung der Ethylgruppe vom Diethylisophthalat in Abbildung 7.12. Bei der Abspaltung des Ethanols handelt es sich um eine Umlagerungs-Dissoziationsreaktion, bei der in einem ersten Schritt ein Wasserstoffatom der zweiten Estergruppe übertragen wird. Die Übertragung verläuft über einen ringförmigen Zwischenzustand. Das erhaltene Produkt des Dissoziationsprozesses ist ebenfalls ringförmig (vgl. Abb. 7.5). Grundsätzlich anders verhält sich der einfache Bindungsbruch der Ethylgruppe von Diethylterephthalat. Die Kurven beider Reaktionen weisen keine signifikanten Unterschiede auf, anhand der Kurvenform lässt sich über die Art der Reaktion keine Aussage treffen. Die abgebildeten Übergangsstrukturen lassen die besprochenen Reaktionsbedingungen erkennen. Die in Abbildung 7.11 abgebildete Struktur des Diethylphthalats hat eine ringförmige Struktur. Im Fall der Ethylabspaltung ist eine Verlängerung der Bindung zwischen dem Sauerstoffatom der Estergruppe und dem nächsten Kohlenstoffatom ersichtlich. Bei einer

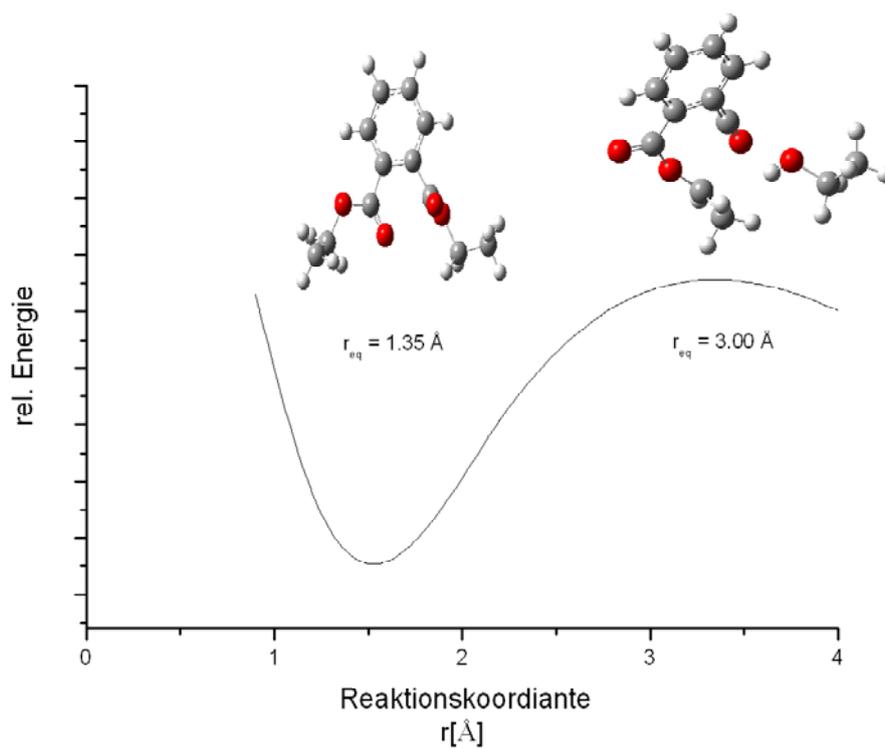


Abb. 7.11 Potentialenergiekurve der Abspaltung des Ethanols vom Diethylphthalat

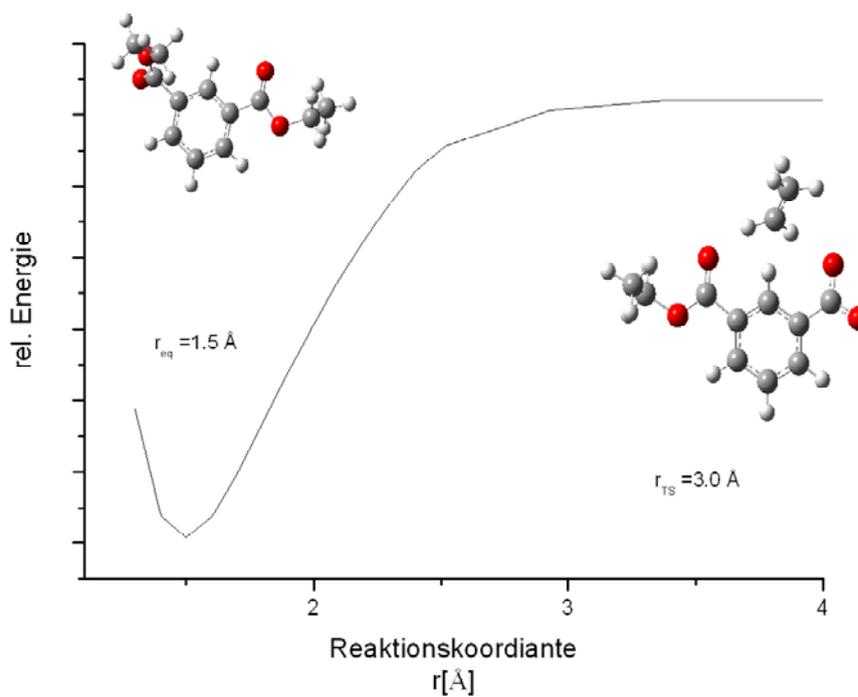


Abb. 7.12 Potentialenergiekurve der Abspaltung der Ethylgruppe vom Diethylisophthalat

einfachen Bindungsspaltung entspricht die Imaginärfrequenz des erhaltenen Übergangszustands genau der zu brechenden Bindung.

Reaktion	Bildungsenthalpie des Produkts [eV]	Aktivierungsenergie der Rückreaktion [eV]	Schwelenergie [eV]
<i>ortho</i> -HOCH ₂ CH ₃	4.9	0.21	4.4
<i>meta</i> -HOCH ₂ CH ₃	4.9	0.20	4.4
<i>meta</i> -CH ₂ CH ₃	5.0	0.31	2.6
<i>meta</i> -CH ₂ CH ₂	5.1	0.53	2.4
<i>para</i> -HOCH ₂ CH ₃	-	-	-
<i>para</i> -CH ₂ CH ₃	5.0	0.31	2.6
<i>para</i> -CH ₂ CH ₂	5.1	0.53	2.5

Tabelle 7.5 Enthalpien und Energien für die betrachteten Dissoziationsreaktionen des Diethylphthalats (*ortho*), Diethylisophthalats (*meta*) und Diethylterephthalats (*para*)

Reaktion	r_{eq} [Å]	r_{Ts} [Å]
<i>ortho</i> -HOCH ₂ CH ₃	1.35	3.0
<i>meta</i> -HOCH ₂ CH ₃	1.35	3.0
<i>meta</i> -CH ₂ CH ₃	1.50	2.4
<i>para</i> -HOCH ₂ CH ₃	1.35	-
<i>para</i> -CH ₂ CH ₃	1.50	2.40

Tabelle 7.6 Abstände für optimierte Grundstrukturen und die jeweiligen Übergangszustände, der Diethylphthalate

Die aus den Kurven erhaltenen Energien sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Für alle berechneten Strukturen sind die Bildungsenthalpien, Aktivierungsenergien der Rückreaktionen und Schwellenenergien aufgeführt. Die Größenordnungen entsprechen denen der im Kapitel 6 beschriebenen Sinapinsäure. Analog zur Berechnung der Sinapinsäure traten im Fall der Isomere des Diethylphthalats Probleme in den Berechnungen auf. So ließ sich keine Konvergenz für den

Übergangszustand der Abspaltung des Ethanols von Diethylterephthalat erhalten. Die berechneten Energien sind zum besseren Vergleich in eV angegeben.

Für die berechneten Strukturen sind die Abstände der zu brechenden Bindungen in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Aufgelistet sind jeweils die Abstände des optimierten Grund- (req) und Übergangszustandes (r_{TS}) in Å.

7.2.4 Kinetische Berechnungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden analog der Beschreibung in Kapitel 5.3 berechnet. Dargestellt sind die Ratenkonstanten der verschiedenen Dissoziationsprozesse, die im Rahmen der MIKE-Spektren diskutiert wurden. Im ersten Teil werden die Isomere untereinander verglichen. Ausgewählt wurden jeweils die Abspaltungen des Ethanols und die der Ethylgruppe.

Aufgetragen ist ein semilogarithmischer Plot der Ratenkonstante gegen die innere Energie. Anhand dessen wird der zweite Anteil des *kinetic energy release*, die notwendige Überschussenergie, berechnet. In den Abbildungen ist das Zeitfenster für den zweiten feldfreien Raum ersichtlich, dort finden die metastabilen Zerfälle statt. Dieses befindet sich zwischen 10^{-5} und 10^{-6} s. Der Zeitrahmen oberhalb dieses Zeitfensters repräsentiert die in der Ionenquelle stattfindenden Reaktionen. Die für den zweiten feldfreien Raum notwendige Überschussenergie lässt sich mittels eines Lots zur x-Achse ermitteln.

In Abbildung 7.13 sind die beiden Ratenkonstanten der Ethanolabspaltung dargestellt, jeweils die Abspaltung vom *ortho*- und *meta*-Isomer. Die berechnete Schwellenenergie beider Prozesse ist identisch, trotzdem unterscheidet sich der Kurvenverlauf beider Reaktionen. Die so erhaltene Überschussenergie variiert um 4 eV (vgl. Tabelle 7.7). Eine mögliche Erklärung ist der unterschiedliche Mechanismus, unter dem die Abspaltungen jeweils ablaufen. Im Fall des *ortho*-Isomers verläuft die Reaktion über einen ringförmigen Zwischenzustand. Das entstehende Produkt ist ebenfalls ringförmig. Für das Diethylisophthalat, das *meta*-Isomer, ist ein anderer Mechanismus notwendig. Hier wird der Wasserstoff über verschiedene Gruppen übertragen.

Analog ist in Abbildung 7.14 die Ratenkonstante der Ethylabspaltung dargestellt, jeweils für das Diethylisophthalat und das Diethylterephthalat. Der Kurvenverlauf beider Reaktionen ist vollständig identisch und die Kurven überlagern sich mit zunehmender Energie.

Zwei unterschiedliche Reaktionstypen sind in Abbildung 7.15 zu sehen. Die einfache Abspaltung der Ethylgruppe ist im Vergleich zur Umlagerungs-Dissoziationsreaktion der Ethanolabspaltung am Beispiel des *meta*-Isomers dargestellt.

Die aus den kinetischen Rechnungen erhaltenen Werte für die Überschussenergie ϵ^\ddagger sind in Tabelle 7.7 neben den Werten der Schwellenenergie ϵ_0 aufgelistet. Zum direkten Vergleich ist den Energien jeweils der *kinetic energy release* gegenübergestellt. Bei Überschussenergien von Werten um 10 eV, würde man für die stattfindende Dissoziationsreaktion eine Übertragung von zusätzlicher Translationsenergie im Bereich von einigen eV erwarten. Daneben ist die kinetische Verschiebung aufgelistet. Sie liegt für die beiden Ethanolabspaltungen bei 1.4 bzw. 1.7 eV.

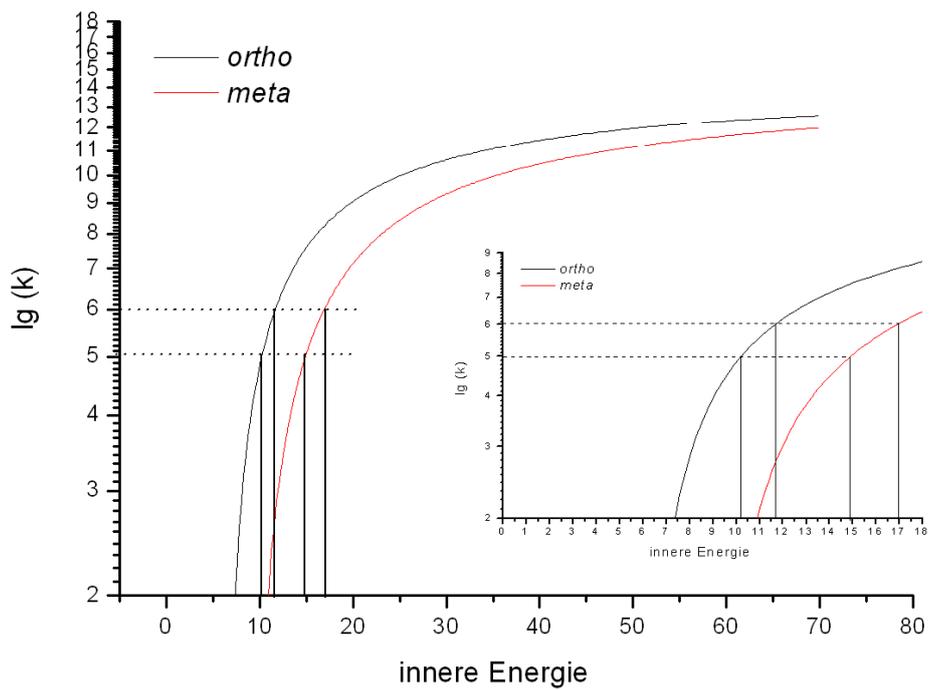


Abb. 7.13 Ratenkonstanten der Abspaltung von Ethanol von Diethylphthalat (*ortho*) und Diethylisophthalat (*meta*)

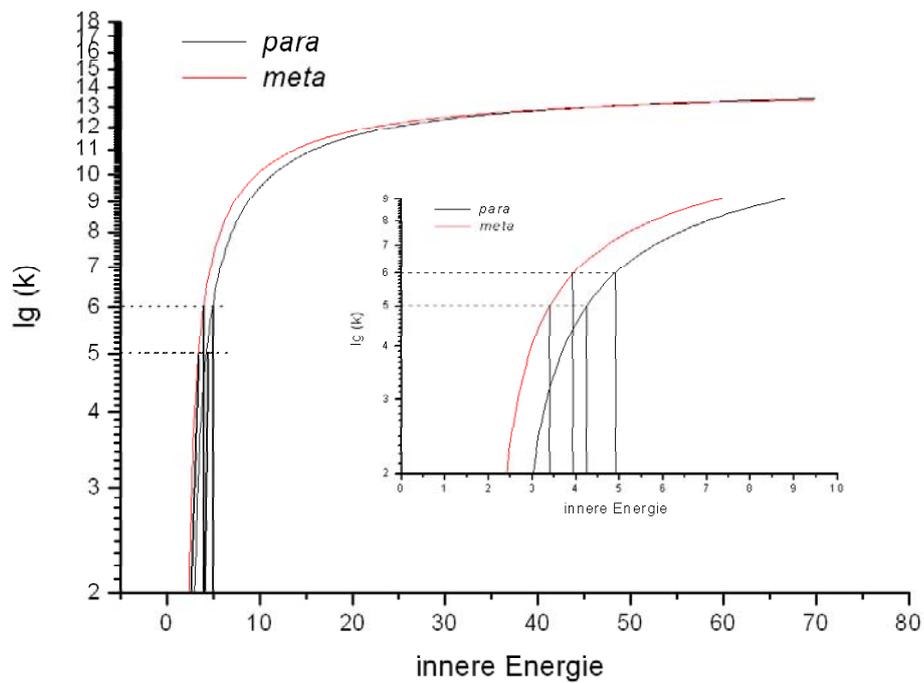


Abb. 7.14 Ratenkonstanten der Abspaltung der Ethylgruppe von Diethylisophthalat (*meta*) und Diethylterephthalat (*para*)

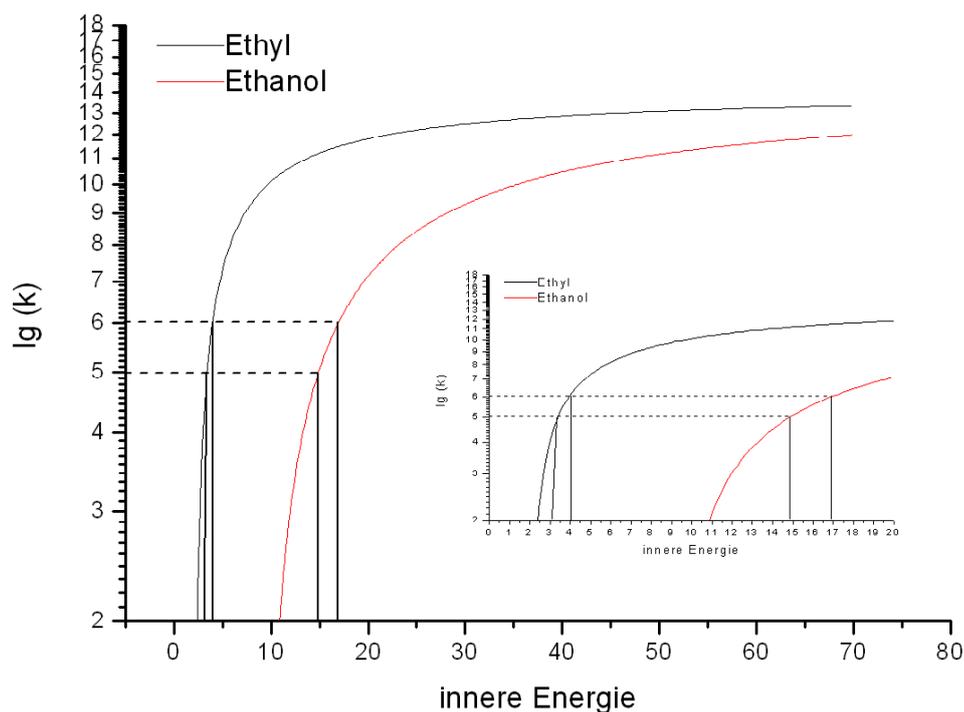


Abb. 7.15 Ratenkonstanten der Abspaltung von Ethanol und der Ethylgruppe von Diethylisophthalat (*meta*)

Die beobachteten Reaktionen weisen hingegen KER-Werte im meV-Bereich auf. Die vorhandene Energie wird in diesem Fall genutzt, um das Molekül in höhere Schwingungs- und Rotationszustände anzuregen. Dies lässt sich anhand der Werte für die kinetische Verschiebung bestätigen.

Reaktion	ϵ_0 [eV]	ϵ^\ddagger [eV]	$\Delta \epsilon^\ddagger$ [eV]	KER [eV]
<i>ortho</i> -HOCH ₂ CH ₃	4.4	11.3 - 12.7	1.4	0.003
<i>meta</i> -HOCH ₂ CH ₃	4.4	10.8 - 12.5	1.7	0.005
<i>meta</i> -CH ₂ CH ₃	2.6	3.3 - 3.9	0.6	0.025
<i>para</i> -CH ₂ CH ₃	2.6	4.2 - 4.9	0.7	0.001

Tabelle 7.7 Vergleich der Energien: Schwellenenergie ϵ_0 , Überschussenergie ϵ^\ddagger , kinetische Verschiebung $\Delta \epsilon^\ddagger$ und freigesetzte kinetische Energie KER, Ferulasäure

7.3 (*ortho/meta/para*) Methoxyacetophenon

Die zweite Substanz, die Gegenstand dieser Untersuchungen war, ist ein Keton. Es wurden die drei Isomere des Methoxyacetophenons (vgl. Abb. 7.16) näher analysiert. In Analogie zum vorhergehend untersuchten Dicarbonsäureester kommt der *ortho*-Effekt bei dieser Substanz zum Tragen. Untersucht wird ein multifunktionales aromatisches System, das sich als MALDI-Matrixsubstanz eignet. Ähnliche Verbindungen werden bereits im Bereich der Proteinanalytik benutzt [WEN06], [PIE93]. Das Keton weist im Gegensatz zum Dicarbonsäureester zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen auf und ist deutlich kleiner.

Zu den Acetophenonen, die als Aromastoffe auftreten, gab es bisher einige massenspektrometrische Untersuchungen, die sich in erster Linie auf den Nachweis der selbigen beschränken. Erste Untersuchungen mittels MIKES beziehen sich nur auf ein Fragmentation mit m/z 135 und betreffen nur das *meta*- und *para*-Isomer [NIB03b].

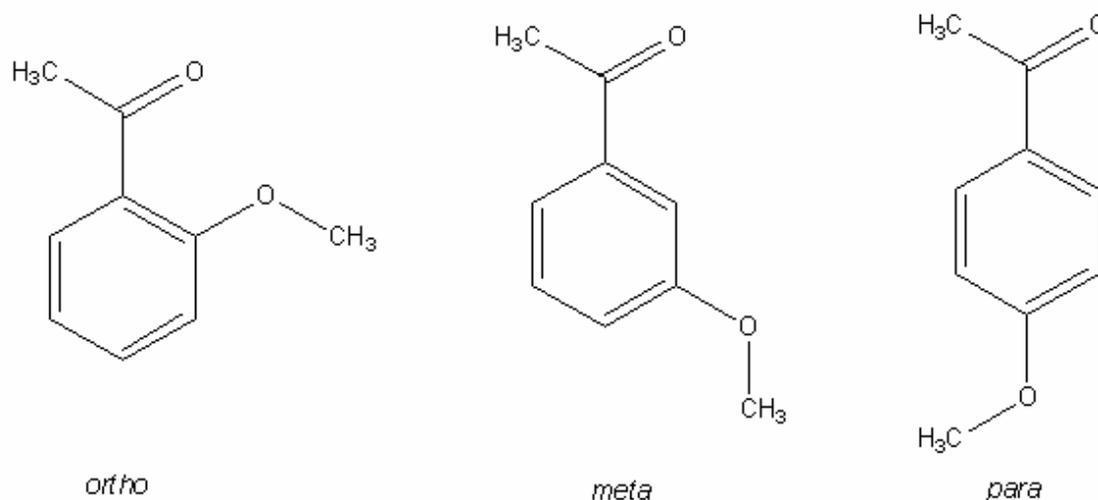


Abb. 7.16 Isomere des Methoxyacetophenons

7.3.1 Massenspektren

Abbildung 7.17 stellt das Massenspektrum des *ortho*-Methoxyacetophenons dar. Dies unter Standardbedingungen (70 eV) aufgenommene Spektrum zeigt keine signifikanten Unterschiede zu den tabellierten Spektren in NIST. Ein direkter Vergleich ist in Tabelle 7.8 aufgelistet.

Im oberen Massenbereich tritt nur ein Fragment auf, das Fragment mit dem m/z -Verhältnis von 135 Da. Es handelt sich um die Abspaltung einer Methylgruppe, im Weiteren ausführlich anhand der MIKE-Spektren besprochen wird. Im unteren Bereich treten die Fragmente der Aromatenreihen mit m/z 91 (C₇H₇) und m/z 77 (C₆H₅) auf. Bei einem m/z -Verhältnis von 43 Da tritt die Abspaltung der Ketogruppe auf. Das Hauptfragment entspricht einer Fragmentierung aus der Aromatenreihe. Es tritt bei m/z 40 (C₃H₄) auf.

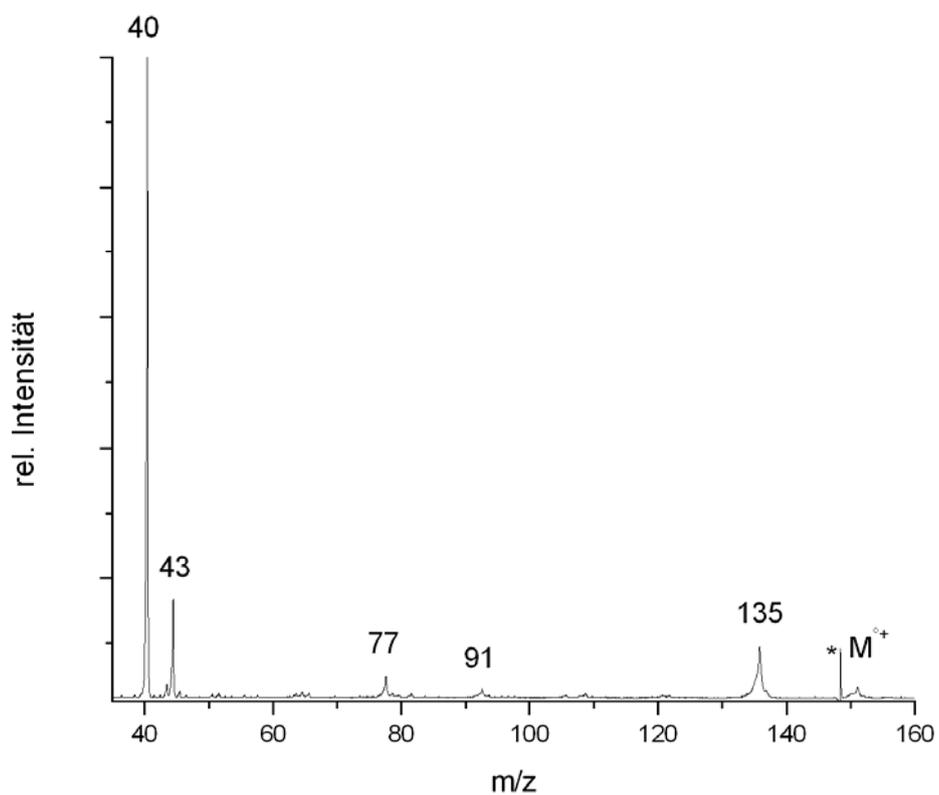


Abb. 7.17 Massenspektrum des *ortho*-Methoxyacetophenons, * kein zum Massenspektrum gehörender Peak

m/z	<i>ortho</i> Intensität [%]		meta [%]	<i>para</i> [%]
	NIST	EI		
150	14	3	57	34
135	100	9	100	100
120	5	-	-	-
91	17	3	19	15
77	49	5	35.5	25
43	-	16	15	14
40	-	100	35	20

Tabelle 7.8 relative Intensitäten ausgewählter Fragmente der Massenspektren der drei Isomere des Methoxyacetophenons

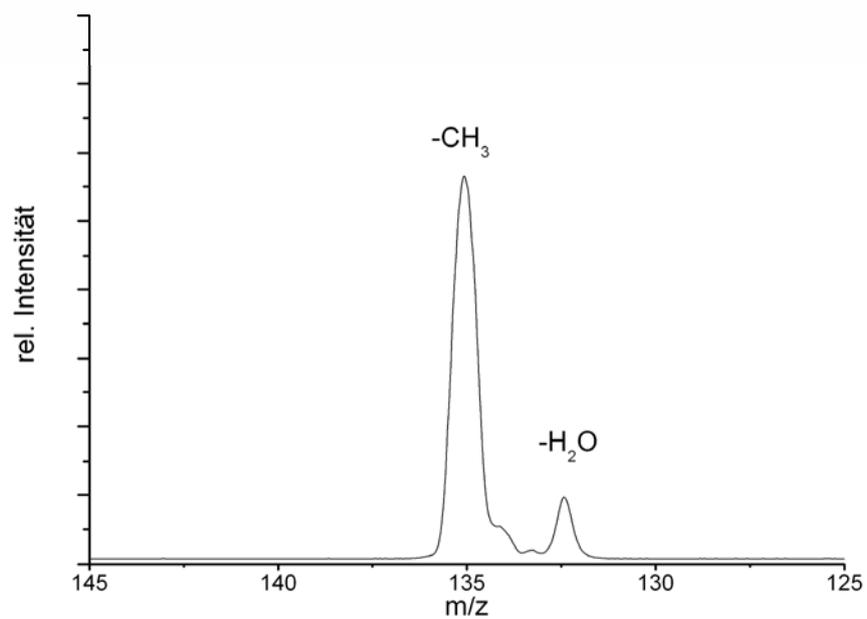


Abb. 7.19 MIKE-pektrum von *ortho*-Methoxyacetophenon

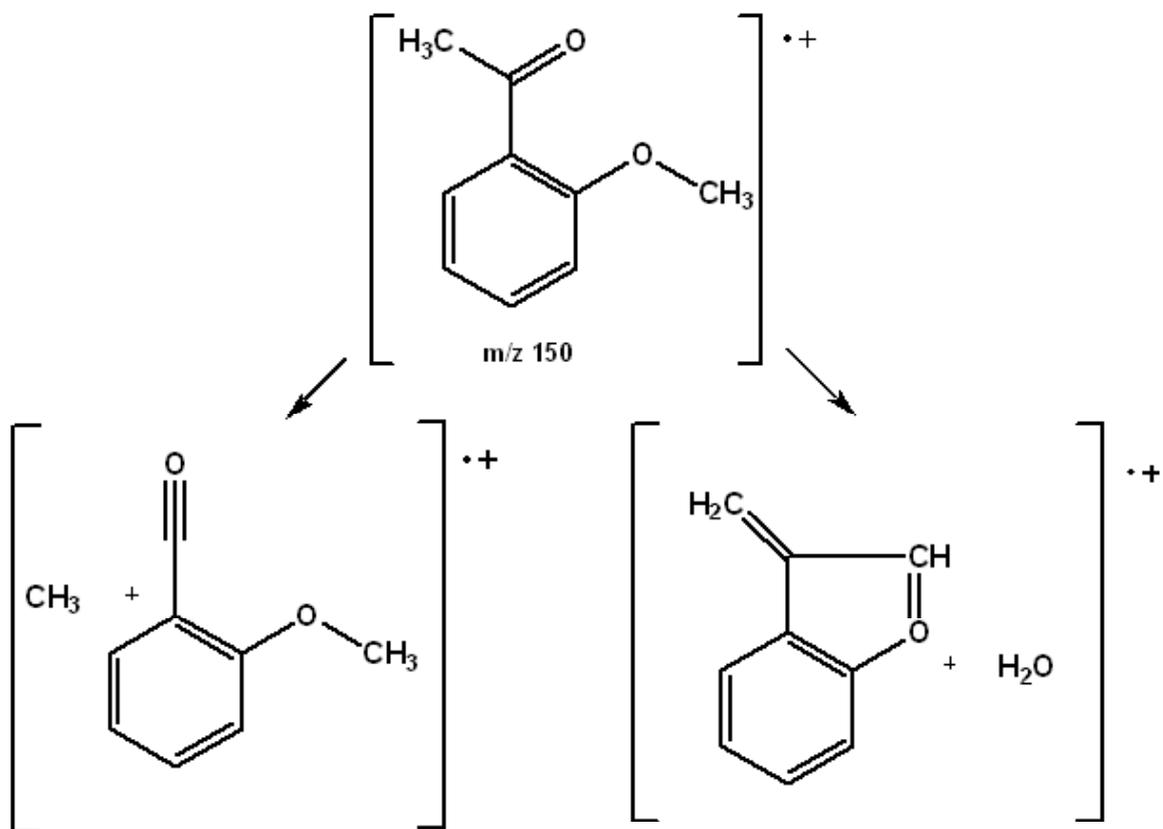


Abbildung 7.20 Fragmentierungsschema von *ortho*-Methoxyacetophenon

In einem zweiten Schritt wird dann über die Keto-Enol-Tautomerie ein zweiter Wasserstoff übertragen. Die Abspaltung erfolgt über einen ringförmigen Zwischenzustand und das entstehende Produkt ist ebenfalls ringförmig. Der genaue Mechanismus dieser Abspaltung ist in Abbildung 7.21 dargestellt.

Anhand der diskutierten Fragmente wurde für das *ortho*-Methoxyacetophenon ein Fragmentierungsschema aufgestellt. In Abbildung 7.20 sind die beiden Dissoziationen dargestellt. Für die beiden metastabilen Zerfälle wurde der *kinetic energy release* bestimmt. In Tabelle 7.9 sind die Werte für die beiden Fragmentierungen aufgelistet. Der Wert für die Abspaltung des Wassers, also des *ortho*-Produkts, liegt im Bereich von 4 meV.

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
150	-CH ₃	0.09
150	-H ₂ O	0.004

Tabelle 7.9 Fragmente und KER von *ortho*-Methoxyacetophenon

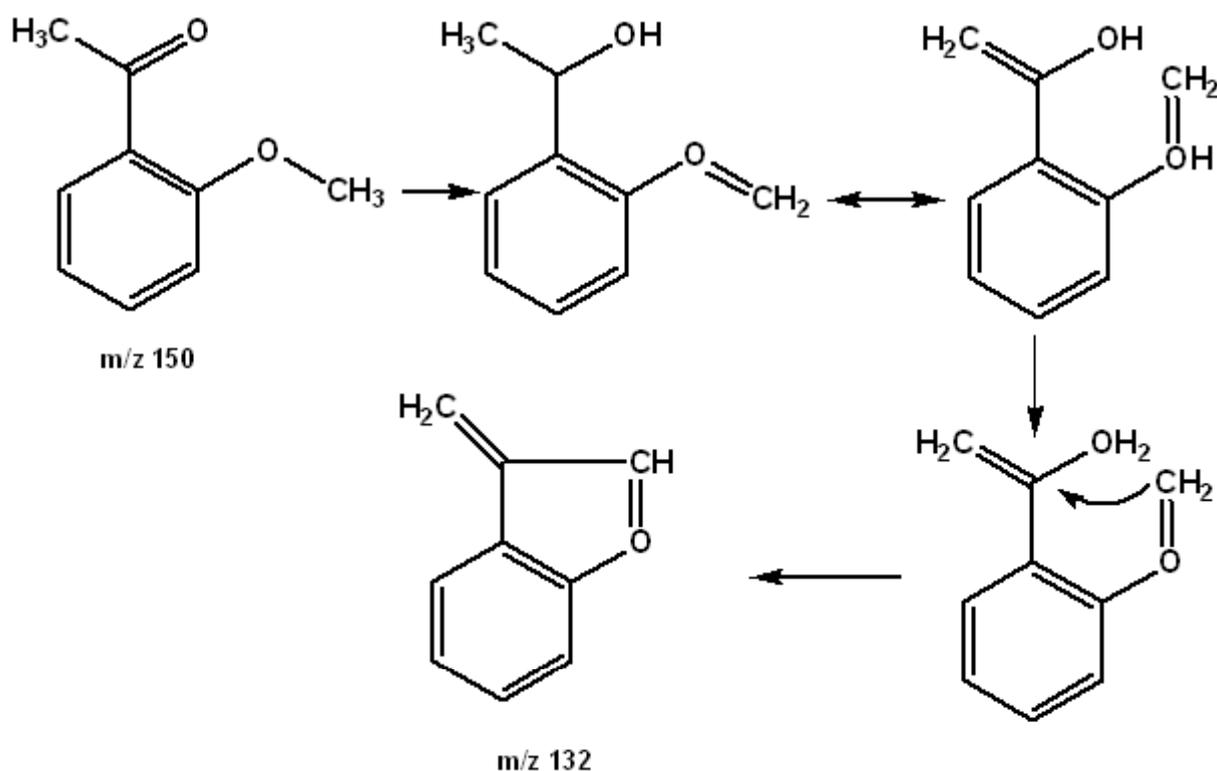


Abbildung 7.21 Mechanismus der H₂O-Abspaltung bei *ortho*-Methoxyacetophenon

Dies korrespondiert mit den Werten des untersuchten Diethylphthalats. Trotz eines vorangegangenen Umlagerungsprozesses ist die übertragene Translationsenergie relativ gering. Eine mögliche Erklärung ist die Anregung in höhere Schwingungs- und Rotationszustände. Die Methylabspaltung liegt bei 90 meV und ist damit deutlich höher.

