

**Fragmentierungsverhalten von
Rhodamin-Farbstoffen unter Stoß- und
Laser-Aktivierung im
FT-ICR-Massenspektrometer**

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

Vorgelegt von
Jonathan Peters

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Andreas Tholey

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2015
Zum Druck genehmigt: 07.05.2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Fragmentierungseigenschaften von Rhodamin B und weiteren Stoffen mit einem Xanthen-Grundgerüst untersucht. Die Experimente fanden hauptsächlich in einem Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometer unter Aktivierung durch niederenergetische Stöße und sichtbares Laserlicht statt. Sie zeigten, dass Rhodamin B und ähnliche Verbindungen zu einem großen Anteil unter zweifachem C_3H_8 -Verlust fragmentieren. Durch Isotopensubstitution konnte gezeigt werden, dass dieser Verlust aus den Alkylsubstituenten der beiden Stickstoffatome stattfindet. Zudem war ersichtlich, dass zu einer C_3H_8 -Abspaltung nur die Substituenten eines einzigen Stickstoffatoms beitragen und sich die C_3H_8 -Spezies aus einer Ethyl- und einer Methylgruppe zusammensetzt. Die Verkürzung der Seitenketten zum Decarboxytetramethylrhodamin B veränderte die Hauptfragmente zu zweimal CH_4 , die Verlängerung zu Decarboxytetrapropylrhodamin B erzeugte C_5H_{12} -Hauptverluste. Fixierung der Substituenten innerhalb eines Ringsystems bei Rhodamin 101 ergab eine Verkleinerung der Hauptfragmente zu C_2H_4 . Bei der Monoethylaminosubstitution in Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂ wurden intensive Methyl- und Ethylradikalverluste und nur eine sehr schwache C_3H_8 -Abspaltung beobachtet.

Es wurden zwei Vorschläge für den Mechanismus gemacht, der den Hauptabspaltungen von Xanthenspezies mit freien Alkylsubstituenten in den Seitengruppen zugrunde liegt: Einerseits kann ein konzertierter Mechanismus die Hauptabspaltungen erklären, andererseits ein sukzessiver, der über ein radikalisches Intermediat verläuft. Die Betrachtung von stickstoffhaltigen Abspaltungen zeigte neben dem Verlust der kompletten Seitensubstitution auch den Verlust der Seitengruppe unter Umlagerung einer CH_2 -Spezies an den Ring. Dies wurde für Diethyl- und Dipropylaminosubstitution beobachtet.

Die Untersuchung von Rhodamin B am doppelfokussierenden ZAB-Massenspektrometer unter Elektronenionisation zeigte neben CO_2 - und C_3H_8 -Abspaltungen auch Verluste von Methyl- und Ethylradikalen. Die metastabilen Ionen-Experimente am ZAB-MS legten zum einen nahe, dass hierbei CO_2 parallel zu C_3H_8 abgespalten wird und sie zeigten zum anderen, dass ein niederenergetischer sukzessiver Mechanismus für die C_3H_8 -Bildung aktiv ist.

Abstract

Rhodamine B and other analytes containing a xanthene backbone were under investigation. The experiments were conducted mainly on a Fourier transform ion cyclotron resonance-mass spectrometer in which the species of interest were activated by low energy collisions or visible laser light. The investigations showed that Rhodamine B and related compounds fragment mainly by loss of two species of C_3H_8 . The location of this loss was identified by isotopic substitution as the side chain substituents of the nitrogen atoms. Furthermore, it could be shown that only the substituents of one nitrogen atom contribute to one C_3H_8 loss and that this species consists of one methyl- and one ethyl unit. Changing the substituents showed that analytes containing nitrogen atoms substituted with methyl groups eliminate CH_4 and propylated ones eliminate C_5H_{12} . Fixing the substituents inside a ring system like in Rhodamine 101 resulted in main losses of C_2H_4 and fragmenting species in which each nitrogen atom is only substituted with one ethyl group displayed methyl and ethyl radical losses whereas the C_3H_8 losses were greatly diminished.

Two suggestions were made for the mechanism which results in the main losses of Rhodamine B and its analogues. First, a concerted reaction proceeding over a four-centered transition state explains the data. Secondly, a successive mechanism which includes a radical intermediate is possible. Losses that contain one or two nitrogen atoms were present as complete side chain losses for almost all species under investigation. Furthermore, Rhodamine B and Decarboxytetrapropylrhodamine B showed losses that implied fragmentation of the side chain including the nitrogen atom and transfer of one CH_2 group to the ring system.

Investigations in the double focussing ZAB mass spectrometer under electron ionisation showed CO_2 and C_3H_8 losses for Rhodamine B as well as loss of methyl and ethyl groups. Metastable ion experiments at the ZAB-MS implied that CO_2 is a main loss as well. In addition they showed that there are low energy pathways for successive formation of C_3H_8 .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Wissenschaftlicher Hintergrund	3
2.1	Rhodamin B und Farbstoffe	3
2.2	Massenspektrometrie	4
2.2.1	Ionisierungsmethoden	5
2.2.2	Analysatoren	9
2.2.3	Detektoren	16
2.3	Fragmentierungstheorie und -methoden	17
2.3.1	Quasi-Equilibrium-Theorie	17
2.3.2	CID und SORI-CID	18
2.3.3	Photodissoziation	21
2.3.4	MIKES und Vorläuferionenscans	23
3	Experimentalteil	26
3.1	Farbstoffe und Chemikalien	26
3.1.1	Untersuchte Farbstoffe	26
3.1.2	Chemikalien	26
3.1.3	Herstellung der Farbstoffe	29
3.1.4	Nomenklatur und Darstellung der Farbstoffe	30
3.2	Verwendete Geräte und Fragmentierungstechniken	30
3.2.1	FT-ICR	31
3.2.2	SORI-CID	32
3.2.3	Laser-PD	32
3.2.4	Fragmentierung in der Hexapol-Kollisionszelle	33
3.2.5	MS ³ -Experimente	33
3.2.6	ZAB-2F	33
3.2.7	MIKES	34
3.2.8	Vorläuferionenscans	34

4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Hauptfragmente von Rhodamin B und Strukturanaloga	35
4.1.1	Rhodamin B	36
4.1.2	Sulforhodamin B	38
4.1.3	Rhodamin B-Isothiocyanat	39
4.1.4	Oxazin-1	40
4.1.5	Zusammenfassung	40
4.2	Bestimmung des Fragmentierungsorts: 3,6-Bis[di(ethyl-d ₅)amino]-9-phenylxanthylum	41
4.3	Änderung der Hauptfragmente bei Änderung der Struktur	42
4.3.1	3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum	43
4.3.2	Vorstufe von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum	44
4.3.3	3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylum	46
4.3.4	Rhodamin 101	47
4.3.5	3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylum	48
4.3.6	Zusammenfassung	51
4.4	Zusammensetzung der Hauptfragmente	51
4.4.1	3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d ₅)amino]-9-phenylxanthylum	52
4.4.2	3,6-Bis(ethylethyl-d ₅ -amino)-9-phenylxanthylum	53
4.4.3	3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d ₃)amino]-9-phenylxanthylum	55
4.4.4	Zusammenfassung	57
4.5	Untersuchung der Energetik der Fragmentierung	57
4.6	Mechanismen	60
4.6.1	Hauptabspaltungen der Stoffe mit freien Alkylaminosubstituenten	60
4.6.2	Radikalische Abspaltungen	63
4.6.3	Rhodamin 101	66
4.6.4	Weiterer Prozess bei methylierten Verbindungen	67
4.6.5	Zusammenfassung	68
4.7	Stickstoffhaltige Abspaltungen	69
4.8	Fragmentierung von Rhodamin B im ZAB-MS	77
4.8.1	EI-Spektrum	77
4.8.2	MIKES	79
4.8.3	Vorläuferionenscans	82
4.8.4	Zusammenfassung	84
4.9	Abschließende Betrachtung und Ausblick	85

5 Synthesen	89
Anhang	95
A Gleichungen	95
B Bezeichnungen der Rhodamine	96
C Messparameter der SORI-CID und Photodissoziationsmessungen	98
D Tabellen zur Fragmentierung der Rhodamine	100
E Abbildungen	128
Literatur	132
Danksagung	140
Erklärung	142

Abkürzungsverzeichnis

BDE	Bindungsdissoziationsenergie
CA	Chemical Abstracts
CID	stoßinduzierte Dissoziation
EI	Elektronen-Ionisation
ESA	Elektrostatistischer Analysator
ESI	Electrospray-Ionisation
FT-ICR	Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz
GC	Gaschromatographie
IRMPD	Infrarot-Multiphotonendissoziation
KER	<i>kinetic energy release</i>
MIKES	<i>mass-analyzed ion kinetic energy spectrometry</i>
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
PD	Photodissoziation
QET	Quasi-Equilibrium-Theorie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SORI	<i>sustained off-resonance irradiation</i>
SWIFT	<i>stored waveform inverse Fourier transform</i>

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rhodamin B.	2
2.1	Übersicht über verschiedene Farbstoff-Grundkörper	4
2.2	Xanthen und Xanthen-Farbstoffe	5
2.3	Darstellung des ESI-Prozesses	6
2.4	Schematische Darstellung einer Elektronenionisationsquelle	8
2.5	Lorentzkraft auf ein bewegtes positiv geladenes Teilchen im Magnetfeld	10
2.6	Anregung und Detektion eines Ionenpakets in einer ICR-Zelle	12
2.7	Darstellung der Oszillationen eines Analyten in einer ICR-Zelle	13
2.8	Doppelfokussierendes Massenspektrometer mit umgekehrter Nier-Johnson-Geometrie	16
2.9	Darstellung der zeitlichen Radialbewegung der mit SORI angeregten Ionen und Trajektorie der Ionenbahn	21
3.1	Untersuchte Farbstoffe 1	27
3.2	Untersuchte Farbstoffe 2	28
3.3	Beispiel für die Synthese eines <i>N</i> -Alkyl- <i>m</i> -aminophenols	29
3.4	Beispiel für die Synthese eines <i>N,N</i> -Dialkyl- <i>m</i> -aminophenols aus einem <i>N</i> -Alkyl- <i>m</i> -Aminophenol	29
3.5	Beispiel für die Synthese eines Decarboxyrhodamin B-Farbstoffs	29
3.6	Schematischer Aufbau des verwendeten FT-ICR-Massenspektrometers	31
4.1	Rhodamin B	36
4.2	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B	36
4.3	Vergrößerungen der Rhodamin B-Spektren um den M^+-88 und M^+-44 Da-Peak	37
4.4	Sulforhodamin B	38
4.5	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Sulforhodamin B	38
4.6	Rhodamin B-Isothiocyanat	39

4.7	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B-Istothio- cyanat	39
4.8	Oxazin-1	40
4.9	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Oxazin 1	40
4.10	Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅) ₄	41
4.11	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- (Et-d ₅) ₄	42
4.12	Decarboxyrhodamin B-Me ₄	43
4.13	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- Me ₄	44
4.14	Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me ₄ und Abspaltung eines Amino- phenols	44
4.15	SORI-CID-Spektrum der Decarboxyrhodamin B-Me ₄ -Vorstufe und MS ³ - Spektrum des Fragments bei m/z 226.	45
4.16	Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	46
4.17	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- Pr ₄	47
4.18	Rhodamin 101	47
4.19	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Rhodamin 101	48
4.20	Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂	48
4.21	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- (Et,H) ₂	49
4.22	Ausschnitt des SORI-CID-Spektrums von Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂	50
4.23	Decarboxyrhodamin B-Et ₂ (Et-d ₅) ₂	52
4.24	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- Et ₂ (Et-d ₅) ₂	53
4.25	Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d ₅) ₂	53
4.26	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- (Et,Et-d ₅) ₂	54
4.27	Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂	55
4.28	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B- Me ₂ (Me-d ₃) ₂	56
4.29	Anteil des jeweiligen Fragments an der Summe der Intensitäten aller ab- gebildeter Fragmente und absolute Intensitäten der Fragmentationen vs. Beschleunigungsspannung am Kollisions-Hexapol	58
4.30	Darstellung des konzertierten und des radikalischen Mechanismus	62

4.31	Möglicher Mechanismus für die Bildung des $C_5H_{11}^\bullet$ -Verlustes aus Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	66
4.32	Möglicher Ablauf der C ₂ H ₄ -Bildung aus Rhodamin 101 nach einem induktiven Mechanismus	66
4.33	Möglicher Ablauf der C ₂ H ₄ -Bildung aus Rhodamin 101 nach einem radikalischen Mechanismus	67
4.34	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B, stickstoffhaltige Verluste	69
4.35	SORI-CID- und Photodissoziationsspektren von Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅) ₄ , Decarboxyrhodamin B-Et ₂ (Et-d ₅) ₂ und Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d ₅) ₂ , stickstoffhaltige Verluste	70
4.36	Decarboxyrhodamin B-H ₂ (Et,Et-d ₅)	72
4.37	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B-H ₂ (Et,Et-d ₅), stickstoffhaltige Verluste	73
4.38	SORI-CID- und Photodissoziationsspektren von Decarboxyrhodamin B-Me ₄ , Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂ und Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂ , stickstoffhaltige Verluste	74
4.39	SORI-CID- und Photodissoziationsspektrum von Decarboxytetrapropylrhodamin B, stickstoffhaltige Verluste	75
4.40	EI-Spektrum von Rhodamin B	78
4.41	Struktur und EI-MIKE-Spektrum von Rhodamin 110, m/z 330-Vorläuferion	80
4.42	EI-MIKE-Spektren von Rhodamin B, m/z 442- und m/z 398-Vorläuferion	81
4.43	EI-MIKE-Spektren von Rhodamin B, m/z 397- und m/z 353-Vorläuferion	81
4.44	Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, m/z 398- und m/z 397-Produktion.	82
4.45	Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, m/z 353- und m/z 309-Produktion.	83
4.46	Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, m/z 383- und m/z 369-Produktion	84
4.47	Decarboxyrhodamin B-(Et,H)(Et-d ₅) ₂ und Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅ ,H)Et ₂	88
E.1	SORI-CID-Spektrum von Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	128
E.2	Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	129
E.3	Ausschnitt des Photodissoziationsspektrums von Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂ : Vergrößerung um das M ⁺ -35-Signal.	129