***meta*-Methoxyacetophenon**

In Analogie zum *ortho*-Isomer erfolgte die Untersuchung des *meta*-Methoxyacetophenons. Neben der Aufnahme der MIKE-Spektren und der Bestimmung des *kinetic energy release* erfolgte eine genaue Untersuchung des Fragmentierungsschemas mittels deuterium-markierten *meta*-Methoxyacetophenon. In Abbildung 7.22 ist das MIKE-Spektrum dargestellt. Hauptfragment ist die Abspaltung der Methylgruppe (CH_3). Bei einem m/z -Verhältnis von 132 Da tritt das zweite Fragment auf, dies entspricht der Abspaltung von Wasser (H_2O). Anders als beim oben diskutierten *ortho*-Isomer, handelt es sich nicht um ein *ortho*-Produkt. Es handelt sich um eine Wasserstoffübertragung, die über mehrere Gruppen verläuft. Der zweite Wasserstoff entstammt der Methoxygruppe. Erkennbar ist dies aus den Spektren der deuterium-markierten Spezies. In Abbildung 7.24 tritt als Hauptfragment die Abspaltung einer deuterierten Methylgruppe auf. Dies ist in Analogie zu den Ergebnissen des undeuterierten Methoxyacetophenons. Eine Abspaltung deuterierten Wasser (D_2O) tritt nicht auf.

Aus den diskutierten Fragmentierungen wurde in Abbildung 7.23 ein Fragmentierungsmuster aufgestellt. Für die Dissoziationsreaktionen wurde der *kinetic energy release* bestimmt, siehe Tabelle 7.9.

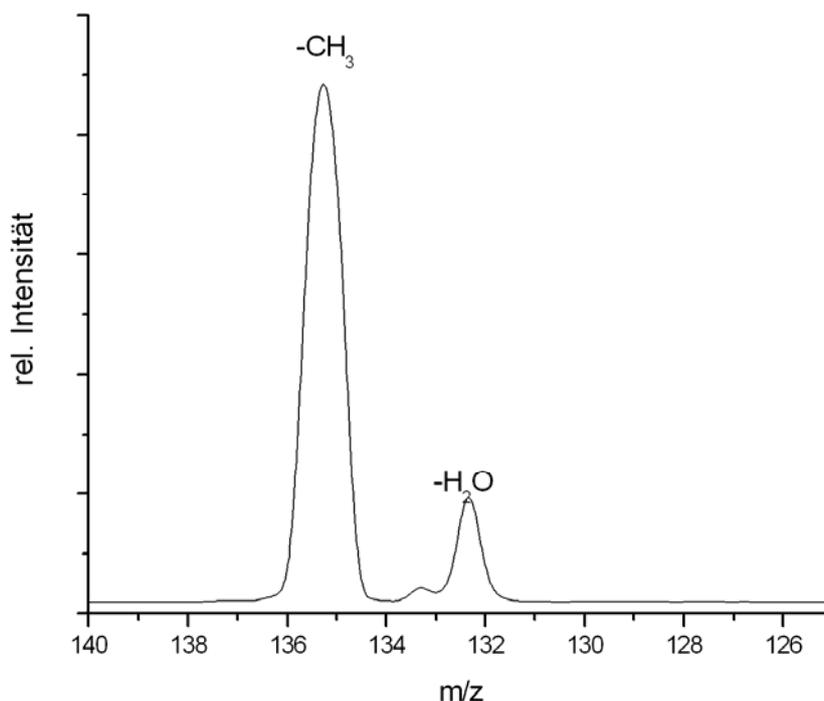
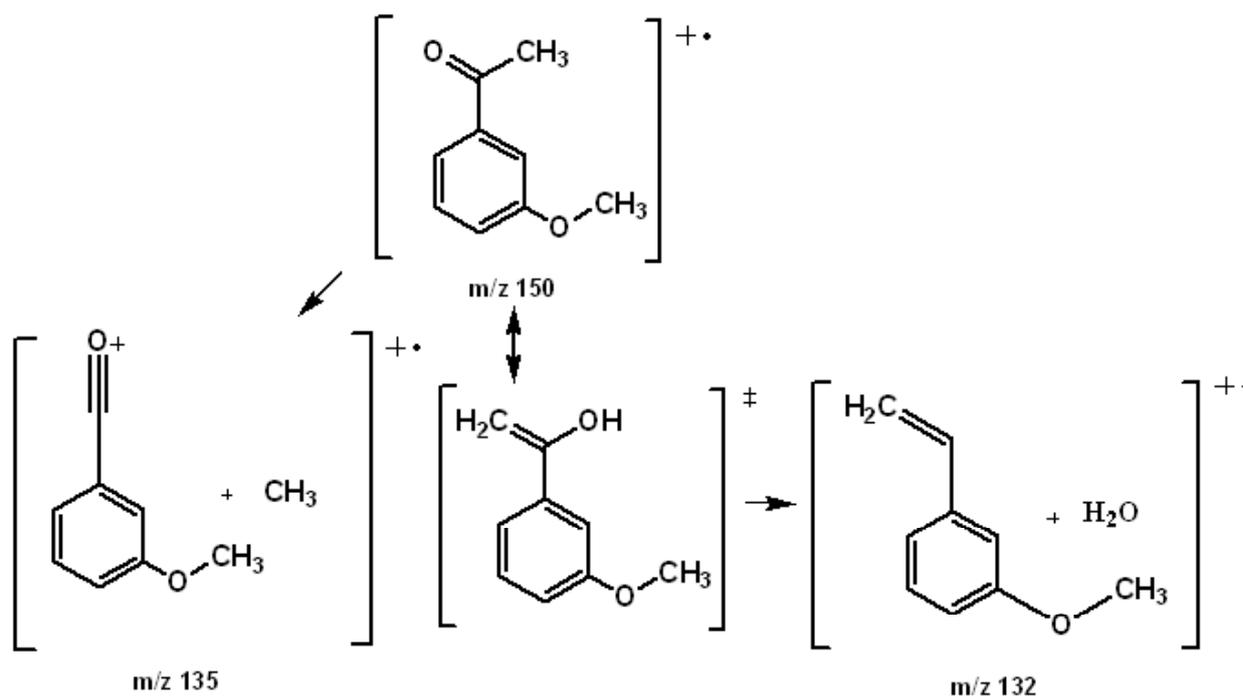


Abbildung 7.22 MIKE-Spektrum von *meta*-Methoxyacetophenon

Abbildung 7.23 Fragmentierungsschema von *meta*-Methoxyacetophenon

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
150	-CH ₃	0.09
150	-H ₂ O	0.002

Tabelle 7.9 Fragmente und KER von *meta*-Methoxyacetophenon

para-Methoxyacetophenon

Nach Untersuchung der beiden ersten Isomere erfolgt die analoge Analyse des *para*-Isomers. Das MIKE-Spektrum weist nur eine signifikante Abspaltung auf. Bei einem m/z -Verhältnis von 135 Da tritt die Abspaltung der Methylgruppe auf. Diese ist hinreichend anhand der oben beschriebenen Isomere erklärt worden. In Abbildung 7.25 ist der metastabile Zerfall dargestellt. Für die Abspaltung wurde der *kinetic energy release* bestimmt, aufgelistet in Tabelle 7.10.

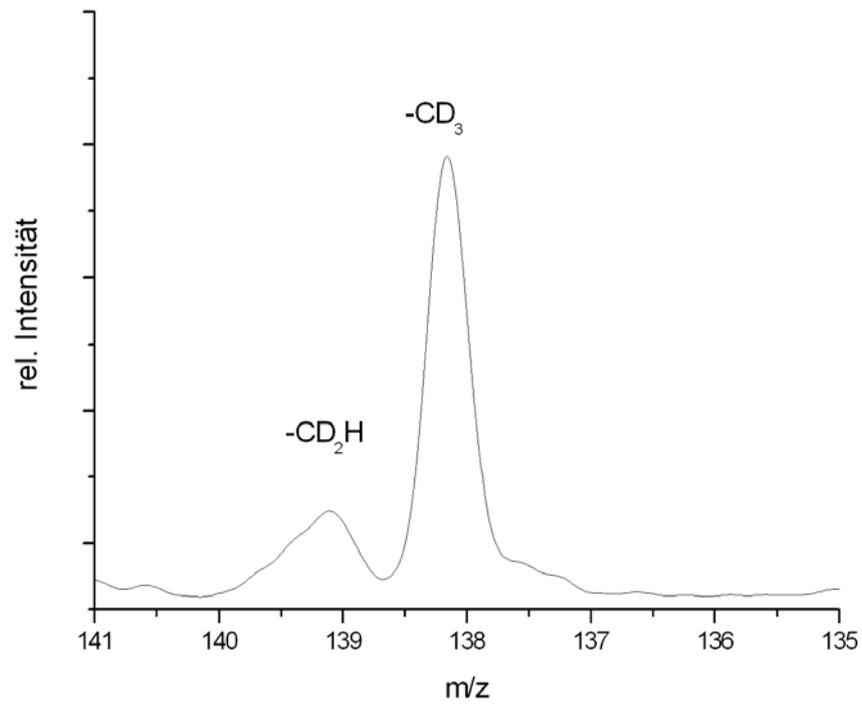


Abb. 7.24 MIKE-Spektrum des deuterierten *meta*-Methoxyacetophenons

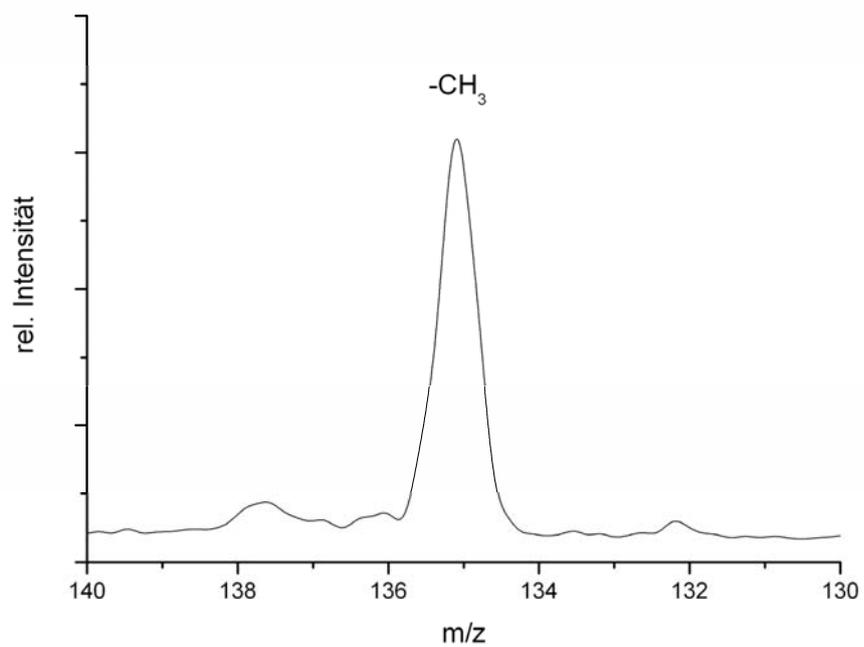
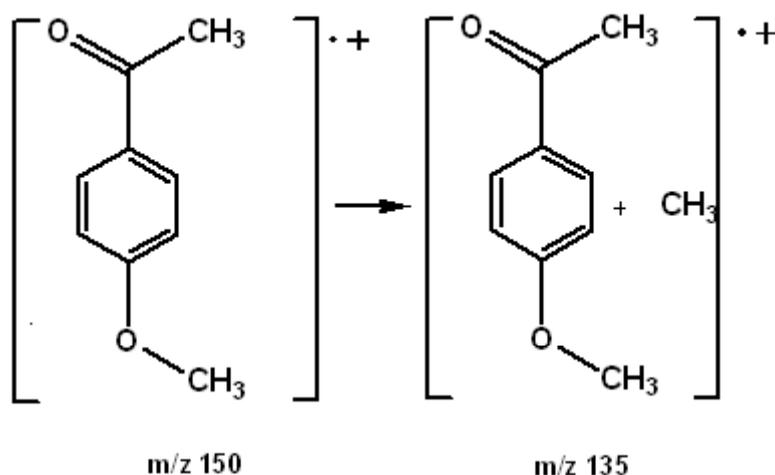


Abb. 7.24 MIKE-Spektrum von *para*-Methoxyacetophenon

Abb. 7.26 Fragmentierungsschema von *para*-Methoxyacetophenon

Vorläufer m/z	Fragment	KER [eV]
150	-CH ₃	0.07

Tabelle 7.10 Fragment und KER von *para*-Methoxyacetophenon

7.3.3 Thermodynamische Ergebnisse

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden in erster Linie durchgeführt, um die beobachteten Reaktionen anschaulich darstellen zu können. Entscheidend waren dabei die Energiedifferenzen zwischen Grund- und Übergangszustand (Schwellenenergie) und zwischen Produkt und Übergangszustand (Aktivierungsenergie der Rückreaktion). Nachfolgend dargestellt sind die Potentialenergiekurven der beiden diskutierten Fragmentierungen. Zum einen sind der einfache Bindungsbruch der Methylgruppe und zum anderen der Umlagerungs-Dissoziationsprozess der Wasserabspaltung abgebildet.

Für die berechneten Potentialenergiekurven sind hier die beiden Abspaltungen des *ortho*-Isomers dargestellt. Die beiden Kurven geben ein Bild der beiden Zerfallsprozesse wieder. Abgebildet sind neben der Kurve die Strukturen des Grund- und Übergangszustandes. Im Übergangszustand wird die Bindung der beiden Kohlenstoffatome des Ketons verlängert. Die Imaginärfrequenz des Übergangszustands entspricht der Schwingung dieser Bindung. Die Reaktionskoordinate ist der Abstand der beiden an der Dissoziation beteiligten Atome.

In Abbildung 7.27 ist die Methylabspaltung zu sehen. Deutlich erkennbar ist im Übergangszustand die Verlängerung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung der Ketogruppe. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 7.28 die Abspaltung von Wasser von *ortho*-Methoxyacetophenon dargestellt.

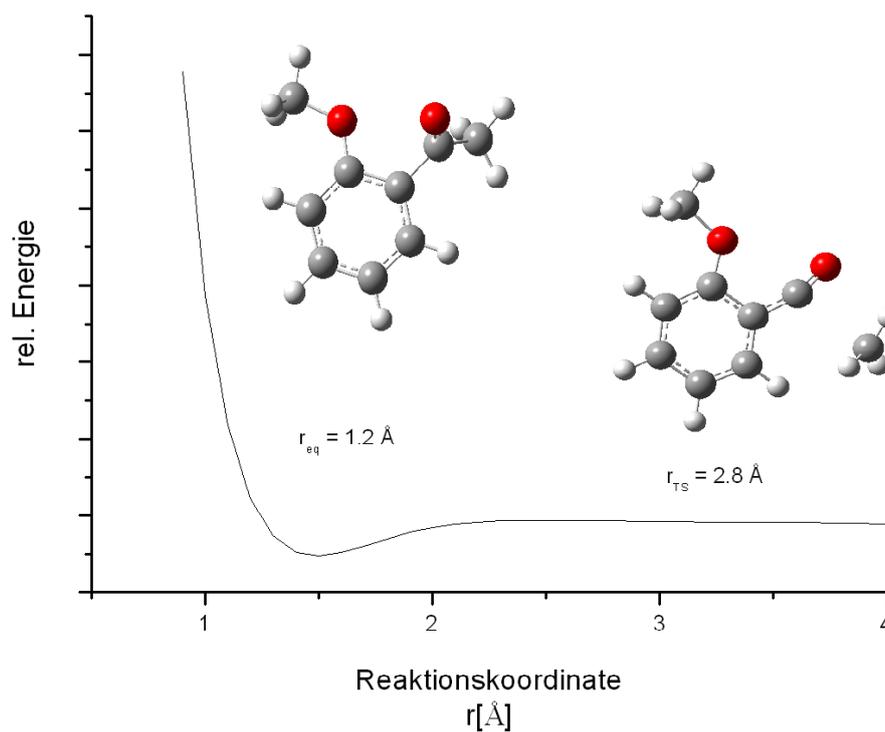


Abb. 7.27 Potentialenergiekurve für die Abspaltung der Methylgruppe vom *ortho*-Methoxyacetophenon

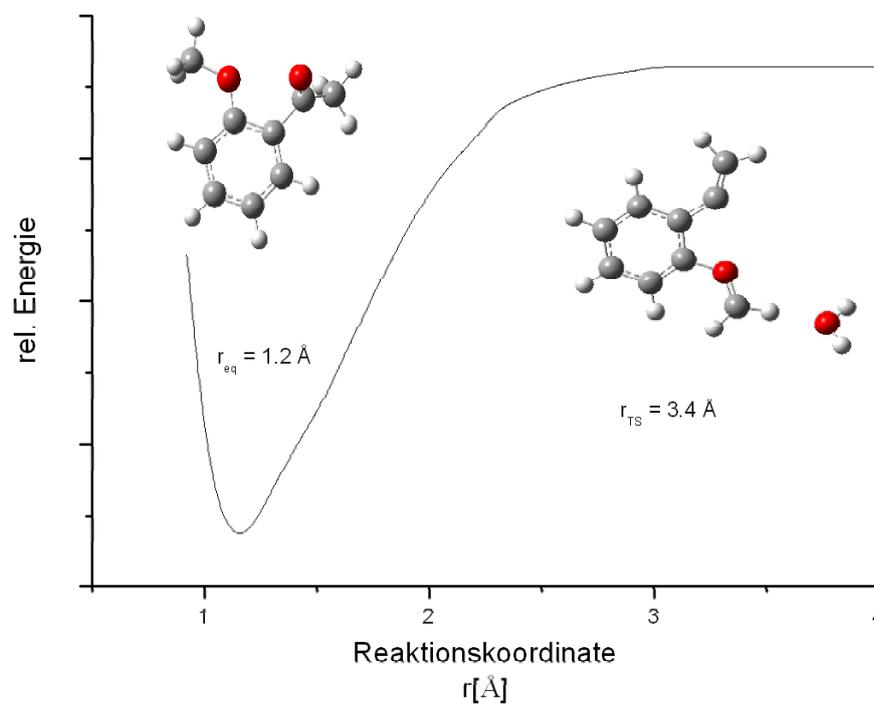


Abb. 7.28 Potentialenergiekurve für die Abspaltung von Wasser vom *ortho*-Methoxyacetophenon

Reaktion	Bildungsenthalpie des Produkts [eV]	Aktivierungsenergie der Rückreaktion [eV]	Schwellenergie [eV]
ortho-CH ₃	3.8	0.04	1.2
ortho-H ₂ O	4.0	0.20	4.4
<i>meta</i> -CH ₃	3.8	0.04	1.6
<i>meta</i> -H ₂ O	4.0	0.53	4.4
para -CH ₃	3.8	0.04	1.3
CH ₃	0.8	-	-
H ₂ O			

Tabelle 7.11 Enthalpien und Energien für die betrachteten Dissoziationsreaktionen des *ortho*-, *meta*- und *para*-Methoxyacetophenons

Reaktion	r_{eq} [Å]	r_{Ts} [Å]
<i>ortho</i> -CH ₃	1.5	2.8
<i>ortho</i> -H ₂ O	1.2	3.4
<i>meta</i> -CH ₃	1.5	2.8
<i>meta</i> -H ₂ O	1.2	3.4
<i>para</i> -CH ₃	1.5	2.8

Tabelle 7.12 Abstände für optimierte Grundstrukturen und die jeweiligen Übergangszustände des *ortho*-, *meta*- und *para*-Methoxyacetophenons

Die berechneten Bildungsenthalpien der beiden unterschiedlichen Fragmentierungsreaktionen liegen dicht beieinander. Dies alleine erklärt nicht den deutlichen Intensitätsunterschied der auftretenden metastabilen Peaks. Eine weitere Erklärung dafür ist der Umlagerungsprozess, der vor Abspaltung des Wassers auftritt. Der Wasserstoff wird, wie sich anhand der deuteriummarkierten Spezies nachweisen ließ, von der Methoxygruppe übertragen. Ein zweiter wichtiger Grund ist die unterschiedliche Schwellenenergie, die für die beiden Prozesse stark differiert. Neben den beiden diskutierten Energien bzw. Enthalpien ist in Tabelle 7.11 ebenfalls die Aktivierungsenergie der Rückreaktion aufgeführt. Sie ist der fixierte Anteil des *kinetic energy release*. Aus den quantenmechanischen Rechnungen ergaben sich auch die Strukturen der beschriebenen Zustände. Die Abstände des Grund- r_{eq} und Übergangszustandes r_{T} sind jeweils in

Tabelle 7.12 aufgelistet. Der Abstand bezieht sich auf die zu brechende Bindung und ist in Å angegeben.

7.3.4 Kinetische Berechnungen

Für eine genaue Beurteilung des gemessenen *kinetic energy release* ist es notwendig, den zweiten Anteil, die notwendige Überschussenergie, zu berechnen. Sie ist aus den kinetischen Rechnungen erhältlich. In Analogie zum untersuchten Dicarbonsäureester wurden die Ratenkonstanten für die einzelnen Dissoziationsprozesse berechnet. Im Folgenden abgebildet sind die Abspaltungen der Methylgruppe von allen drei Isomeren (Abb. 7.28) und die Methyl- und Wasserabspaltung vom *ortho*-Isomer (Abb. 7.29).

Die Abspaltung der Methylgruppe verläuft bei allen drei Isomeren identisch. Die anhand dieses Plots bestimmte Überschussenergie im Fall dieses Bindungsbruchs ist in Tabelle 7.13 aufgeführt. Anders als bei dem oben beschriebenen Discarbonsäureester unterscheiden sich sowohl die quantenmechanischen als auch die kinetischen Daten der Rechnungen für die einzelnen Isomere nicht. In Tabelle 7.13 sind neben den kinetischen Daten die Schwellenenergie und der *kinetic energy release* aufgeführt. Die Abweichung des *kinetic energy release* für das *para*-Isomer lässt sich anhand der theoretischen Daten nicht erklären. Die Abweichung lässt sich so auf unterschiedliche experimentelle Konstellationen zurückführen und befindet sich im Rahmen der Fehlergrenzen.

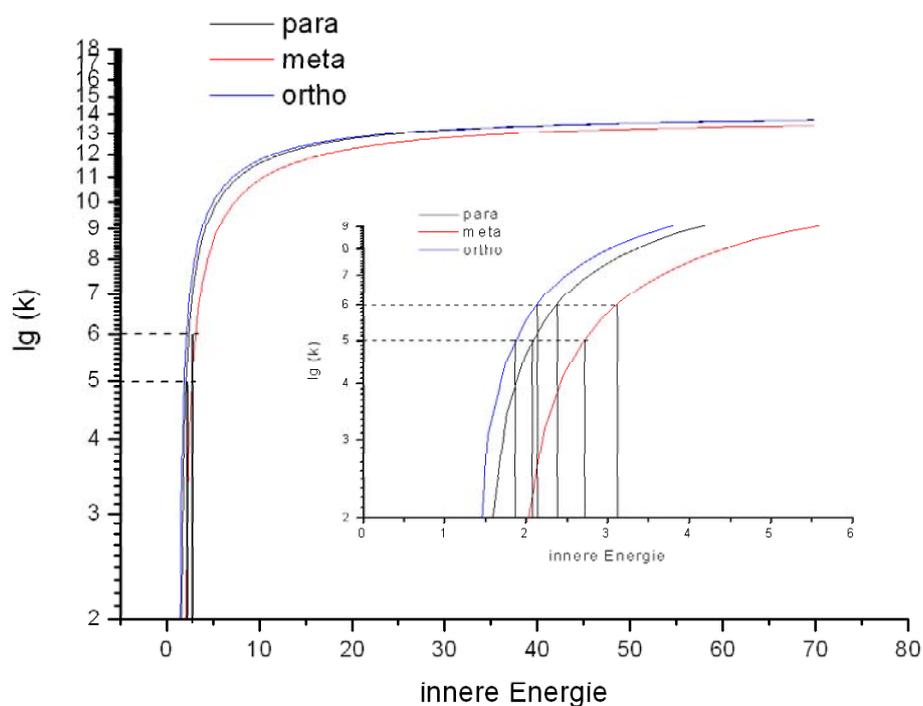


Abb. 7.28 Ratenkonstanten der Abspaltung der Methylgruppe von *ortho*-, *meta*- und *para*-Methoxyacetophenons

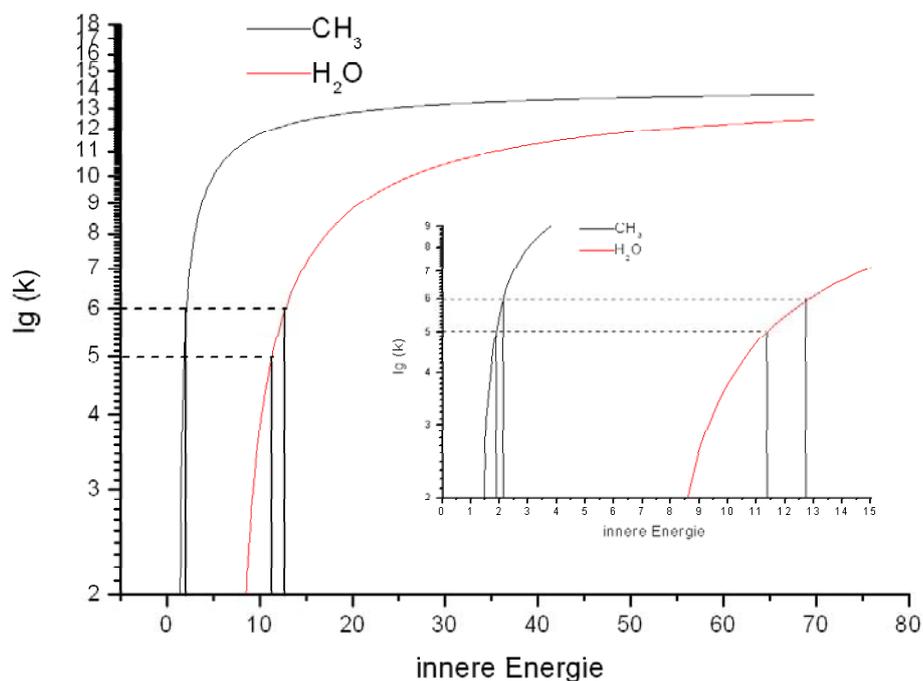


Abb. 7.28 Ratenkonstanten der Abspaltung der Methylgruppe und von Wasser vom *ortho*-Methoxyacetophenon

In Abbildung 7.29 ist der Vergleich der beiden Abspaltungen des *ortho*-Methoxyacetophenons dargestellt. Die obere Kurve stellt den einfachen Bindungsbruch der bereits diskutierten Methylabspaltung dar. Der Umlagerungs-Dissoziationsprozess ist mittels der unteren Kurve dargestellt. Hierbei handelt es sich um den Mechanismus der Wasserabspaltung (vgl. Abb. 7.21).

Reaktion	ϵ_0 [eV]	ϵ^\ddagger [eV]	$\Delta \epsilon^\ddagger$ [eV]	KER [eV]
<i>ortho</i> -CH ₃	1.2	1.8 - 2.1	0.3	0.09
<i>ortho</i> -H ₂ O	4.4	11.3 - 12.7	1.4	0.004
<i>meta</i> -CH ₃	1.6	2.0 - 2.3	0.3	0.09
<i>meta</i> -H ₂ O	4.4	10.8 - 12.5	1.7	0.002
<i>para</i> -CH ₃	1.3	2.7 - 3.1	0.4	0.07

Tabelle 7.13 Vergleich der Energien: Schwellenenergie ϵ_0 , Überschussenergie ϵ^\ddagger und freigesetzte kinetische Energie KER von *ortho*-, *meta*- und *para*-Methoxyacetophenon

Die notwendige Überschussenergie ϵ^\ddagger entspricht der Energie, die das Molekül zum Zeitpunkt des metastabilen Zerfalls im zweiten feldfreien Raum besitzt. Die kinetische Verschiebung der

einzelnen Reaktionen ist etwa ein Drittel des Werts für die Schwellenenergie. Es bestätigt sich der Trend, des oben beschriebenen Dicarbonsäureester, in dem nur ein Bruchteil der vorhandenen Energie im Fall des metastabilen Zerfalls in zusätzliche Translationsenergie umgewandelt wird.

7.4 Zusammenfassung

Anhand der untersuchten Modellsysteme für MALDI-Matrixsubstanzen konnte gezeigt werden, dass multifunktionale aromatische Systeme nur einen geringen Anteil im Fall eines Dissoziationsprozesses als zusätzliche Translationsenergie übertragen. Die ausgewählten Systeme wiesen die selbe Tendenz auf, die sich schon anhand der in Kapitel 6 untersuchten Matrixsubstanzen nachweisen ließ, je größer ein System ist, um so geringer ist der Anteil, der als *kinetic energy release* übertragen wird. Die untersuchten isomeren Verbindungen ermöglichten einen direkten Vergleich zwischen unterschiedlichen Reaktionen an homologen Systemen. So ließen sich Umlagerungs-Dissoziationsreaktionen und einfache Bindungsbrüche im direkten Vergleich analysieren.

Die quantenmechanischen und kinetischen Rechnungen konnten für die Systeme mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Größe des Moleküls und Komplexität der Reaktion die gewählte Methode an ihre Grenzen stößt. Trotzdem lieferten sie entsprechende Ergebnisse, die eine Beurteilung der energetischen Konstellationen zum Zeitpunkt des metastabilen Zerfalls ermöglichen. So kann eine Aussage über die Größe der zusätzlich übertragenen Energie gemacht werden. Für weiterführende Prozesse wie sie im Fall des MALDI-Prozess stattfinden, ist sie zu gering.

Betrachtet man die Systeme im Einzelnen, so ließ sich für das Diethylphthalat der bereits veröffentlichte Fragmentierungsmechanismus zum Teil widerlegen [NIB03a]. Es konnte anhand der deuterium-markierten Experimente nachgewiesen werden, dass das neutrale Fragment Ethanol bei allen drei Isomeren abgespalten wird, hingegen die Abspaltung des Ethoxyradikals nicht stattfindet. Die Experimente zeigten zusätzlich, dass der übertragene Wasserstoff in jedem Fall von der zweiten Estergruppe stammt. Für das *para*- und *meta*-Isomer bedeutet dies, dass eine Wasserstoffwanderung über mehrere Gruppen stattfindet. Die weiteren Abspaltungen von Ethen und Ethyl konnten in Analogie zur Literatur bestätigt werden.

Das Methoxyacetophenon zeigte ein vergleichbares Verhalten zum Diethylphthalat. Der vermutete *ortho*-Effekt ließ sich ebenfalls für das *meta*-Isomer nachweisen. Hier ließ sich anhand der deuterium-markierten Spezies die Wanderung des Wasserstoffs nachweisen. Für das Methoxyacetophenon konnte so erstmals ein Fragmentierungsschema aufgestellt werden.

8 Pyrazol-Cluster

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Untersuchungen an verschiedenen Pyrazol-Clustern vorgestellt. Die Erzeugung der hier beschriebenen Cluster gelang erstmalig in einem Massenspektrometer. Der Nachweis der Cluster fand durch Messung von Massenspektren statt. Es folgte eine Analyse von MIKE-spektrometrischen Untersuchungen. Durch Messung der metastabilen Zerfälle der erzeugten Cluster konnte deren Struktur aufgeklärt werden. Die Kombination verschiedener massenspektrometrischer Techniken demonstriert die Möglichkeiten, die die hochauflösende Massenspektrometrie für die Analyse derartiger Verbindungen bietet.

Die Erzeugung dieser Cluster stand im Vordergrund der Untersuchungen. Anhand der Analyse der Struktur und Bestimmung des *kinetic energy release* konnte der Stabilisierungsmechanismus ermittelt werden. Wie bereits an den monomeren Systemen demonstriert, bietet die Kombination dieser Methoden eine gute Möglichkeit zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen.