E.4	Ausschnitte des Photodissoziationsspektrums von Decarboxyrhodamin B- Me ₂ (Me-d ₃) ₂ : Vergrößerung um das M ⁺ -19- und das M ⁺ -15-Signal	130
E.5	Anteil des jeweiligen Fragments an der Summe der Intensitäten aller ab- gebildeter Fragmente und absolute Intensitäten der Fragmentationen vs. Beschleunigungsspannung am Kollisions-Hexapol; Vergrößerung der nied- rigen Intensitäten	131

Tabellenverzeichnis

2.1	BDEs verschiedener C-C- und N-C-Bindungen.	19
B.1	Bezeichnungen der Rhodamine	97
C.1	MS/MS-Parameter der SORI-CID- und Laser-PD-Messungen.	99
D.1	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B.	101
D.2	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Sulforhodamin B.	105
D.3	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B-Isothiocyanat.	106
D.4	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Oxazin-1.	107
D.5	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅) ₄	109
D.6	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Me ₄	110
D.7	SORI-CID-Fragmente der Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me ₄	111
D.8	MS ³ -Spektrum vom m/z=226.122-Produktion aus der Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me ₄	112
D.9	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	113
D.10	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin 101.	115
D.11	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂	118
D.12	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Et ₂ (Et-d ₅) ₂	121
D.13	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d ₅) ₂	123
D.14	SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂	124

D.15 SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-	
H ₂ (Et,Et-d ₅).	126
D.16 EI-Fragmente von Rhodamin B	127

1 Einleitung und Motivation

Die Massenspektrometrie (MS) ist ein weit verbreitetes Analytikinstrument für unterschiedliche Anwendungsgebiete. Sie wird u.a. in der Biochemie, Chemie, Pharmazie und Medizin eingesetzt [1, 2]. Massenspektrometer werden dabei zur Analyse von Trinkwasser [3], kleinen organischen Molekülen [4] bis hin zu ganzen Zellproteomen [5] verwendet. Zentrale Bedeutung der Massenspektrometrie ist, das Verhältnis von Masse zu Ladung eines Analyten und seiner Abbauprodukte zu bestimmen. Darüber können *de novo* oder über massenspektrometrische Bibliotheken Identifikation und Strukturaufklärung betrieben werden. Hochauflösende Massenspektrometer wie das Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) sind dazu geeignet, die elementare Zusammensetzung eines Stoffes zu bestimmen [4, 6]. Dies ist entscheidend, wenn bestimmte Stoffe oder Fragmente eindeutig identifiziert werden sollen.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die massenspektrometrische Untersuchung des Farbstoffs Rhodamin B (s. Abb. 1.1) und verwandter Spezies. Derartige Farbstoffe haben eine weitreichende Bedeutung in verschiedenen Bereichen der Wissenschaft. Wichtige Einsatzgebiete sind der Betrieb von Farbstofflasern [7] und die biochemischen Techniken der Durchflusszytometrie [8] und der Fluoreszenzmikroskopie [9].

Massenspektrometrischen Fragmentierungseigenschaften sind wichtig, wenn ein Stoff mittels MS nachgewiesen werden soll. Dies ist bei den Rhodaminen beispielsweise bei der Detektion im Abwasser [10], in der Kriminaltechnik [11] und bei der Analyse von gefärbten Stofffasern [12] der Fall. Die Nachweismethoden basieren auf der charakteristischen Fragmentierung der Stoffe, die ähnlich eines Fingerabdrucks spezifisch für eine gegebene Struktur ist. Um die Präsenz eines Stoffes anhand der Massenspektren zu erkennen, ist es daher wichtig, diese Charakteristika mit Strukturmotiven verknüpfen zu können. Diese Verknüpfung für Rhodamin-Farbstoffe herzustellen und die Mechanismen, die diesen Abspaltungsreaktionen zugrunde liegen, einer Aufklärung näher zu bringen, ist Gegenstand dieser Arbeit.

Der experimentelle Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Dissoziation von Rhodamin B durch Laserlicht und Stöße, die an einem FT-ICR-MS durchgeführt wurde.

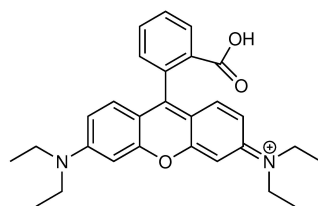


Abbildung 1.1: Rhodamin B.

Als Hauptabspaltungen vom Molekülion zeigen sich zwei 44 Da-Verluste. In der Literatur werden dafür die Möglichkeiten einer Decarboxylierung und eines C_3H_8 -Verlusts angegeben [10, 13]. Unklar ist aber, ob die beiden Signale gleichberechtigt durch die genannten Verluste zustande kommen, ob ein Verlust bevorzugt ist und ob auch beide Signale durch C_3H_8 -Abspaltungen zustande kommen können. Dies mit Hilfe des hohen Auflösungsvermögens des FT-ICR-MS zu klären ist notwendig, wenn vom Auftreten dieser Verluste auf Struktur und Identität eines unbekanntes Stoffes geschlossen werden soll. Sind beispielsweise zwei 44 Da-Verluste im Massenspektrum vorhanden, die beide durch C_3H_8 -Abspaltungen zustande kommen, so könnten einer oder beide fälschlicherweise als CO_2 -Verlust(e) und damit Beweis für die Präsenz einer oder zweier Carboxygruppen interpretiert werden [12]. Daran schließt sich an, dass in der Literatur nicht explizit genannt ist, wo genau im Molekülion die C_3H_8 -Abspaltungen stattfinden, wie sie zusammengesetzt sind und welcher Mechanismus ihrer Entstehung zugrunde liegt [10, 13]. In Rhodamin B ist keine endständige Kette mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen vorhanden, aus der leicht C_3H_8 abgespalten werden könnte. Aus diesem Grund ist von großem Interesse, wie ein derartiger Verlust zustande kommt.

Im Hinblick auf mögliche Mechanismen und die allgemeine Analytik modifizierter Farbstoffe ist von Interesse, wie sich die Hauptabspaltungen verändern, wenn die Struktur des Farbstoffs verändert wird. Außerdem stellt sich die Frage, wie sich Rhodamin B verhält, wenn es nicht unter Electrospray Ionisations (ESI)-Bedingungen im FT-ICR-MS, sondern unter Elektronenionisations (EI)-Bedingungen im ZAB-MS untersucht wird. Dieses Gerät arbeitet nach einem anderen Prinzip als das ICR und bietet neben dem unterschiedlichen Ionisierungsverfahren weitere Möglichkeiten, die Fragmentierungen zu untersuchen. Somit ist es sinnvoll zu prüfen, inwiefern sich die Ergebnisse für die Rhodaminfragmentierung in diesen beiden Gerätetypen gleichen bzw. ergänzen. Diese Fragen sollen in der vorliegenden Arbeit beantwortet werden.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

Das folgende Kapitel enthält einen Abschnitt über den Farbstoff Rhodamin B sowie eine theoretische Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten massenspektrometrischen Methoden. Des Weiteren werden grundlegende Aspekte der Fragmentierungstheorie sowie der für diese Arbeit relevanten Fragmentierungstechniken erklärt.

2.1 Rhodamin B und Farbstoffe

Die Definition eines Farbstoffs besagt, dass er andere Stoffe (möglichst) licht- und waschecht färbt. Farbigkeit entsteht durch das Herausfiltern von Teilen des sichtbaren Lichts und Erzeugung der Komplementärfarbe [14]. Für das menschliche Auge ist dabei der Bereich des elektromagnetischen Spektrums von etwa 380 bis 780 nm von Bedeutung. Wird in diesem Bereich Energie absorbiert, findet eine elektronische Anregung des Farbstoffs statt. Grundlage für die Lichtabsorption bildet dabei das Chromophor, das in der Regel aus einem System konjugierter π -Bindungen besteht. Dabei werden $n\text{-}\pi^*$ oder $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Elektronen induziert, wobei letztere in der Regel die intensiveren sind [15]¹.

Farbstoffe können nach chemischen Kriterien in bestimmte Klassen eingeteilt werden. Dafür werden die strukturellen Grundgerüste zugrunde gelegt, so dass es beispielsweise die Stoffklassen der Anthrachinon-, Triphenylmethan-, Azo-, indigoiden und chinoiden, sowie der Polymethinfarbstoffe gibt. Typische Vertreter sind in Abb. 2.1 gezeigt. Wird in Triphenylmethan eine Etherverbrückung zwischen zwei Benzolringen eingeführt, entsteht das Grundgerüst, aus dem Rhodamin B aufgebaut ist. Da diese Struktur Xanthen (s. Abb. 2.2) enthält, wird Rhodamin B der Klasse der Xanthenfarbstoffe zugeordnet. Weitere, ebenfalls in Abb. 2.2 gezeigte Beispiele für derartige Farbstoffe sind Fluorescein und Rhodamin 6G. Diese Stoffe besitzen sehr hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten. Die-

¹In Übergangsmetallkomplexen können auch die Übergänge der d-Elektronen für die Farbigkeit verantwortlich sein [16].

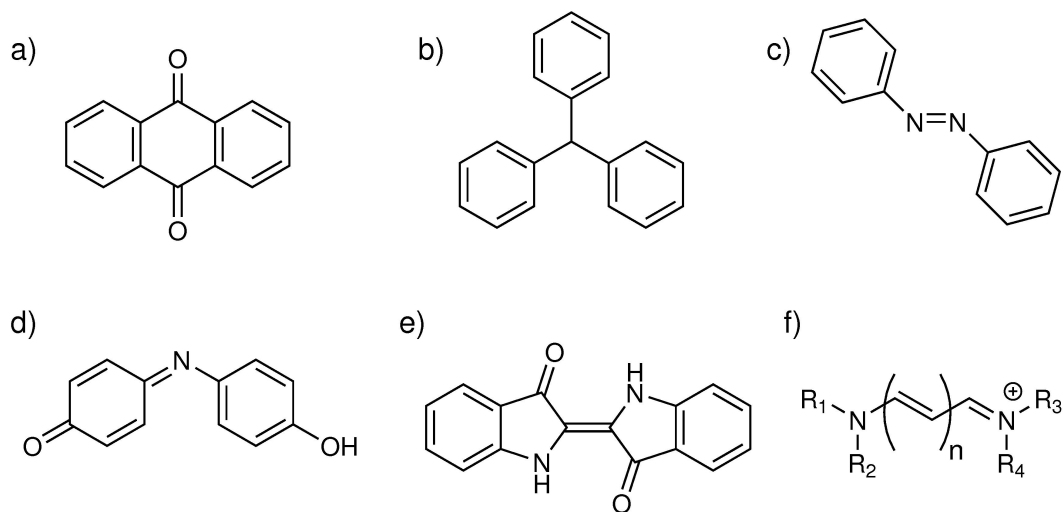


Abbildung 2.1: Übersicht über verschiedene Farbstoff-Grundkörper: a) Anthrachinon, b) Triphenylmethan, c) Azobenzol, d) Indophenol (chinoider Farbstoff), e) Indigo und f) Grundstruktur der Cyanine (Polymethinfarbstoffe).

se liegen in ethanolischer Lösung bei 95 % für Rhodamin 6G, bei 91 % für Fluorescein [17] und 65 % für Rhodamin B (basisches Ethanol) [18]. Dies wird in den in Kapitel 1 angesprochenen Verwendungen dieser Stoffe in der Fluoreszenzmikroskopie und Durchflusszytometrie ausgenutzt. Weitere Einsatzgebiete sind die ebenfalls genannte Nutzung in Farbstofflasern, die Verfolgung von Flussläufen und Transportprozessen in Gewässern [19, 20], der Nachweis von Viren in wässrigen Aggregaten [21] und Versuche zur Arzneimittelresistenz von Zellen [22]. Die Stoffe haben zudem unterschiedliche Absorptions- und Emissionseigenschaften. So liegen die Absorptions- (Abs.) und Fluoreszenzemissionsmaxima (Em.) für die drei genannten Farbstoffe bei: Fluorescein (basisches Ethanol): 500 nm (Abs.) und 540 nm (Em.) [23], Rhodamin 6G (Ethanol): 530 nm (Abs.) und 550 nm (Em.) [24] und Rhodamin B (Ethanol): 554 nm (Abs.) und 580 nm (Em.) [25]. So kann ggf. derjenige Stoff für ein Experiment oder den Laserbetrieb gewählt werden, dessen Wellenlängenbereiche am besten geeignet sind.