8.1 Einführung und Stand der Forschung

Cluster dieser Art waren bisher nicht Gegenstand hochauflösender Massenspektrometrie. Erstmals gelang hier die Erzeugung von Pyrazolclustern in der Ionenquelle eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers. Dies eröffnet eine weitere Möglichkeit zur Analyse unbekannter Substanzen. Die hier untersuchten Substanzen sind allesamt Feststoffe, die ohne weitere Bearbeitung in die Ionenquelle eingeführt wurden und dort zu Clustern reagierten. Die hier vorgestellten Methoden bieten den Vorteil, dass neben der genauen Detektion unbekannter Verbindungen auch Hinweise zur Struktur dieser Verbindungen erhält. Die Betrachtung der Zerfallsreaktionen der Cluster bietet die Möglichkeit simultan Informationen über die Bildung des Clusters und über seine kinetischen Konstitutionen zu erhalten.

Als Ausgangssubstanzen wurden Pyrazol und Guanidin, sowie zwei weitere Guanidinderivate ausgewählt. Pyrazol zählt zu den elektronenreichen Heteroaromaten. Da es Bestandteil der beiden Purinbasen Adenin und Guanin ist, weist es strukturelle Ähnlichkeiten zu selbigen auf. Die zweite Substanz Guanidin weist ebenfalls strukturelle Ähnlichkeiten zur Purinbase Guanin auf. Die zu bildenden Cluster können in ihrem Bindungsverhalten Ähnlichkeiten zu Strukturen DNA oder RNA aufweisen. Eine Möglichkeit der Stabilisierung im Cluster erfolgt über eine doppelte Wasserstoffbrückenbindung.

In der Doppelhelixstruktur der DNA [WAT53] sind die jeweiligen Basenpaare durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen den Stickstoffatomen der Basenpaare auf. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Basenpaaren der DNA und den hier untersuchten Substanzen, wurde für die Cluster ebenfalls eine Stabilisierung mittels zweier Wasserstoffbrückenbindungen postuliert [SCH05] (Abb. 8.3). Ziel war es neben der Struktur der Cluster, die freigesetzte kinetische Energie der Dissoziationsreaktionen zu bestimmen. Sie erlaubt es, eine Aussage über die Art der Bindung zu machen. Neben den postulierten Wasserstoffbrückenbindungen können sich als Folge stattfindender Gasphasenchemie kovalente Bindungen bilden.

Das massenspektrometrische Verhalten von Pyrazol selbst war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen 1985 wurde Pyrazol von Holmes et al. [HOL85] hinsichtlich seines Fragmentierungsverhaltens untersucht. Als Vergleich zu PEPICO-Experimenten wurden im Rahmen der Untersuchungen MIKE-Spektren aufgenommen und anhand derer ein Fragmentierungsschema für das Pyrazol aufgestellt. Diese Experimente wurden in einem ersten Schritt aufgegriffen. Im zweiten Schritt wurden die dimeren Verbindungen gemessen. Dazu mussten Cluster aus den jeweiligen monomeren Verbindungen erzeugt werden. Die Cluster bilden sich direkt in der Ionenquelle. Die Substanzen wurden mittels Schubstange direkt in die Ionenquelle eingebracht werden. Dort bilden sich die Cluster in einer Atmosphäre von 200 °C und 10^{-7} torr. Nachdem die entstandenen Cluster erstmalig massenspektrometrisch nachgewiesen worden (Kapitel 8.2), konnten dann auch MIKE-Spektren aufgenommen werden (Kapitel 8.3).

Die MIKE-Spektren geben genaue Auskunft über die Struktur der untersuchten Substanz, so auch im Fall der entstandenen Cluster. Die reine Stabilisierung durch die beiden Wasserstoffbrücken lässt sich in den MIKE-Spektren durch das alleinige Auftreten metastabiler Peaks der Monomere erhärten. Wasserstoffbrückenbindungen zählen zu den schwächeren Bindungen, so dass diese im Falle einer Dissoziationsreaktion als erste brechen müssten. Als zweiter Punkt tritt bei einer Stabilisierung der Bindung durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen eine statistische Energieverteilung auf, d.h. im Falle einer Dissoziation wird ein großer Anteil an innerer Energie als zusätzliche kinetische Energie auftreten müssen. Erkennbar ist dies an der Form der metastabilen Peaks, die dann flat- oder dished-topped sind.

Neben der Möglichkeit einer Bindung durch Wasserstoffbrückenbindungen können bei Bildung der Cluster in der Ionenquelle auch kovalente Bindungen entstehen. In diesem Fall findet in der Ionenquelle Gasphasenchemie statt. Erkennbar ist dies anhand der auftretenden Fragmentierungsmuster der metastabilen Peaks. [NIB90]. Hier wirkt das Massenspektrometer als Reaktionsgefäß. Es bilden sich zwischen den beiden Ausgangsmolekülen Bindungen, die Fragmentierungen möglich machen, die anhand monomerer Substanzen nicht erklärbar wären.

8.2 Massenspektren

Abbildung 8.1 stellt die Strukturen der untersuchten Monomere dar. Guanidin ist ein Derivat des Harnstoffs, dessen Abkömmlinge Kreatin und Kreatinin Baustoffe der Muskeln aller Wirbeltiere sind. Bei den Guanidinderivaten sind alle Wasserstoffatome an Stickstoffe gebunden. Neben Guanidin selbst wurden noch die beiden Derivate Cyanoguanidin und Aminoguanidin untersucht. Bei den beiden Derivaten tritt noch zusätzlich ein -I-Effekt auf.

Von allen Substanzen wurden Massenspektren aufgenommen, die mit Referenzspektren aus NIST verglichen wurden. Ziel war es, die Cluster aus Pyrazol und aller Guanidinderivate zu erzeugen und darzustellen. In einem zweiten Schritt wurden dann die Cluster detektiert. Dazu wurde ein Gemisch aus Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin vermessen. Die jeweiligen Cluster tauchen in einem Massenbereich von m/z 127 bis m/z 152 auf. Abbildung 8.2. zeigt das Massenspektrum in diesem Massenbereich. Cluster mit Aminoguanidin wurden in einem späteren Schritt untersucht, vgl. Abb. 8.4. Das Spektrum wurde mit der höchsten Empfindlichkeit des Geräts aufgenommen. Die Massensignale der einzelnen Cluster waren extrem schwach und damit schwierig zu detektieren.

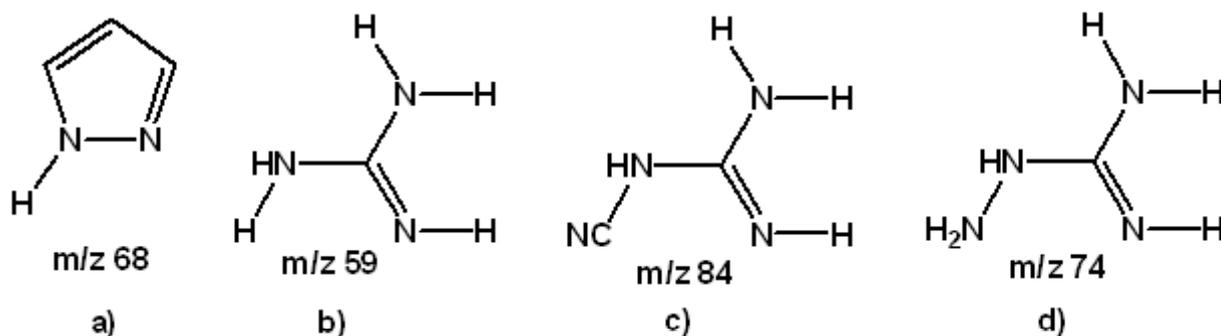


Abb. 8.1 Monomere der untersuchten Clusterverbindungen a) Pyrazol, b) Guanidin, c) Cyanoguanidin und d) Aminoguanidin

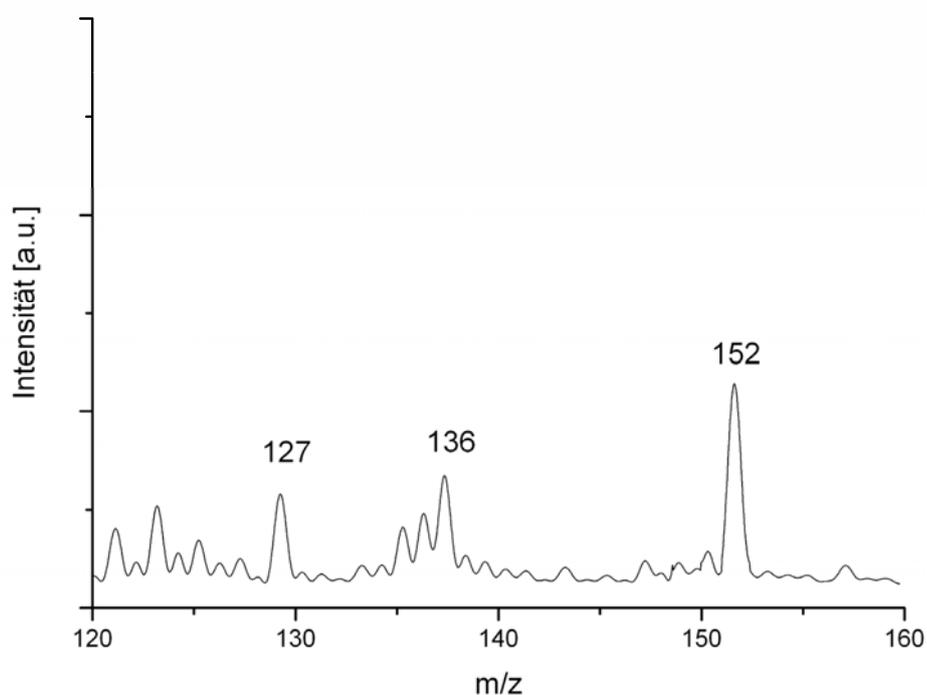


Abb. 8.2 Massenspektrum über den Massenbereich m/z 120 bis 160 mit den Clustern m/z 127, m/z 136 und m/z 152

Es sind Signale für die m/z -Verhältnisse 127, 136 und 152 erkennbar. Diese sind ein erster Hinweis auf die zu untersuchenden Cluster. Der Pyrazol-Pyrazol-Cluster hat ein m/z -Verhältnis von 136, der Pyrazol-Guanidin-Cluster liegt bei m/z 127 und der Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster bei m/z 152 (Abb. 8.3).

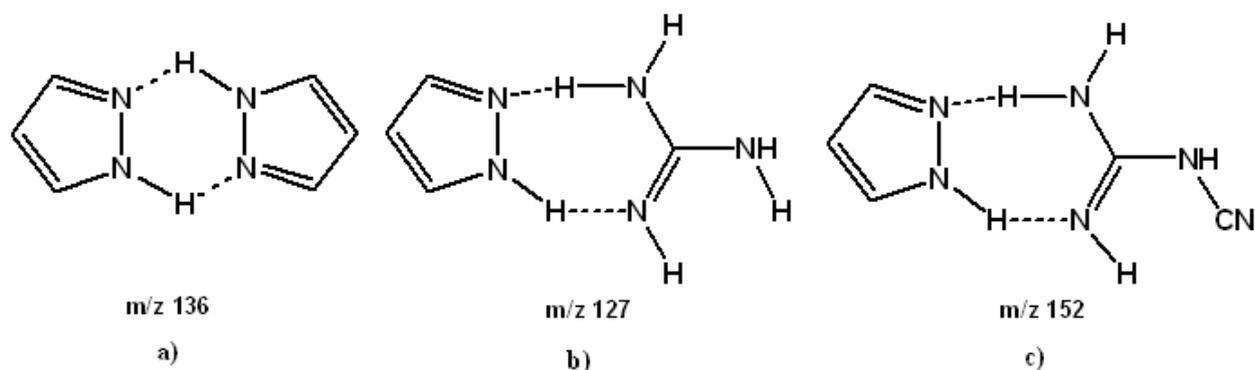


Abb. 8.3 Die Strukturen dreier Pyrazolcluster, die mittels Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert sind a) Pyrazol-Pyrazol, b) Pyrazol-Guanidin und c) Pyrazol-Cyanoguanidin

Für den Fall einer reinen Stabilisierung durch die beiden möglichen Wasserstoffbrückenbindungen weisen die Cluster, die in Abbildung 8.3 dargestellten Strukturen auf [SCH05].

Pyrazol		Guanidin		Cyanoguanidin	
m/z	Intensität [%]	m/z	Intensität [%]	m/z	Intensität [%]
136	9	127	8	152	14
68	67	59	69	84	72
41	25	43	100	43	100

Tabelle 8.1 Intensitäten der Massenspektren von Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin

Betrachtet man das Massenspektrum über den gesamten Massenbereich von m/z 40 bis m/z 152 (Abb. 8.4), sind im unteren Massenbereich die Signale der Monomere erkennbar, zu sehen mit m/z 59 Guanidin, m/z 68 Pyrazol und m/z 84 Cyanoguanidin. Aminoguanidin wurde später gesondert vermessen. Das Hauptfragment HNCNH_2 der beiden Guanidinverbindungen ist bei einem Masse / Ladungsverhältnis von 43 Da zu sehen. Das Pyrazol zeigt ein starkes Fragment mit einem m/z -Verhältnis von 41 Da. Dies entspricht einem CH_2CNH -Fragment. Nachfolgend wird anhand der MIKE-Spektren das Fragmentierungsverhalten des Pyrazols kurz dargestellt. Bei dem Spektrum in Abbildung 8.4 handelt es sich um ein zusammengesetztes Spektrum, da die Signale der Monomere deutlich stärker sind, als die der Cluster. Die Cluster ließen sich nur mit höchster Detektorleistung detektieren. Im Massenbereich von m/z 85 bis m/z 120 wurden keine Signale detektiert.

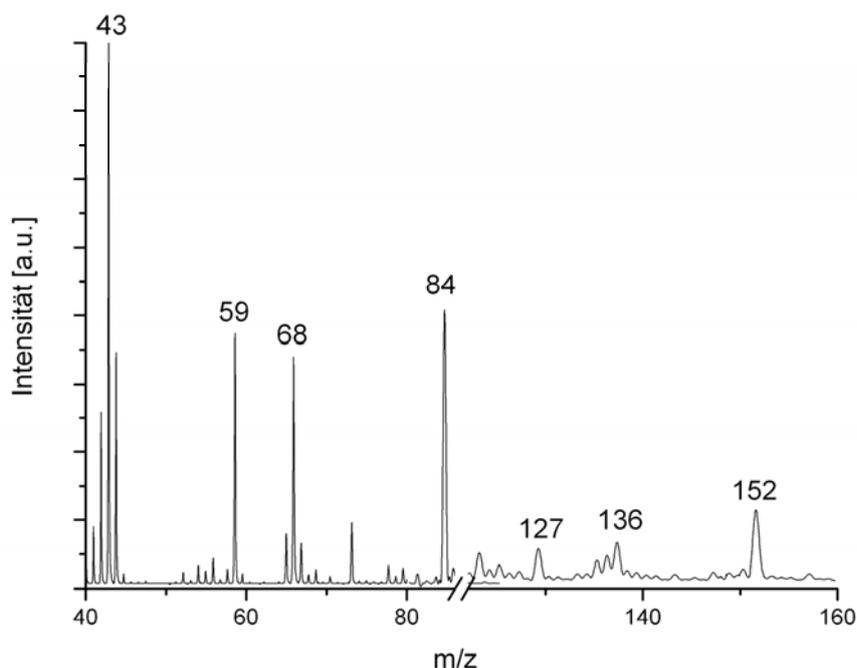


Abb. 8.4 Massenspektrum der untersuchten Cluster

8.3 MIKE-Spektren

Für die vorgestellten Messungen an Clustern wurde in einem ersten Schritt das Pyrazol-Monomer genauer untersucht. Es wurde ein MIKE-Spektrum des Vorläufers m/z 68 aufgenommen und mit dem vorhandenen Ergebnis [HOL85] verglichen.

In Abbildung 8.5 ist das Pyrazol-Monomer-Spektrum dargestellt. Im MIKE-Spektrum treten zwei gaußförmige Peaks auf. Es handelt sich um die von Holmes et al. postulierten Fragmente des Pyrazols. Mit einem m/z -Verhältnis von 41 Da tritt das bereits anhand der Massenspektren diskutierte Fragment CH_2CNH auf. Es kommt zu einer vollständigen Spaltung des Rings, bei der HCN als neutrale Gruppe abgespalten wird. Der Spaltung geht zunächst eine 1,2-Wasserstoffwanderung voraus, nachfolgend wird die N-N-Bindung gespalten. Anhand von CID-Experimenten (Collision-Induced-Dissociation) konnte nachgewiesen werden, dass HCN abgespalten wird und nicht HNC. Dies entspricht dem oberen Fragmentierungsweg in Abbildung 8.6. Das zweite Fragment entsteht durch die Abspaltung von CH_2CN . Es tritt bei einem m/z -Verhältnis von 27 Da auf. Vorhergehend findet ebenfalls eine 1,2-Wasserstoffwanderung statt, hier folgt dann eine zweite H-Wanderung, so dass ein HCNH -Fragment abgespalten wird. Dies entspricht dem unteren Fragmentierungsweg in Abbildung 8.6.

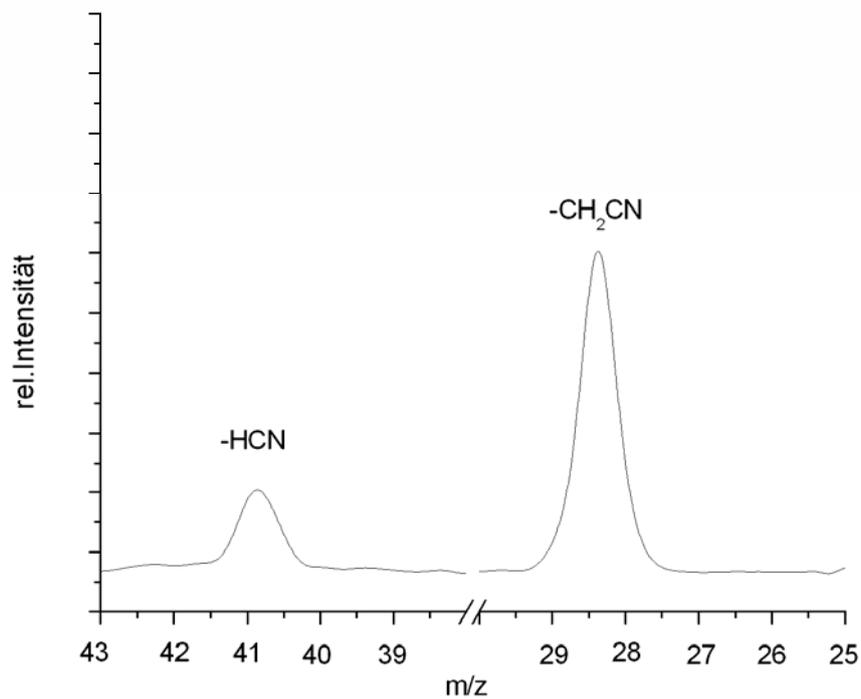


Abb. 8.5 MIKE-Spektrum von Pyrazol mit m/z 68

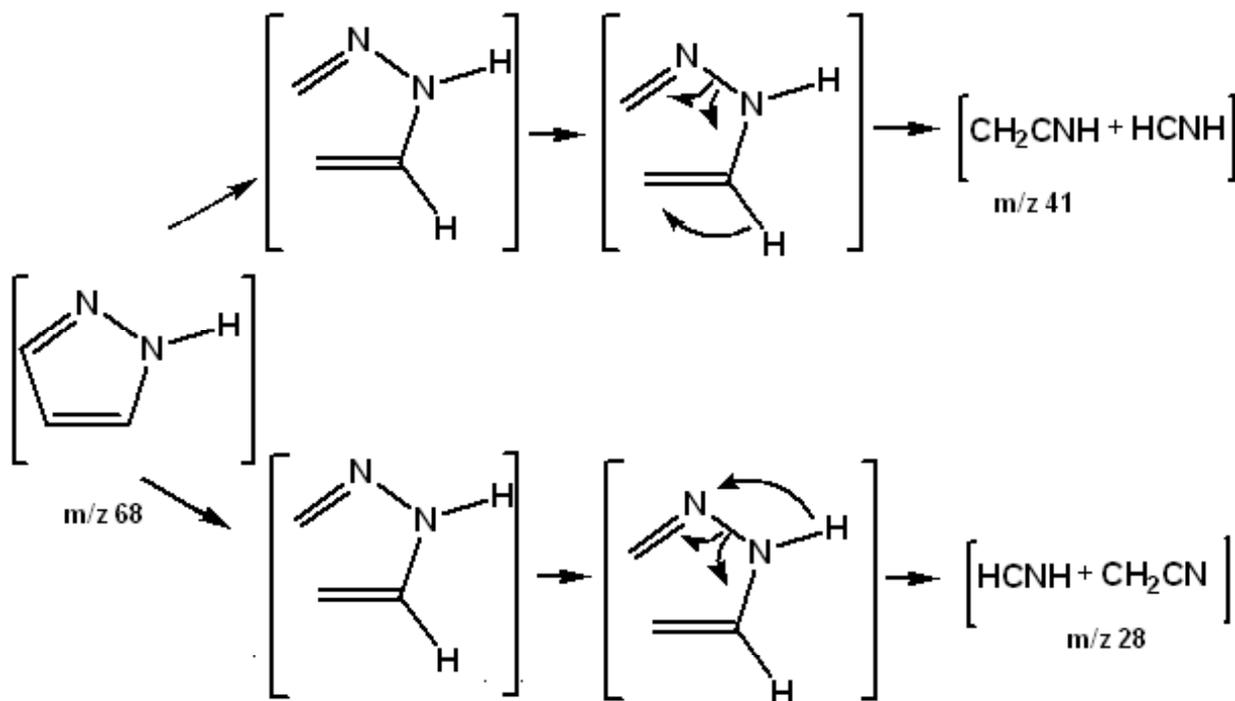


Abb. 8.6 Fragmentierungsmuster für das Pyrazol

Pyrazol-Pyrazol-Cluster

In Analogie zum diskutierten Pyrazol erfolgte die Aufnahme der MIKE-Spektren für die erzeugten Cluster. Als erster Cluster wurde der Pyrazol-Pyrazol-Cluster untersucht. Abbildung 8.7 stellt das MIKE-Spektrum des Vorläufers mit dem m/z -Verhältnis von 136 Da dar. Es handelt sich um ein 1000-fach gemitteltes Spektrum, um so das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Von jedem untersuchten Cluster wurde eine Reihe solcher Spektren aufgenommen, um ein deutliches Fragmentierungsmuster erhalten zu können. Alle Spektren wurden mit höchster Detektorleistung aufgenommen. Dies führte dazu, dass vermehrt sogenannte Störpeaks auftauchen, im Spektrum jeweils mit einem * gekennzeichnet. Sie entstehen durch Erschütterungen oder ähnliches und führen zu kurzen, sehr schmalen Signalen.

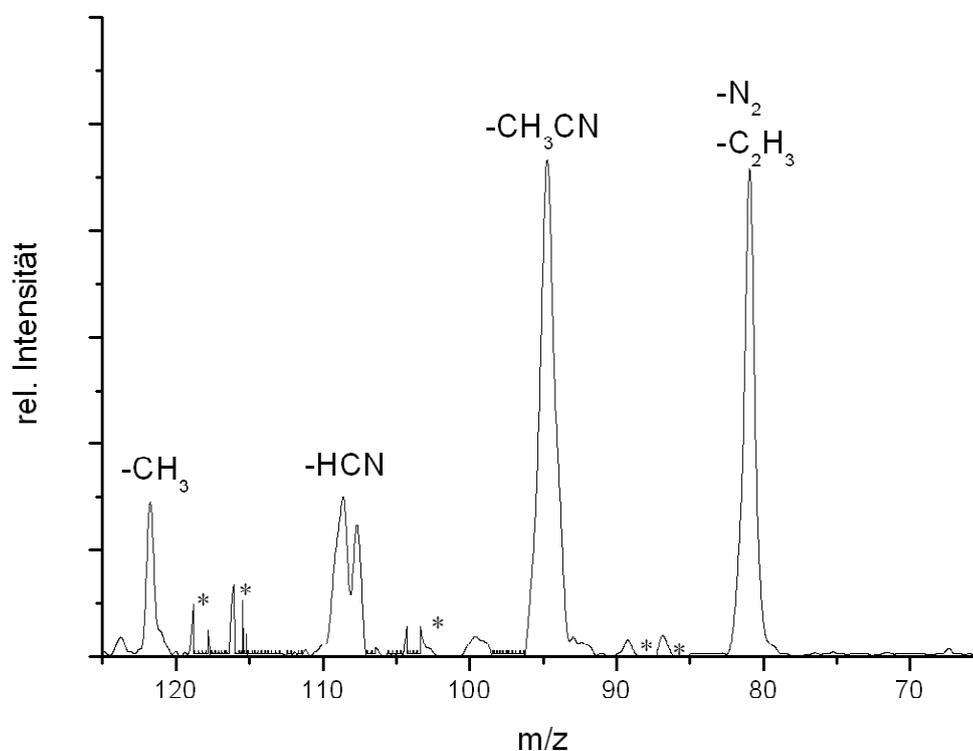


Abb. 8.7 MIKE-Spektrum des Clusters Pyrazol-Pyrazol mit m/z 136

Die auftretenden Fragmente wurden nach ihrem m/z -Verhältnis bestimmt. Die Struktur des Clusters ließ sich anhand der Abspaltungen aufklären. Im Fall einer Stabilisierung mittels der postulierten Wasserstoffbrückenbindungen, tritt eine Spaltung des Clusters in seine Monomere auf. Wasserstoffbrückenbindungen sind sehr viel schwächer als die vorhandenen kovalenten Bindungen der Monomere, so dass diese Bindung zuerst gespalten wird. Alternativ dazu kann die Energie nur in einem der Monomere vorhanden sein. Dies tritt auf, wenn die Ionisationsenergie beider Monomere sich stark unterscheidet. Ein Austausch der Energie zwischen den Monomeren des Clusters über die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt nicht. Man

erhält in diesem Fall das Fragmentierungsmuster eines Monomers des Clusters. Dieser Fall ist für den Pyrazol-Pyrazol-Cluster hinfällig, da es sich um zwei gleiche Monomere handelt.

Im Fall des Pyrazol-Pyrazol-Clusters treten nun folgende metastabilen Zerfälle auf: mit einem m/z -Verhältnis von 121 Da die Abspaltung einer Methylgruppe, bei m/z 109 die Abspaltung von Blausäure (HCN-Fragment) und bei m/z 95 die Abspaltung einer Acetonitril-Gruppe (CH_3CN). Nur anhand einer Abspaltung von zwei Fragmenten lässt sich der Peak bei einem m/z -Verhältnis von 81 Da erklären. Es erfolgt die Abspaltung von Stickstoff (N_2) und die Abspaltung einer Vinylgruppe (C_2H_3).

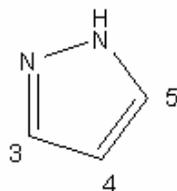


Abb. 8.8 mögliche Positionen für die Anlagerung eines zweiten Pyrazols am Pyrazol

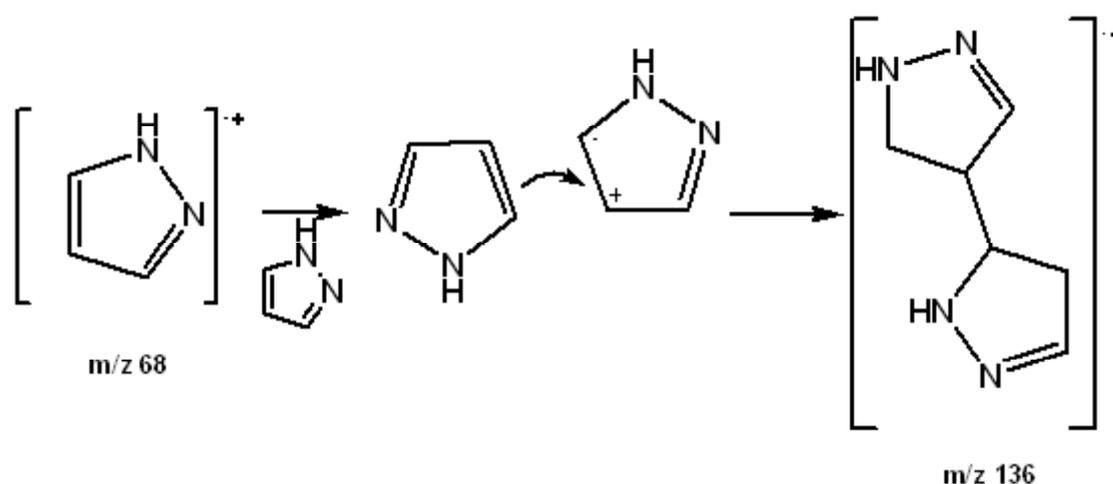


Abb. 8.9 Schema für die Bildung der Bipyrazolverbindung an Position 5 des Pyrazols (4,4'-Dihydro-1H1'H-[4,4]bipyrazolradikalkation)

Betrachtet man die in Abbildung 8.3 postulierte Struktur für den Pyrazol-Pyrazol-Cluster, so lassen sich die beobachteten Fragmente aus dieser Struktur nicht erklären. Zwei der auftretenden Fragmente entsprechen den metastabilen Zerfällen des Pyrazol-Monomers, nämlich die Fragmente jeweils bei 41 Da und 27 Da. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich statt des postulierten wasserstoffgebundenen Clusters eine andere Struktur bildet. Die Ionenquelle funktioniert in diesem Fall als Reaktionsgefäß, in deren Atmosphäre neue kovalente Bindungen gebildet werden [NIB90]. Dies lässt sich für das Pyrazol folgendermaßen vorstellen: Ein bereits ionisiertes Radikalkation reagiert mit einem neutralen Pyrazol und bildet so einen Bipyrazolkomplex. Dieser wird durch eine stattfindende Wasserstoffwanderung stabilisiert. Die Anlagerung des Pyrazols kann an unterschiedlichen Positionen stattfinden, (vgl. Abb. 8.8). Im Folgenden ist die Anlagerung an Position 5 dargestellt. Die so entstandene Struktur wird im Weiteren verwendet, um das Fragmentierungsverhalten des Clusters zu erklären.

Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse lassen sich anhand des folgenden Fragmentierungsschemas erklären (vgl. Abb. 8.10). Die Abspaltung der Methylgruppe erfolgt nach einer Umlagerung des Pyrazolrings. Die entstehende Verbindung stabilisiert sich durch eine ringförmige Struktur. Das entstehende Kation entspricht dem Fragment bei m/z 121. Die entstandene Struktur weist aromatischen Charakter auf, so dass die energetisch sonst ungünstige Struktur eines Vierrings zu einem Energiegewinn führt. Die Abspaltung der Blausäure (HCN) verläuft ohne vorherige Umlagerung des Radikalkations. HCN wird direkt aus dem Pyrazolring abgespalten. Das entstehende Radikalkation kann sich mittels einer Umlagerung zu einem Sechsring stabilisieren. Das Fragment hat ein m/z -Verhältnis von 109 Da. Die Abspaltung der Acetonitril-Gruppe (CH_3CN) erfolgt analog zur Abspaltung der Blausäure direkt aus dem Pyrazolring.

Eine Stabilisierung des Fünfrings mit Seitenkette erfolgt möglicherweise durch Umlagerung zu einer Sechsringstruktur. Man erhält so das Fragment mit m/z 95. Das vierte Fragment entspricht der Abspaltung von 55 Da. Es handelt sich um die Abspaltung von Stickstoff (N_2) und dem Vinyl-Radikal (C_2H_3). Das Fragment hat ein m/z -Verhältnis von 81 Da. Das entstandene Kation kann sich über die Umlagerung zu einem Sechsring stabilisieren. Einen Energiegewinn erhält die Reaktion durch die Abspaltung des stabilen Stickstoffmoleküls (N_2) und der Bildung eines aromatischen Systems aus dem verbleibenden Kation. Alle diskutierten Abspaltungen beziehen sich auf die Struktur des Bipyrazols in Abbildung 8.9. Abspaltungen der homologen Strukturen des Bipyrazols erfolgen analog und werden hier nicht näher diskutiert.

Anhand des aufgestellten Fragmentierungsschemas konnte der *kinetic energy release* für die einzelnen Zerfallsreaktionen bestimmt werden. Die Bestimmung der Werte erfolgte analog zu der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Methode. Die Werte sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Die Methylabspaltung liegt in der Größenordnung von 80 meV. Einfache Bindungsbrüche liegen in der Größenordnung von ≤ 10 meV. In diesem Fall handelt es sich um einen Umlagerungs-Dissoziationsprozess (vgl. Abb. 8.10), dessen Wert für *kinetic energy release* zwischen einem typischen Wert für eine Umlagerung und einem einfachen Bindungsbruch liegt. Die Abspaltung der Blausäure (HCN) weist einen ungewöhnlich hohen Wert auf. Es ist eine direkte Abspaltung der HCN-Gruppe aus dem Pyrazolring möglich. Die Stabilisierung des Radikalkations erfolgt dann durch eine mögliche Umlagerung, so dass der Wert von 200 meV auf einen simultanen Prozess hindeutet. Die Abspaltung und Umlagerung zu einer stabilen Sechsringstruktur erfolgen möglicherweise simultan.

Die beiden weiteren Fragmentierungen weisen geringe Werte für *kinetic energy release* auf. Beide liegen in der Größenordnung von ≤ 10 meV, entsprechend eines einfachen Bindungsbruchs. Die entstehenden Kationen sind in ihrer Struktur stabiler als das oben diskutierte Fragment mit dem m/z 109. In beiden Fällen entstehen Fünfringstrukturen mit Seitenkette. Die Umlagerung zur Stabilisierung erfolgt in diesen Fällen später und findet nicht direkt während des Dissoziationsprozesses statt. Die Abspaltung der Acetonitril-Gruppe hat einen Wert für *kinetic energy release* von 3 meV. Das Fragment mit m/z 81, nach Abspaltung von Stickstoff und eines Vinylradikals, weist einen KER-Wert von 8 meV auf.

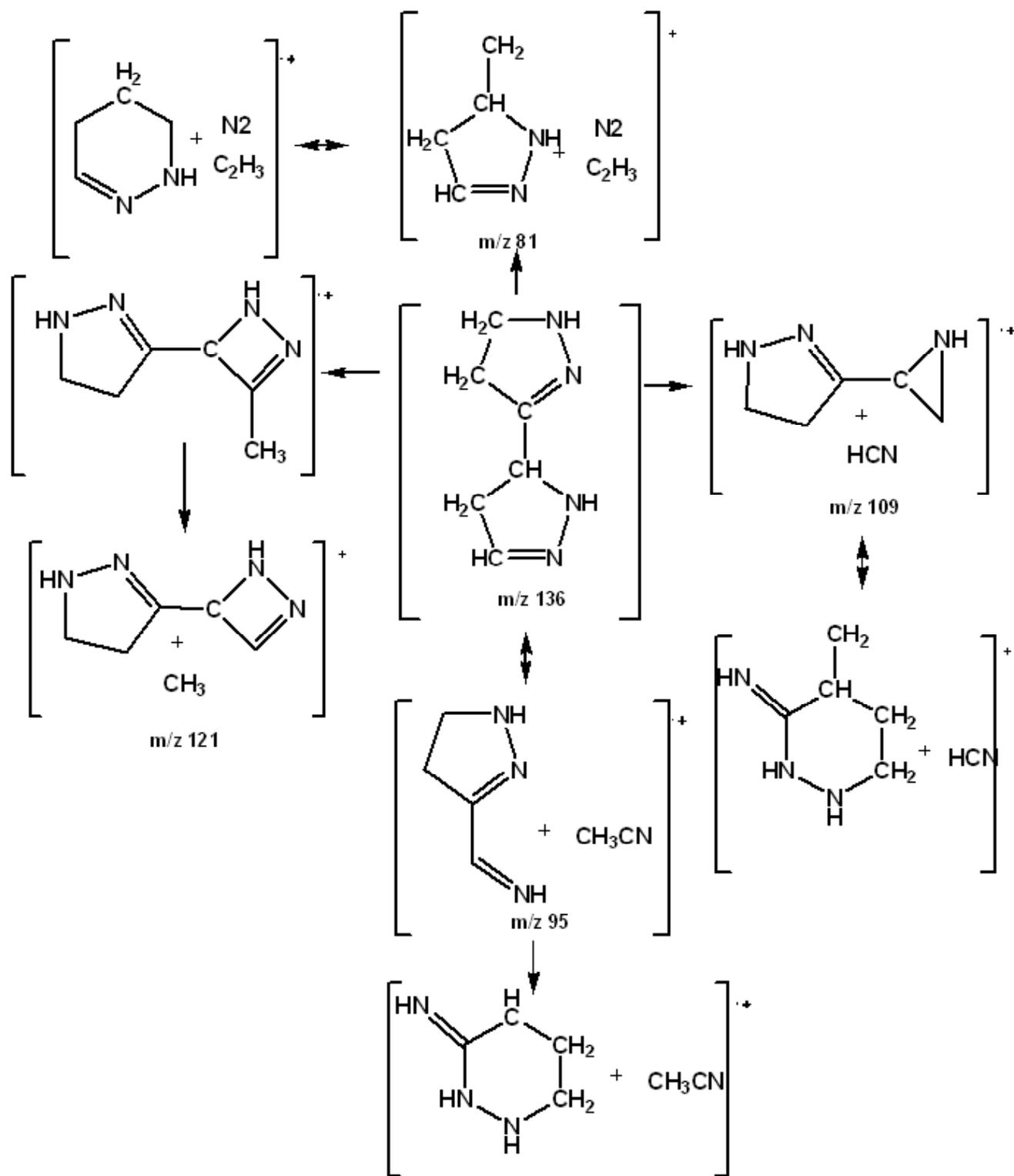


Abb. 8.10 Fragmentierungsschema für den Vorläufer m/z 136, Ausgangsstruktur entsprechend Abb. 8.9

Vorläufer [m/z]	Fragment	KER [eV]
121	-CH ₃	0.089
109	-HCN	0.2478
95	-CH ₃ CN	0.003
81	-C ₂ H ₃ N ₂	0.008

Tabelle 8.1 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen für das Bipyrazol m/z 136

Pyrazol-Guanidin-Cluster

Die Beobachtung des Pyrazol-Pyrazol-Clusters zeigte, dass sich Cluster grundsätzlich in der Ionenquelle bilden. In einem zweiten Schritt erfolgte nun die Untersuchung von Clustern zwischen Pyrazol und den aliphatischen Derivaten des Guanidins. Prinzipiell gibt es für die Bildung der Cluster zwei Möglichkeiten, die theoretisch berechneten Strukturen (vgl. Abb. 8.3) oder die Ausbildung kovalenter Bindungen. Im Fall des Pyrazol-Pyrazol-Cluster ließ sich anhand der MIKE-Spektren nachweisen, dass bei der Bildung der Cluster gasphasenchemische Prozesse stattfinden. Es bildeten sich kovalenten Bindungen zwischen den beiden Pyrazolmonomeren.

Wie in Abbildung 8.11 ersichtlich, tritt auch für den Fall des Pyrazol-Guanidin-Clusters nicht die Spaltung in die beiden Monomere auf, Pyrazol liegt bei m/z 68 und Guanidin bei m/z 59. Die auftretenden Fragmente lassen auf die Ausbildung kovalenter Bindungen analog zum Pyrazol-Pyrazol-Cluster schließen.

Die Ionisationsenergien der aliphatischen Verbindungen liegen niedriger als die des Pyrazols, Pyrazol IE = 9.3 eV [NIST], Guanidin IE = 9.1 eV [NIST], Cyanoguanidin IE = 8.4 eV [NIST]. In der Ionenequelle werden zuerst die aliphatischen Verbindungen ionisiert.

Vorläufer [m/z]	Fragment	KER [eV]
109	-NH ₃	0.001
95	-N ₂ H ₄	0.014
85	-CH ₃ N ₂	0.001
71	-C ₂ H ₄ N ₂	0.002

Tabelle 8.2 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen für den Pyrazol-Guanidin-Cluster m/z 127

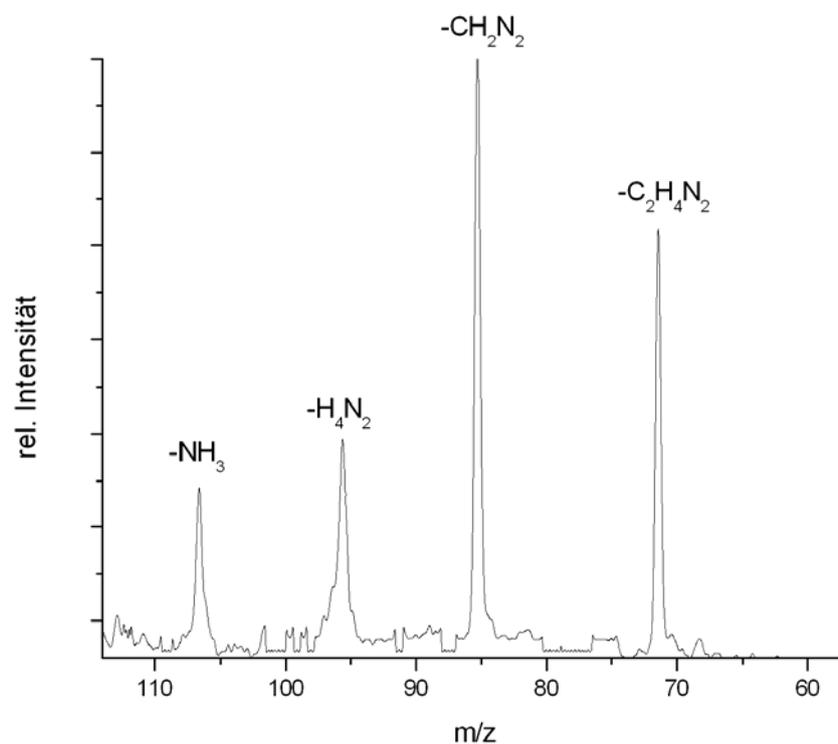


Abb. 8.11 MIKE-Spektrum des Clusters Pyrazol-Guanidin mit m/z 127

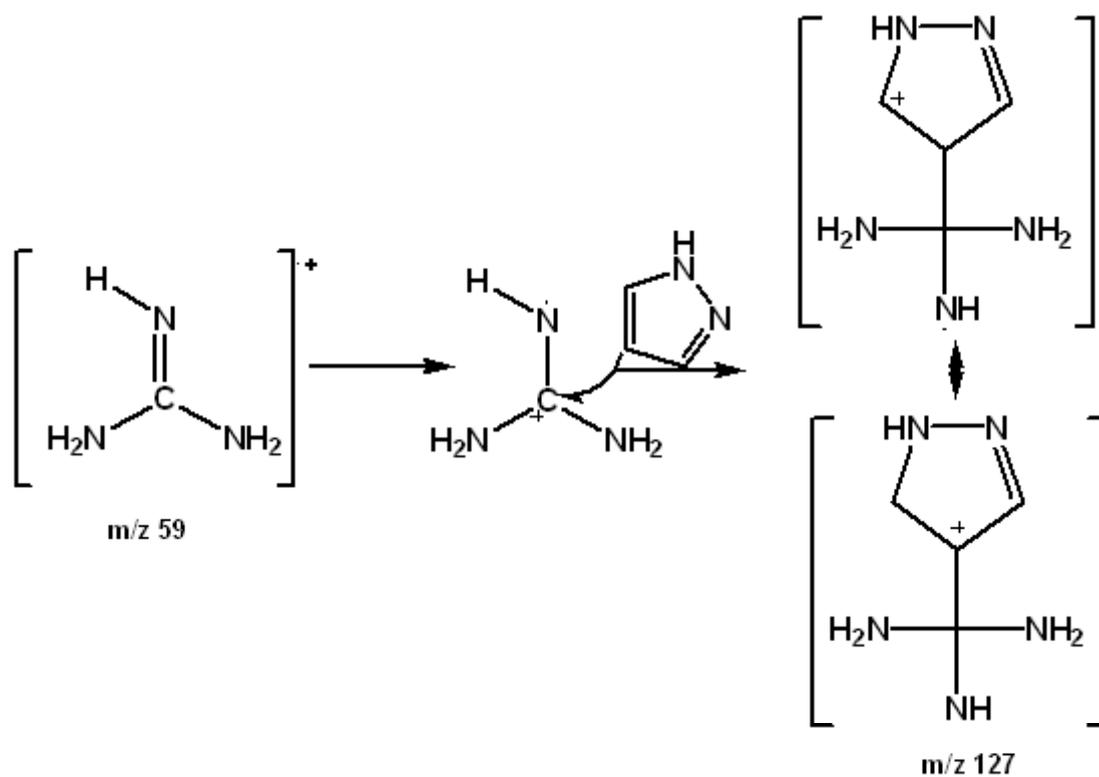


Abb. 8.12 Schema für die Bildung der Pyrazol-Guanidinverbindung an Position 4 des Pyrazols, eine Stabilisierung des Kations erfolgt durch 1,2-H-Wanderung

An das entstehende Radikalkation des Guanidins kann im Zuge einer elektrophilen Substitution ein neutrales Pyrazol-Monomer angelagert werden, vergleichbar der Bildung des Bipyrazols (vgl. Abb. 8.9). Das entstehende Radikalkation kann sich mittels 1,2-Wasserstoffwanderung zu einem tertiären Kation stabilisieren. Als Beispiel ist in Abbildung 8.12 die Anlagerung des Guanidins an Position 4 des Pyrazols abgebildet.

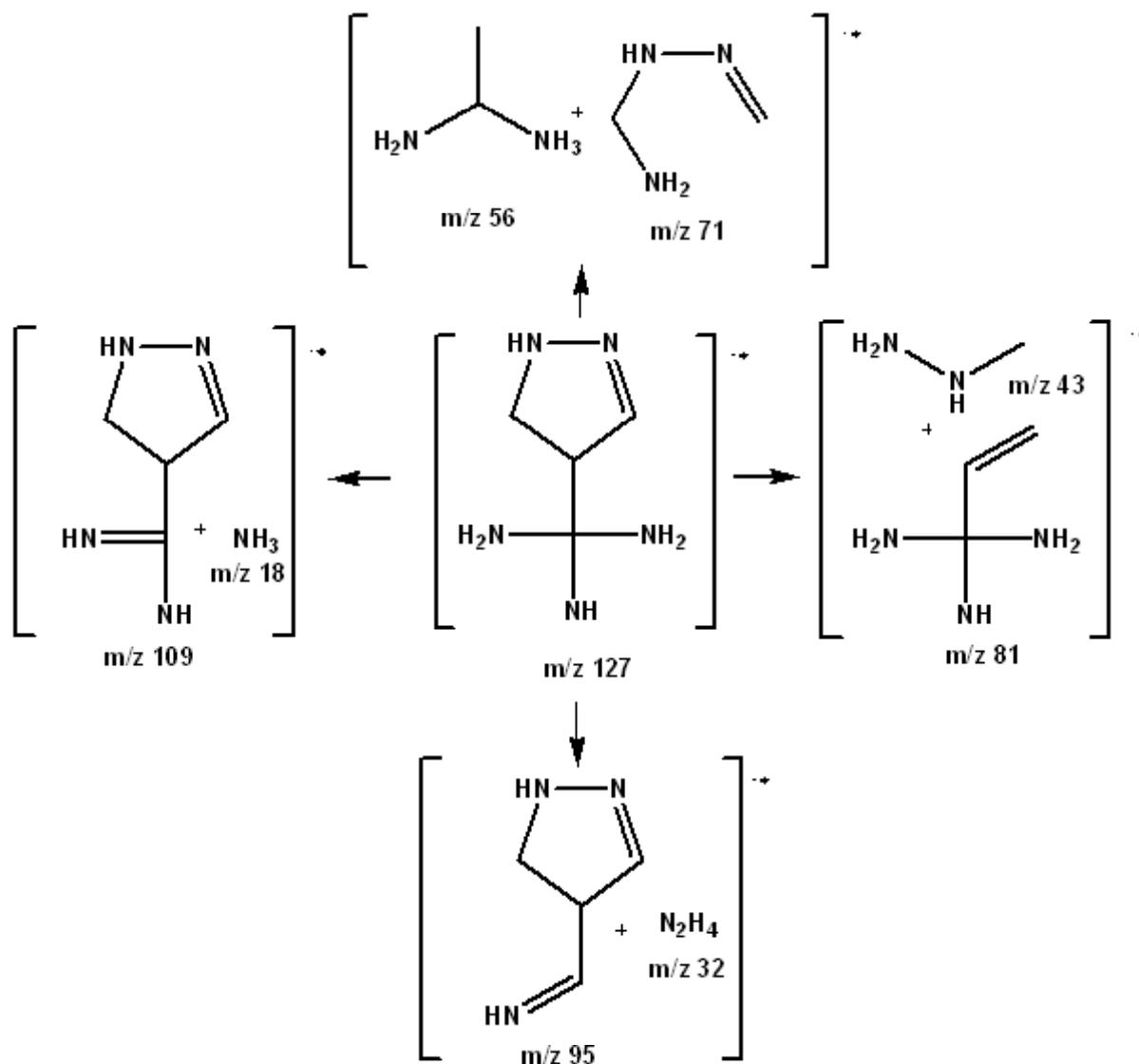


Abb. 8.13 Fragmentierungsschema für den Vorläufer m/z 127, Ausgangsstruktur entsprechend Abb. 8.12

Ausgehend von der so erhaltenen Struktur lassen sich die beobachteten Abspaltungen des MIKE-Spektrums für den Vorläufer m/z 127 erklären. Bei einem m/z -Verhältnis von 109 Da tritt die Abspaltung von Ammoniak (NH_3) auf. Aus der Struktur in Abbildung 8.12 ist erkennbar, dass es sich um die Abspaltung einer Aminofunktion mit zusätzlicher Wasserstoffwanderung handelt. Es folgt die Abspaltung von 95 Da, dabei handelt es sich um die Abspaltung von Hydrazin (N_2H_4). Bei einem m/z -Verhältnis von 85 Da wird CH_2N_2 abgespalten, dies kann sowohl aus dem Guanidin abgespalten werden, als auch aus dem Pyrazolring. Das Pyrazol-Monomer weist die Abspaltung ebenfalls auf, so dass das Fragment mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Pyrazol stammt. Bei m/z 71 tritt ein weiteres Fragment auf, es handelt sich um die Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$. Die beobachteten Peaks sind alle gaußförmig. Wie aus den Werten in Tabelle 8.2

ersichtlich sind die Werte für den *kinetic energy release* im Bereich von 1 meV. Peakform und *kinetic energy release* geben einen Hinweis auf einfache Bindungsspaltungen. Einzig der Wert für die Abspaltung des Hydrazins bei m/z 95 weist einen Wert von 10 meV auf, dies lässt sich durch den Energiegewinn bei der Abspaltung erklären.

Anhand der diskutierten Fragmente wurde ein Fragmentierungsmuster für den Pyrazol-Guanidin-Cluster aufgestellt. Dabei handelt es sich um ein vorläufiges Ergebnis, da ein genaueres Zerfallsschema die Analyse jedes Fragments erfordert hätte. Die Intensitäten der metastabilen Ionen ermöglichten eine derartig weiterführende Analyse bisher nicht

Die Untersuchung der beiden weiteren Cluster erfolgte analog zum Pyrazol-Guanidin-Cluster. Die MIKE-Spektren der beiden Cluster zeigen die gleichen Fragmentierungen, so dass auch diese beiden Cluster eine andere Struktur aufweisen, als die berechnete (vgl. Abb. 8.3). Die beiden Derivate des Guanidins unterscheiden sich von Guanidin selbst nur durch eine zusätzliche Amino- bzw. Cyanofunktion, für die Entstehung des Clusters ändert dies nichts. Ausgehend vom in Abbildung 8.12 aufgestellten Mechanismus für die Anlagerung des Pyrazols an ein Guanidinradikalkation sind in Abbildung 8.14 die Strukturen für den Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster und den Pyrazol-Aminoguanidin-Cluster dargestellt. Die Diskussion der beobachteten Fragmente in den MIKE-Spektren erfolgt auf Grundlage dieser Strukturen.

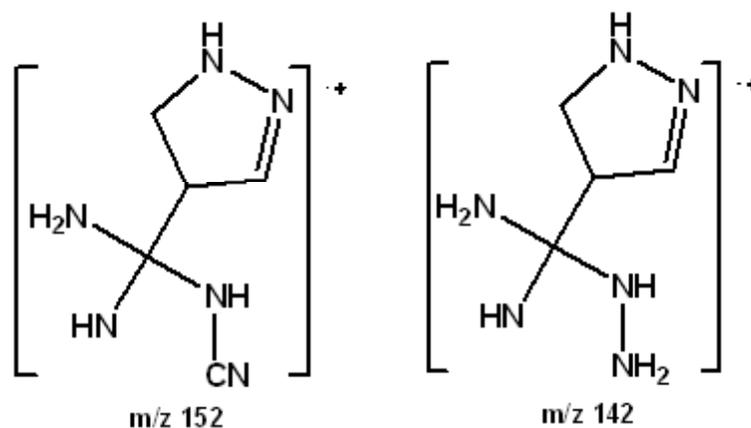


Abb. 8.14 Strukturen für den Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster m/z 152 und den Pyrazol-Aminoguanidin-Cluster m/z 142

Die in Abbildung 8.15 auftretenden Fragmentierungen des Pyrazol-Aminoguanidin-Clusters entsprechen denen des Pyrazol-Guanidin-Clusters. Es treten die Fragmente der Ammoniak- und Hydrazinabspaltung auf. Für die Hydrazinabspaltung gibt es zwei alternative Möglichkeiten, zum einen die Abspaltung aus dem Pyrazolring und zum anderen eine Abspaltung aus der Guanidylgruppe. Die Abspaltung aus der Guanidylgruppe ist im Fall des Pyrazol-Aminoguanidin-Clusters bevorzugt. Zusätzlich erfolgt noch eine Abspaltung bei m/z 115, hierbei handelt es sich um die Abspaltung von Blausäure (HCN). Dies steht in Analogie zum Fragmentierungsmuster des Pyrazol-Monomers. Die Abspaltung der CH_2N_2 - und $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$ -Gruppe wurde bereits anhand des Pyrazol-Guanidin-Spektrums diskutiert.

Anhand der auftretenden Fragmente wurde für den Pyrazol-Aminoguanidin-Cluster ein Fragmentierungsmuster aufgestellt. Eine genauere Analyse der Fragmente ließ sich bisher nicht

durchführen, da die Intensität der Fragmente für MIKE-spektromerische Untersuchungen nicht ausreichen. Abbildung 8.16 stellt die gefundenen Fragmentierungen des Cluster mit m/z 142 dar.

Der *kinetic energy release* für die diskutierten metastabilen Zerfälle ist in Tabelle 8.4 aufgelistet. Die Werte liegen im Bereich von 1 meV. Dies korrespondiert mit der Signalform und Breite der auftretenden Signale. Sie sind alle gaußförmig und sehr schmal. Einzig die Abspaltung der Blausäure mit m/z 115 weist einen höheren Wert für *kinetic energy release* auf. Es handelt sich um die anhand des Pyrazol-Monomers diskutierte Umlagerungs-Dissoziationsreaktion (vgl. Abb. 8.6).

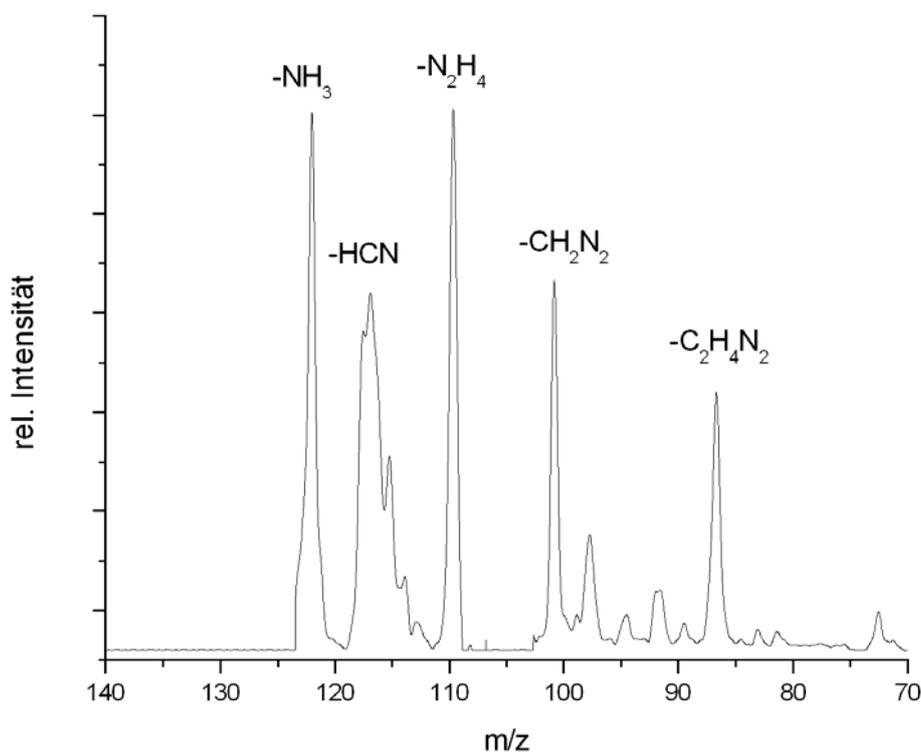


Abb. 8.15 MIKE-Spektrum des Clusters Pyrazol-Aminoguanidin mit m/z 142

Abbildung 8.17 stellt das MIKE-Spektrum des Pyrazol-Cyanoguanidin-Clusters dar. Die auftretenden Fragmentierungen entsprechen denen des oben diskutierten Pyrazol-Aminoguanidin-Clusters. Die Intensitäten der auftretenden Fragmente sind deutlich geringer. Der Cluster ist mit einem m/z -Verhältnis von 152 Da der größte der untersuchten Cluster, so dass es erheblich schwieriger war, ihn zu detektieren. In Analogie zu den oben diskutierten Clustern wurde ein Fragmentierungsmuster für den Cluster aufgestellt, siehe Abb. 8.18. Es bezieht sich nur auf die beobachteten Fragmente. Aus diesem wurden dann die Werte für den *kinetic energy release* berechnet, siehe Tabelle 8.4.

Vorläufer [m/z]	Fragment	KER [eV]
125	-NH ₃	0.001
115	-HCN	0.010
110	-N ₂ H ₄	0.001
100	-CH ₃ N ₂	0.001
86	-C ₂ H ₄ N ₂	0.002

Tabelle 8.3 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentationen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen für den Pyrazol-Aminoguanidin-Cluster m/z 142

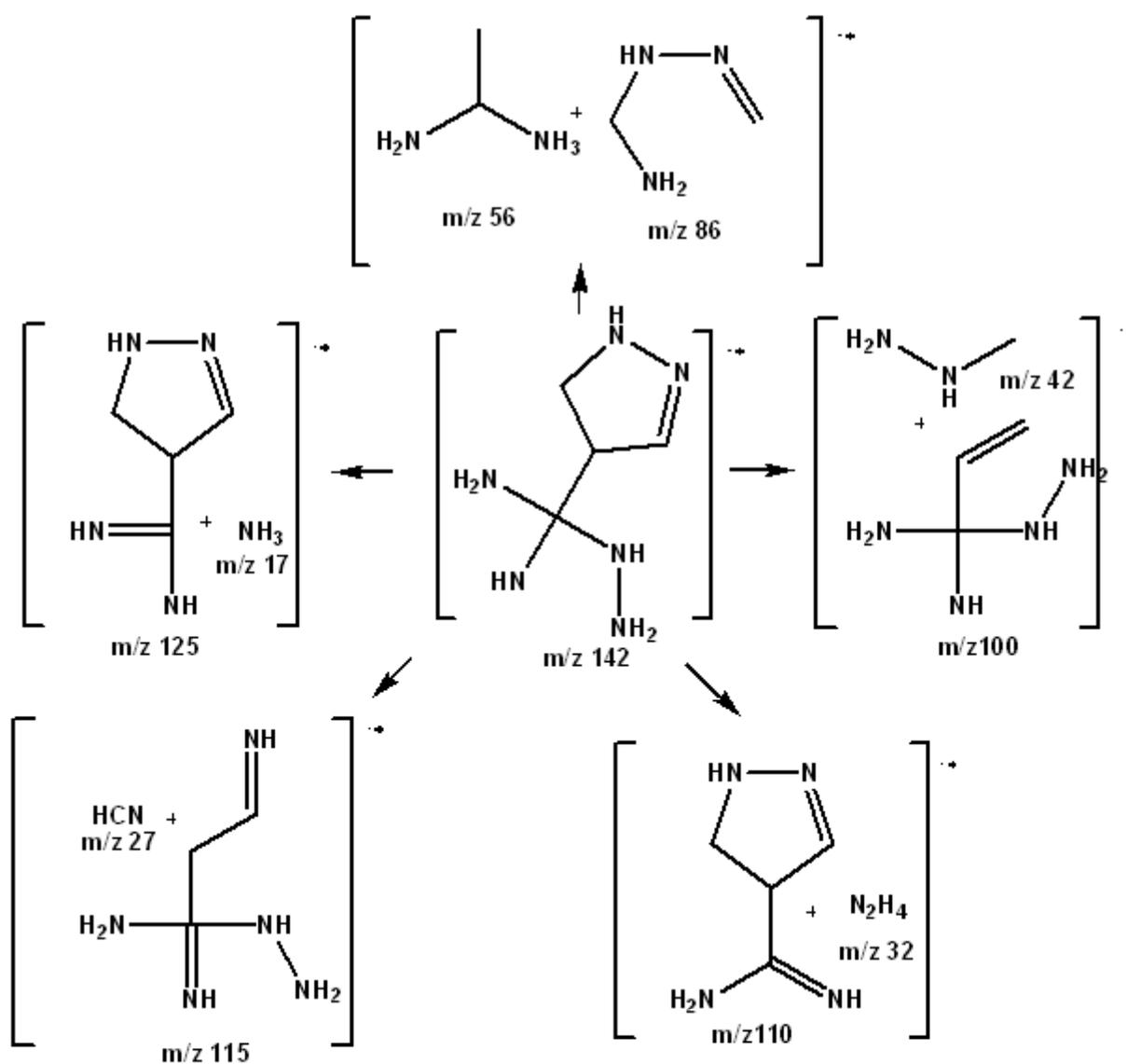


Abb. 8.16 Fragmentierungsschema für den Vorläufer m/z 142, Ausgangsstruktur entsprechend Abb. 8.14

Alle Werte befinden sich im Bereich weniger meV. Einzig die Abspaltung des Hydrazins liegt mit 40 meV etwas höher. Für diese Abspaltung gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Im Fall des Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster ist eine Abspaltung aus der Guanidylgruppe nur möglich, wenn eine der Aminogruppen wandert. Alternativ dazu ist die Abspaltung aus dem Pyrazolring möglich. Dies korrespondiert mit dem Wert des Pyrazol-Guanidin-Clusters, siehe Tabelle 8.2. Die Abspaltung der Blausäure aus dem Pyrazol liegt bei 7 meV und damit niedriger als beim Pyrazol-Aminoguanidin-Cluster, aber höher als die Abspaltung des Ammoniaks. Der Trend, der sich im Fall der beiden oben diskutierten Pyrazol-Guanidinderivat-Cluster zeigte, setzt sich im Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster fort. Die Form der Peaks ist stets gaußförmig und die Werte für den *kinetic energy release* liegen im Bereich einfacher Bindungsspaltungen.