2.2 Massenspektrometrie

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene massenspektrometrische Untersuchungsmethoden verwendet. Prinzipiell teilt sich ein derartiges Experiment in drei Be-

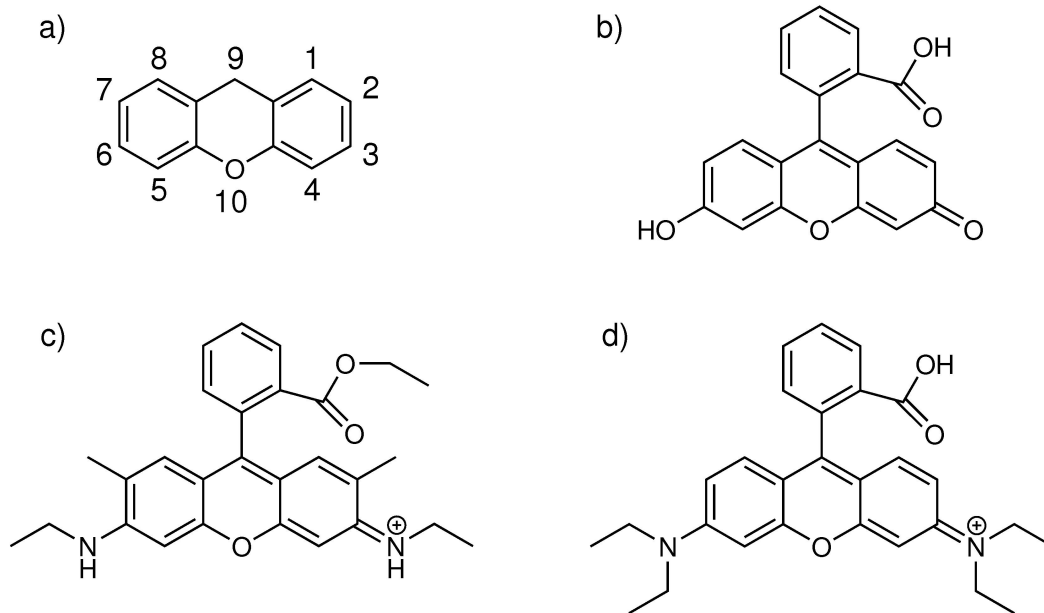


Abbildung 2.2: a) Xanthen, b) Fluorescein, c) Rhodamin 6G und d) Rhodamin B.

reiche auf. Zunächst müssen die Analyten ionisiert und in die Gasphase gebracht werden. Liegen vorgebildete Ionen vor, ist nur der Transfer in die Gasphase nötig. Anschließend erfolgt eine Analyse nach den unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen (m/z -Verhältnissen) und schließlich die Detektion der Ionen. Im Folgenden werden die Prinzipien des Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz- und des ZAB-2F-Massenspektrometers zusammen mit den eingesetzten Ionisierungs- und Detektionsmethoden vorgestellt und, soweit notwendig, im Detail diskutiert.

2.2.1 Ionisierungsmethoden

Analyten können massenspektrometrisch untersucht werden, wenn sie eine oder mehrere Ladungen tragen [2]. Seit der Entwicklung der Massenspektrometrie wurden unterschiedliche Ionisierungsverfahren entwickelt, von denen im Folgenden die Electrospray Ionisation (ESI) und die Elektronen-Ionisation (EI) beschrieben werden.

Electrospray-Ionisation

Die ESI ist eine der am häufigsten eingesetzten Methoden, um einerseits Biomoleküle fragmentierungsarm in die Gasphase zu überführen und zu ionisieren und andererseits polare anorganische Analyten massenspektrometrischen Untersuchungen zugänglich zu machen [2]. Sie wurde zunächst von Dole et al. für die Untersuchung von Polystyrol angewendet [26]. Für die massenspektrometrische Analyse wurde sie später von Fenn et al. weiterentwickelt [27].

Der Name der Methode entstammt dem Vorgehen, eine Analytlösung unter Anlegen einer Spannung (typischerweise 3-4 kV [2]) zwischen einer Spraykapillare und einer zum Analysator hin liegenden Gegenelektrode zu versprühen. Dabei entsteht ein Nebel aus kleinen geladenen Tröpfchen, aus denen am Ende die geladenen Analyten freigesetzt werden. Dieser Vorgang (s. Abb. 2.3) lässt sich in drei Schritte unterteilen. Zunächst werden die Mikrotröpfchen aus der Kapillare gesprüht, anschließend verkleinern sie sich und schließlich werden die Ionen freigesetzt. Im Folgenden wird der Vorgang für die ESI dargestellt, bei der positiv geladene Ionen erzeugt werden.

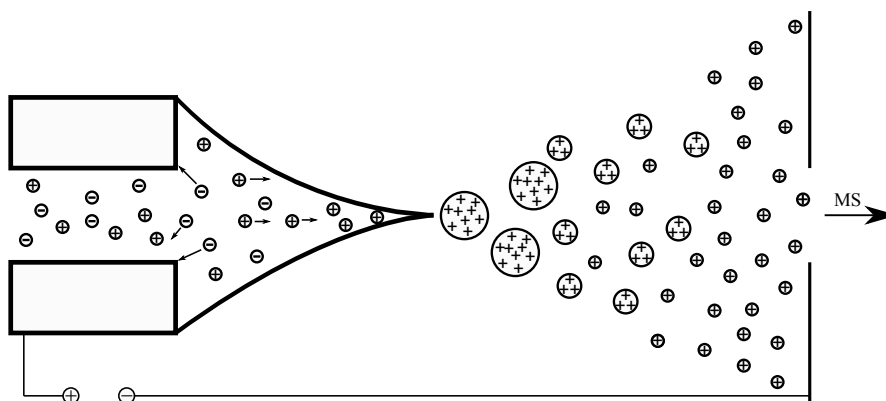


Abbildung 2.3: Darstellung des ESI-Prozesses: Schaltung der Kapillare und der Gegenelektrode, schematischer Prozess der Tröpfchenverkleinerung und Übergang ins Massenspektrometer (MS). Adaptiert mit Erlaubnis aus [28]. Copyright (1993) American Chemical Society.

Im ersten Schritt wirkt das anliegende elektrische Feld auf die Analytlösung in der Kapillare (Innendurchmesser: 75 μm [1]) ein. Die hohe Feldstärke an der Spitze der Kapillare führt zu einer Ladungstrennung innerhalb der Lösung. Um das Feld auszugleichen, sammeln sich im vordersten Teil der Kapillare positiv geladene Teilchen, beispielsweise Protonen aus der zugegebenen Säure oder positiv geladene Analyten. Gleichzeitig formt sich dadurch die Grenzfläche zwischen Lösung und Luft an der Kapillarspitze zu einem

Konus, Taylor-Kegel genannt [29]. Aus diesem Konus bildet sich bei ausreichend hoher Spannung ein Filament aus, aus dessen Ende die geladenen Tröpfchen freigesetzt werden. Diese haben typischerweise eine Größe von $2.8 \mu\text{m}$ [30] und enthalten Ladungen in der Größenordnung von 50000 Elementarladungen [31].

Im zweiten Schritt schrumpfen diese Tropfen durch Verdampfung des Lösungsmittels und Abspaltung von kleineren Tröpfchen. Letzteres geschieht am Rayleigh-Limit, wenn die Tröpfchen so klein geworden sind, dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte die Oberflächenspannung überwiegen. Aufgrund der nicht perfekt sphärischen Gestalt der Tropfen findet dabei keine Coulomb Explosion in gleich große Abkömmlinge statt. Stattdessen bildet sich ähnlich wie beim Taylor-Kegel ein Filament, aus dem Tröpfchen im Größenbereich von hunderten bis wenigen Nanometern freigesetzt werden. Da sich in den Abschnürungen ca. 2 % der Masse, aber ca. 15 % der Ladung des Vorläufer-Tropfens befindet, entstehen hochgeladene kleine Tröpfchen [31].

Im dritten Schritt findet die eigentliche Erzeugung der gasförmigen Analytionen aus den hochgeladenen Tröpfchen statt. Dafür werden zwei Modelle diskutiert. Das ältere „Charged Residue Model“ (CRM) [26, 32] und das etwas jüngere „Ion Evaporation Model“ (IEM) [33, 34]. Im CRM wird davon ausgegangen, dass die Tröpfchengröße durch weitere Verkleinerung derartig niedrige Ausmaße annehmen, dass sie nur noch ein Analytmolekül enthalten. Durch Verdampfen der verbleibenden Lösungsmittelmoleküle des Tröpfchens ist schließlich nur noch der Analyt übrig, der entweder selbst oder durch Assoziation mit Protonen geladen ist. Das IEM beschreibt die Freisetzung der Ionen als Herauslösen einzelner Ionen aus einem Tropfen. Bei kleinen Tropfen wird die elektrische Feldstärke an der Oberfläche so groß, dass Ladungsträger den Tropfen verlassen können. Enthält der Analyt basische Stellen, wird er zusammen mit assoziierten Protonen aus dem Tropfen herausgezogen. Dabei muss die Solvatisierungsenergie des Analyten und der ggf. mit ihm assoziierten Ladungsträger überwunden werden. Die beiden Modelle gelten als Grenzfälle für kleine (IEM) [35] bzw. große Analyten (CRM) [36, 37]. Aufgrund dieses Entstehungsprozesses der Ionen werden in der ESI in der Regel mehrfach geladene Teilchen erzeugt. Gerade bei größeren Molekülen entsteht dadurch eine Ladungsverteilung, die viele verschiedene Ladungszustände umfassen kann.

Elektronen-Ionisation

Die EI ist die klassische Methode, um organische Moleküle bis 1000 Da massenspektrometrisch zu untersuchen. Im Gegensatz zur ESI werden in den meisten Fällen einfach positiv geladene Radikale erzeugt [2]. Außerdem handelt es sich hierbei nicht um ei-

ne Atmosphärendruck-Ionisierung, sondern um eine Ionisierungsmethode, die niedrige Quelldrücke in der Größenordnung von 10^{-3} Pa benötigt [4].

Ein typischer Aufbau für eine EI-Quelle ist in Abb.2.4 gezeigt. Der Ionisierungsmechanismus basiert auf der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl, der aus einem geheizten Filament (meist Rhenium oder Wolfram) emittiert wird, und einer gasförmigen Probe. Die beschleunigten Elektronen führen einen Streuprozess mit der Elektronenhülle der Analyten aus [1]. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt in der Regel 70 eV, da die Ionisierungseffizienz vieler Analyten dort ein Maximum besitzt. Die Ionisierungsenergien der meisten Moleküle liegen im Bereich zwischen 7 und 15 eV. Aus diesem Grund führt die bei der Wechselwirkung stattfindende Energieübertragung zu einer Ionisierung und Anregung (hauptsächlich vibronischer Art) der Analytmoleküle [2]. Der Anregung folgen weitreichende Fragmentierungsreaktionen. Durch diese konkurrierenden und/oder konsekutiven Prozesse entsteht ein charakteristisches Muster für die jeweiligen Analyten, das zur Identifizierung und Strukturanalyse genutzt wird [4].

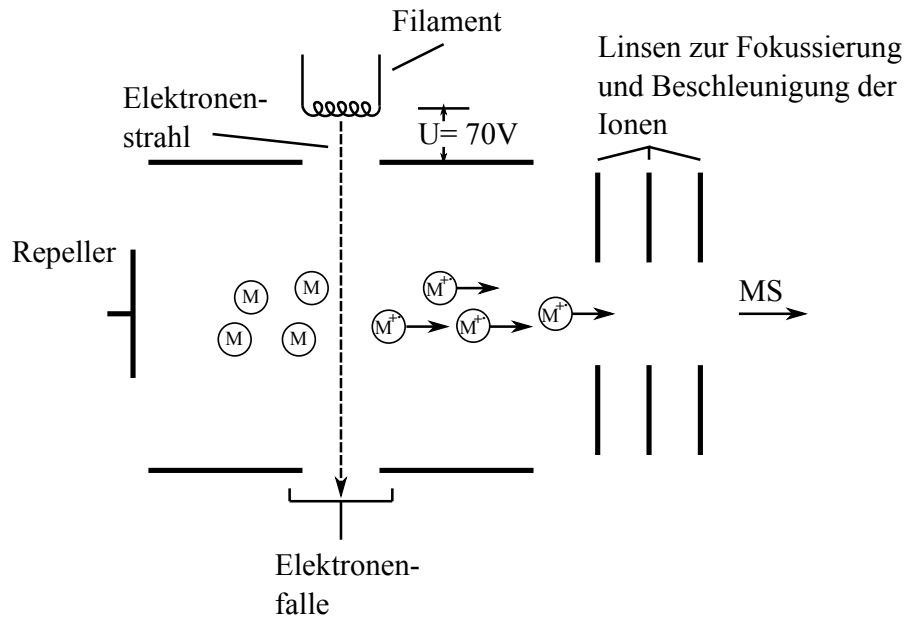


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Elektronenionisationsquelle. Neutrale Analyten sind mit M bezeichnet, die Radikalkationen nach der Ionisierung mit M^+ . Adaptiert aus [38], mit freundlicher Genehmigung von Springer Science+Business Media.

2.2.2 Analysatoren

Die gasförmigen geladenen Spezies, die nach der Ionisierung vorliegen, lassen sich mit Hilfe verschiedener Methoden auf ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis hin untersuchen. Ein Gütekriterium des jeweiligen Analysators ist das Auflösungsvermögen, das im Folgenden beschrieben wird. Anschließend werden das ICR sowie magnetische und elektrostatische Sektorfelder als Analysatoren vorgestellt.

Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen gibt an, ob zwei Signale in einem Massenspektrum voneinander getrennt abgebildet werden können. Sie lassen sich unterscheiden, wenn sie sich maximal bis zu ihrer halben Höhe überlappen [39]. Mathematisch ist es definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m}. \quad (2.1)$$

Δm beschreibt dabei die Breite eines Signals auf halber Höhe [2]. Nach Gleichung 2.1 würde bei einem Auflösungsvermögen von $5 \cdot 10^5$ ein Signal mit einer Position von m/z 500 eine Halbwertsbreite von 1 mDa besitzen. Damit könnte es von einem weiteren Signal unterschieden werden, das bei m/z 500.001 (oder einem höheren m/z -Wert) bzw. bei m/z 499.999 (oder niedriger) liegt.

Ein sehr hohes Auflösungsvermögen wird immer dann benötigt, wenn aus einer Signalposition die genaue Elementarzusammensetzung des Ions bestimmt werden soll. Eine Anwendung dessen ist in Abschnitt 4.1.1 der vorliegenden Arbeit gezeigt.

Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz

Die ICR-Technik wird seit 1951 in Forschungsgeräten verwendet [40]. Seit 1974 wird diese Methode mit Fourier Transformation gekoppelt, sodass heutzutage Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (*Fourier transform ion cyclotron resonance*, FT-ICR)-Massenspektrometer eingesetzt werden [41, 42]. Diese Geräte bieten sehr hohe Auflösungsvermögen (10^7 und mehr [43], s.u.). Sie können mit verschiedenen Ionisierungsverfahren sowie tandemmassenspektrometrischen (MS/MS) Methoden kombiniert werden. Zu ersteren zählen heutzutage am häufigsten die ESI, sowie die Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation (*matrix-assisted laser desorption/ionization*, MALDI) [2], es

wurden aber auch EI, Chemische Ionisierung und Photoionisation eingesetzt [39]. Als MS/MS-Methoden sind beispielsweise resonante und nicht-resonante stoßinduzierte Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) [44], Infrarot-Multiphotonendissoziation (*infrared multiphoton dissociation*, IRMPD) [45], Ultraviolett-Photodissoziation (*ultraviolet photodissociation*, UVPD) [46], Elektroneneinfangdissoziation (*electron capture dissociation*, ECD) [47], Elektronentransferdissoziation (*electron transfer dissociation*, ETD) [48] und schwarzkörperstrahlungsinduzierte Dissoziation (*blackbody infrared dissociation*, BIRD) [49] zu nennen. Zur Kopplung mit einem ICR wurden beispielsweise ein Quadrupol gefolgt von einer Kollisionszelle (Qq-FT-ICR [50]) und eine lineare Ionenfalle (LTQ-FT-ICR [51]) realisiert.

Das Funktionsprinzip der ICR-Technik basiert auf der Bewegung eines Ions in einem Magnetfeld. Abb. 2.5 stellt ein derartiges Verhalten dar. Hat das Ion mit der Ladung q

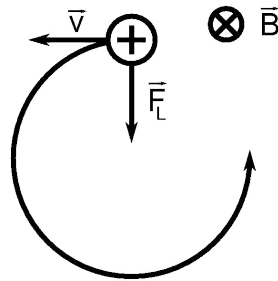


Abbildung 2.5: Auswirkung der Lorentzkraft \vec{F}_L auf ein positiv geladenes Teilchen der Ladung q mit einer Geschwindigkeitskomponente \vec{v} senkrecht zu einem Magnetfeld \vec{B} . Grafik adaptiert mit Genehmigung aus [52]. Copyright (1991) American Chemical Society.

eine Geschwindigkeitskomponente \vec{v} senkrecht zur Magnetfeldrichtung \vec{B} , wird es nach der Gleichung 2.2 von der Lorentzkraft \vec{F}_L abgelenkt

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}. \quad (2.2)$$

Aus dieser Bewegung resultiert eine Kreisfrequenz ω_c , die auch als Zyklotronfrequenz ν_c ausgedrückt werden kann,

$$\omega_c = 2\pi\nu_c = \frac{zeB_0}{m}. \quad (2.3)$$

Dabei wurde q durch ze (z = Ladungszahl, e = Elementarladung) ersetzt. B_0 ist das Magnetfeld in z -Richtung und m die Masse. Die Umlauffrequenz ist dabei spezifisch für

ein m/z -Verhältnis und unabhängig vom Radius der Kreisbahn. Sie wird nach Gleichung 2.3 außerdem nur noch von der Magnetfeldstärke beeinflusst.

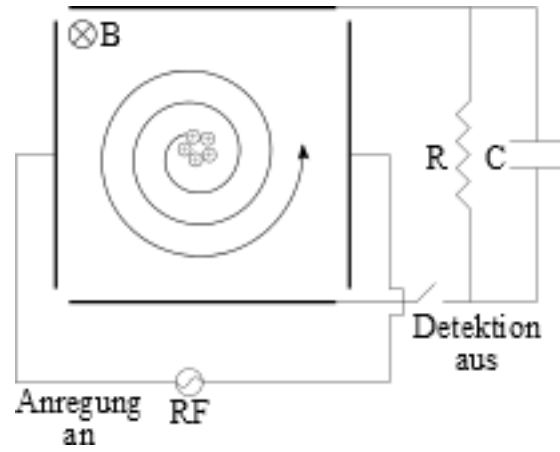
Viele der heute verwendeten supraleitenden Magnete haben Flussdichten von 7 T oder höher. Der stärkste bis heute produzierte ICR-Magnet hat eine magnetische Flussdichte von 21 T [53]. Typische Werte für Zyklotronfrequenzen in einem 9.4 T-Magnetfeld sind 1.4 MHz für ein m/z 100-Ion, 290 kHz für ein m/z 500-Ion und 140 kHz für ein m/z 1000-Ion.

Die Radien, welche die oben genannten Ionen aufgrund ihrer thermischen Bewegung erreichen können, betragen $25\ \mu\text{m}$, $55\ \mu\text{m}$ und $78\ \mu\text{m}$ in obiger Reihenfolge. Für eine Detektion sind diese Radien zu gering, außerdem sind die Ionen auf ihrem Orbit zufällig verteilt, so dass sie kein elektronisch messbares Signal erzeugen würden. Um diese beiden Hindernisse zu überwinden, wird für Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses deren charakteristische Zyklotronfrequenz eingestrahlt. Dies geschieht über zwei gegenüberliegende Anregungselektroden (s. Abb. 2.6). Durch die Einstrahlung nehmen die Teilchen Energie auf, vergrößern ihre Umlaufbahn und werden gleichzeitig zu einem kohärenten Ionenpaket zusammengefasst. Ein solches Ionenpaket, das - abhängig von den Zelldimensionen - auf einer Bahn mit einem Radius im ein- bis zweistelligen Millimeterbereich kreist [39, 43], kann an zwei gegenüberliegenden Detektorplatten nachgewiesen werden. Sollen mehrere Ionensorten mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen angeregt werden, wird ein Breitbandpuls in Form eines „Chirps“ oder mittels *stored waveform inverse Fourier transform* (SWIFT) eingestrahlt [54].

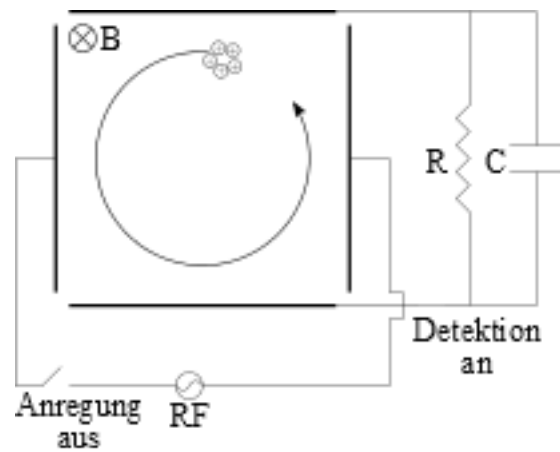
Die Ionen müssen sich während der Messung innerhalb der ICR-Zelle befinden. Um dies zu erreichen, wird entlang des Magnetfelds ein Speicher-Potential angelegt, das die Bewegung der Teilchen auf die Zelle beschränkt. Durch dieses elektrische Feld verändern sich die Bewegungsgleichungen, die für die Ionen gelten. Deren ungestörte Zyklotron-Bewegung teilt sich dann in zwei Komponenten auf, die reduzierte Zyklotron-Bewegung ω_+ und die Magnetron-Bewegung ω_- . Die Formeln zur Berechnung dieser beiden Größen sowie der Speicher-Kreisfrequenz ω_z finden sich in Anhang A. Die Zyklotron-, Magnetron- und die Speicher-Bewegungen überlagern sich schließlich zur in Abb. 2.7 gezeigten Gesamttrajektorie.

Die Frequenzen der reduzierten Zyklotronbewegung sind deutlich höher als die der Magnetron- und der Trappingoszillationen. Ein Ion des m/z -Verhältnisses 100 in der in [39] genannten Zelle² hat beispielsweise Frequenzen von $\nu_+=1\ \text{MHz}$, $\nu_z=10\ \text{kHz}$ und

²Es handelt sich um eine kubische Zelle von 2 in Kantenlänge, in der die Ionen in einem 7 T-Feld mit einer Trapping-Spannung von 2 V gespeichert werden.



(a) Anregung durch breiten RF-Puls



(b) Detektion

Abbildung 2.6: Schema der a) Anregung und b) Detektion in der ICR-Zelle mit einem Ionenpaket \oplus , gezeigt in der xy-Ebene, die Richtung des Magnetfelds (z-Achse) ist senkrecht zur Ebene. Adaptiert aus [55], Copyright (2002), mit Erlaubnis von Elsevier.

$\nu_- = 40$ Hz. Für die Detektion ist im üblicherweise betrachteten Massenbereich daher nur die (reduzierte) Zyklotronbewegung von Interesse [39].

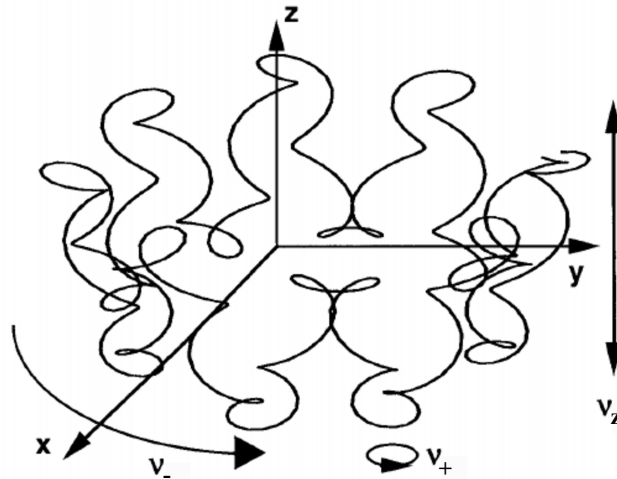


Abbildung 2.7: Darstellung der (reduzierten) Zyklotron- (ν_+), Magnetron- (ν_-) und Trapping- (ν_z) Oszillationen innerhalb einer ICR-Zelle. Adaptiert aus [39], Copyright (1998), mit Erlaubnis von John Wiley and Sons und [56], Copyright (1995), mit Erlaubnis von Elsevier.

Die Detektion erfolgt in der Zeitdomäne. Dabei überlagern sich die Bewegungen aller Ionenwolken mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen zu einem Gesamtsignal an den Detektorplatten. Durch die Fourier Transformation wird dieses zeitliche Spektrum in das frequenzabhängige Spektrum umgerechnet und aus den Frequenzen das m/z -Spektrum bestimmt. Die untere Grenze für die Detektion liegt in der Größenordnung von 190 Ionen [39].

Sektorfeldgeräte

Sektorfeldgeräte bedienen sich magnetischer und elektrostatischer Felder, um die Flugbahnen der Ionen zu beeinflussen [2]. Im Magnetfeldsektor durchfliegen die Ionen ein zu ihrer Bewegungsrichtung senkrecht stehendes Magnetfeld. Die Lorentzkraft lenkt dabei die Ionen orthogonal zu diesen beiden Richtungen aus. Dadurch dient das Gerät der Richtungsfokussierung, denn durch die Ablenkung der geladenen Teilchen im Magnetfeld werden Ionen unterschiedlicher m/z -Verhältnisse in unterschiedliche Richtungen gelenkt.

Dieses Verhalten lässt sich beschreiben, wenn berücksichtigt wird, dass die Lorentzkraft \vec{F}_L der Zentripetalkraft \vec{F}_C entspricht. Dies ist in Gleichung 2.4 dargestellt. In dieser und in den folgenden Gleichungen sind die Beträge der vektoriellen Größen angegeben.

$$F_L = qvB = \frac{mv^2}{r_m} = F_C \quad (2.4)$$

Die Zuordnung der Variablen entspricht jener aus Abschnitt 2.2.2. r_m ist der Radius der Kreisbahn, auf die die Ionen eines bestimmten m/z-Verhältnisses im Magnetfeld gebracht werden. Durch Umstellen erhält man einen Ausdruck für diesen Bahnradius:

$$r_m = \frac{mv}{qB} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{q}}. \quad (2.5)$$

Darin ist U die Beschleunigungsspannung. Aus dem mittleren Teil von Gleichung 2.5 lässt sich erkennen, dass der magnetische Sektor die Teilchen nach ihrem Impuls aufteilt. Verändert sich der Impuls bei gleichbleibender Ladung und konstantem Magnetfeld, ändert sich der Bahnradius. Dies entspricht dem oben angesprochenen Prinzip der Richtungsfokussierung. Im zweiten Teil der Gleichung wird die Geschwindigkeit der Teilchen mit Hilfe der kinetischen Energie ausgedrückt, die sie in der Beschleunigungsstrecke der Ionenquelle erhalten (s. Gl. A.4 in Anhang A). Daraus lässt sich die Bestimmungsgleichung für das m/z-Verhältnis der Ionen erhalten:

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 B^2 e}{2U}. \quad (2.6)$$

Hier wurde q ebenfalls durch ze ersetzt [57]. Gleichung 2.6 zeigt, dass bei gegebener Beschleunigungsspannung U zwei Möglichkeiten existieren, um das Masse-zu-Ladungsverhältnis zu bestimmen. Zum einen können die Ionen in einem konstanten Magnetfeld auf eine fotografische Platte abgebildet werden [58]. Da unterschiedlich schwere, aber gleich geladene Ionen verschiedene Flugbahnen haben, treffen sie an unterschiedlichen Punkten auf diese Platte. Die andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Gerätes, in dem die Ionen den Detektor, meist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), nur über eine vorgegebene Flugbahn erreichen können. Der Radius r_M hat in diesen Geräten einen festen Wert. Durch Veränderung der magnetischen Flussdichte lassen sich Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse auf diese stabile Flugbahn und schließlich durch einen Austrittsspalt in den Detektor bringen und nachweisen [59].