Vorläufer [m/z]	Fragment	KER [eV]
135	-NH ₃	0.002
125	-HCN	0.007
120	-N ₂ H ₄	0.040
110	-CH ₃ N ₂	0.004
86	-C ₂ H ₄ N ₂	0.002

Tabelle 8.4 Vorläuferionen und entsprechende Fragmentionen, *kinetic energy release* Werte der Reaktionen für den Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster mit m/z 152

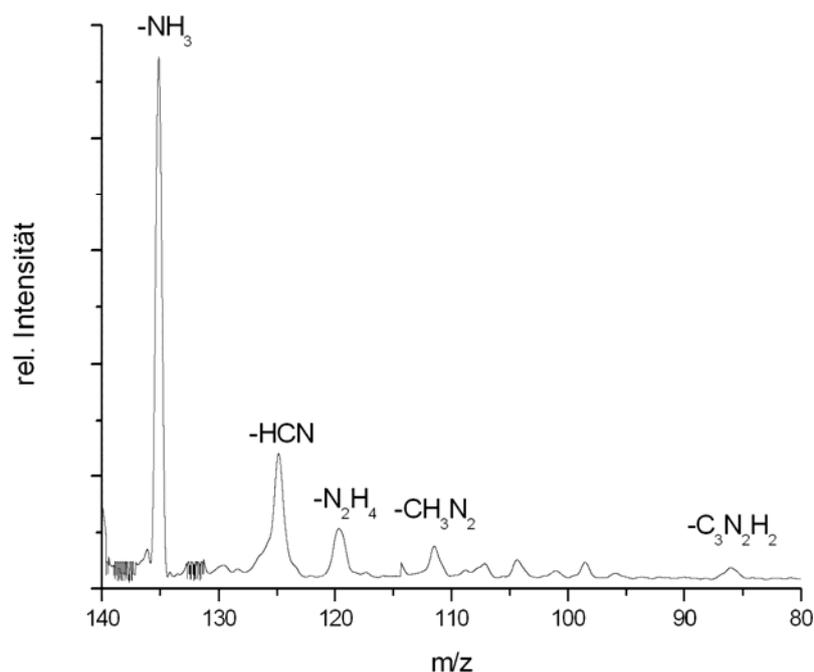


Abb. 8.17 MIKE-Spektrum des Clusters Pyrazol-Cyanoguanidin mit m/z 152

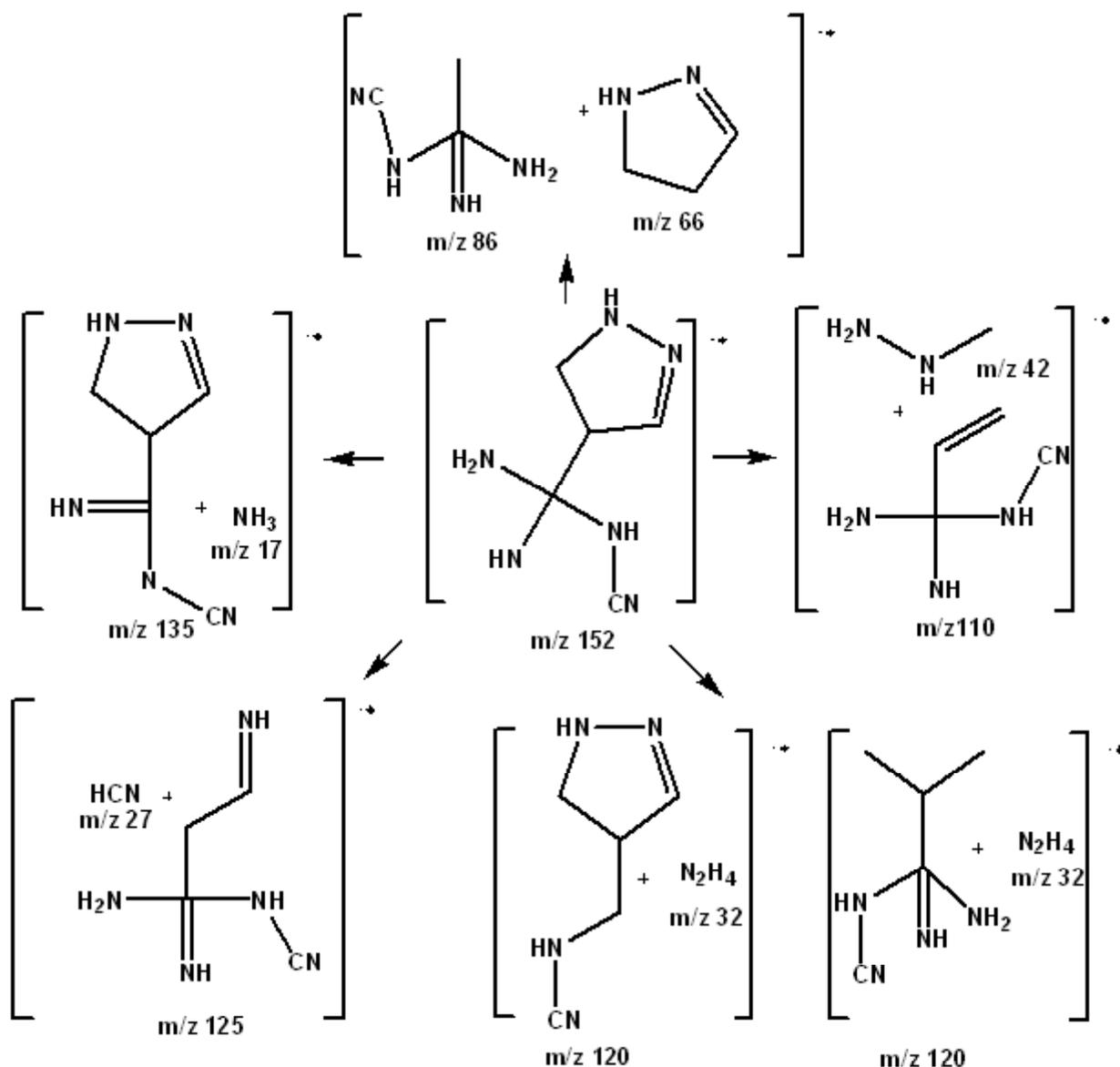


Abb. 8.18 Fragmentierungsschema für den Vorläufer m/z 152, Ausgangsstruktur entsprechend Abb. 8.14

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie der Nachweis von Pyrazol-Pyrazol-Clustern und Pyrazol-Guanidin-Clustern gelungen ist. Die bisher nur theoretisch berechneten Cluster konnten durch eine Kombination verschiedener massenspektrometrischer Methoden nachgewiesen und analysiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, Cluster dieser Art in der Ionenquelle eines doppelt-fokussierenden Massenspektrometers zu erzeugen.

Neben einfachen Massenspektren konnten die Intensitäten der Cluster so erhöht werden, dass es möglich war, MIKE-Spektren der Molekülonen aufzunehmen. Diese Spektren geben detaillierte Hinweise zur Strukturaufklärung. Anhand entstehender Fragmente lässt sich ein Fragmentierungsmuster für das jeweilige Vorläuferion aufstellen. Insbesondere die Untersuchung metastabiler Zerfälle liefert Informationen über die Art der Reaktion. Die Peakform des

auf tretenden Fragments gibt einen Hinweis auf das Durchlaufen des Übergangszustandes. Der aus der Peakbreite berechnete *kinetic energy release* lässt Rückschlüsse über die Freisetzung kinetischer Energie während des Dissoziationsprozesses zu. Beide Informationen ermöglichen eine genaue Charakterisierung der Dissoziation.

Diese Experimente ermöglichen es in Zukunft Cluster dieser Art direkt im Gerät zu erzeugen und mittels einer Kombination massenspektrometrischer Methoden die Struktur aufzuklären. So ist es sinnvoll noch Experimente an markierten Substanzen durchzuführen (vgl. Kapitel 7). Bei der Aufklärung der einzelnen Fragmentstrukturen sind Messungen isobarer Substanzen hilfreich.

Die Analyse des *kinetic energy release* zeigt, dass mit zunehmender Größe des Moleküls und damit verbunden die Zunahme der Freiheitsgrade, die zusätzlich übertragene Translationsenergie im Bereich einiger meV liegt.

9 Zusammenfassung

Anhand verschiedener multifunktionaler Systeme wurde der Anteil an freigesetzter kinetischer Energie untersucht. Es ließ sich zeigen, dass mittels einer Kombination verschiedener massenspektrometrischer und theoretischer Methoden die stattfindenden Reaktionen präzise analysiert werden konnten.

So erhöhen die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen das Verständnis an den beobachteten Prozessen. Ein Umlagerungs-Dissoziationsprozess liefert andere Werte in der Schwellenenergie als ein einfacher Bindungsbruch. Die Potentialenergiekurven sollten den Reaktionsverlauf veranschaulichen. Hier konnte gezeigt werden, dass sie in ihrem Verlauf keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Der Verlauf ist zwar für einzelne Reaktionen unterschiedlich, eine Gesamttendenz lässt sich aber nicht ableiten. Anders die berechneten Bildungsenthalpien, zusammen mit der Schwellenenergie konnte so das Hauptfragment für die metastabilen Zerfälle bestimmt werden. Die theoretischen Werte sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Neben der Berechnung thermodynamischer Daten lag ein weiterer Schwerpunkt in der kinetischen Betrachtung der einzelnen Dissoziationsprozesse. Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die energetischen Konstellationen für den metastabilen Zerfall nachvollziehen. Mittels der berechneten Ratenkonstante konnte die Überschussenergie für das Zeitfenster des 2FFRs bestimmt werden. In diesem Rahmen wurde die kinetische Verschiebung für die Dissoziationsprozesse bestimmt. Sie gibt Hinweise zur kinetischen Kontrolle der beobachteten Reaktionen. Damit ist sie eine weitere Information zur Bestimmung des Hauptfragments bei konkurrierenden Zerfallsreaktionen.

Im Rahmen der massenspektrometrischen Untersuchungen kamen verschiedene Ionisationstechniken zum Einsatz. Es wurde zwischen Elektronenionisation und Multiphotonenionisation verglichen. Das Fragmentierungsverhalten der untersuchten Substanzen zeigte signifikante Unterschiede. Zur Aufklärung des Fragmentierungsverhaltens wurden in erster Linie MIKE-Spektren aufgenommen. Bei dieser Technik lassen sich die Fragmentierungen eindeutig einem Vorläuferion zuordnen.

Mittels dieser drei Untersuchungsmethoden ließen sich präzise Aussagen über die untersuchten multifunktionalen Systeme machen.

Ausgangspunkt war die Aufklärung des Fragmentierungsverhaltens multifunktionaler aromatischer Systeme. So konnte für verschiedene Substanzen erstmalig ein Fragmentierungsmuster aufgestellt werden. Dazu zählen die in Kapitel 6 untersuchten MALDI-Matrixsubstanzen. Obwohl sie als typische Matrixsubstanzen häufig genutzt werden, war ihr Dissoziationsverhalten bisher vollständig ungeklärt. Hierbei konnte der Mechanismus für einige interessante Umlagerungsreaktionen geklärt werden.

Im Fall der Sinapinsäure tritt an zwei unterschiedlichen Fragmenten die Abspaltung derselben Gruppe auf, eine Möglichkeit, Experiment und Theorie zu vergleichen. Dabei bestätigte sich die oben beschriebene Tendenz, die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen erlauben es die Art der Reaktion zu unterscheiden.

Der Vergleich mit bisher untersuchten Zimtsäurederivaten von Schaldach et al., zeigte, dass die hier diskutierten Substanzen ein anderes Fragmentierungsverhalten aufweisen. So ist das hier beschriebene Hauptfragment, die Abspaltung der Methylgruppe in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Thermodynamische und kinetische Rechnungen bestätigen diesen Hauptfragmentierungsweg. Für die Vanillinsäure ließen sich bisherige Untersuchungen zu Abspaltungen bestätigen [MEF], [GRO05]. So konnte eindeutig bestätigt werden, dass es sich bei der Abspaltung der Carboxylgruppe um einen ionischen Prozess handelt, der bei Multiphotonenionisation auftritt. Bei der Elektronenionisation konnte nachgewiesen werden, dass ein vollständig anderes Fragmentierungsverhalten auftritt. Auch hier bestätigen die kinetischen und thermodynamischen Rechnungen den experimentell auftretenden Hauptfragmentierungsweg.

Für alle drei untersuchten Matrixsubstanzen zeigten sich signifikante Unterschiede im Vergleich der beiden Ionisationsmethoden. Sie gaben Hinweise zur Aufklärung der Fragmentierungsprozesse. Mittels der MIKE-Spektren wurden weitere Fragmentierungen aufgeklärt. So ließen sich die Strukturen vieler Fragmente bestimmen und quantenmechanisch optimieren.

Der aus den experimentellen Ergebnissen erhaltene Anteil freigesetzter kinetischer Energie ließ sich mittels der theoretischen Daten einordnen. So zeigte sich, dass generell nur ein Bruchteil der vorhandenen Energie als zusätzliche Translationsenergie übertragen wird. Zu den Anteilen des *kinetic energy release* zählt die aus den thermodynamischen Rechnungen erhaltene Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Der zweite Anteil entstammt den kinetischen Rechnungen. Anhand derer wurde die notwendige Überschussenergie zum Zeitpunkt des metastabilen Zerfalls bestimmt. So zeigte sich, dass ein großer Wert für die Überschussenergie und eine große kinetische Verschiebung mit einem höheren Wert für KER einhergeht. Die nachgewiesenen Werte für die freigesetzte kinetische Energie waren selbst bei Umlagerungs-Dissoziationsprozessen im Rahmen weniger eV. Der größte Wert, der bestimmt wurde, ist ca. 2 eV, entsprechend bei einer Umlagerungsreaktion der Vanillinsäure.

Neben dem erstmaligen Aufstellen von Fragmentierungsmustern erlaubten die angewandten Methoden auch die Überprüfung bereits bekannter Mechanismen. Die in Kapitel 7 untersuchten isomeren Systeme sind zum Teil schon massenspektrometrisch untersucht worden. Hier ließ sich ein Teil des postulierten Mechanismus widerlegen. Zur Analyse der Systeme wurden die gleichen Methoden wie für die MALDI-Matrixsubstanzen verwendet. Speziell für die Isomere des Diethylphthalats zeigte sich ein anderes Fragmentierungsverhalten, als das bereits veröffentlichte. Zur genaueren Analyse zählten Experimente mit deuterium-markierten Spezies. Für das Methoxyacetophenon konnte erstmals ein Fragmentierungsmuster für das Molekülion aufgestellt werden. Für das Fragmentierungsverhalten beider Substanzen war die Untersuchung eines möglichen *ortho*-Effekts von Bedeutung. In jedem Fall lässt sich die Abspaltung eines neutralen, kleinen Fragments beobachten, wie es für den *ortho*-Effekt typisch ist. Für das Diethylphthalat ist es die Abspaltung von Ethanol, für das Methoxyacetophenon die von Wasser. Beiden Substanzen weisen diese Abspaltung nicht nur im Fall des *ortho*-Isomers auf. Anhand der deuterium-markierten Substanzen ließ sich nachweisen, dass es sich um eine H-Wanderung über mehrere Gruppen handelt. Der in Analogie zu dem Matrixsubstanzen berechnete *kinetic energy release* bestätigt den Trend, der sich für die Matrixsubstanzen zeigt. Nur ein Bruchteil der vorhandenen Energie wird im Fall der Dissoziationsreaktion als zusätzliche Translationsenergie übertragen. Es zeigte sich im Rahmen der untersuchten Diethylphthalate, dass selbst für Umlagerungsreaktionen sehr geringe Werte bestimmt wurden. Damit zeigte sich ein weiterer Trend, je größer ein Molekül ist und je mehr Freiheitsgrade es besitzt, umso weniger zusätzliche

Translationsenergie wird übertragen. Für die hier untersuchten isomeren Systeme ließ sich das ableiten.

Im Rahmen weitergehender Untersuchungen konnten so erstmalig Cluster zwischen Pyrazol und Guanidinderivaten nachgewiesen werden. Sowohl die Erzeugung als auch die Analyse der Cluster erfolgte ausschließlich im Massenspektrometer. Cluster dieser Art waren bisher nur Gegenstand theoretischer Forschungen und konnten hier experimentell nachgewiesen werden. Die Methodik der MIKE-spektromerischen Untersuchungen zeigte sich als geeignetes Mittel, um die Struktur dieser völlig unbekanntem Verbindungen zu klären. Für die Bestimmung des *kinetic energy release* bestätigte sich der Trend der vorangegangenen Untersuchungen, je größer eine Molekül und je mehr Freiheitsgrade es besitzt, umso geringer ist der Anteil freigesetzter kinetischer Energie. Für die genauere Strukturbestimmung wären weiterreichende Untersuchungen allerdings noch notwendig.

Mittels der hier vorgestellten Kombination verschiedener massenspektrometrischer Methoden und kinetischer und quantenmechanischer Rechnungen konnte für verschiedene unimolekulare Reaktionen ein Gesamtbild aufgestellt werden.

Es zeigte sich, dass die benutzten quantenmechanischen Methoden für die größeren Moleküle bei der Bestimmung der Übergangszustände Konvergenzprobleme aufwiesen. Für die beobachteten Umlagerungs-Dissoziationsprozesse bieten sich Rechnungen mit moleküldynamischen Methoden an. Im Fall der einfachen Bindungsbrüche bietet sich die Berechnung der Ratenkonstante mittels des in Kapitel 2 beschriebenen SAC-Modells an.

Literatur

- [ALT04] Z. Altug, *Dissertation*, Universität Kiel, **2005**.
- [ASH19] F.W. Ashton, *Philosophical Magazine and Journal of Science* **1919**, 6:28:228, 709
- [BAE96] T. Baer, W.L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [BEC97] A.D. Becke, *J. Chem Phys.* **1997**, 107, (554-8560).
- [BOE82] W. Dietz, H.J. Neusser, U. Boesl, E.W. Schlag, *J Phys. Chem* **1982**, 66, 105.
- [BOE83] Patent: Ionenquelle E.W: Schlag, H.J. Neusser, U. Boesl, Deutsches Patent.
- [BOE89] Patent: Flugzeitmassenspektrometer mit einem Ionenreflektor mit beweglicher Endplatte E.W: Schlag, H.J. Neusser, U. Boesl, Deutsches Patent.
- [BRE88] P. Jonathan, M. Hamdan, A.G. Brenton, G.D. Willet, *Chem. Phys.* **1988**, 119, 159-170.
- [BUD92] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [CHA37] S. Chapman, *Phys. Rev.* **1937**, 10, 184-190.
- [CHA89a] R.C. Beavis, B.T. Chait, *Rapid commun. Mass Spectrom.* **1989**, 3, 432-435.
- [CHA89b] R.C. Beavis, B.T. Chait, *Rapid commun. Mass Spectrom.* **1989**, 3, 436-439.
- [COO72] E.G. Jones, J.H. Beynon, R.G. Cooks, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 2652-2658.
- [COO73] R.G. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli, G.R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [COT97] R.J. Cotter, *Time-of-flight mass spectrometry: instrumentation and applications in biological research*, American chemical Society, Washington DC, **1997**.
- [DEM18] A.J. Dempster, *Phys. Rev.* **1918**, 11, 316-324.
- [DEM19] A.J. Dempster, *Phys. Rev., J. Am. Chem. Soc.* **1919**,
- [DEM21] A.J. Dempster, *Phys. Rev.* **1921**, 18, 415-422.

- [DOL68] M. Dole, L.L. Mack, R.L. Hines, *J. Chem. Phys* **1968**, *49*, 2240-2249.
- [DUN98] R.C.Dunbar, T. B: McMahon, *Science* **1998**, *279*, 194-197
- [FEN84] M. Yamashita, J.B. Fenn, *J Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451-4459.
- [FEN02] J. B. Fenn, *Journal of Biomolecular Techniques* **2002**, *13(3)*, 101-118.
- [FOC30] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *62*, 795-805.
- [FOR03] W. Forst, *Unimolecular Reactions*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [Gaussian03] Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [GIL90] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford UK and Cambridge Mass, **1990**.
- [GIL94] R. G. Gilbert, S. C. Smith, M. J. T. Jordan, *Unimol Programm suite*, **1994**.
- [GRO98] A. Meffert, J. Grotemeyer, *Berichte der Bunsengesellschaft* **1998**, *102(3)*, 459-468.
- [GRO05] O. Rahman, J. Grotemeyer, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2005**, *11(3)*, 295-307.
- [GRU80] B. Schaldach, H-Fr. Grützmaker, *Organic Mass Spectrom.* **1980**, *15(4)*, 175-181.
- [GRU81] B. Schaldach, B. Grotemeyer, J. Grotemeyer, H.-F. Grützmaker, *Org. Mass Spectrom.* **1981**, *16*, 410-415.
- [GUI95] M. Guilhaus, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1519-1532.
- [GUN03] F. Gunzer, *Dissertation*, Universität Kiel, **2003**.
- [HAR28] D.R Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89-110.

- [HAR92] A. G. Harrison, *Chemical Ionisation Mass Spectrometry*, CRC Press, Second Edition, **1992**.
- [HIP49] J.A. Hipple, H. Sommer, H.A. Thomas, *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 1877-1878.
- [HOL86] J. Main-Bobo, S. Olesik, W. Gase, T. Baer, A.A. Mommers, J.L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 677-683.
- [HOL] J.L. Holmes, *Metastable Ions*
- [HOL96] K.A. Holbrook, M.J. Pilling, S.H. Robertson, *Unimolecular Reactions*. John Wiley&Sons, Chicester, **1996**.
- [KAR87] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom.* **1987**, *78*, 53-68.
- [KAR88] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299-2301.
- [KAS28] L.S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1065.
- [KLO71] C. E. Klots, *Chem Phys. Lett.* **1971**, *10(4)*, 422-423.
- [KNO98] R. Zenobi, R. Knochenmus, *Mass Spectrom. Reviews*, **1998**, *17*, 337-366.
- [KOC01] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist`s Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [KOH64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *B136*, 864-871.
- [KOH65] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *B140*, 1133-1138.
- [KUL03] A.E: Kulle. *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2003**.
- [LAI87] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper&Row. NewYork, **1987** .
- [LEV78] K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [LIF01] J. Laskin, C. Lifshitz. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 459-478.
- [LIG65] J. C. Light, P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43(9)*, 3209-3219
- [LIN22] F.A. Lindemann, *Trans Faraday Soc.* **1922**, *17*, 598-599.
- [MAM73] B.A. Mamyurin, V.I. Karatev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP* **1973**, *37*, 45-48.
- [MAR52] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 359-364.
- [MAR66] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45(6)*, 2138-2144
- [MAR74] M.B. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282-283

- [MAT34] J. Mattauch, R. Herzog, *Z. Phys.* **1934**, *89*, 786-795.
- [MCL59] F.W. McLafferty, R.S. Gohlke, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 2076-2082.
- [MCL73] F.W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra*, University Science Books, Mill Valley CA **1973**.
- [MCL77] D.J. McAdoo, D.N. Witiak, J.D. Dill, F.W. McLafferty, *J Am. Chem. Soc.* **1978**, *100(21)*, 6639-6643.
- [MEF98] A. Meffert, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**.
- [Molpro] Molpro von H-J. Werner, P.J. Knowles mit Beiträgen von R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F.Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W: Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, T. Thorsteinsson. Version 2002.2. University of Birmingham, UK, 1999.
- [MUN66] M.S.B. Munson, F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88(12)*, 2621-2630.
- [MUS04] T. Muskat, *Dissertation*, Universität Kiel, **2004**.
- [NIB90] N.M.M. Nibbering, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 279.
- [NIB03a] S. Tajima, M. Mamada, S. Nakajima, Y. Takahashi, N.M.M. Nibbering, *Aust. J. Chem* **2003**, *56*, 473-479.
- [NIB03b] S. Tajima, A. Kojima, T. Sugimura, S. Nakajima, Y. Takahashi, N.M.M. Nibbering, *Int. J. of Mass Spectrometry* 2003, *56*, 473-479.
- [NIE53] E.G. Johnson, A.O. Nier, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 10-17.
- [OPP77] I. Oppenheim, K.E. Schuler, G. H. Weiss, *Stochastic Processes in Chemical Physics: The Master Equation* **1977**, MIT Press, Cambridge N.Y.
- [PAU53] W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforsch* **1953**, *8(A)*, 448-450.
- [PER19] J Perrin, *Ann. Phys.* **1919**, *11*, 5-108.
- [PER22] J. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 546.
- [RIC27] O.K. Rice, H.C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617-1629.
- [RIC28] O.K. Rice, H.C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617-620.
- [RIC51] R.A. Marcus, O.K. Rice, *J. Phys. And Colloid Chem.* **1951**, *55*, 894.
- [ROS52] H.N. Rosenstock, M.B. Wallenstein, A.L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1952**, *38*, 667-678.

- [SCH77] H.Schwarz, *Annual Meeting of the Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie*, **1977**.
- [SCH84] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 291-294.
- [SPI61] G. Spitteller, *Monatsh. Chemie* **1961**, *92*, 1147.
- [STE46] W. Stephens, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 691.
- [TAN88] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151-153.
- [THO10] J.J. Thompson, *Philosophical Magazine* **1899**, *48*, 547-567.
- [TRO74] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.* **1974**, *78(3)*, 240-252.
- [TRO75] M.Quack, J. Troe, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.* **1975**, *79(5)*, 465-469..
- [TRO81] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75(1)*, 226-237.
- [VEK01] L. Drahos, K. Vekey, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 237-263.
- [WEN05] T.Wenzel, K. Sparbier, T.Mieruch, M. Kostrzewa, *Rapid Commun. Mass Spectrom* **2006**, *20*
- [WIE96] W. Wien, *Ann. Physik u. Chemie* **1896**, *58*, 662-669.
- [WIL55] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150-1157.
- [WIL64] B. Willhalm, A.F. Thomas, F. Gautschi, *Tetrahedron* **1964**, *20(5)*, 1185-1209.
- [WU93] K. J. Wu, A. Stending, C. H. Becker, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 142-146.
- [ZHU91] S. Hillenbrand, L. Zhu, P. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **1991**, *95(4)*, 2237-2243.

Abkürzungsverzeichnis

B	Magnetfeld
CI	Chemische Ionisation
DFT	Dichtfunktionaltheorie
E	Elektrostatiches Feld
EI	Elektronen Ionisation
ESA	Elektrostatiches Feld
ESI	Elektrospray-Ionisation
FFR	Feldfreier Raum
FT-ICR	Fourier-Trans
HV	High Voltage
KER	Kinetic Energy Release
KERD	Kinetic Energy Release Distribution
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation
MATI	Mass-analyzed Threshold Ionisation
MIKES	Mass-analyzed Ion KineticEnergy-Spectra
QET	Quasi-Equilibrium-Theory
REMPI	Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization
RRK	Rice, Ramsberger, Kassel
RRKM	Rice, Ramsberger, Kassel, Marcus
SACM	Statistical Adiabatic Channel Model
TOF	Time-Of-Flight
VUV	Vakuum-Ultraviolet
ZEKE	Zero Kinetic Energy

Anhang

Massenspektren

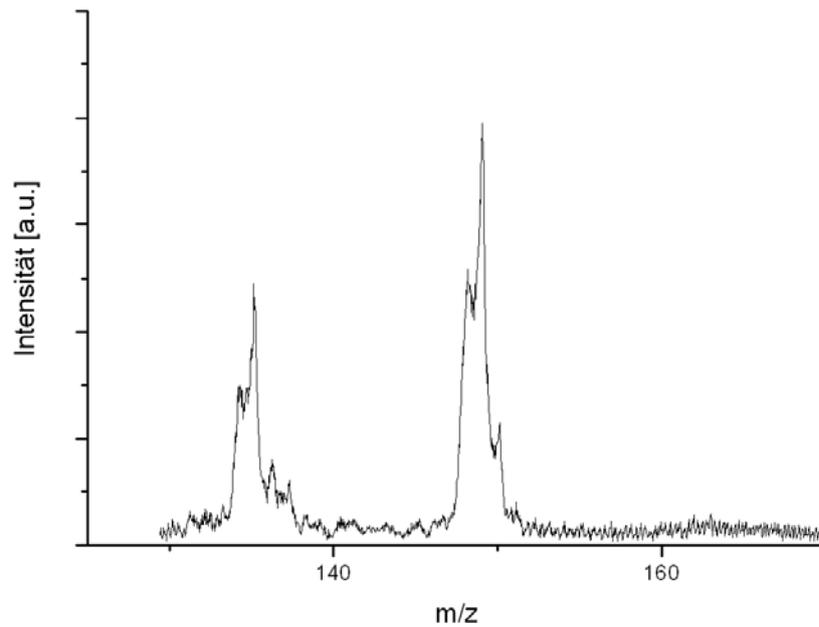


Abb. I Massenspektrum der Cluster m/z 136 und m/z 152

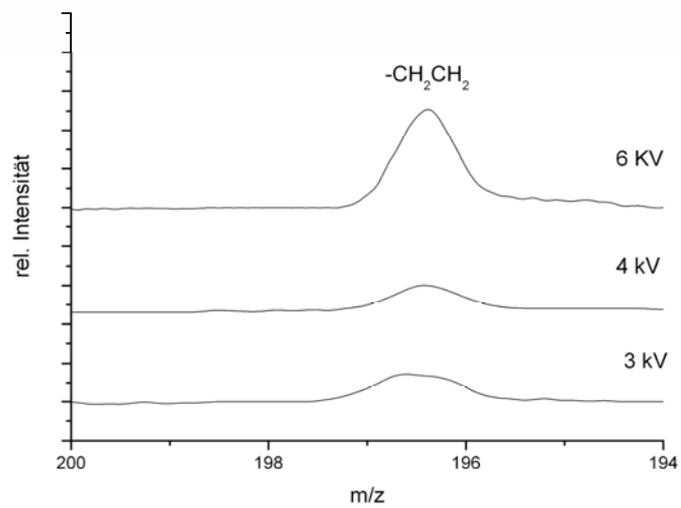
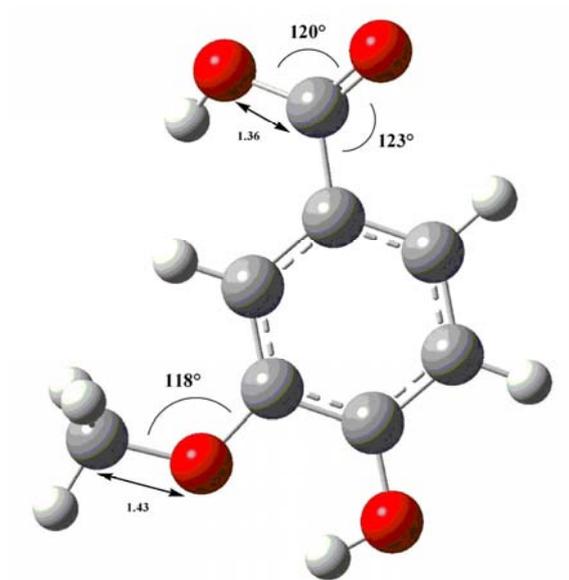


Abb. II MIKE-Spektrum mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen von *meta*-Diethylphthalat

Thermodynamische Ergebnisse

Optimierte Strukturen:

Vanilinsäure



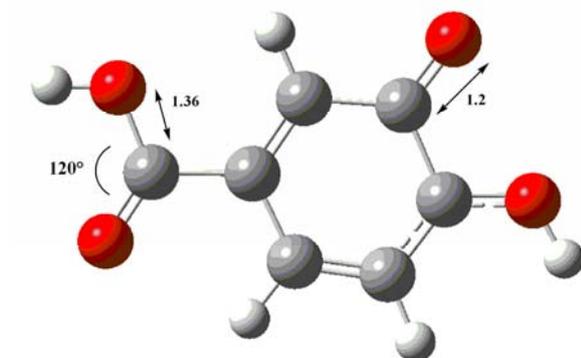
m/z 168 Molekulation

$\Delta H_f = 4.4$ eV

Dipol: 6.27 Debeye

Frequenzen:

52,2998	79,8334	107,2155	1075,7839	1142,1709	1168,9331
149,7276	188,9259	236,9176	1181,1037	1201,3467	1229,3377
249,8168	327,6441	336,2624	1254,7281	1293,8304	1309,9635
347,9237	454,2323	468,6618	1324,9744	1408,8224	1452,4337
473,2365	480,171	532,5613	1483,1401	1492,7705	1504,1052
559,7777	594,1419	636,4166	1546,277	1630,7651	1643,5951
727,8357	734,8094	763,1401	1812,5865	3013,2176	3076,2369
811,2412	845,3672	865,905	3143,527	3186,4031	3193,5301
918,7038	971,7848	1054,1937	3209,9129	3769,395	3815,6182



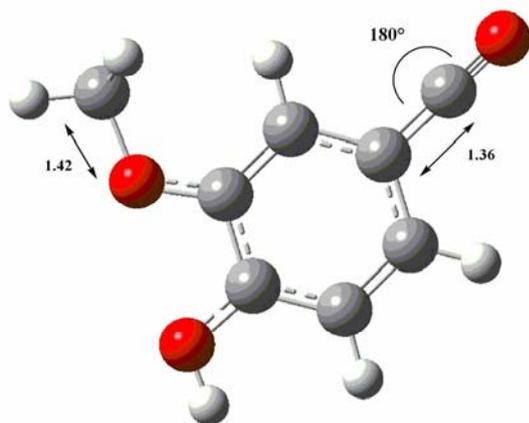
m/z 153 Fragment von m/z 168

$\Delta H_f = 3.19$ eV

Dipol: 4.92 Debeye

Frequenzen:

63,1746	82,0646	144,6713	955,1779	1060,7251	1061,8681
177,5591	273,1469	327,2708	1088,1305	1141,4291	1194,6582
340,7637	429,1644	437,0206	1214,8615	1325,7108	1385,5246
459,2971	512,0223	596,7828	1397,2465	1445,2674	1534,1065
605,6589	632,2257	659,1677	1549,5872	1635,5903	1660,0371
682,7558	749,1417	754,0625	1694,023	3182,3852	3195,3853
785,3255	882,7606	942,1798	3223,69	3592,6968	3642,2165



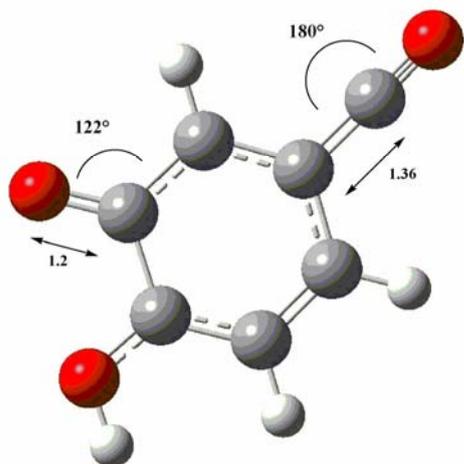
m/z 151 Fragment von 168

$\Delta H_f = 3.97$ eV

Dipol: 2.75 Debye

Frequenzen:

84,8187	107,916	121,8043	1137,8732	1164,8635	1193,712
163,0661	225,9666	229,5114	1199,2283	1226,3725	1315,8496
304,2807	343,0741	408,516	1323,7326	1370,6731	1390,2794
431,4638	501,687	524,7233	1463,1163	1481,302	1495,9333
530,5527	536,894	577,4747	1496,7625	1547,0583	1589,5202
652,1869	699,9841	700,1736	1616,6324	2274,2485	3029,1925
803,2678	810,1371	846,9776	3103,8324	3173,265	3182,2108
945,1332	946,6254	1027,4056	3211,5844	3224,5566	3777,0993



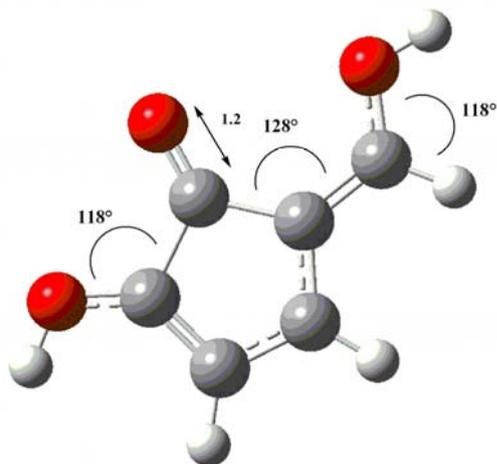
m/z 136 Fragment von m/z 153

$\Delta H_f = 2.8$ eV

Dipol: 7.98 Debye

Frequenzen:

85,346	137,277	139,8201	959,8852	960,6254	1115,1632
268,4204	336,8467	389,0301	1185,3041	1213,215	1246,5733
431,5557	478,0499	478,9623	1327,8622	1366,2387	1394,4028
552,0481	571,8395	597,098	1448,8187	1471,4122	1541,9044
659,4285	686,6451	719,5706	1574,1655	2282,7864	3176,4634
763,2915	823,7724	853,5629	3203,6999	3207,2354	3745,9001



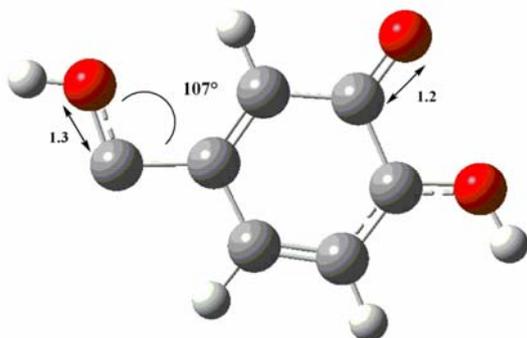
m/z 125 Fragment von m/z 153

$\Delta H_f = 3.56$ eV

Dipol: 3.80 Debye

Frequenzen:

87,5788	163,8169	192,9253	1014,8707	1085,7356	1149,2726
264,4843	299,4738	362,0473	1199,7423	1271,4979	1320,5026
443,6777	493,5646	534,649	1369,6185	1398,8913	1425,9932
589,0174	600,6264	640,8333	1499,7869	1605,7502	1690,286
698,5911	766,5371	793,8816	1853,4093	3143,6057	3198,3628
840,8231	954,1764	965,3863	3228,8931	3721,1822	3773,2538



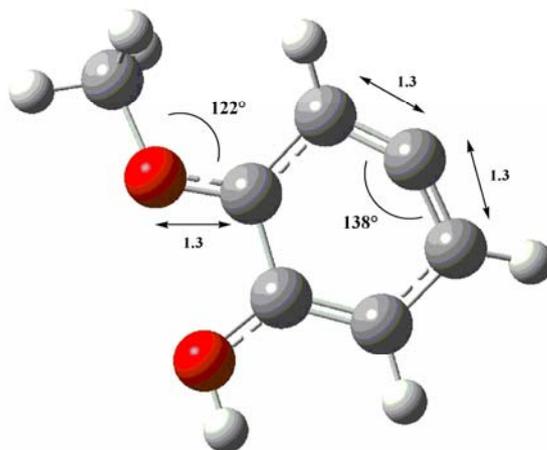
m/z 137 Fragment von m/z 151

$\Delta H_f = 2.8$ eV

Dipol: 4.36 Debye

Frequenzen:

69,8739	139,734	180,0455	950,641	961,4598	1060,1866
194,8265	340,0516	344,3506	1080,759	1102,1246	1187,4214
374,4125	457,4005	503,8357	1199,0775	1243,5486	1326,6989
549,757	554,119	606,5069	1343,4105	1393,4033	1442,0323
675,8851	681,9728	772,5984	1525,4088	1545,267	1623,8328
800,0059	846,5578	892,6646	1654,6706	3178,6123	3194,1223
			3204,6786	3597,22	3646,2275



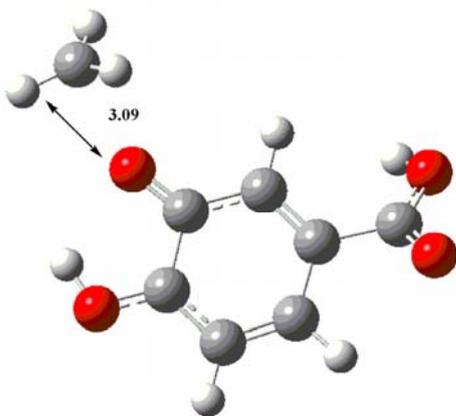
m/z 123 Fragment von m/z 151

$\Delta H_f = 2.9$ eV

Dipol: 1.6 Debye

Frequenzen:

120,6103	153,4845	190,5939	1156,6377	1160,8379	1189,8309
220,4328	290,7371	322,6344	1201,5925	1249,0348	1296,945
376,5632	415,1264	454,4382	1354,2941	1409,8904	1448,5686
518,724	543,3129	587,1465	1479,243	1494,2216	1513,7707
686,2153	705,4797	737,3407	1531,6152	1741,5744	3046,7022
780,1013	805,0525	880,7779	3134,7295	3178,4617	3183,2054
970,1343	1068,2247	1088,7859	3191,9163	3195,5056	3790,2347

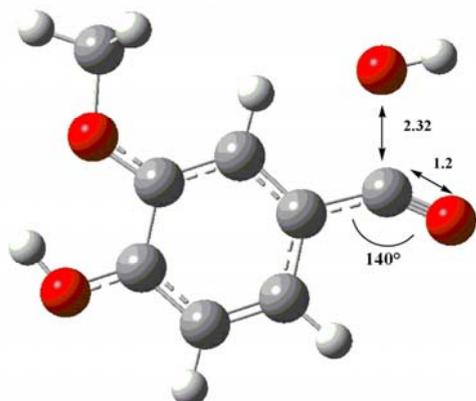


m/z 168-CH₃ (TS)

Dipol: 7.93 Debye

Frequenzen:

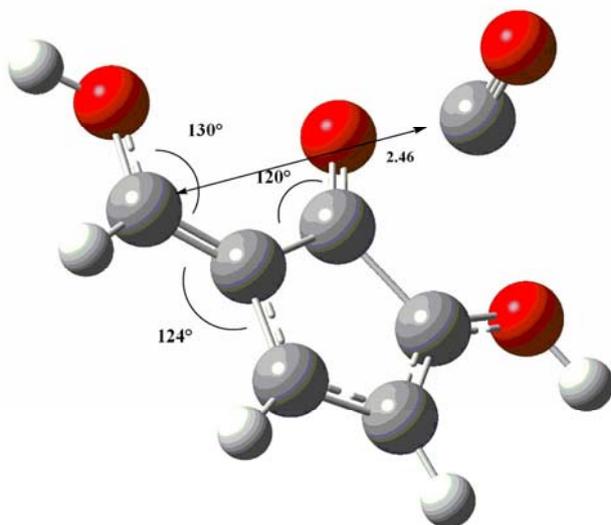
-23,8154	23,0553	63,086	954,6172	1035,356	1060,4259
79,702	93,0578	103,5297	1074,8048	1102,1689	1155,1752
135,9397	147,3464	183,5513	1205,2432	1236,055	1330,3984
266,0609	305,8167	331,7592	1352,7818	1392,4285	1417,6709
344,9161	430,7049	466,0017	1432,078	1446,812	1504,1464
477,5681	518,0736	578,8559	1527,146	1550,6794	1627,2905
598,4878	613,1868	640,1885	1690,2345	3063,6347	3183,3933
701,5663	758,3238	758,4932	3202,9632	3229,01	3275,6916
785,4187	878,3351	950,1195	3278,8078	3632,4351	3647,3921

**m/z 168-OH (TS)**

Dipol: 7.93 Debye

Frequenzen:

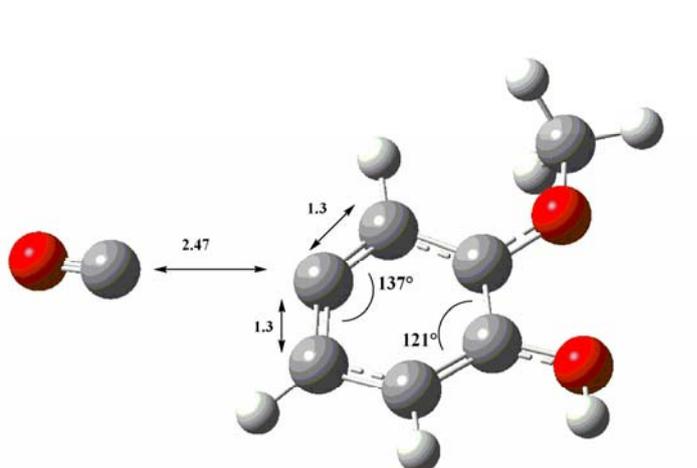
-187,7666	43,8635	72,5491	957,6818	1025,1213	1137,7717
113,9337	135,4599	160,6539	1164,1991	1184,1046	1196,793
174,575	224,3228	230,1639	1215,8949	1313,8425	1323,7431
253,5091	320,8718	341,9168	1367,4529	1391,1463	1457,4937
410,601	435,9771	445,1912	1478,7176	1494,382	1497,3314
487,69	516,6618	533,5072	1546,2434	1580,3905	1600,3796
540,1874	582,3403	649,8729	2260,8404	3031,604	3107,315
689,8841	738,1979	809,9972	3174,7934	3183,5004	3222,1958
820,1466	853,4097	943,7587	3241,19	3710,0904	3777,1605

**m/z 153-CO (TS)**

Dipol: 3.91 Debye

Frequenzen:

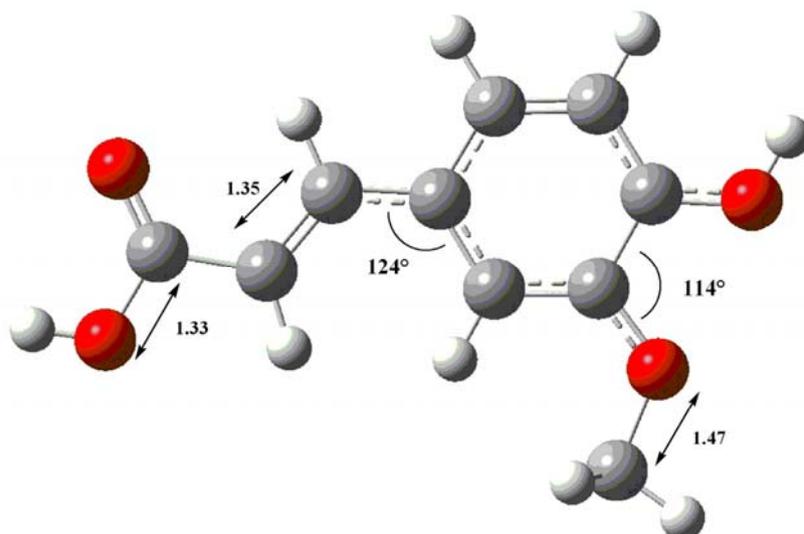
-211,0295	37,829	49,4698	837,2479	896,5033	978,6142
60,7331	109,1282	141,1431	1032,986	1060,9229	1166,0606
182,1429	213,3075	267,2889	1203,5464	1248,7367	1270,967
317,8104	340,2939	350,5132	1300,1232	1389,8271	1469,4253
376,9624	395,2016	445,8987	1640,3114	1831,7785	1958,4426
509,7204	565,9604	581,0824	2257,4986	3044,9479	3196,6689
695,621	735,3635	808,0639	3204,4899	3781,1777	3798,9238

**m/z 151-CO (TS)**

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

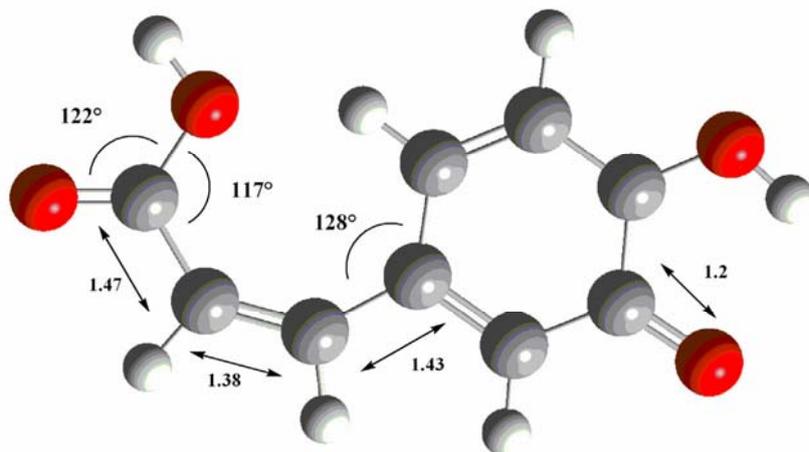
-19,4802	5,6886	8,517	1062,2579	1100,8197	1143,3004
64,0176	69,9132	120,4009	1147,865	1179,5879	1205,0906
140,3005	177,8337	212,7484	1257,2515	1283,9807	1341,9127
299,7036	326,4958	389,8534	1406,5372	1455,9254	1500,7249
395,8349	451,9302	523,8896	1507,7159	1514,4709	1518,337
535,4651	600,4926	680,3143	1717,6386	2083,1707	3041,3621
709,3854	755,8679	771,6595	3140,3186	3190,6282	3191,1137
822,9651	903,212	929,1647	3203,578	3205,8681	3674,7308

Ferulasäure**m/z 194 Molekülion** $\Delta H_f = 5.3 \text{ eV}$

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

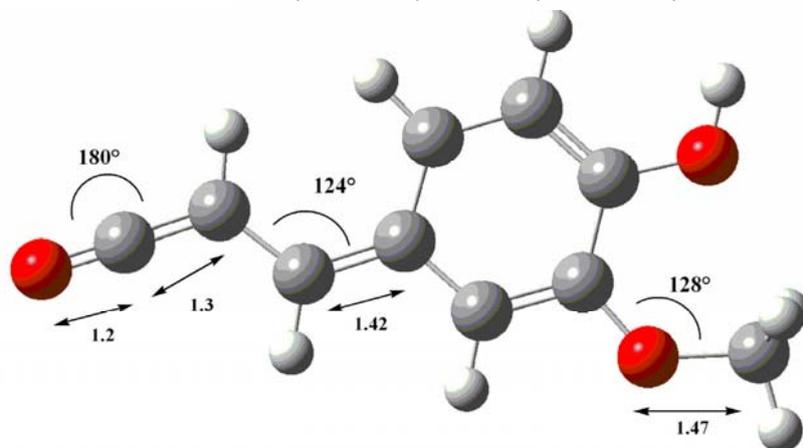
32,6123	353,4235	713,641	1031,206	1370,3332	1663,5533
60,0157	359,7411	743,5852	1102,2494	1399,2343	3037,224
77,388	453,7114	745,8625	1114,0773	1420,9725	3129,298
112,0236	485,625	820,1915	1149,8216	1466,4751	3160,0399
144,0167	498,67	841,5371	1184,5614	1498,9019	3185,8943
161,2687	537,6206	881,2213	1207,6294	1511,3085	3190,6562
178,4941	556,9186	916,5138	1212,6559	1516,7241	3201,1071
180,4243	575,6758	944,9633	1269,7336	1522,2828	3204,5934
238,6379	585,2391	958,127	1311,4982	1549,4492	3224,2811
240,1314	638,7394	993,6997	1316,9228	1608,8604	3639,346
297,6244	644,2455	1002,725	1352,4106	1623,41	3641,8635

**m/z 179 Fragment von m/z 194** $\Delta H_f = 4.2 \text{ eV}$

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

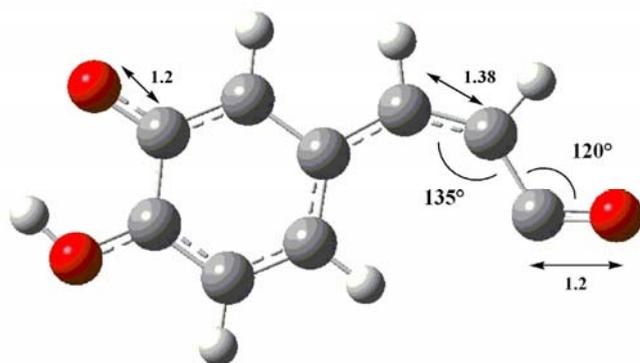
16,9875	27,9086	101,5884	963,3951	1031,2839	1035,2628
142,329	175,4566	216,995	1113,6231	1125,0123	1187,0482
280,436	300,8197	308,5898	1211,5118	1247,1473	1300,988
358,4505	419,6092	443,35	1324,3104	1359,7359	1404,4677
533,4012	546,7676	556,6725	1415,5409	1418,8219	1477,9263
604,6026	617,1958	651,5222	1492,4645	1540,0969	1575,8495
691,8805	714,2197	729,5	1580,6121	1612,9333	3143,8278
752,8038	797,3912	840,2609	3182,0291	3196,0786	3210,1636
860,6607	870,0099	899,9123	3242,6972	3491,4473	3622,0109

**m/z 177 Fragment von m/z 194** $\Delta H_f = 4.8 \text{ eV}$

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

15,0596	358,4279	691,7783	963,3907	1324,1384	1580,6538
27,9175	419,5651	714,2226	1031,3146	1359,8498	1612,9378
102,079	443,3816	729,2998	1035,1705	1404,5922	3143,7863
142,4142	533,4313	752,7845	1113,7233	1415,5458	3182,0126
175,4552	546,7362	797,3897	1125,0516	1418,7587	3196,1481
217,0332	557,0064	840,2282	1187,3026	1478,0502	3210,1824
280,2996	604,3271	860,8893	1211,4993	1492,4633	3242,6919
300,7345	617,0404	870,0669	1247,1031	1540,1401	3491,4331
308,3532	651,5883	899,775	1300,92	1575,8127	3621,995



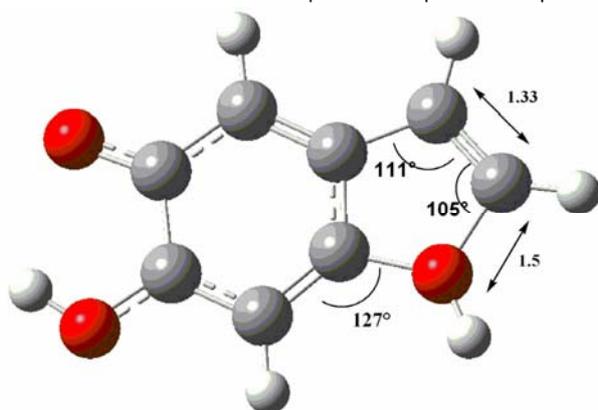
m/z 162 Fragment von m/z 179

$\Delta H_f = 4.4$ eV

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

27,7956	101,6228	104,617	997,2685	1000,5339	1031,2833
173,4531	203,0195	294,7347	1138,3371	1195,34	1212,7646
311,5718	364,2411	367,17	1267,0395	1297,5872	1317,0298
446,6873	457,3589	506,1116	1389,3462	1413,4547	1419,8793
558,5883	597,4849	614,4203	1468,0589	1486,3081	1562,8064
701,587	716,1526	730,2857	1581,5852	1588,6104	2124,0575
752,2466	784,4013	803,6776	3144,8347	3172,9924	3196,5609
850,5594	891,3436	956,5439	3198,2799	3221,6388	3487,356



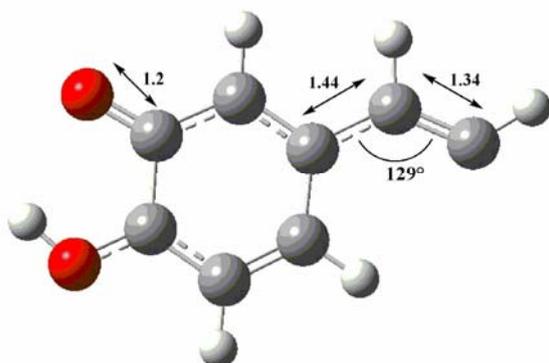
m/z 151 Fragment von m/z 179

$\Delta H_f = 3.5$ eV

Dipol: 3.32 Debye

Frequenzen:

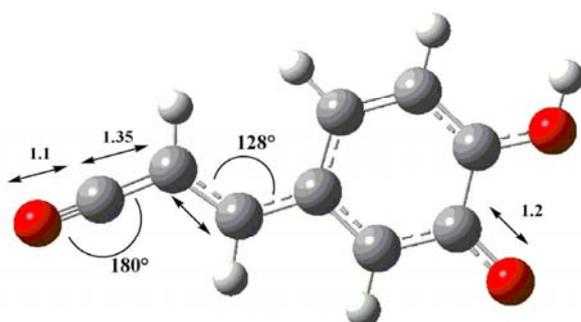
136,2079	137,5892	154,8729	1029,9592	1133,9286	1162,5718
288,5911	307,1867	333,6735	1181,1697	1245,279	1253,3531
341,8664	440,4219	445,3606	1304,7756	1320,9249	1328,7733
459,6841	522,6456	636,1219	1386,923	1426,1028	1493,7546
641,8776	690,0001	694,5456	1585,8378	1621,3267	1628,3309
702,1572	702,2468	742,3391	3218,6033	3219,9959	3247,3833
768,616	822,5282	861,235	3312,1773	3502,5621	3698,189
861,8307	896,5049	935,2535			



m/z 133 Fragment von m/z 179

$\Delta H_f = 4.0 \text{ eV}$

Dipol: 3.32 Debye



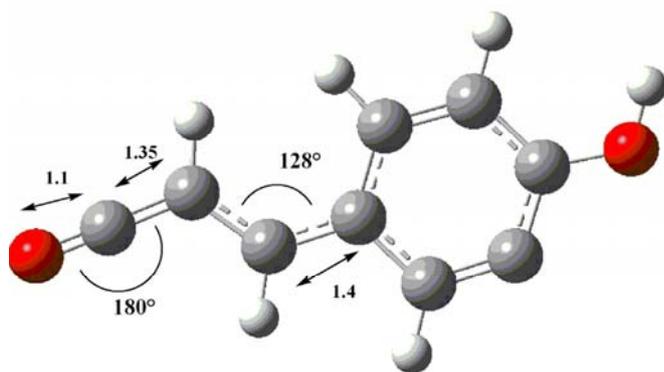
m/z 162 Fragment von m/z 177

$\Delta H_f = 4.5 \text{ eV}$

Dipol: 10.11 Debye

Frequenzen:

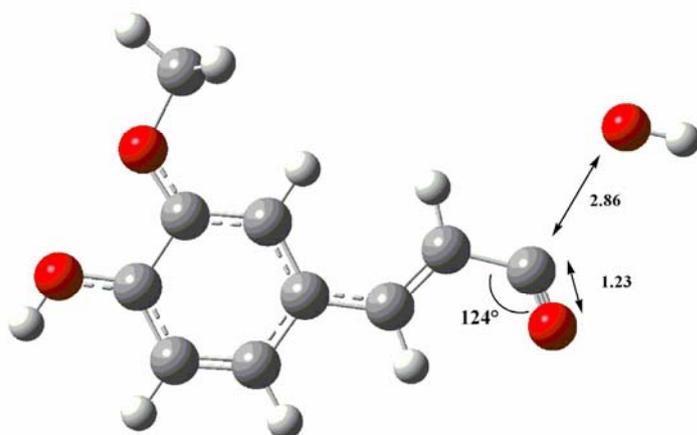
58,5923	93,708	117,5062	988,0593	1009,2789	1078,1367
129,1276	221,5687	247,0003	1095,5121	1191,9885	1241,498
326,5648	330,1256	340,2712	1266,932	1296,4135	1323,956
448,4011	453,1249	498,6871	1340,9199	1367,1702	1400,3678
544,1242	565,3162	603,9484	1416,8645	1491,6804	1545,474
608,1765	628,8155	745,7576	1591,3061	1592,2637	2143,1334
759,2082	821,9907	830,7558	3156,0257	3173,6054	3177,5532
846,4861	895,2463	968,4424	3194,8338	3200,0427	3644,7681

**m/z 146 Fragment von m/z 177** $\Delta H_f = 3.6$ eV

Dipol: 7.43 Debye

Frequenzen

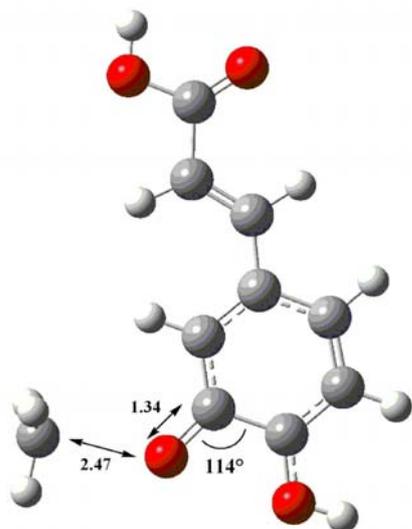
59,6149	98,4536	116,1153	1077,5784	1117,4317	1197,2778
187,5354	221,7978	320,3046	1249,7385	1278,4764	1315,2387
348,9489	405,5341	422,8358	1335,9967	1371,8676	1394,9803
483,6747	492,989	535,9233	1483,4134	1503,1094	1531,6128
562,6749	612,5451	650,0678	1592,525	1647,52	2141,0161
652,5836	813,076	822,7698	3152,9666	3171,6589	3172,4179
826,0324	866,6618	899,1631	3175,0268	3198,347	3657,0695
965,8273	1002,2182	1007,8396			

**m/z 194 -OH (TS)**

Dipol: 5.03 Debye

Frequenzen

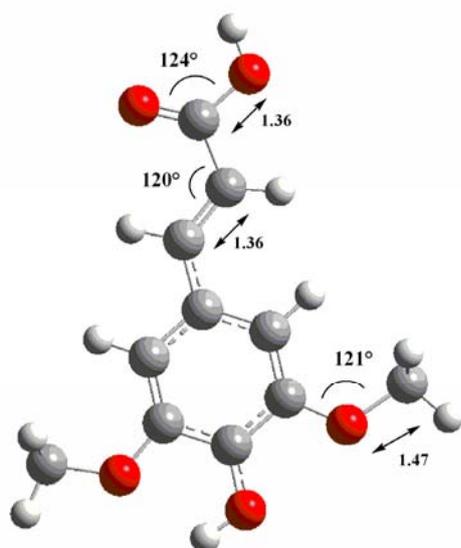
-23,4966	247,21	583,4446	980,1432	1357,2154	2258,8066
34,7667	248,0349	619,1452	1037,6791	1376,8261	3021,6388
56,3614	266,0345	621,6419	1090,3322	1424,2059	3091,6083
93,8398	329,2045	738,9885	1142,6347	1467,0441	3164,2594
98,3506	387,392	762,2817	1167,0811	1490,1036	3165,2605
107,988	388,0255	778,3052	1189,5695	1495,3666	3177,0254
128,8077	430,4033	818,9527	1200,4594	1501,3528	3193,6389
178,7156	499,0236	834,0024	1213,9878	1528,3939	3197,2852
179,0765	506,3997	853,1614	1272,2701	1593,149	3217,8714
204,1623	537,408	944,9606	1293,2944	1599,7851	3705,8665
220,953	559,565	978,7014	1324,94	1632,6797	3785,0316

**m/z 194 –CH₃ (TS)**

Dipol: 6.03 Debye

Frequenzen

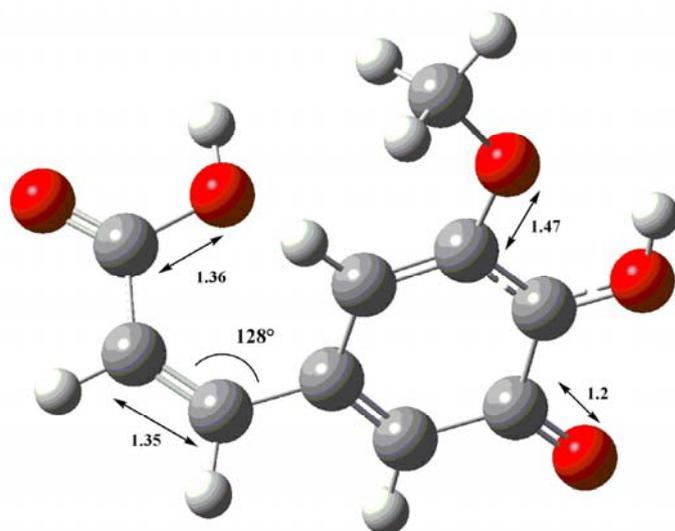
-265.681	196.870	207.135	9.889.961	10.082.422	10.358.736
634.928	819.166	853.753	10.391.284	11.071.724	11.167.343
882.838	1.193.788	1.338.245	11.980.689	12.183.201	12.502.433
1.435.119	1.972.085	2.174.138	12.837.563	13.236.543	13.571.437
2.602.241	2.946.117	3.452.767	13.826.136	14.064.697	14.176.906
3.480.163	4.543.256	4.663.158	14.338.052	14.509.211	14.885.232
5.051.124	5.389.735	5.495.369	15.140.116	15.425.552	16.050.882
6.080.694	6.098.094	6.328.505	16.644.802	16.955.205	30.694.814
6.480.287	7.166.078	7.249.862	31.555.870	31.843.125	32.007.276
7.652.204	8.173.195	8.586.812	32.016.986	32.195.725	32.796.912
8.991.581	9.442.320	9.460.318	32.830.825	36.352.772	36.501.416

Sinapinsäure**m/z 223 Molekülion** $\Delta H_f = 6.2$ eV

Dipol: 3.19 Debye

Frequenzen

34,086	60,5402	69,9808	1094,4539	1106,4932	1151,3823
70,5089	122,0154	142,8667	1157,3312	1182,8656	1195,2241
153,4418	157,7876	165,1942	1198,6423	1237,3744	1270,0452
178,6868	184,8998	238,8918	1295,6961	1338,9807	1345,7739
240,308	262,9951	293,9626	1362,5406	1409,0281	1425,8627
349,2202	354,3039	393,0385	1468,5216	1484,1905	1493,3683
491,1281	497,6319	513,7792	1511,3581	1512,9017	1519,9605
569,0559	581,5938	586,139	1521,133	1521,9138	1552,0471
650,5519	663,8358	683,8497	1610,7595	1644,4126	1668,0839
701,5099	723,9832	752,9031	3032,53	3039,1589	3122,2442
825,3296	859,7325	861,743	3131,5418	3159,3374	3187,1123
886,6478	940,4748	946,1992	3187,5127	3204,8673	3214,2849
960,8305	1024,2265	1031,3119	3232,0718	3537,8852	3639,2613



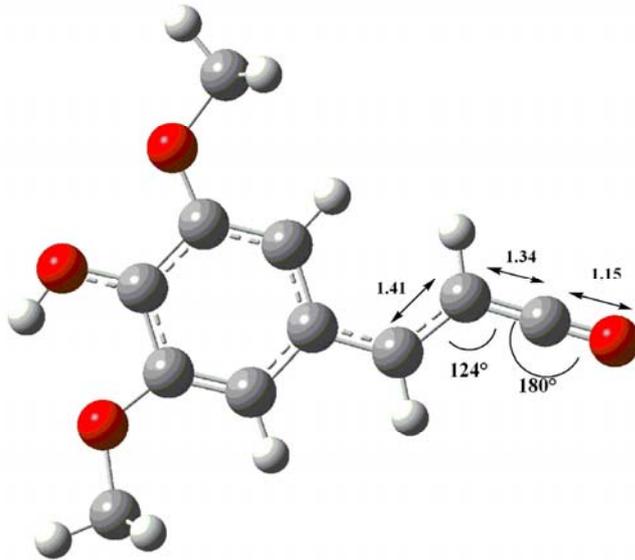
m/z 209 Fragment von m/z 223

$\Delta H_f = 5.2$ eV

Dipol: 4.79 Debye

Frequenzen

37,8625	52,6605	69,7366	973,616	1052,4865	1074,8999
73,1762	120,3233	144,3921	1098,3514	1156,5174	1162,7749
161,1175	182,6616	216,5867	1197,4229	1211,9658	1248,8269
254,0153	286,9903	311,5509	1280,2283	1320,99	1346,1141
336,2915	363,4361	381,3443	1379,8145	1447,0517	1473,6538
430,2396	517,8827	523,051	1484,6125	1502,5117	1519,0005
553,0112	565,3451	580,8539	1523,7899	1571,5024	1611,715
627,2929	636,6035	725,0291	1631,8989	1664,9966	1716,8515
750,4371	771,8489	779,7124	3037,5792	3129,4983	3148,1385
794,047	831,3459	852,8484	3185,8492	3200,3038	3212,1993
883,8983	921,8358	947,1742	3235,8161	3480,033	3623,3786



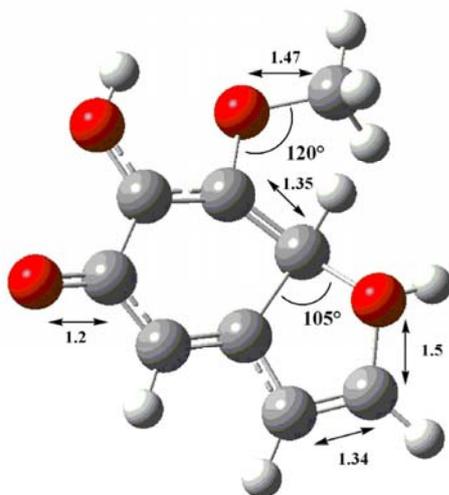
m/z 207 Fragment von m/z 223

$\Delta H_f = 5.8$ eV

Dipol: 0.79 Debye

Frequenzen

54,0453	67,5374	76,3667	1090,203	1148,6935	1157,144
78,8659	126,4711	144,937	1164,3215	1193,2355	1198,3509
159,9541	161,0481	171,5501	1234,6164	1249,7136	1271,8148
187,8376	216,8656	244,0106	1319,5637	1329,6611	1372,6471
251,7045	306,1939	343,4309	1427,3252	1445,6505	1456,33
349,3733	358,8604	372,9627	1492,4476	1500,3821	1509,3873
476,7255	499,792	557,6239	1518,9876	1520,0231	1521,6654
568,2324	613,1251	638,614	1541,7646	1555,2445	1653,1974
665,3715	701,0488	736,5421	2102,3204	3035,1694	3037,4183
764,9863	793,6596	810,6293	3125,8176	3127,9601	3165,4891
832,8328	856,232	871,3319	3184,4807	3184,7531	3188,2075
943,9002	1016,3221	1067,9011	3212,1515	3229,3931	3558,6371