Das Auflösungsvermögen eines einzelnen magnetischen Sektorfeldinstruments liegt im Bereich 2000 bis 7000 [2]. Begrenzt wird es u.a. durch die Energieverteilung der Ionen. Aufgrund der Boltzmann-Verteilung bei den in der EI-Quelle vorherrschenden Temperaturen (150-250 °C [2]) und Feld-Inhomogenitäten haben die Teilchen keine einheitliche kinetische Energie. Deshalb können zwei Teilchen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen denselben Impuls haben und werden vom magnetischen Sektorfeld nicht getrennt. Um dies zu verhindern und das Auflösungsvermögen zu verbessern, kann der Magnetsektor mit einem elektrostatischen Sektorfeld (elektrostatischer Analysator, ESA) kombiniert werden. Das ESA-Feld lässt nur Teilchen mit einer vorgegebenen kinetischen Energie passieren. Dadurch dient es nicht der Massenselektion, sondern ermöglicht als Geschwindigkeitsfokus die Auftrennung nach kinetischen Energien der Ionen [57]. Zur mathematischen Beschreibung des Analysators wird die elektrostatische Kraft mit der Zentripetalkraft gleichgesetzt:

$$F_e = qE = \frac{mv^2}{r_e} = F_C. \quad (2.7)$$

E ist die elektrische Feldstärke im Analysator. Durch Umstellen erhält man daraus

$$r_e = \frac{mv^2}{qE} = \frac{2U}{E}. \quad (2.8)$$

Dies zeigt, dass ein stabiler Radius für die Durchquerung des ESA-Feldes von der kinetischen Energie der Teilchen abhängt [57].

Eine Kombination aus magnetischem und elektrostatischem Analysator wird doppel-fokussierendes Instrument genannt, weil es die Richtungs- (B) und Geschwindigkeits-fokussierung (ESA) miteinander kombiniert. Es werden zwei verschiedene Geometrien verwendet, die sich in der Art, wie die Ionen detektiert werden, unterscheiden. Zunächst wurde von Mattauch und Herzog die nach ihnen benannte Geometrie entwickelt, bei der ein Magnetfeld einem ESA-Feld nachgeschaltet wird. In dieser Anordnung werden alle Ionen eines bestimmten m/z -Bereichs separiert und auf eine Ebene fokussiert. Die Detektion erfolgt auf einer Fotoplatte [58]. In der Nier-Johnson-Geometrie befindet sich ebenfalls der elektrostatische Analysator vor dem magnetischen Analysator. Die Ionen werden hierbei durch Veränderung des Magnetfelds und Nachschalten eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV, s.u.) detektiert [60]. Werden die Positionen der beiden Sektorfelder miteinander vertauscht, erhält man die umgekehrte Nier-Johnson-Geometrie [61] (s. Abb 2.8), wobei die Reihenfolge der Analysatoren keinen Unterschied für die Massentrennung macht [1].

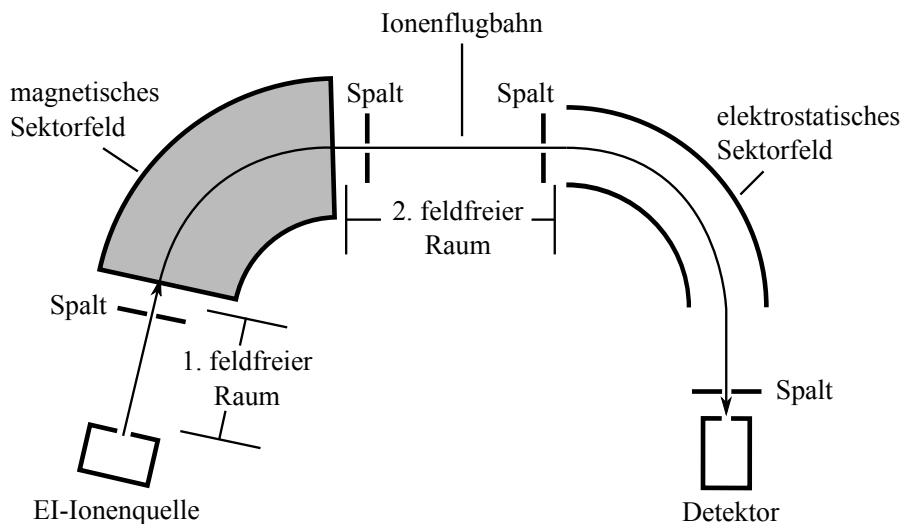


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Ionenflugbahn in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer der umgekehrten Nier-Johnson-Geometrie. Adaptiert aus [38], mit freundlicher Genehmigung von Springer Science+Business Media.

2.2.3 Detektoren

Über die Detektoren werden die ionisierten und nach m/z -Verhältnis aufgetrennten Spezies schließlich nachgewiesen. Für die vorliegende Arbeit sind das ICR und der Sekundärelektronenvervielfacher von Bedeutung.

ICR

Wie beschrieben, dient das ICR gleichzeitig als Massenanalysator und Detektor. Für eine genauere Beschreibung, s. Abschnitt 2.2.2.

Sekundärelektronenvervielfacher

Ein weiterer Detektor ist der SEV [62]. Er basiert auf dem Prinzip, dass Ionen mit genügend Energie auf eine Metalloberfläche, beispielsweise einer Beryllium-Kupfer-Legierung [63], treffen und Elektronen herausschlagen. Diese im ersten Schritt erzeugten Elektronen werden in Richtung einer zweiten Elektrode beschleunigt und lösen ihrerseits weitere Elektronen heraus. Dabei setzt jedes Elektron mehrere neue frei [62]. In der Re-

gel werden 12 bis 15 derartige Elektroden, Dynoden genannt, hintereinander geschaltet, wodurch ein Lawineneffekt erzeugt wird. Die Spannungsdifferenz zwischen zwei benachbarten Dynoden liegt in der Größenordnung von 100 V [2]. Mit diesem Aufbau werden Verstärkungen in der Größenordnung von 10^7 erreicht [63]. Der Strom an der letzten Dynode wird als Detektorsignal gemessen, wobei das Ausgangssignal proportional zu Zahl und Impuls der einfallenden Ionen ist [4].

2.3 Fragmentierungstheorie und -methoden

In Massenspektrometern werden nicht nur die eigentlichen Analyten untersucht, sondern auch Zerfallsprodukte, die durch energetische Anregung dieser Ionen entstehen. Die zum Zerfall nötige Energie kann beispielsweise durch Stöße, Wechselwirkung mit Photonen oder während des Elektronenionisationsprozesses übertragen werden. Das Fragmentierungsverhalten nach dieser Anregung lässt sich durch die im Folgenden vorgestellte Quasi-Equilibrium-Theorie (QET) beschreiben, die Prinzipien der für die vorliegenden Arbeit wichtigen Fragmentierungsmethoden finden sich im Anschluss daran.

2.3.1 Quasi-Equilibrium-Theorie

Fragmentierungen, die Ionen in Massenspektrometern ausführen, sind eine Serie von kompetitiven und gegebenenfalls konsekutiven unimolekularen Reaktionen [57]. Sie lassen sich mit der von der RRKM-Theorie [64] abstammenden Quasi-Equilibrium-Theorie beschreiben [65]. Diese berechnet die Ratenkonstante k einer unimolekularen Reaktion basierend auf dem Vergleich der Zahl der Zustände im jeweiligen Übergangszustand und in der angeregten Spezies selbst. Dafür legt sie u.a. zugrunde, dass die Anregungsenergie schnell gegenüber den Dissoziationsprozessen im Ion verteilt werden muss [2] und der Fragmentierungsprozess somit statistisch beschrieben werden kann [57].

Der Ausdruck für die Ratenkonstante, den die QET liefert, lässt sich in die folgende einfache Form entwickeln:

$$k = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} . \quad (2.9)$$

Darin ist ν ein Frequenzfaktor, E die interne Energie, die das Teilchen besitzt, E_0 die Schwellenenergie für einen bestimmten Prozess und s die Anzahl der Oszillatoren [2].

Reaktionen laufen schneller ab, wenn die Ionen eine höhere interne Energie E besitzen. Ebenso führt eine niedrigere Schwellenenergie E_0 zu einer schnelleren Reaktion, wenn

die innere Energie dieselbe ist [57].

Eine Dissoziation kann nicht schneller ablaufen, als die beteiligten Atome auseinanderschwingen. Für reine Bindungsdissoziationsreaktionen entspricht somit der Frequenzfaktor ν der Schwingungsfrequenz der brechenden Bindung [2]. Für Umlagerungsfragmentierungen ist er niedriger, weil nicht alleine eine Schwingung ausschlaggebend ist, sondern auch wie schnell Bindungswinkel geändert und gegebenenfalls Gruppen transportiert werden [66].

Je höher die Zahl der Oszillatoren s , die dem Molekül zur Verfügung stehen, desto größer ist auch die Zahl der Möglichkeiten, die Anregungsenergie zu verteilen. Um eine bestimmte Schwellenenergie in der gleichen Zeit zu überschreiten, ist dann mehr Anregungsenergie notwendig.

Ob und mit welchem Anteil ein Fragmention gebildet wird, hängt von dem energieabhängigen Verlauf der Ratenkonstanten aller beteiligten Reaktionen ab. Für Reaktionen eines Vorläuferions mit gegebenem s und E sind E_0 und ν entscheidend. So zeichnen sich Umlagerungsfragmentierungen in der Regel durch niedrige Schwellenenergien und kleine Frequenzfaktoren aus und dominieren niederenergetische Prozesse. Einfache Bindungsspaltungen besitzen in der Regel höhere Aktivierungsenergien und hohe Frequenzfaktoren. Bei höheren internen Energien überwiegt daher der hohe Frequenzfaktor einer einfachen Bindungsspaltung und diese Reaktionen dominieren. Bei mittleren Energien gibt es einen Wert, an dem sich die $k(E)$ -Kurven einer Umlagerungsfragmentierung und einer Bindungsdissoziation schneiden und beide Reaktionen gleich schnell ablaufen [67].

2.3.2 CID und SORI-CID

Das Grundprinzip der stoßinduzierten Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) ist die Fragmentierung von Ionen durch Umwandlung von kinetischer in interne Energie. Dies geschieht durch inelastische Stöße, die von den Ionen ausgeführt werden, nachdem diese gegen neutrale Stoßgasmoleküle beschleunigt wurden. Als Stoßpartner werden beispielsweise Helium, Argon oder Stickstoff eingesetzt. Die CID-Methode wird häufig zur Strukturaufklärung von Molekülen eingesetzt [4]. Dies beinhaltet Analyten mit niedriger molarer Masse, beispielsweise Ammonium-Verbindungen [68], aber auch Proteine [69], Protein-Komplexe [70], Saccharide [71], Lipide [72] und Nukleotide [73].

Die Stoßbedingungen lassen sich abhängig von der kinetischen Energie, die den Ionen vor dem Stoß zugeführt wird, in zwei Bereiche unterteilen. Es gibt zum einen das low energy-(LE, 1-300 eV) und zum anderen das high energy-Gebiet (HE, 1-25 keV). HE-

Stoßbedingungen finden sich in der Regel an Flugzeit- und Sektorfeld-Massenspektrometern, LE-Bedingungen an Tripelquadrupolgeräten, Ionenfallen und FT-ICRs [74].

Die Energie, die maximal bei einem Stoß auf ein Teilchen der Masse m_{AB} übertragen wird, das sich mit der kinetischen Energie im Labormaßstab E_{LAB} bewegt und mit einem Stoßpartner der Masse m_N kollidiert [2], lässt sich mit Hilfe der *center-of-mass*-Kollisionsenergie (Gl. 2.10) berechnen,

$$E_{CM} = E_{LAB} \frac{m_N}{m_N + m_{AB}}. \quad (2.10)$$

Argon beispielsweise hat eine molare Masse von 39.948 Da, Rhodamin B von 443.233 Da. Somit wird bei einem Stoß dieser beiden Teilchen maximal der Anteil von 0.083 an der Bewegungsenergie auf das Rhodamin B-Ion übertragen. Bei einem 1 keV-Stoß entspricht dies einer Energie von 83 eV, bei einem 10 eV-Stoß würde die interne Energie des Ions nur um maximal 830 meV zunehmen. Zum Vergleich sind in Tab. 2.1 Bindungsdissoziationsenergien (BDE) einiger chemischer Bindungen angegeben. Diese Werte zeigen, dass für HE-Stöße eine einzelne Kollision ausreichen kann, um die benötigte Energie zu übertragen. Im LE-Bereich sind hingegen viele Stöße notwendig, bis genügend Anregungsenergie für die Dissoziation vorhanden ist.

Tabelle 2.1: BDEs verschiedener C-C- und N-C-Bindungen.

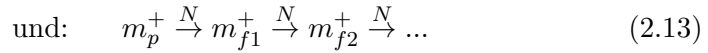
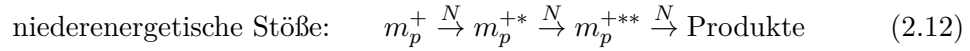
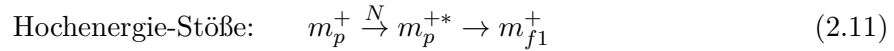
Spezies ^a	BDE/eV	Spezies ^a	BDE/eV
H ₃ C — CH ₃	3.81 ^b	C ₂ H ₅ — CH ₃	3.69 ^b
(CH ₃) ₂ CH — CH ₃	3.60 ^b	Ph — CH ₂ — CH ₃	3.04 ^b
H ₂ C = CH ₂	7.07 ^c	HC ≡ CH	9.97 ^c
H ₃ C — NH — CH ₃	3.56 ^d	Ph — NH — CH ₃	3.10 ^e

^a Die Bindung, auf die sich der BDE-Wert bezieht, ist rot markiert, ^b [75], ^c [76], ^d [77], ^e [78].

Unabhängig von der übertragenen Energie besteht eine stoßinduzierte Dissoziation aus zwei Phasen. Zunächst findet die Anregung statt. Der zeitliche Rahmen für die Wechselwirkung mit den Stoßpartnern liegt im Bereich von 10^{-15} s für HE-Stöße [2] bis 10^{-13} – 10^{-14} s für niederenergetische Wechselwirkungen [74]. Im zweiten Schritt fragmentieren die Ionen nach Schwingungsumverteilung.

Die Hochenergie-Stöße finden meist unter Einfachstoß-Bedingungen statt, während die niederenergetischen Stöße unter Mehrfachstoß-Bedingungen ablaufen (s.o.). Dies lässt

sich schematisch mit den folgenden Gleichungen ausdrücken [74].