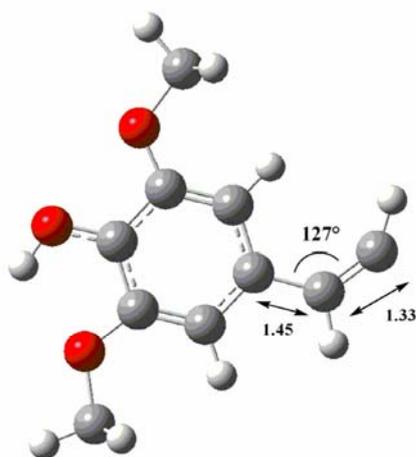
m/z 180 Fragment von m/z 209

$\Delta H_f = 4.9$ eV

Dipol: 5.77 Debye

Frequenzen

51,6157	75,1041	107,6741	1041,0947	1077,1682	1159,6918
125,686	145,5381	172,0259	1188,9525	1198,9844	1229,2076
206,6	233,1303	282,4556	1253,9749	1265,3645	1313,7544
322,2085	325,2087	359,0994	1332,4214	1393,6176	1469,974
367,0346	398,8135	468,213	1481,8582	1482,6169	1495,2199
523,7882	542,1855	552,9295	1518,4892	1522,6096	1564,0229
641,9262	642,5256	762,7174	1576,4088	1624,5194	1687,5554
767,836	797,5357	808,0173	3035,7629	3126,8103	3176,8937
833,0148	891,6654	892,6843	3185,2678	3196,6225	3214,5879
967,1268	973,2924	1024,8369	3217,132	3464,4747	3705,8813



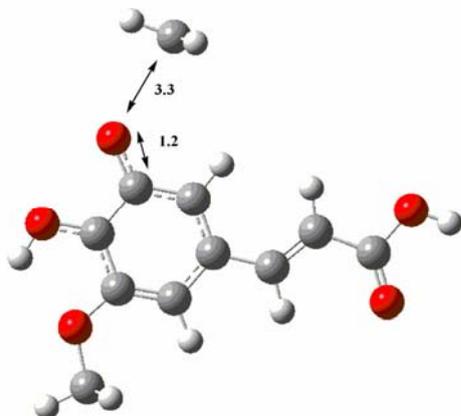
m/z 178 Fragment von m/z 207

$\Delta H_f = 5.5$ eV

Dipol: 2.50 Debeye

Frequenzen

65,4118	81,3825	122,516	1152,3738	1157,7832	1166,0745
145,8125	155,2803	163,4493	1192,5931	1199,0238	1234,9219
166,2394	172,8365	214,2701	1279,0574	1322,6662	1340,6163
254,5551	258,5973	327,1059	1362,6208	1418,4692	1466,8596
350,2505	385,6232	412,7581	1482,9083	1491,303	1506,4298
489,4656	506,4807	564,4503	1512,89	1519,9519	1521,6332
580,1296	582,933	660,5872	1522,6191	1538,708	1557,2105
678,8181	741,5948	771,2032	1644,1316	3031,1953	3038,3039
787,4884	830,036	857,5744	3102,2412	3120,0003	3130,0566
865,37	877,6387	932,9384	3185,9582	3186,0436	3212,2267
940,0279	1019,0644	1096,592	3223,0132	3248,5318	3540,4346

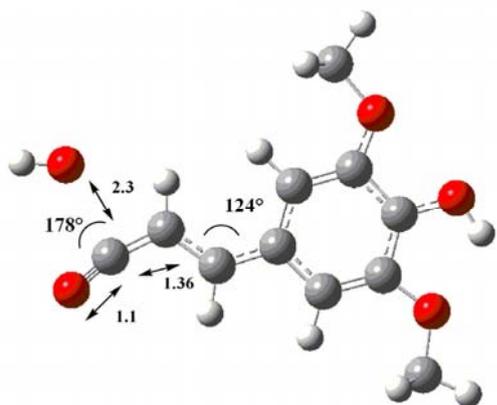


m/z 223-CH₃ (TS)

Dipol: 2.50 Debeye

Frequenzen

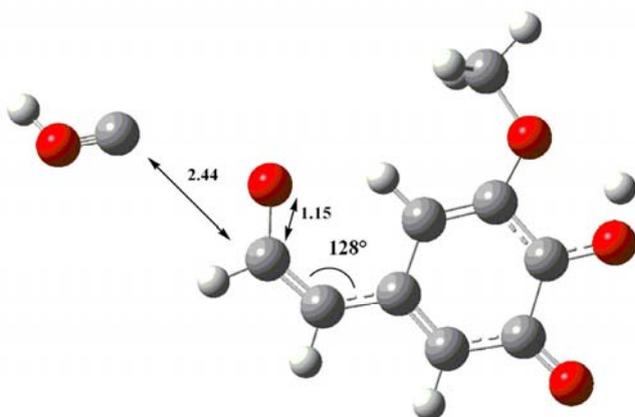
-32,8448	203,4295	480,0051	705,9203	1072,6911	1331,9077
35,9067	222,5909	497,9287	712,0913	1151,9173	1345,8376
56,9847	235,6944	502,9671	741,5994	1171,6733	1382,7237
59,4805	256,7861	526,5028	827,6835	1173,491	1424,835
63,4726	274,3595	538,5618	829,9851	1189,3875	1462,4509
95,6625	299,1509	575,515	866,6463	1211,6476	1488,6563
130,7184	314,3343	583,9012	925,4271	1220,7023	1493,4418
154,5557	368,3772	618,9427	943,6064	1245,1002	1494,4546
174,4057	381,4324	626,4504	1000,1208	1281,9665	1495,5856
191,8422	391,5553	688,6882	1027,3572	1309,3535	1506,5021
1508,7551	1605,3421	1642,8377	2089,3369	3012,1717	3074,368
1537,3792	1633,7576	1840,8952	3009,0955	3068,7092	3085,8473
3141,7625	3142,5744	3203,2031	3223,3873	3760,7264	3799,7094

**m/z 223-OH (TS)**

Dipol: 4.11 Debye

Frequenzen

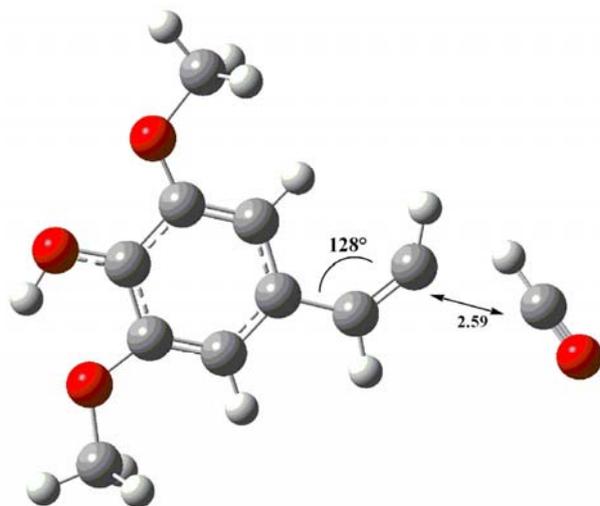
-35,1448	200,4295	477,9051	704,1203	1071,1911	1329,7077
33,6067	219,5909	495,8287	710,2913	1150,4173	1343,6376
54,6847	232,6944	500,8671	739,7994	1170,1733	1380,5237
57,1805	253,7861	524,4028	825,8835	1171,991	1422,635
61,1726	271,3595	536,4618	828,1851	1187,8875	1460,2509
93,3625	296,1509	573,415	864,8463	1210,1476	1486,4563
128,4184	311,3343	581,8012	923,6271	1219,2023	1491,2418
152,2557	365,3772	616,8427	941,8064	1243,6002	1492,2546
172,1057	378,4324	624,3504	998,3208	1280,4665	1493,3856
189,5422	388,5553	686,5882	1025,5572	1307,8535	1504,3021
1506,4551	1602,3421	1640,7377	2087,5369	3010,6717	3072,168
1535,0792	1630,7576	1838,7952	3007,2955	3067,2092	3083,6473
3139,4625	3139,5744	3201,1031	3221,5873	3759,2264	3797,5094

**m/z 209-HCO (TS)**

Dipol: 4.61 Debye

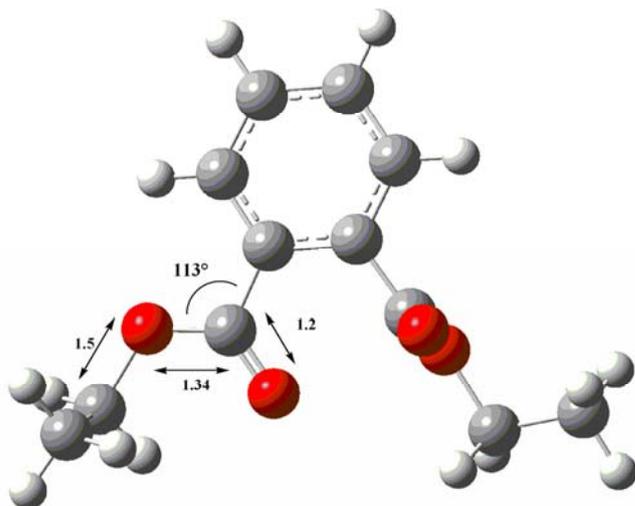
Frequenzen

-20,4342	38,7421	75,3525	1030,7743	1032,4403	1065,1608
93,5629	104,8913	109,3299	1097,2082	1161,8749	1188,8626
154,1318	155,3867	181,166	1198,5321	1244,5384	1274,9916
215,6864	228,0085	246,2434	1348,3025	1358,5835	1408,1994
251,6002	298,3704	317,3827	1471,959	1475,9663	1496,5939
367,0538	368,8094	407,2925	1506,0963	1520,713	1549,8357
427,3105	531,4258	551,3117	1552,2116	1587,5733	1625,1994
619,4297	636,6069	659,9698	1653,2298	1719,5457	2174,3629
768,2314	806,9212	814,6862	3062,7585	3136,844	3137,865
849,9649	876,8926	902,9171	3152,1931	3195,6349	3205,2159
908,8042	973,0582	984,956	3208,4112	3221,507	3244,8936



m/z 207-HCO
 Dipol: 2.07 Debye
 Frequenzen

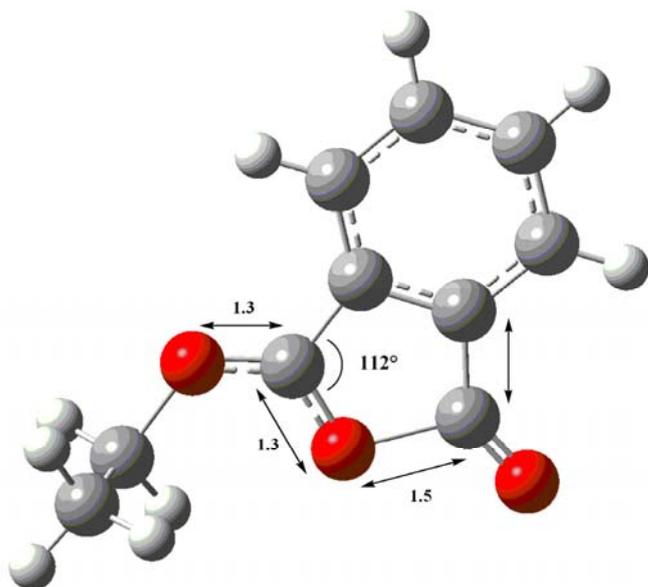
-28,3645	17,9478	35,2489	1029,8868	1113,1402	1152,0248
54,6099	70,3725	102,7518	1158,9003	1161,289	1189,3544
122,8631	143,1739	153,1296	1196,6436	1251,8766	1295,5381
166,3251	171,141	174,2597	1337,5359	1351,0678	1371,3482
187,5367	228,0652	264,0634	1432,0392	1475,1616	1480,8719
273,4061	325,7643	352,9193	1499,9744	1524,7044	1544,3295
414,1301	419,0956	504,4996	1550,1838	1551,0537	1552,7028
518,8677	598,1378	604,3796	1553,1611	1570,7957	1650,1696
621,1068	676,2318	755,5697	2092,005	3059,5945	3066,2433
779,2646	812,5775	827,6104	3132,8018	3133,5628	3142,9924
867,264	887,7612	908,5166	3197,5468	3200,2856	3242,8547
934,1525	954,971	963,8925	3253,5913	3283,9358	3322,3675

o-Diethylphthalat**m/z 222 Molekülon** $\Delta H_f = 6.8 \text{ eV}$

Dipol: 4.05 Debye

Frequenzen

28,9127	35,2412	49,8719	1127,3797	1134,8216	1145,0272
55,7193	72,5644	93,5985	1179,7954	1203,5567	1207,4781
112,0423	127,5088	174,8195	1269,0973	1313,263	1326,4876
183,5145	198,8351	232,9167	1329,6711	1343,5573	1370,4736
252,2081	297,1882	313,6065	1383,4119	1411,6205	1426,3995
328,6052	366,0096	412,5654	1457,0257	1464,4434	1475,2149
422,4346	450,6163	493,5711	1501,0803	1517,3808	1518,2965
554,9551	570,7788	647,8873	1526,8071	1527,0702	1538,3345
667,4382	716,9436	738,4682	1540,5387	1550,1679	1589,6811
748,247	781,4135	827,901	1652,354	3036,0041	3041,4875
842,4667	844,8297	849,7863	3067,2233	3085,3809	3108,0839
903,3994	981,4407	992,9672	3113,8842	3117,1134	3127,9752
997,5959	1002,9512	1017,7226	3152,1497	3158,3802	3201,3065
1040,8489	1100,8187	1122,8166	3205,4386	3217,8478	3227,4943

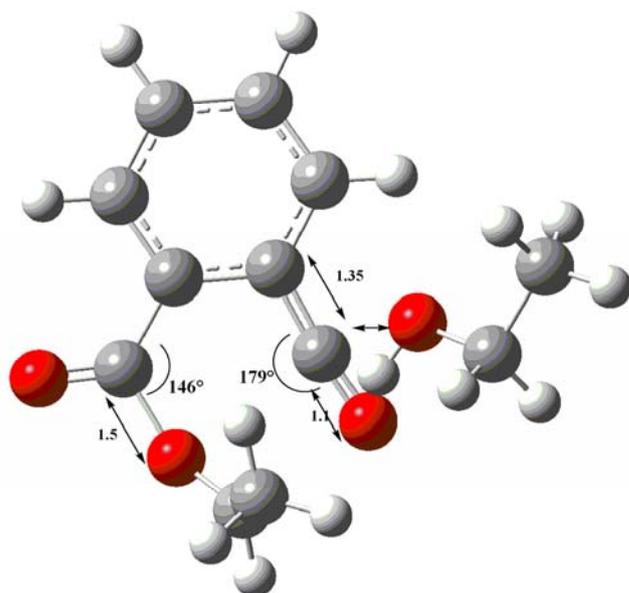
**m/z 176**

$\Delta H_f = 4.9$ eV

Dipol: 7.98 Debye

Frequenzen

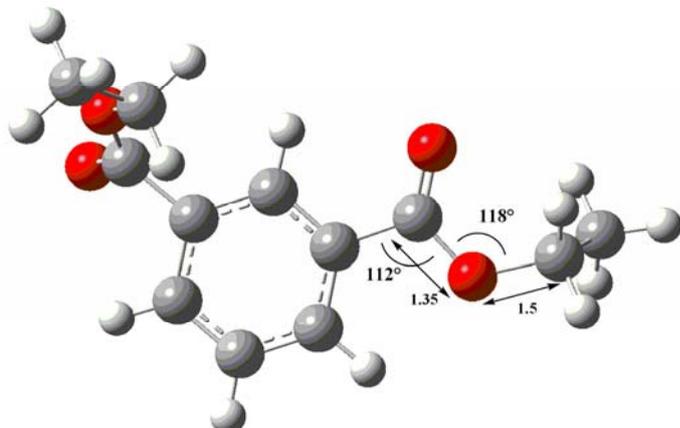
28,2872	68,4299	125,5079	1114,1661	1124,6855	1166,723
133,8109	154,5733	200,0397	1192,9994	1205,9577	1227,3769
228,6881	258,2576	336,4136	1306,5661	1325,1299	1345,255
339,491	414,9247	417,1471	1378,8432	1426,7103	1459,8441
455,4364	544,5013	565,9105	1496,8775	1508,0287	1518,0289
605,4921	634,1705	675,1279	1518,6255	1531,0876	1576,3824
705,3508	707,1146	743,016	1615,4864	1633,559	1923,1538
790,9772	820,2403	830,0189	3035,6148	3098,4165	3109,853
863,9178	939,0283	981,1678	3126,053	3179,9293	3195,1517
1030,5832	1036,501	1053,0066	3203,6024	3211,8757	3219,1818

**m/z 222-46 (TS)**

Dipol: 3.45 Debye

Frequenzen

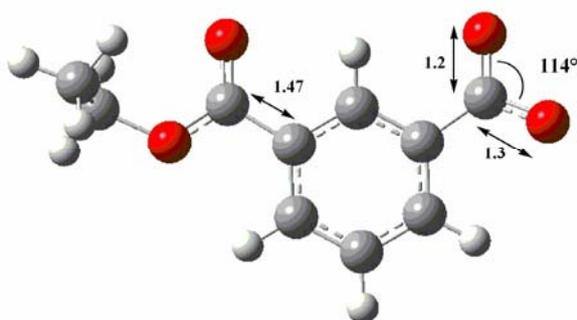
-251,2512	14,0204	21,1603	1066,1384	1096,3874	1113,7392
30,5544	38,9771	75,0531	1138,5039	1156,9319	1164,2605
96,1874	110,7535	131,1108	1224,1352	1230,3111	1260,598
156,6616	165,9536	170,0442	1278,5381	1319,3904	1332,3838
209,2432	229,1074	268,7901	1351,7215	1396,1672	1409,6253
278,4599	344,8831	348,0898	1448,5575	1462,3927	1481,6621
386,7189	403,4256	419,7568	1487,1867	1498,543	1510,4108
448,6277	499,1344	514,3394	1522,3256	1526,6917	1534,3283
564,5674	577,5202	588,9948	1576,4398	1614,1376	1650,7624
620,0531	652,4204	686,0006	1898,2731	2975,3928	3015,0623
752,3015	788,4891	804,4584	3034,3085	3069,2824	3104,094
811,6994	822,9625	855,7844	3112,2452	3118,0963	3138,7856
931,0078	944,2513	1004,3206	3180,089	3193,3437	3205,9462
1028,2895	1029,7489	1047,1411	3216,9136	3239,0116	3688,1718

m-Diethylphthalat**m/z 222 Molekulation** $\Delta H_f = 6.8 \text{ eV}$

Dipol: 4.34 Debeye

Frequenzen

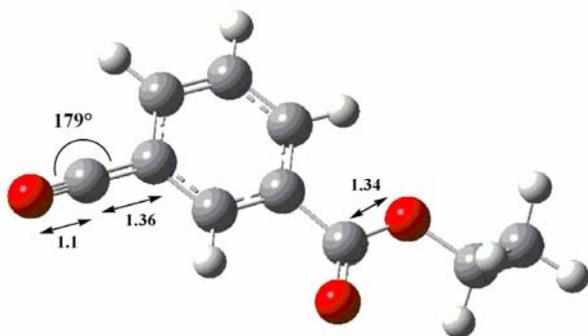
25,9127	32,7412	47,0719	1124,4297	1131,8016	1142,1372
52,7193	70,0644	90,7985	1176,8454	1200,5367	1204,5881
109,0423	125,0088	172,0195	1266,1473	1310,243	1323,5976
180,5145	196,3351	230,1167	1326,7211	1340,5373	1367,5836
249,2081	294,6882	310,8065	1380,4619	1408,6005	1423,5095
325,6052	363,5096	409,7654	1454,0757	1461,4234	1472,3249
419,4346	448,1163	490,7711	1498,1303	1514,3608	1515,4065
551,9551	568,2788	645,0873	1523,8571	1524,0502	1535,4445
664,4382	714,4436	735,6682	1537,5887	1547,1479	1586,7911
745,247	778,9135	825,101	1649,404	3032,9841	3038,5975
839,4667	842,3297	846,9863	3064,2733	3082,3609	3105,1939
900,3994	978,9407	990,1672	3110,9342	3114,0934	3125,0852
994,5959	1000,4512	1014,9226	3149,1997	3155,3602	3198,4165
1037,8489	1098,3187	1120,0166	3202,4886	3214,8278	3224,6043

**m/z 195** $\Delta H_f = 5.0 \text{ eV}$

Dipol: 3.32 Debeye

Frequenzen

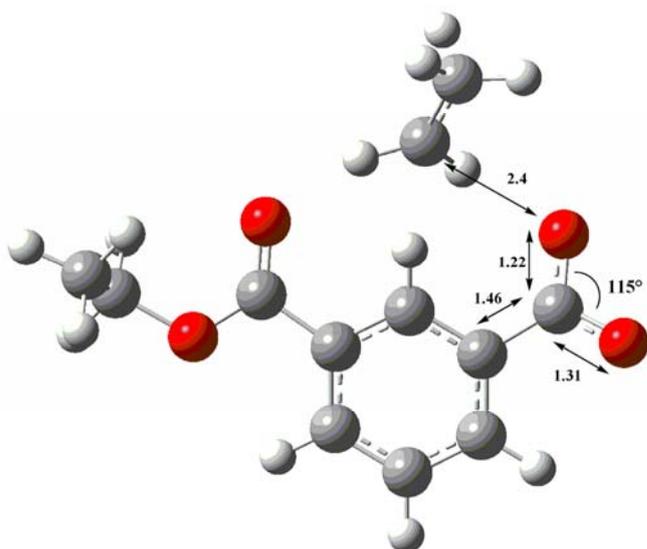
33,4976	39,9804	54,0067	1010,832	1033,8511	1070,1893
65,8147	94,0624	110,2754	1108,7079	1118,5137	1132,6144
166,9358	173,6259	221,7911	1187,1593	1195,8101	1239,74
237,7458	296,2017	305,6298	1280,4892	1322,3039	1351,9895
338,9339	383,7173	407,8064	1363,3189	1400,6614	1417,3138
459,608	484,351	566,1169	1446,3238	1454,1141	1501,9867
617,603	632,1497	717,5531	1516,6451	1520,4377	1529,7798
725,5163	733,564	773,637	1542,21	1611,5152	1658,2849
821,4989	840,8897	882,5552	3034,1713	3080,5497	3106,893
958,0257	980,3704	997,6599	3115,4031	3154,1227	3200,3179
			3203,033	3210,4515	3222,5762

**m/z 176** $\Delta H_f = 4.9$ eV

Dipol: 7.2 Debye

Frequenzen

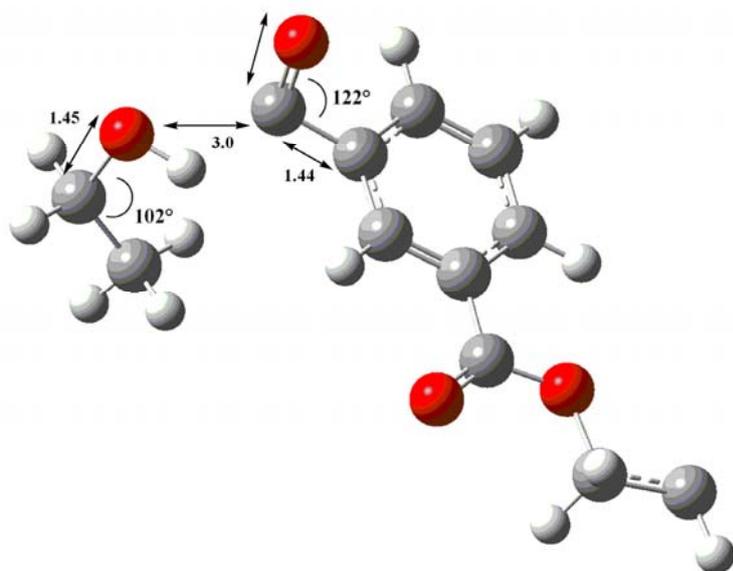
33,1688	48,1493	86,9144	1115,8753	1125,6788	1136,491
102,7137	130,6366	166,6113	1204,7625	1217,036	1238,6267
179,6358	225,5447	309,6273	1300,1914	1328,3104	1337,1758
315,8172	397,147	411,7713	1369,2849	1412,0081	1445,987
438,7559	458,8278	505,8984	1455,8062	1503,5448	1520,7475
594,8833	638,879	656,4554	1524,6243	1536,4784	1587,1222
684,6659	739,7473	763,1127	1615,6648	1667,734	2164,8693
790,5857	834,3016	844,4561	3032,4499	3084,8641	3104,4695
912,3735	978,4251	1003,4179	3113,3019	3157,393	3197,1345
1003,7714	1013,8379	1051,3371	3200,8587	3214,6719	3225,7948

**m/z 222-28**

Dipol: 6.10 Debye

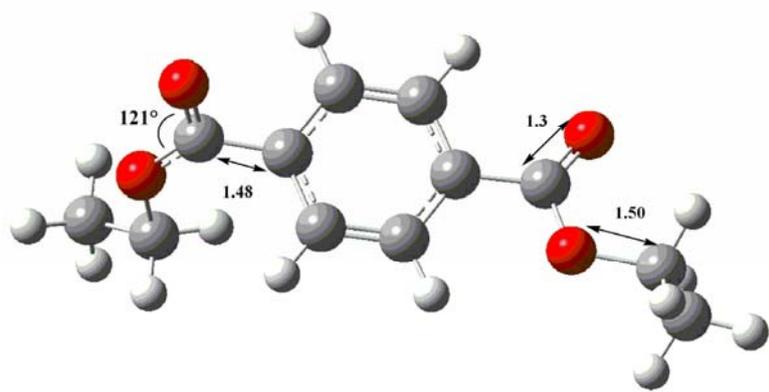
Frequenzen

-133,782	32,9785	34,4074	1111,2932	1126,7092	1137,6156
48,7137	59,3928	75,1068	1182,4293	1196,8717	1209,8735
90,6129	105,7771	118,9454	1222,5927	1247,9542	1283,8548
141,516	152,0974	180,287	1310,7174	1329,7288	1340,2034
195,627	229,647	235,6468	1349,9291	1367,3606	1376,4194
271,6431	316,3705	360,1673	1405,9207	1415,2406	1454,3253
410,3467	426,5705	439,7685	1477,4052	1506,7991	1515,5933
452,1461	495,8846	515,2164	1523,7387	1524,3212	1536,6069
570,3533	577,923	673,4265	1571,2764	1584,9557	1617,0256
685,7924	723,2054	758,0017	1644,903	2593,7487	3004,2176
768,8643	792,0892	842,3443	3031,6905	3056,4221	3083,2825
852,2723	884,9587	900,5891	3103,4677	3112,8185	3154,5573
955,3003	995,5413	1005,7729	3164,3147	3186,8952	3189,6963
1028,8422	1046,1895	1104,4337	3204,0011	3218,486	3232,9897

**m/z 222-46**

Dipol: 5.9 Debye
Frequenzen

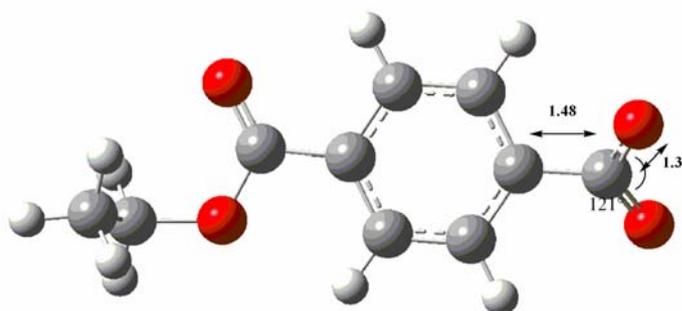
-56,4349	22,1967	28,0216	1126,4175	1142,9124	1154,9786
53,739	74,3286	88,2182	1176,3746	1180,2577	1210,858
100,519	115,4476	149,7369	1272,679	1301,4876	1310,3381
186,1336	195,2239	257,0393	1322,844	1330,7581	1374,761
263,1747	287,3597	303,5951	1395,4236	1411,5503	1415,0739
308,0138	348,8601	375,8091	1460,9724	1462,7885	1481,9837
423,9563	451,1006	501,7277	1507,7329	1524,4192	1527,1123
512,4932	580,163	648,5501	1527,2456	1529,6969	1539,086
665,814	708,6715	734,2643	1542,5674	1551,3122	1603,9785
751,1563	816,0771	818,7509	1657,111	3034,6124	3034,8838
819,5884	828,0843	837,3839	3061,5775	3093,0315	3104,0829
906,1724	973,159	993,259	3105,0207	3105,9788	3123,8786
995,5643	1016,1678	1018,0478	3131,5803	3167,2582	3197,1143
1036,6937	1102,792	1118,4808	3200,7633	3213,5967	3224,793

p-Diethylphthalat**m/z 222** $\Delta H_f = 6.8 \text{ eV}$

Dipol: 4.32 Debye

Frequenzen

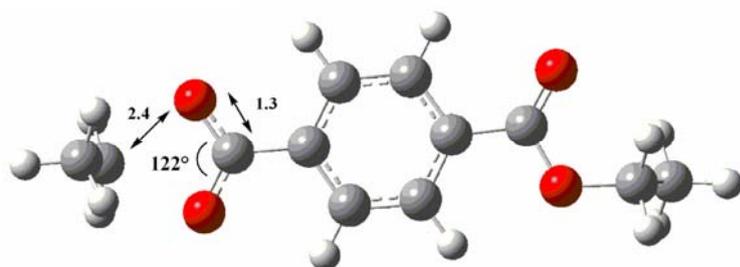
20,238	31,7872	42,0546	1123,9829	1134,3982	1157,9998
53,7739	60,9396	84,2621	1181,4387	1204,063	1224,9971
100,812	115,461	145,5452	1278,6728	1306,587	1322,2611
192,5602	216,3737	226,9577	1326,7641	1347,4698	1359,0928
242,3406	275,0425	308,4454	1385,8556	1409,3387	1447,5156
336,3222	382,4005	395,614	1453,6861	1462,5731	1468,2999
419,9588	472,6572	483,4118	1484,2703	1514,298	1515,1692
556,7482	589,4691	612,7857	1516,4452	1523,8221	1526,4813
662,2836	718,6064	728,2676	1535,6233	1540,0544	1580,2355
773,0043	781,5023	820,2669	1608,7317	3032,9286	3038,7046
835,4111	848,5372	851,7104	3060,3758	3082,8063	3104,9188
857,2382	898,8368	990,7958	3110,9301	3114,6692	3123,4201
997,6876	1020,0147	1028,7158	3146,9233	3157,4922	3196,2657
1042,6857	1106,4215	1121,4483	3205,3259	3220,9262	3224,7838

**m/z 195** $\Delta H_f = 5.0 \text{ eV}$

Dipol: 7.9 Debye

Frequenzen

32,1434	35,6233	56,8623	1122,4405	1153,1934	1160,3513
61,3272	86,3055	93,4144	1199,7423	1235,5568	1263,3971
160,66	172,4932	215,8232	1311,3538	1323,1198	1362,7386
245,3498	283,0553	285,5839	1368,0748	1406,7926	1426,8816
364,6081	378,0426	405,5508	1457,9016	1464,0833	1489,3512
447,9249	544,6382	588,2625	1515,2368	1521,1266	1528,2498
601,903	659,5713	728,2582	1532,1751	1572,3616	1653,6853
742,5701	760,3795	771,9509	3033,5547	3086,3235	3104,6974
803,0175	833,0165	843,1308	3117,947	3168,5251	3203,9359
895,9889	989,6182	1000,2994	3206,4097	3222,6551	3225,5525
1024,0762	1033,7746	1111,6685			



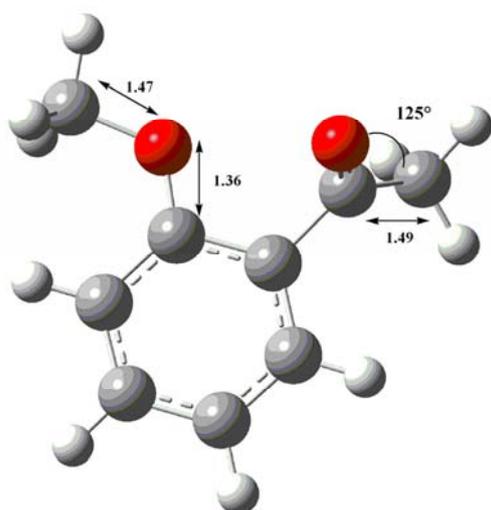
m/z 222-28

Dipol: 1.21 Debye

Frequenzen

-594,0282	24,758	38,3364	1115,2671	1139,0469	1152,3027
49,8933	64,3062	78,3407	1171,6624	1173,7824	1212,6503
90,8316	104,8974	122,6822	1228,3224	1259,096	1299,4117
168,4533	205,6746	210,8701	1337,2715	1363,5169	1378,1368
240,9349	270,9818	303,5379	1424,8911	1434,9347	1446,3474
331,1414	397,1595	430,5032	1449,089	1458,117	1488,8315
437,8268	466,4961	491,9295	1521,0608	1528,9732	1532,1545
507,3167	526,4467	665,9043	1543,3576	1550,0833	1558,6805
690,3492	719,1861	724,7391	1561,1362	1623,1603	1670,9048
788,343	804,2564	831,9088	1697,3263	3005,7178	3056,8801
856,152	857,3002	863,0112	3099,2536	3132,4427	3133,308
879,7571	896,1714	915,7598	3143,5693	3171,4232	3185,5493
953,8988	1028,105	1031,3059	3207,7496	3231,3992	3237,0045
1041,7952	1058,5987	1107,7043	3247,4223	3256,099	3304,0199

o-Methoxyacetophenon



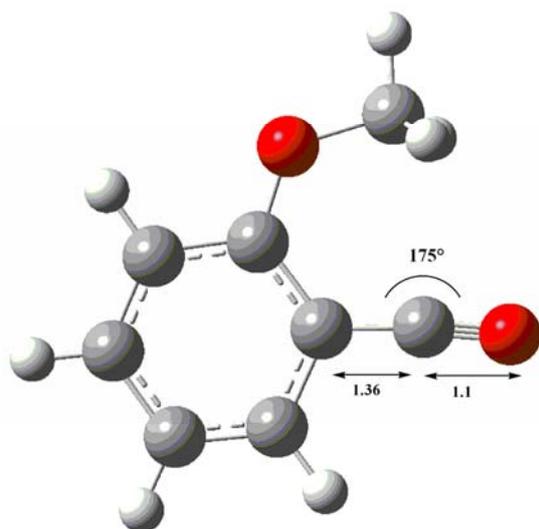
m/z 150

$\Delta H_f = 4.8 \text{ eV}$

Dipol: 4.61 Debeye

Frequenzen

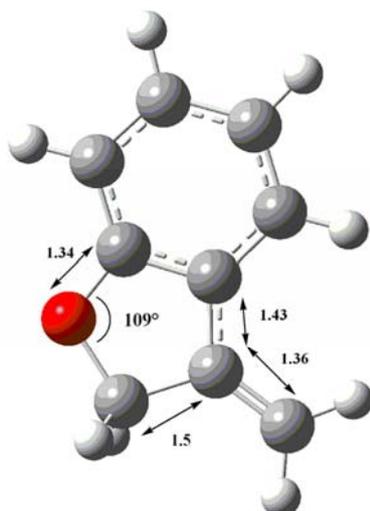
37,3067	88,8756	114,9087	1187,3406	1199,6551	1230,8006
118,0102	150,1941	160,3272	1297,6052	1357,9168	1362,869
215,1967	246,9712	306,9246	1392,549	1448,4993	1449,2658
309,756	434,1271	456,9479	1460,3921	1467,5948	1480,2005
496,9849	556,3567	582,0738	1491,3047	1507,8684	1525,6006
602,0492	688,9179	728,5855	1604,8967	1769,7283	3028,9211
788,5192	796,4223	866,2176	3056,696	3084,3363	3145,9194
951,2457	977,9602	987,0334	3148,6282	3190,3892	3191,1421
1010,908	1013,7176	1034,2033	3198,4882	3206,9123	3221,2167
1070,4039	1147,4538	1156,8026			

**m/z 135** $\Delta H_f = 3.8$ eV

Dipol: 4.81 Debeye

Frequenzen

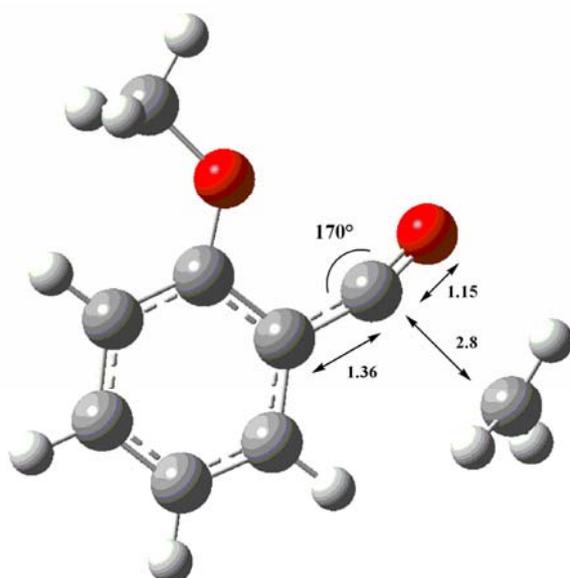
55,3639	139,7737	170,2731	1046,7574	1131,6087	1145,524
206,1663	218,6382	236,1377	1182,1079	1225,1611	1229,2426
374,8011	395,8805	502,2451	1273,1924	1340,5133	1390,4298
521,7	543,8462	567,1704	1468,3677	1483,6939	1503,352
651,2755	681,9127	706,7536	1515,2269	1531,81	1560,9761
784,9276	838,2407	893,7392	1641,2318	2135,8417	3020,5288
982,2493	1011,559	1042,1791	3113,8628	3177,1912	3196,7588
			3203,4946	3220,0993	3226,6746

**m/z 132** $\Delta H_f = 4.0$ eV

Dipol: 5.81 Debeye

Frequenzen

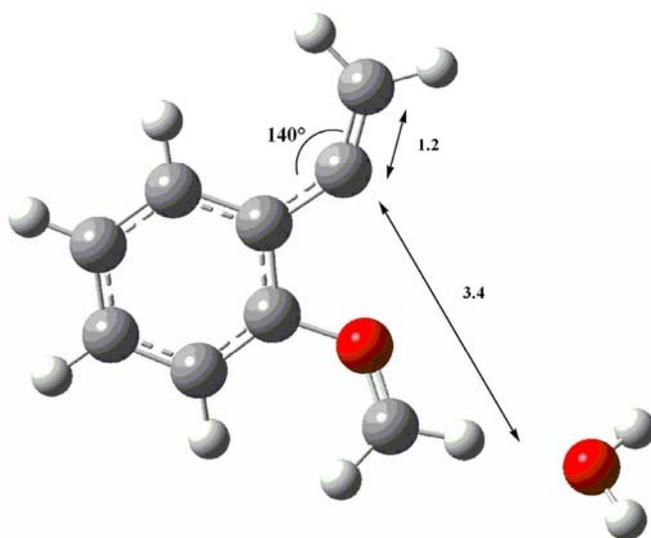
120,9773	184,1183	253,9335	1130,9801	1161,2823	1182,1813
259,2881	395,6577	475,4692	1213,4968	1238,5785	1256,841
486,4501	515,0157	534,869	1350,3118	1371,5013	1400,4285
565,7912	585,4946	674,2098	1468,7278	1477,6609	1491,9371
719,4479	749,4327	797,766	1517,0696	1561,8573	1566,1846
849,1862	889,1807	912,762	1610,8258	3065,7473	3122,436
944,3844	973,2465	1004,3125	3147,0464	3197,3888	3205,9542
1010,6407	1014,9757	1028,8958	3217,3685	3230,6705	3245,4809

**m/z 150-15**

Dipol: 1.57 Debeye

Frequenzen

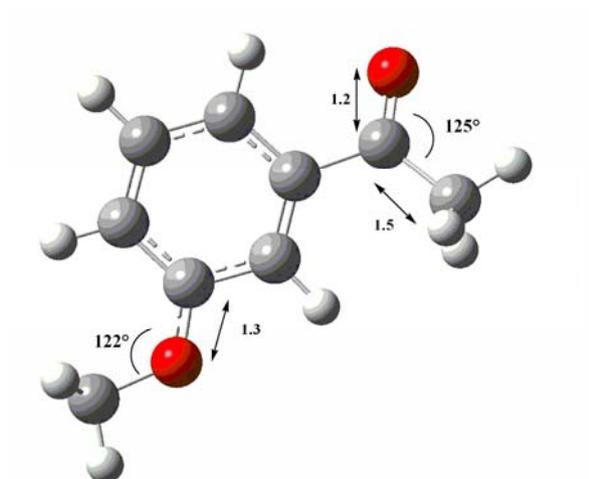
-87,6626	20,8634	69,1486	1042,0191	1052,6609	1150,9206
95,4826	115,3322	133,3318	1155,7588	1189,4253	1217,8454
170,0622	187,3991	241,2949	1239,4569	1284,8298	1332,4247
248,3161	341,9148	363,8324	1353,5869	1425,3114	1434,4143
393,6911	417,4494	461,2463	1475,8802	1493,4945	1507,5279
505,011	558,3014	583,894	1520,1622	1524,9199	1576,7588
615,712	735,085	743,5744	1631,9308	2069,7553	3044,3774
793,6663	816,0807	891,7017	3071,0248	3139,0183	3189,5551
907,1363	975,0095	1010,7534	3194,5781	3210,1734	3221,4007
			3226,8667	3257,3591	3266,078

**m/z 150-18**

Dipol: 12.17 Debye

Frequenzen

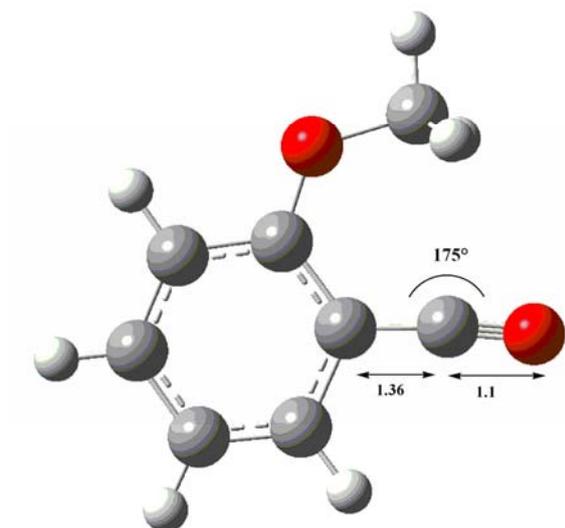
-80,6575	69,7886	104,3595	1078,6469	1087,2689	1103,6039
126,6591	187,8686	256,8922	1155,8758	1181,4529	1227,5913
319,8423	354,2208	412,5936	1235,6938	1251,5366	1315,5874
417,4821	438,317	485,9517	1355,5972	1413,2855	1435,6537
533,7575	576,8331	599,999	1457,3271	1474,3124	1492,8124
620,3138	708,1567	749,8248	1499,7289	1522,5451	1538,8302
805,7191	815,1392	857,7449	1591,6299	1637,2234	2903,5654
895,8804	921,1035	1014,8806	3027,4034	3096,8975	3112,6047
1024,3691	1050,6793	1056,0577	3192,7036	3204,4113	3217,4439
			3225,8189	3236,6814	3282,8986

m-Methoxyacetophenon**m/z 150 Molekulation** $\Delta H_f = 4.8 \text{ eV}$

Dipol: 4.6 Debye

Frequenzen

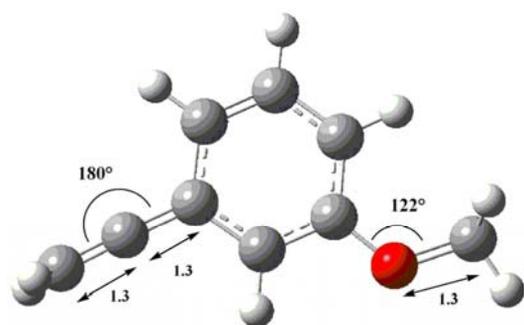
35,9966	92,2685	126,9151	1183,9945	1195,5215	1232,4683
132,3737	149,9032	162,2814	1305,4147	1360,6012	1365,0642
236,7544	256,1543	335,1035	1392,4204	1417,2878	1458,8722
367,1615	400,5547	447,9033	1463,183	1471,668	1480,3553
490,094	564,1517	595,0591	1490,7992	1510,8543	1544,0461
615,9492	648,5261	684,1685	1630,0505	1770,138	3032,249
795,3319	844,207	889,5302	3057,5606	3091,0242	3147,4686
948,0063	957,1129	974,4628	3154,8961	3192,4304	3197,5295
1007,1482	1007,3101	1044,4486	3206,3491	3209,4159	3221,8442
1067,9664	1113,4068	1145,9059			

**m/z 135** $\Delta H_f = 3.8 \text{ eV}$

Dipol: 8.06 Debye

Frequenzen

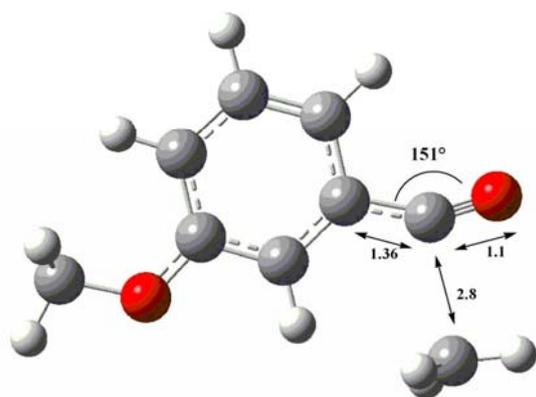
85,1107	126,0125	129,7936	1047,9781	1121,5705	1165,3394
190,4376	245,8329	251,1309	1180,4141	1199,0246	1224,9354
399,4554	417,366	460,3845	1307,9667	1331,9055	1382,0806
502,9203	554,8214	613,9179	1435,3508	1476,8275	1494,2963
649,8247	655,5973	720,7768	1499,194	1503,8197	1587,2174
787,2212	876,6616	905,1453	1616,1876	2296,2153	3035,8594
931,0664	991,9458	1004,5816	3113,0246	3173,4312	3199,7419
	3211,2054	3214,9149	3219,9449		

**m/z 132** $\Delta H_f = 4.0$ eV

Dipol: 6.4 Debye

Frequenzen

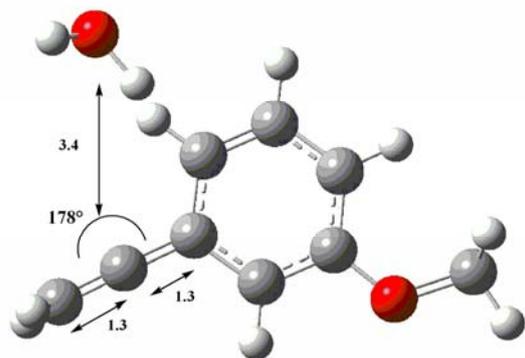
58,2177	117,6655	145,1599	1033,4363	1067,7442	1111,6599
157,6478	282,5494	332,9621	1132,9269	1207,2914	1214,0065
345,8522	433,295	443,1729	1230,9044	1317,4799	1367,36
469,1851	509,0096	516,2686	1416,4853	1440,1447	1494,7255
566,0938	632,9224	674,9216	1505,3546	1567,3563	1611,3691
717,9317	763,7433	828,8624	1929,5446	3081,1065	3137,0255
894,4213	910,9518	957,5759	3147,6024	3198,6295	3206,2444
969,2834	971,1768	995,0962	3219,2295	3220,6558	3315,2909

**m/z 135-15**

Dipol: 12.11 Debye

Frequenzen

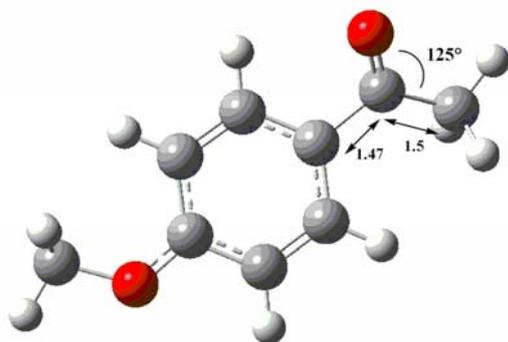
-371,7173	13,1633	74,5105	1216,2377	1270,2933	1300,6351
146,2516	151,0968	160,3988	1305,0319	1356,9263	1414,925
206,0775	237,7588	272,736	1463,9497	1531,9671	1554,203
300,4001	389,5469	452,9823	1582,4798	1613,9437	1632,2134
493,5492	500,5869	526,7387	1651,9865	1653,7277	1728,4686
569,6037	610,8509	617,4769	1756,9616	2050,6172	3187,9669
708,4276	725,1341	777,1306	3212,8373	3266,7373	3340,2019
898,8134	946,3102	991,9746	3368,8966	3383,9936	3394,4909
1065,0306	1095,3836	1120,9871	3398,2088	3405,5976	3431,6879
1128,0637	1133,4098	1203,7614			

**m/z 150-18**

Dipol: 4.2 Debye

Frequenzen

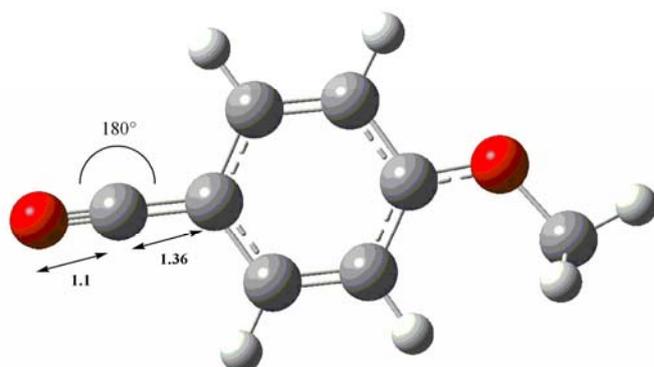
-318,2372	8,3396 9,818	955,955	976,4163	1003,6867	
19,2529	69,1856	80,0336	1026,985	1079,2018	1129,7569
114,9078	128,5397	129,1617	1139,2606	1221,1662	1227,0212
220,9039	252,3636	332,5065	1243,9179	1333,0674	1383,925
374,2179	421,9991	452,2257	1429,082	1465,9441	1506,2574
454,447	514,5473	536,4899	1517,184	1560,3682	1594,3715
580,817	598,4838	671,8112	1629,4795	1968,5434	3128,2433
712,8238	764,0634	789,6442	3198,9423	3202,3538	3235,5129
894,3124	905,1769	950,3136	3252,3737	3254,5162	3259,3414
-- --	--	3365,8266	3612,6033	3790,0659	

p-Methoxyacetophenon**m/z 150 Molekülion** $\Delta H_f = 4.8 \text{ eV}$

Dipol: 6.42 Debye

Frequenzen

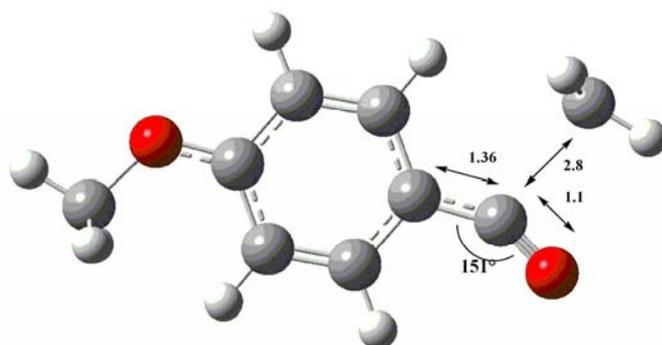
51,9953	67,0948	115,4393	1191,5268	1198,2193	1260,1433
147,6077	153,912	164,0142	1307,6465	1347,2886	1362,0912
239,3354	262,1467	323,2807	1392,0832	1453,5075	1459,8619
386,1183	400,2252	467,0364	1462,54	1469,2644	1483,4781
522,5403	558,1692	579,0685	1491,886	1496,2435	1522,1742
604,685	666,0961	736,736	1622,3691	1706,1894	3033,1056
801,4639	802,2538	861,3911	3056,0266	3092,4885	3144,3409
966,0331	972,0038	990,7287	3151,9447	3191,0129	3201,4684
994,8437	1006,5963	1037,9311	3208,0573	3213,1787	3222,1049
1072,1067	1147,9853	1149,0427			

**m/z 135** $\Delta H_f = 3.8 \text{ eV}$

Dipol: 3.5 Debye

Frequenzen

74,0389	134,4064	148,0265	1013,4021	1153,9733	1160,7116
171,9977	236,3031	263,2346	1197,4308	1220,5238	1277,7739
381,7554	416,8389	482,2998	1338,6682	1347,2068	1366,7125
499,9945	574,0718	614,0254	1491,3677	1505,7939	1516,4497
671,8564	694,5825	714,7803	1529,1648	1537,8644	1544,8254
808,4593	832,7487	871,3047	1641,2452	2144,5795	3048,4194
963,6971	997,5418	1010,5483	3141,4271	3198,1649	3204,1183
	3208,356	3230,4675	3231,5737		

**m/z 150-15**

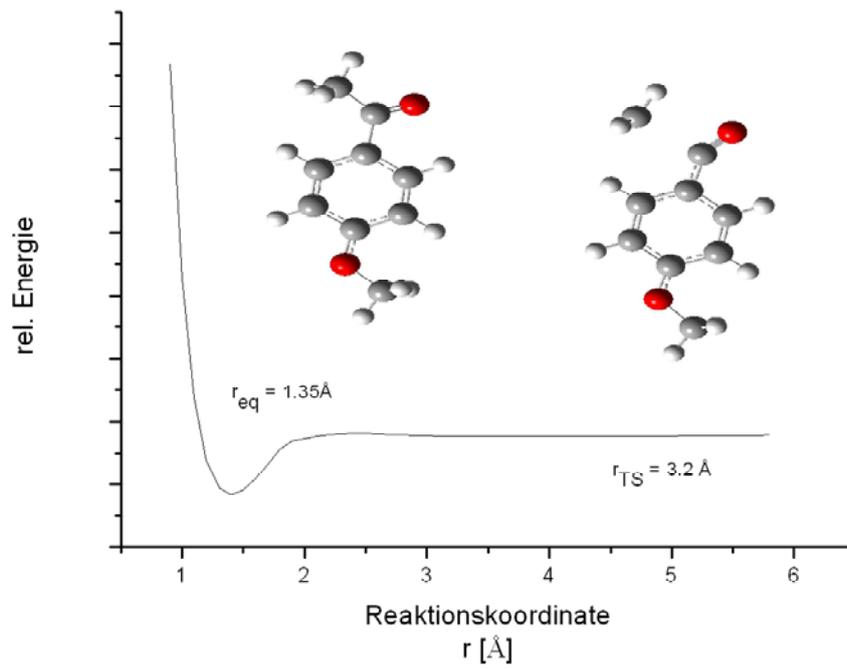
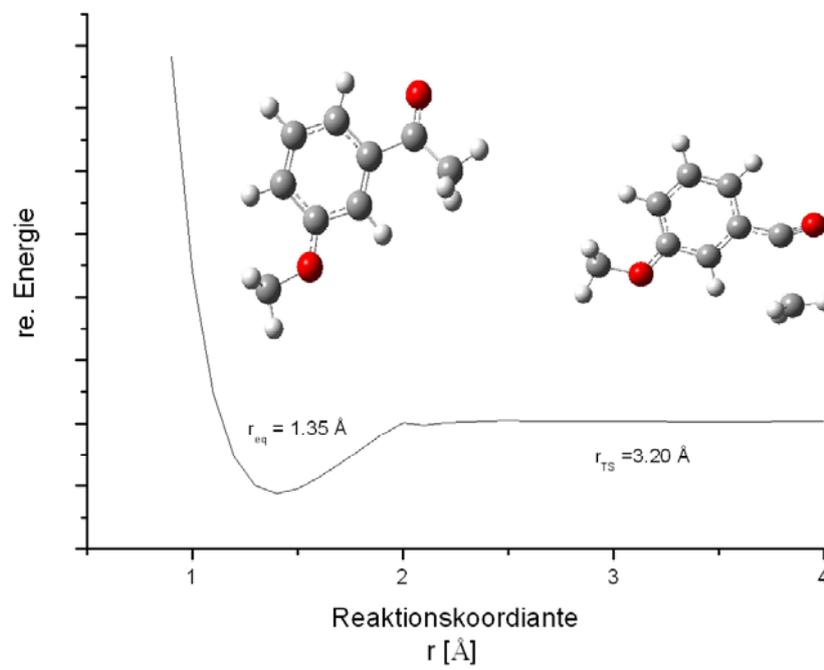
Dipol: 1.21 Debye

Frequenzen

-79,6262	8,2293	55,3722	1154,9223	1196,2777	1215,6711
74,0146	112,7999	146,6918	1254,7286	1334,999	1343,9591
178,6435	188,6543	245,9388	1366,6176	1426,5715	1438,828
266,9447	315,0773	349,2393	1491,5127	1501,0882	1518,8896
383,0017	420,3862	484,7184	1529,9119	1539,6815	1545,6749
498,8453	548,6187	578,114	1637,9706	2068,3307	3046,2065
651,5917	697,0152	714,0747	3074,0731	3137,4466	3195,2687
813,0087	833,8637	872,2374	3200,1542	3224,2177	3228,9926
888,9317	969,6462	997,1796	3241,2922	3259,6926	3268,1959
1012,6763	1014,4721	1154,7283			

Potentialenergiekurven

Methoxyacetophenon

Abb. p-Methoxyacetophenon-CH₃Abb. m-Methoxyacetophenon-CH₃

Kinetische Ergebnisse

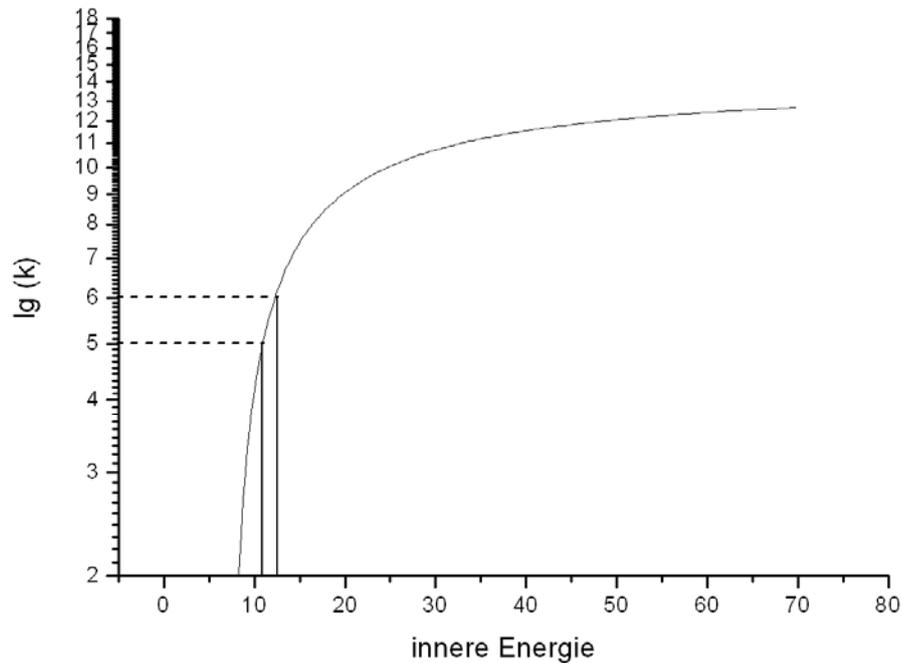


Abb Ratenkonstanten von H₂O von *meta* Methoxyacetophenon

Unimol

Reaktion Molekulation-OH-Gruppe
 Unimol-Input:
 Vanillins168-151 Dissociation OH
 400 100 1 1 1 0
 53,54
 59.34
 1. 1.
 1.81 0.08
 0 0
 3.5 168 20. 104.
 3777,1,3710,1,3241,1,3222,1,3184,1,3175,1,3107,1,3032,1,2261,1
 1600,1,1580,1,1546,1,1497,1,1494,1,1479,1,1457,1,1391,1,1367,1
 1324,1,1314,1,1216,1,1197,1,1184,1,1164,1,1138,1,1025,1,958,1
 944,1,853,1,820,1,810,1,738,1,690,1,650,1,582,1,540,1
 534,1,517,1,488,1,445,1,436,1,411,1,342,1,321,1,254,1
 230,1,224,1,175,1,161,1,135,1,114,1,73,1,44,1
 3816,1,3769,1,3210,1,3194,1,3186,1,3144,1,3076,1,3013,1,1813,1
 1644,1,1631,1,1546,1,1504,1,1493,1,1483,1,1452,1,1409,1,1325,1
 1310,1,1294,1,1255,1,1229,1,1201,1,1181,1,1169,1,1142,1,1076,1
 1054,1,972,1,919,1,866,1,845,1,811,1,763,1,735,1,728,1
 636,1,594,1,560,1,533,1,480,1,473,1,469,1,454,1,348,1
 336,1,328,1,250,1,237,1,189,1,150,1,107,1,80,1,52,1
 1.0E-3 1.0
 478

Unimol-Output:

```

RRKM CALCULATION :      Vanillins168-151 Dissociation OH
  LATEST UPDA TE August 1994
    NUMBER OF TERMS IN INTEGRATION    400
    ENERGY SPACING (CM-1)           100
    NUMBER OF INPUT PRESSURES:         1
    NUMBER OF INPUT TEMPERATURES:      1
    NUMBER OF CHANNELS:                 1
  CALCULATIONS USE MODEL THAT DOES NOT CONSERVE ANGULAR MOMENTUM
  IN FALL-OFF REGIME
      MOLECULE COMPLEX(ES) 1
  CRITICAL ENERGY(KCAL/MOL)           59.340
    (KJ/MOL)                           248.279
  EXTERNAL SYMMETRY NUMBERS             1.000    1.000
    COLLISION DIAMETER (ANGSTROM)      3.50
    WEIGHT OF REACTANT (A.M.U.)        168.00
    WEIGHT OF BATH GAS (A.M.U.)        20.00
    LENNARD JONES COLLISION FREQUENCY USED
    WELL DEPTH =                       104.0 K
    (KJ/MOL)                           248.279
  OVERALL ROTATION: B (CM-1)           8.00E-02    1.81E+00
  CORRESPONDING MOMENTS OF INERTIA (AMU A**2)
    210.596    9.308
  DIMENSIONS OF ADIABATIC ROTATIONS    3    3
  NO. OF FREQUENCIES                   54    53
  FREQUENCIES AND DEGENERACIES
... (hier Frequenzen)
1 Vanillins168-151 Dissociation OH
      CHANNEL(S) 1
  CRITICAL ENERGIES (KCAL/MOL)          59.34
  HIGH PRES. ACTVN. ENERGY (KCAL/MOL) 61.13
    (KJ/MOL)                           255.77
  HIGH PRESSURE LOG A                   12.69
  HIGH PRESSURE RATE COEFFICIENT (FROM NUMERICAL INTEGRATION)
    (S-1)  5.56E-16
  WARNING: DIFFERENCE BETWEEN EXACT AND NUMERICALLY
  INTEGRATED LOG A GT 0.05; INCREASE NUMBER OF TERMS IN
  INTEGRATION AND/OR DECREASE GRAIN SIZE.
  HIGH PRESSURE RATE COEFFICIENT (FROM THERMODYNAMICS)
    (S-1)  4.06E-16
  NUMERICAL AND EXACT RATES DIFFER;
  THESE RATES AND RATES FROM MASTER WILL BE
  CORRECTED BY PARTITION FUNCTION RATIO (AT THIS TEMPERATURE) =  0.844
  NUMERICALLY INTEGRATED HIGH PRESSURE RATES WITH THIS CORRECTION
  ARE
    (S-1)  4.69E-16
  THERMODYNAMICS
      MOLECULE COMPLEX(ES):1
  VIBRATION ENTROPY (J/MOL K)  217.68    241.09
  ROTATION ENTROPY (J/MOL K)  121.13    82.23
  (INTERNAL AND EXTERNAL ROTATIONS INCLUDED TOGETHER)
  TRANSLATIONAL ENTROPY (J/MOL K) 182.46    182.46

```

Präparativer Teil

Darstellung aromatischer Dicarbonsäureester

0.5 mol des Dicarbonsäureesters werden in 5 mol entsprechend 180 mL absoluten Ethanol bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Zur Reaktionsmischung werden dann 36 mL konzentrierte H_2SO_4 dazugetropft. Anschließend erhitzt man 5 h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss. Danach wird die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird dann in die 5-fache Menge Eiswasser gegeben. Man trennt die organische Schicht ab und ethert sie noch dreimal aus. Die vereinigten Schichten werden dann mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Darstellung aromatischer Dicarbonsäureester (deuteriert)

Darstellung von Benzoesäureester durch Alkoholyse von Benzoylchloriden (Schotten-Baumann-Variante)

1 g des deuterierten Ethanol-D₆ werden in einem 10 mL Kolben in 5 mL D₂O gelöst und mit 1 mL des frischen Phthalsäuredichlorid versetzt. Nun gibt man tropfenweise 5 N NaOD hinzu. Das Ganze wird kräftig gerührt, bis der Geruch von Phthalsäuredichlorid verschwunden ist. Der flüssige Ester wird

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit eigenhändig verfasst und dabei keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Die vorliegende Dissertation wurde unter Anregung und Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.

Grottemeyer am Institut für physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Zeit von September 2003 bis Mai 2006 angefertigt. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer für die Überlassung des interessanten Themas und seine stets freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung der Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Uwe Eggers bedanken für seine geduldige und unermüdliche Unterstützung bei Problemen mit den Massenspektrometern. Ohne ihn hätte vieles einfach nicht funktioniert. Ebenfalls bedanke ich mich bei Michael Karstens, Klaus Warns und Herrn Dr. Schwarz. Dann bei der gesamten Werkstatt und Herrn Will.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Grotemeyer gilt ebenso großer Dank für die Hilfe bei allen Fragen und besonders für die Gespräche in der Kaffeerrunde. Hier ganz besonders bei Angela Gaber und Karsten Rowolt.

Meiner Mutter möchte ich dafür danken, dass sie immer für mich da war.

Bei meinem Vater möchte ich mich hier ganz besonders für das unermüdliche Korrekturlesen bedanken.

Ferner möchte ich noch meinem Bruder danken für interessante Hinweise.

Am Ende all denen, die da waren, für Geduld und Aufmunterung, ganz besonders Christoph, Alexandra, Franziska, Karsten und Henrik.