In den Gleichungen sind m_p^+ das Vorläuferion, m_{f1}^+ und m_{f2}^+ Fragmentionen und N der neutrale Stoßpartner. Neutrale Abspaltungen aus den jeweiligen Vorläuferionen sind nicht angegeben.

Bei den hochenergetischen Stößen findet in der Regel eine elektronische Anregung der Ionen statt [79]. Die Fragmentierung erfolgt nach Konversion in einen hoch schwingungsangeregten Grundzustand des Ions und Umverteilung der Schwingungsenergie [74]. Wenn den Fragmenten danach noch ausreichend Energie zur Verfügung steht, können sie weitere Fragmentierungen ausführen.

Finden die Kollisionen unter niederenergetischen Bedingungen statt, zeigen die Ionen deutlich andere Fragmente als im HE-Bereich [74]. Die LE-Methoden werden auch als „*slow heating*“ -Verfahren bezeichnet [80]. Damit wird ausgedrückt, dass die interne Energie, in diesem Fall Schwingungsenergie, über einen für massenspektrometrische Verhältnisse relativ langen Zeitraum (Millisekunden bis Sekunden im FTICR) langsam erhöht wird. Dabei werden, je nach Energiezufuhr, die niederenergetischsten Zerfallswege angeregt. Wie in Gleichung 2.12 beschrieben, wird dabei Energie akkumuliert, bis die benötigte Schwellenenergie für den jeweiligen Prozess überschritten wird. Werden die Fragmente weiterhin angeregt, können auch sie Stöße erleiden und weiter abgebaut werden (Gl. 2.13) [74].

In FTICR-Geräten wird als niederenergetische Aktivierungsmethode häufig die *sustained off-resonance irradiation collision-induced dissociation* (SORI-CID) eingesetzt. Hierbei werden Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses nicht direkt mit ihrer Resonanzfrequenz angeregt, sondern mit einer Frequenz, die von der Zyklotronfrequenz verschieden ist. Üblicherweise liegt die Differenz in der Größenordnung von 300 Hz bis 2 kHz [44]. Dadurch erfahren die Ionen keine konstante Erhöhung ihrer kinetischen Energie, sondern durchlaufen Zyklen von Beschleunigung und Abbremsung. Ein typischer Ablauf für eine derartige Bewegung ist in Abb. 2.9 gezeigt.

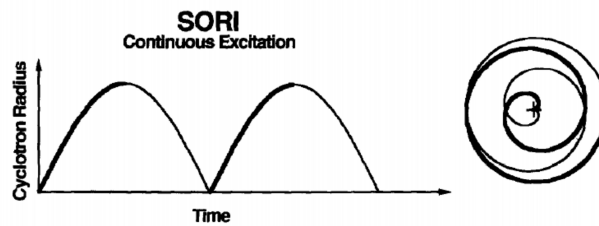


Abbildung 2.9: Links: Darstellung der zeitlichen Radialbewegung der mit SORI angeregten Ionen und rechts: Trajektorie der Ionenbahn. Nachdruck aus [54], Copyright(1996), mit Genehmigung von Elsevier.

Dieses Vorgehen ermöglicht es zum einen, den Ionen nur eine begrenzte Menge an kinetischer Energie zuzuführen und zum anderen, sie über einen längeren Zeitraum (üblicherweise Millisekunden bis Sekunden) anzuregen, ohne dass sie aus der Zelle geschleudert werden. Dadurch erreicht man die oben beschriebene schrittweise Erhöhung der internen Energie und Bevölkerung der niederenergetischen Zerfallswege [74]. Während eines Zyklus, der etwa eine Millisekunde dauert, vergrößert sich die interne Energie um einen Betrag in der Größenordnung von Millielektronenvolt, so dass sie je nach Anregungsdauer im ein- bzw. niedrigen zweistelligen Elektronenvolt-Bereich liegt [81].

2.3.3 Photodissoziation

Neben Stößen kann auch über Photonen Energie in das Molekülion übertragen werden. Dazu werden die Ionen beispielsweise in einer ICR-Zelle gespeichert und dort mit Laserlicht bestrahlt. Welche Prozesse bei diesem Vorgang ablaufen, hängt von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes ab. In der Peptid- und Proteinanalytik werden hauptsächlich Infrarot-Photonen von CO₂-Lasern eingesetzt, um die Polymere zu fragmentieren (IRMPD). Dabei wird die Energie direkt als Schwingungsenergie im Molekül gespeichert. Im Falle der Fragmentierung von Farbstoffen werden hingegen Laser im sichtbaren Bereich eingesetzt, beispielsweise Argon-Ionen Laser mit den Hauptlinien im grünen und blauen Bereich (514.5 nm und 488 nm). Die Energie eines derartigen Photons ($E(514.5 \text{ nm}) = 2.38 \text{ eV}$, $E(488 \text{ nm}) = 2.51 \text{ eV}$) reicht nicht aus, um C-C- oder N-C-Bindungen zu brechen (s. Abschnitt 2.3.2). Aus diesem Grund muss ein Prozess, der zur Fragmentierung dieser Bindungen führt, mittels zwei oder mehr Photonen ablaufen. Im Folgenden werden drei in der Literatur ([82–84]) diskutierte Modelle für derartige Photodissoziationen (PD) vorgestellt.

Zunächst findet die Absorption des ersten Photons statt. Dabei kommt es zu einer elektronischen Anregung des Analyten. Diese Anregung erfolgt vertikal und abhängig von der Energie des Photons wird der erste angeregte Zustand³ (S_1) in der Regel in einem angeregten Schwingungszustand erzeugt. Anschließend erfolgen photochemische und photophysikalische Prozesse mit unterschiedlichen Raten. Läge der Analyt in flüssiger Phase vor, würde zunächst die Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des S_1 innerhalb von 10^{-12} s ablaufen (diese Relaxationszeit gilt auch für angeregte Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand). Diese Relaxation resultiert aus Stößen mit dem Lösungsmittel [85]. Liegt das Ion im Ultrahochvakuum des FT-ICR-MS vor, fehlt diese Art der Wechselwirkung, sodass keine Schwingungsenergie durch Stöße verloren geht. Die anschließenden Reaktionsmöglichkeiten des S_1 sind strahlender oder strahlungsloser Natur. Es handelt sich dabei um Fluoreszenz, Phosphoreszenz, innere Umwandlung (*internal conversion*, IC), Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) und chemische Reaktionen.

Das erste Modell, das einen Zweiphotonenprozess beschreibt, geht davon aus, dass sich nach der Absorption des ersten Photons ein strahlungsloser Prozess in Form von IC oder ISC anschließt. Bei IC findet ein Übergang in den hoch schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand (S_0) des Ions statt. Daran schließt sich die Absorption des zweiten Photons an, wodurch die Dissoziationsschwelle überschritten wird und die Fragmentierung stattfindet. Alternativ kann aus dem S_1 auch ISC in den ersten Triplettzustand T_1 erfolgen. Findet von dort die Absorption des zweiten Photons statt, bevor der Zustand durch Phosphoreszenz deaktiviert wird, läuft auch hier der Dissoziationsvorgang ab [82, 84].

Das zweite Modell bezieht sich auf einen Mehrphotonenprozess. Hierbei findet aus dem S_1 ein strahlender Übergang in den S_0 in Form von Fluoreszenz statt. Aufgrund des Frank-Condon-Prinzips werden dadurch in der Regel angeregte Schwingungszustände des S_0 erzeugt. Eine Abkühlung durch Emission von IR-Photonen kann ablaufen. Dies geschieht jedoch mit einer relativ niedrigen Rate, die in der Größenordnung von s^{-1} liegt⁴. Durch Absorption eines zweiten Photons wird der S_1 in höheren Schwingungszuständen als zuvor bevölkert. Daran schließt sich wiederum rotverschobene Fluoreszenz in noch höhere Schwingungszustände des S_0 an. Diese Absorptions/Emissionszyklen erhöhen die im Ion gespeicherte Schwingungsenergie, bis es zur Dissoziation kommt [83, 84].

³In diesem Abschnitt werden die Prozesse für geradelektronische Ionen beschrieben, so dass es sich bei den fraglichen Zuständen um Singlett- bzw. Triplettzustände handelt.

⁴Bestimmt für 1,3,5-Trifluorbenzol in [82].

Das dritte Modell ist eine Kombination der beiden oben genannten Vorstellungen: Auf die Absorption des ersten Photons folgen einige Fluoreszenz/Absorptionszyklen, bis statt Fluoreszenz eine IC in den hoch angeregten S_0 stattfindet und durch Absorption eines weiteren Photons die Dissoziationsschwelle überschritten wird [82].

2.3.4 MIKES und Vorläuferionenscans

In diesem Abschnitt werden metastabile Zerfälle von Ionen besprochen, die mit einem doppelfokussierenden Sektorfeldinstrument beobachtet werden können. Das Gerät, an dem die Messungen für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden, ist mit einer EI-Quelle ausgestattet (s. Abschnitt 3.2.6). Die Möglichkeit, eine ESI-Quelle zu verwenden, bestand nicht.

Anders als weiche Ionisierungsverfahren wie die ESI erzeugt die EI einen hohen Anteil an Fragmenten, die im Massenspektrum sichtbar sind. Nach der QET erfolgt die Fragmentierung mit einer Ratenkonstante, die u.a. von der internen Energie des Ions abhängt. Ob das Teilchen als Molekülion, als Fragmention oder metastabiles Fragment auftritt, entscheidet die Kombination aus interner Energie und der Zeitskala, die dem Ion während seines Fluges durch die verschiedenen Abschnitte des Massenspektrometers zur Verfügung steht [67]. Ein Ion benötigt bei typischen Experimentbedingungen etwa $15 \mu\text{s}$, um ein doppelfokussierendes Massenspektrometer zu durchfliegen [86]. Um als stabiles Molekülion detektiert zu werden, darf es daher nicht schneller als mit einer Ratenkonstante von $6.7 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ zerfallen. Um hingegen als Fragmention detektiert zu werden, muss es zerfallen sein, während es sich in der Quellregion vor der Beschleunigungsstrecke befindet. Die typische Aufenthaltsdauer dort beträgt $1\text{-}5 \mu\text{s}$ [87], so dass die Fragmentierung schneller als mit einer Ratenkonstante von 10^6s^{-1} ablaufen muss. Ionen, die während des Fluges durch das Spektrometer, also nach Verlassen der Beschleunigungsstrecke und vor Erreichen des Detektors, zerfallen, werden metastabile Ionen genannt. Sie haben Ratenkonstanten für ihren Zerfall im Bereich von $10^4 - 10^6 \text{s}^{-1}$ [57]. Dafür muss der Gehalt an interner Energie einerseits so groß sein, dass sie nicht als stabile Ionen am Detektor auftreffen, andererseits darf er nicht so groß sein, dass sie schon in der Quelle zerfallen. Von den zugänglichen metastabilen Reaktionswegen benötigen jene mit den niedrigsten Schwellenenergien die niedrigsten internen Energien. Reaktionen mit höherer Schwellenenergie müssen einen höheren Gehalt an interner Energie haben, um ebenfalls diese Raten zu erreichen. Allerdings finden bei dieser höheren internen Energie die Reaktionen mit niedrigeren Schwellenenergien deutlich schneller als $10^4 - 10^6 \text{s}^{-1}$ statt. Aufgrund-

dessen bleiben wenige Ionen übrig, die noch metastabil über die Pfade mit höheren Schwellenenergien reagieren können. Somit werden über die metastabilen Zerfälle die Reaktionswege der niedrigsten Aktivierungsenergien nachgewiesen [67].

Für die Untersuchung dieser Ionen gibt es verschiedene Methoden, von denen an dieser Stelle die *mass-analyzed ion kinetic energy spectroscopy* (MIKES) [88] und der B²-E-Vorläuferionenscan [89] vorgestellt werden. Beide werden auf Geräten der umgekehrten Nier-Johnson-Geometrie durchgeführt.

Bei MIKES werden metastabile Zerfälle untersucht, die im zweiten feldfreien Raum zwischen magnetischem und elektrostatischem Sektorfeld stattfinden (s. Abb 2.8). Das magnetische Sektorfeld wird so eingestellt, dass es Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses transmittiert. Dieses Ion m_1 dient als Vorläufer für die Fragmentierung. Die entstehenden Fragmente werden anschließend durch das ESA-Feld nachgewiesen [88]. Bei den metastabilen Zerfällen behalten die Ionen - mit der unten genannten Einschränkung - ihre Geschwindigkeit bei. Da sich aber die kinetische Energie aus $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ berechnet, verringert sich diese für ein Fragmention m_2 um den Faktor $\frac{m_2}{m_1}$ im Verhältnis zu der kinetischen Energie, die der Vorläufer in der Beschleunigungsstrecke erhalten hat. Dadurch wird es bei der ursprünglichen ESA-Spannung nicht mehr durch den elektrostatischen Analysator transmittiert. Wird die ursprüngliche elektrische Feldstärke E_0 hingegen auf den Wert $\frac{m_2}{m_1}E_0$ erniedrigt, kann das Fragmention den Analysator passieren. Das metastabile Fragmentspektrum des selektierten Vorläuferions wird erhalten, indem das ESA-Feld ausgehend von E_0 sukzessive zu niedrigeren E-Werten gefahren wird und die Ionen detektiert werden, die bei der jeweiligen Spannung den Analysator passieren [67].

Signale in einem metastabilen Zerfallsspektrum können unterschiedliche Formen besitzen. Diese Formen sind u.a. für die Analyse der Reaktionswege von Bedeutung. Es werden gaußförmige Peaks, *flat-topped*- und *dish-topped*-Formen unterschieden [57]. Welche von ihnen bei einer Fragmentierung entsteht, hängt davon ab, wieviel kinetische Energie dabei frei wird. Findet nur geringe Freisetzung von kinetischer Energie (*kinetic energy release*, KER) statt, wird das Signal eine gaußförmige Form haben. Je größer der KER, desto mehr ändert sich die Form zu einem flat- und dish-topped-Aussehen [67].

Die andere genannte Untersuchungsform, der B²-E-Vorläuferionenscan, bildet alle Vorläuferionen ab, die im zweiten feldfreien Raum zu einem bestimmten Produktion fragmentieren. Es werden Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses durch den magnetischen Analysator transmittiert und der elektrostatische Analysator so eingestellt, dass er ein bestimmtes Fragmention m_2 passieren lässt. Um dies zu erreichen,

werden beide Sektorfelder gleichzeitig verändert. Dabei wird das Produkt aus Quadrat der magnetischen Flussdichte und der elektrischen Feldstärke konstant gehalten. Dies lässt sich aus den Gleichungen 2.5 und 2.8 ableiten [89]. Danach hat das Magnetfeld, das m_2 den Analysator passieren lässt, die Flussdichte

$$B_2 = \frac{1}{r_m} \sqrt{\frac{2m_2 U}{q}} = k_m \sqrt{m_2} \quad (2.14)$$

und das ESA-Feld die Stärke

$$E_2 = \frac{2U}{r_e} = k_e. \quad (2.15)$$

Soll das Magnetfeld das Vorläuferion m_1 des Fragmentions passieren lassen, muss der Wert von B erhöht werden. Dieser berechnet sich nach

$$B_1 = k_m \sqrt{m_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} B_2. \quad (2.16)$$

Das Fragmention m_2 hat nun nicht mehr die kinetische Energie wie zuvor, sondern den Bruchteil von $\frac{m_2}{m_1}$ davon. Man erhält für die benötigte Feldstärke also den Ausdruck

$$E_1 = \frac{m_2}{m_1} k_e = \frac{m_2}{m_1} E_2. \quad (2.17)$$

Bildet man nun das Produkt $B_1^2 \cdot E_1$, erhält man

$$B_1^2 E_1 = \frac{m_1}{m_2} B_2^2 \frac{m_2}{m_1} E_2 = B_2^2 E_2. \quad (2.18)$$

Peakformen wie im MIKE-Spektrum können hier nicht beobachtet werden, weil das ESA-Feld zusammen mit dem Magnetfeld gescannt und daher nur der zentrale Teil des metastabilen Peaks abgebildet wird.

3 Experimentaltteil

Im ersten Teil des folgenden Kapitels findet sich ein Überblick über die verwendeten Farbstoffe und Chemikalien. Im zweiten Teil werden die experimentellen Gesichtspunkte der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Geräte und Fragmentierungstechniken dargestellt.

3.1 Farbstoffe und Chemikalien

In diesem Abschnitt findet sich zunächst ein Überblick aller Verbindungen, deren massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Anschließend werden die eingesetzten Chemikalien vorgestellt sowie eine Anmerkung zur Nomenklatur und grafischen Darstellung der Farbstoffe und den generellen Synthesewegen gegeben.

3.1.1 Untersuchte Farbstoffe

In Abb. 3.1 und 3.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe gezeigt.

3.1.2 Chemikalien

N,N-Dimethyl-*m*-aminophenol, *m*-Aminophenol, Rhodamin 19, Rhodamin B-Isothiocyant, Substanz P, Methanol und Ameisensäure wurden von Sigma Aldrich, Schnelldorf, bezogen. Rhodamin B, Rhodamin 101, Rhodamin 110 und Sulforhodamin B stammten von Lambda Physik, Göttingen. DMF, Diethylether, Essigsäureethylester, n-Hexan, Kaliumcarbonat und Schwefelsäure wurden bei Carl Roth, Karlsruhe, gekauft. Oxazin-1 wurde von Thermo Fisher Scientific, Schwerte, bezogen. Perfluorotetradecahydrophen-

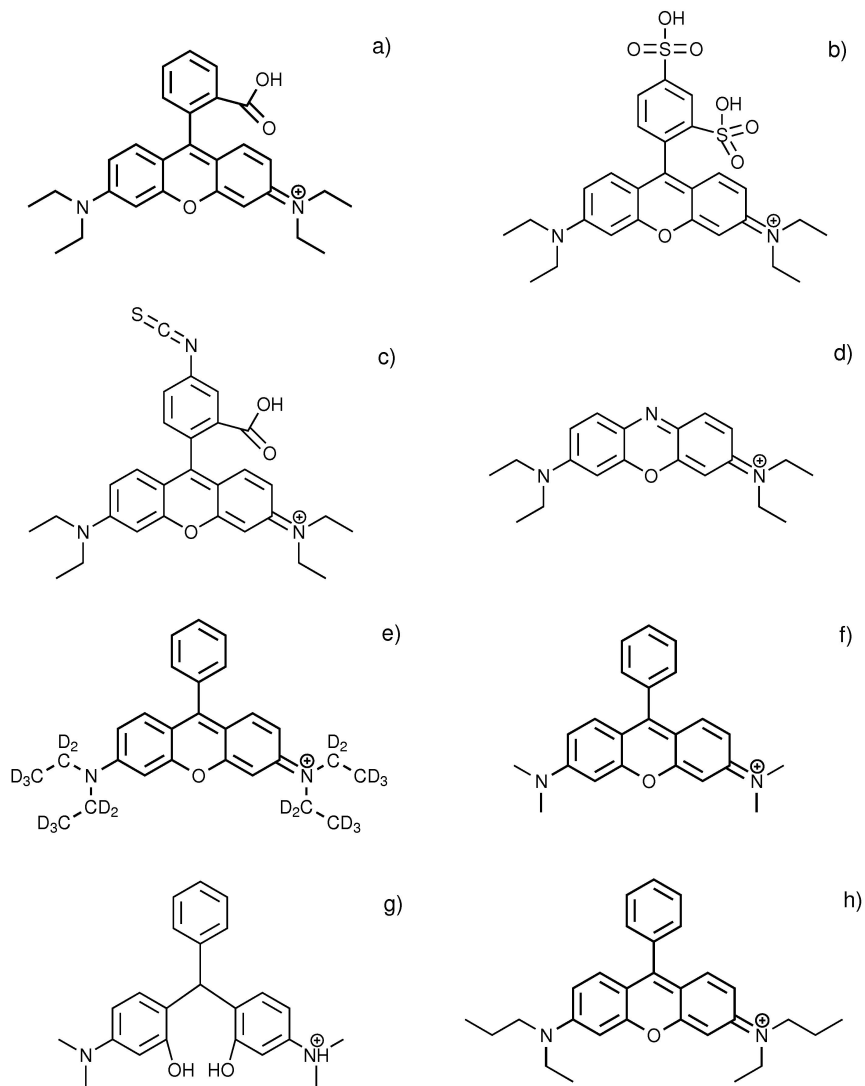


Abbildung 3.1: Untersuchte Farbstoffe 1. a) Rhodamin B, b) Sulforhodamin B, c) Rhodamin B-Isothiocyanat, d) Oxazin-1, e) 3,6-Bis[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium, f) 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylium, g) Vorstufe von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylium, h) 3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylium.

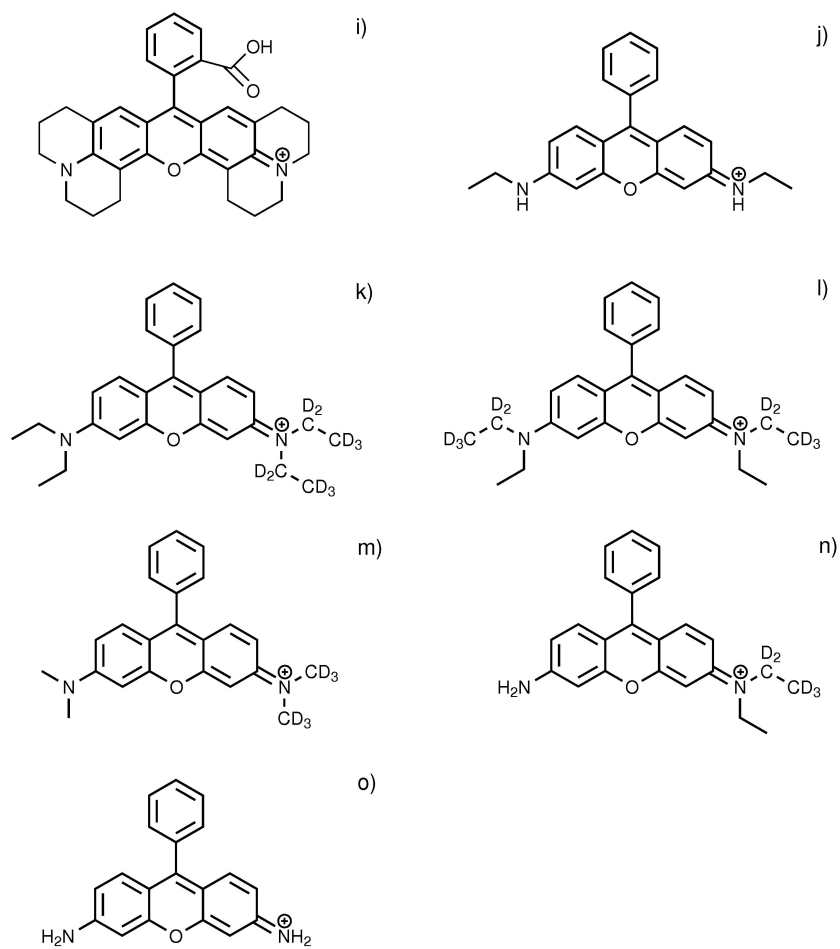


Abbildung 3.2: Untersuchte Farbstoffe 2. i) Rhodamin 101, j) 3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylium, k) 3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium, l) 3,6-Bis(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium, m) 3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d₃)amino]-9-phenylxanthylium, n) 3-Amino-6(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium, o) Rhodamin 110.

antren wurde als FC 5311-Kalibrationssubstanz von MasCom, Bremen, bezogen. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.1.3 Herstellung der Farbstoffe

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Verbindungen 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylium, 3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylium, 3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylium, 3,6-Bis(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium, 3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d₃)amino]-9-phenylxanthylium und 3-Amino-6(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium synthetisiert.

Im ersten Schritt fand je nach Zielmolekül eine sukzessive oder simultane Alkylierung von *m*-Aminophenol nach [90] statt. Die jeweiligen Produkte wurden anschließend mit Benzaldehyd und Schwefelsäure zum jeweiligen Decarboxyrhodamin-Farbstoff umgesetzt [91]. Eine allgemeine Übersicht über diese Synthesen findet sich in den Abbildungen 3.3-3.5, die genaue Aufschlüsselung nach den einzelnen Molekülen in Kapitel 5.

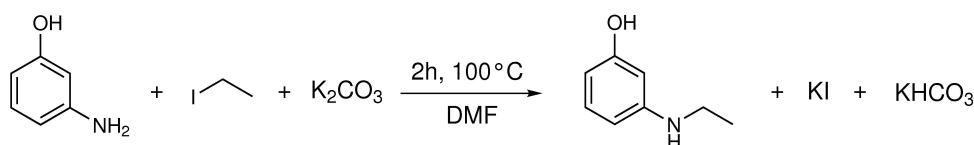


Abbildung 3.3: Beispiel für die Synthese eines *N*-Alkyl-*m*-aminophenols.

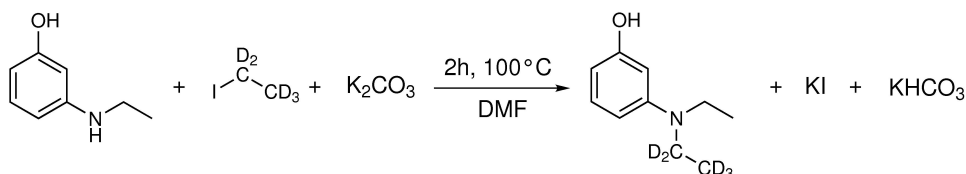


Abbildung 3.4: Beispiel für die Synthese eines *N,N*-Dialkyl-*m*-aminophenols aus einem *N*-Alkyl-*m*-Aminophenol.

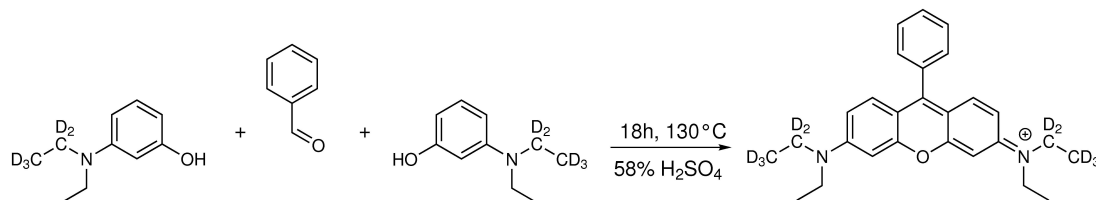


Abbildung 3.5: Beispiel für die Synthese eines Decarboxyrhodamin B-Farbstoffs.

Der GC-MS-Nachweis wurde mit einem HP 5890 Gaschromatographen, der mit einem HP 5971A MSD gekoppelt war, durchgeführt (Säule: Agilent Technologies Inc. HP-1MS, GC-Programm: solvent delay 110 s; 60 °C, 2 min → 200 °C mit 20 °C/min, 10 °C/min → 250 °C, 5 min)⁵.

3.1.4 Nomenklatur und Darstellung der Farbstoffe

Für die Benennung der in dieser Arbeit dargestellten Rhodamin-Derivate wurden meist bis zu ihrer ersten Nennung in Kapitel 4 die Namen nach den Regeln von Chemical Abstracts (CA) verwendet. Anschließend wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit vereinfachte Bezeichnungen eingesetzt. Um die Varianten zu kennzeichnen, die andere Substituenten tragen als Rhodamin B, wurde ein Namenszusatz verwendet. Die decarboxylierte Substanz, die vollständig deuterierte Ethylgruppen trägt, wurde beispielsweise mit Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄ bezeichnet und diejenige mit zwei deuterierten Ethylgruppen auf einer Seite und zwei nichtdeuterierten Ethylgruppen auf der anderen Seite mit Rhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂. Der Name der ersten Verbindung nach CA lautet 3,6-Bis[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium, derjenige der zweiten 3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Namen und der Bezeichnungen nach CA findet sich in Tabelle B.1 im Anhang. Alle Rhodamin-Farbstoffe werden in der vorliegenden Arbeit mit der Ladung an einem der Stickstoffatome dargestellt. Dies ist nur eine der möglichen Grenzstrukturen und bedeutet nicht, dass die Ladung dort fixiert ist.

3.2 Verwendete Geräte und Fragmentierungstechniken

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden an einem FT-ICR- und einem ZAB-2F-Massenspektrometer ausgeführt. Als Fragmentierungstechniken wurden am ICR SORI-CID, Laser-PD und Hexapol-CID eingesetzt. Am ZAB-2F wurden neben der Fragmentierung durch die bei der EI zugeführten Überschussenergie metastabile Zerfälle mit der MIKES- und B²·E-Technik untersucht.

⁵Durchgeführt von Dr. Jens Eckelmann.

3.2.1 FT-ICR

Alle ICR-Experimente wurden an einem Apex IV-QE-FT-ICR-Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonics (Bremen) durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.6 gezeigt. Die Ionen werden mittels ESI erzeugt bzw. in die Gasphase gebracht. Das verwen-

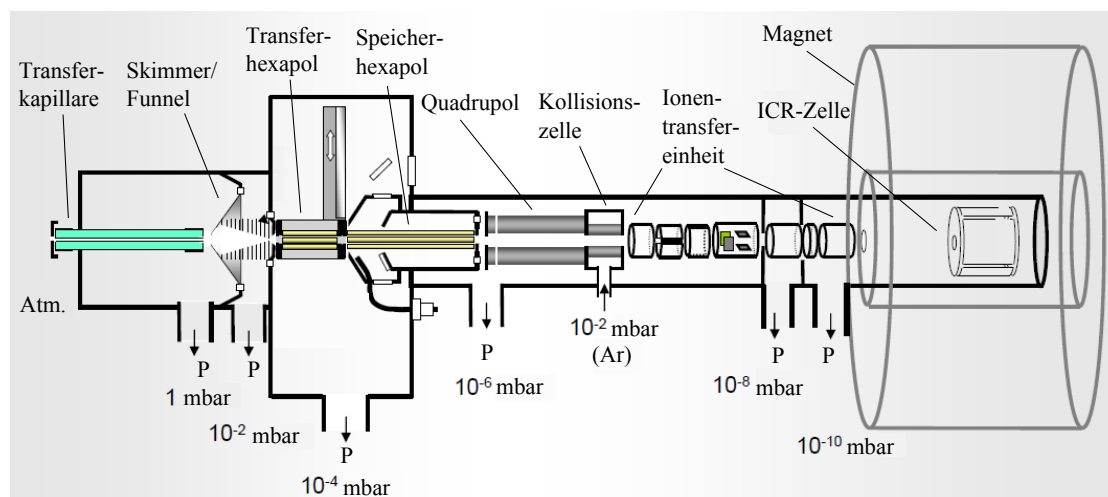


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des verwendeten FT-ICR-Massenspektrometers. Nicht abgebildet ist die ESI-Quelle. Adaptiert aus [92], mit freundlicher Genehmigung von Bruker Daltonik.

dete ICR verfügt über eine CombiSource, die sowohl im ESI- als auch im MALDI-Modus betrieben werden kann. Die ESI-Quelle selbst ist in Abb. 3.6 nicht gezeigt. Das MALDI-Target (nicht beschriftet) befindet sich oberhalb des Transfer-Hexapols und kann im MALDI-Betrieb an dessen Stelle bewegt werden. Die über ESI erzeugten gasförmigen Ionen werden über die Transferkapillare in das ICR befördert. Sie durchfliegen ein System aus Funnel und Skimmern und werden über den Transfer- und den Speicherhexapol in die Quadrupolregion gebracht. Dem Quadrupol folgt eine Hexapol-Kollisionszelle, in der im Quadrupol vorselektierte Ionen durch Beschleunigung gegen Argongas fragmentiert werden können. Durch die Transfereinheit, die aus mehreren Paaren von Ionenlinsen und Ablenkplatten besteht, werden die geladenen Teilchen schließlich in die ICR-Zelle gebracht. Diese befindet sich innerhalb eines supraleitenden 9.4 T-Magneten und hat eine Infinity Cell-Konfiguration [93]. Sie ist 6 cm lang und hat einen Radius von 3 cm. Im Gerät herrschen verschiedene Druckstufen (s. dazu Abb. 3.6). Vom Atmosphärendruck vor der Transferkapillare wird der Druck bis auf 10^{-2} mbar bis zum zweiten Skimmer erniedrigt. Im Bereich des Transfer- und Speicher-Hexapols liegt er bei 10^{-4} mbar

und in der Quadrupolregion bei 10^{-6} mbar. In der ICR-Zelle herrscht ein Druck in der Größenordnung von 10^{-10} mbar.

Alle untersuchten Proben wurden in einer Mischung aus 49.9% Wasser, 49.9% Methanol und 0.2% Ameisensäure gelöst und über eine Spritzenpumpe mit einer Rate von $120 \mu\text{L/h}$ in die Spraynadel gepumpt. Die ESI wurde mit Spannungen von 4000 V (*spray shield*) und 4500 V (Kapillare) betrieben, der Trockengasfluss lag bei 4 L/min, der Vernebelungsgasfluss bei 2 L/min. Die Temperatur des Trocknungsgases betrug 240°C . Als Trocknungs- und Vernebelungsgas wurde Stickstoff verwendet. Die Steuerung der Experimente erfolgte über die Software Apex Control 2.0.

Die Kalibration wurde mittels Arginin-Cluster im Bereich von m/z 175 bis m/z 1046 durchgeführt. Das Auflösungsvermögen war besser als $5 \cdot 10^4$ und die Massengenauigkeit besser als 4 mDa.

3.2.2 SORI-CID

Die SORI-CID-Experimente wurden mit Argongas durchgeführt, das in die ICR-Zelle gepulst wurde. Dadurch erhöhte sich der angezeigte Druck im Ultrahochvakuumbereich kurzzeitig vom 10^{-10} mbar-Bereich bis auf 10^{-8} mbar. Zunächst wurden die Ionen des gewünschten m/z -Verhältnisses in der ICR-Zelle mittels SWIFT isotopenrein isoliert. Zur anschließenden Anregung wurde ein Radiofrequenzsignal eingestrahlt, das bei allen Experimenten 1 kHz unterhalb der Zyklotronfrequenz der angeregten Spezies lag. Die Stärke der Anregung ließ sich mit der Software in Prozent eines Maximalwerts einstellen. Die Aktivierungsdauer wurde bei den jeweiligen Experimenten variiert. Die Parameter der Messungen sind in Tabelle C.1 im Anhang angegeben.

3.2.3 Laser-PD

Die für die Durchführung der Laser-PD gewünschten Ionen wurden im Quadrupol isoliert und in die ICR-Zelle transferiert. Die Isolation erfolgte nicht isotopenrein, so dass alle Laser-PD-Spektren für das Molekülion und viele Fragmente ein Isotopenmuster zeigen. Die Photodissoziationsspektren wurden mit einem Innova 70 Argon-Ionen Laser (Coherent, Inc. Santa Clara, CA, USA) aufgenommen, der durch das rückwärtige Fenster der ICR-Zelle eingespiegelt wurde. Es wurden die Hauptlinien bei 488 nm und 514.5 nm oder der Multiline-Modus verwendet, bei dem alle Linien gleichzeitig zum Einsatz kamen. Die Parameter für die jeweiligen Messungen finden sich ebenfalls in Tabelle C.1.

Um die Ionen für eine bestimmte Zeitdauer bestrahlen zu können, wurde von der elektronischen Werkstatt des Instituts ein Shutter hergestellt. Dieser basiert auf einem Relais, an dem ein Kupferblech befestigt wurde, das in den Strahlengang gebracht wurde. Durch Aktivierung des Relais gab das Blech den Strahlengang frei und blockierte ihn nach Ablauf der gewünschten Bestrahlungsdauer wieder. Die Steuerung des Relais wurde mit einem DG535 (Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) durchgeführt. Als Eingangssignal wurde das Triggersignal für einen zweiten Shutter, der sich im ICR zwischen der Kollisionszelle und der Ionentransferoptik befindet, verwendet. In der Software ließ sich die gewünschte Bestrahlungsdauer durch den Parameter für die Infrarot-Multiphotonendissoziation einstellen.

3.2.4 Fragmentierung in der Hexapol-Kollisionszelle

Für eine Versuchsreihe wurde die Fragmentierung von Rhodamin B in der Hexapol-Kollisionszelle durchgeführt. Die Massenselektion der Vorläuferionen erfolgte im Quadrupol. Anschließend wurden die Ionen beschleunigt und trafen in der Kollisionszelle unter Mehrfachstoßbedingungen auf Argongas (ca. 10^{-2} mbar). In den Versuchen lag die Beschleunigungsspannung zwischen 0 und -70 V. Die Fragmentierungsprodukte wurden anschließend in die ICR-Zelle überführt und dort detektiert.

3.2.5 MS³-Experimente

Die Vorstufe der Substanz Rhodamin B-Me₄ wurde mit einer MS³-Fragmentierung untersucht. Dazu wurde das Vorläuferion im Quadrupol isoliert, in der Hexapolkollisionszelle zum Hauptfragment abgebaut und dieses Hauptfragment schließlich in der ICR-Zelle mittels SWIFT isoliert und mit SORI-CID fragmentiert. Die verwendeten Parameter finden sich in Tabelle C.1.

3.2.6 ZAB-2F

Die EI-, MIKE- und B²-E-Spektren wurden an einem doppelfokussierenden ZAB-2F-Massenspektrometer (Vacuum Generators, Micromass) aufgenommen⁶. Es hat die in

⁶Die Messungen wurden von Dipl. Chem. Heiko Bannick durchgeführt.

Abb. 2.8 dargestellte umgekehrte Nier-Johnson-Geometrie. Die Ionen wurden in einer EI-Quelle erzeugt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert.

Die Beschleunigungsspannung für die Ionen betrug 6 kV, die Detektorspannung wurde je nach Intensität der Ionen zwischen 1 und 2 kV variiert. Die Kalibrierung der EI-Spektren wurde mittels der Kalibrationssubstanz Perfluorotetradecahydrophenanthren im Massenbereich m/z 69 bis m/z 624 durchgeführt.

3.2.7 MIKES

Bei den MIKE-Spektren wurde das magnetische Sektorfeld auf den Durchlass eines bestimmten m/z -Verhältnisses eingestellt und die Spannung am elektrostatischen Sektor von seinem anfänglichen (624 V) zu niedrigeren Werten geändert. Die Bestimmung der Massen der durch metastabile Zerfälle entstandenen Ionen erfolgte anhand von Gleichung 2.17.

3.2.8 Vorläuferionenscans

Das Vorgehen bei den $B^2 \cdot E$ -Scans entsprach dem in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen. Die Bestimmung der Vorläuferionenmasse erfolgte über den jeweiligen Wert des Magnetfelds.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt, die aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hervorgegangen sind. Zunächst findet sich eine nähere Betrachtung der 44 Da-Abspaltungen, die bei Rhodamin B und strukturverwandten Stoffen unter niederenergetischer SORI-CID und Laser-PD-Anregung im FT-ICR-MS auftreten. Anschließend wird beschrieben, aus welchem Molekülteil die Fragmente entstehen und wie sich die Hauptfragmente verändern, wenn die Struktur der Farbstoffe verändert wird. Außerdem wird dargestellt, was sich aus partieller Deuterierung des Farbstoffs erkennen lässt und wie sich Rhodamin B unter verschiedenen Anregungsenergien verhält. Darauf folgt eine Betrachtung möglicher Mechanismen, die für die Abspaltung verantwortlich sein können sowie ein kurzer Überblick über weitere, weniger intensiv auftretende Abspaltungen der Rhodamine. Der Ergebnisteil wird mit einem Abschnitt über die Fragmentierung von Rhodamin B unter Elektronenionisationsbedingungen im ZAB-2F einschließlich der beobachteten metastabilen Zerfälle und einer abschließenden Betrachtung mit Ausblick komplettiert. Für alle untersuchten Analyten ist in Anhang D eine Tabelle mit allen detektierten Fragmenten angegeben.

4.1 Hauptfragmente von Rhodamin B und Strukturanaloga

Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt auf den Abspaltungen, die unter SORI-CID- und Laser-PD-Bedingungen im FT-ICR-MS zu Signalen mit jeweils einer Differenz von 44 und 88 Da zum Rhodamin B-Ion führen. Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Fragmente beschrieben. Um zu klären, ob diese Abspaltungen allgemein als Identifikationsmöglichkeit des vorliegenden Strukturmotivs genutzt werden können, wird außerdem geprüft, ob sie sich bei strukturverwandten Stoffen ebenfalls zeigen.

4.1.1 Rhodamin B

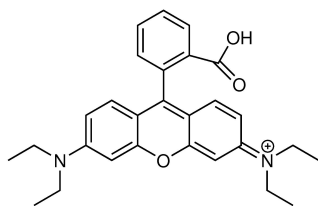


Abbildung 4.1: Rhodamin B.

Abb. 4.1 zeigt die Struktur von Rhodamin B. Die MS/MS-Spektren, die unter beiden genannten Aktivierungsbedingungen erhalten wurden, finden sich in Abb. 4.2. Die beiden Hauptabspaltungen wurden rot markiert. Sie gehören bei den gegebenen Aktivierungsbedingungen zu den intensivsten Signalen und stellen damit einen sehr wichtigen Zerfallskanal für diese Struktur dar.

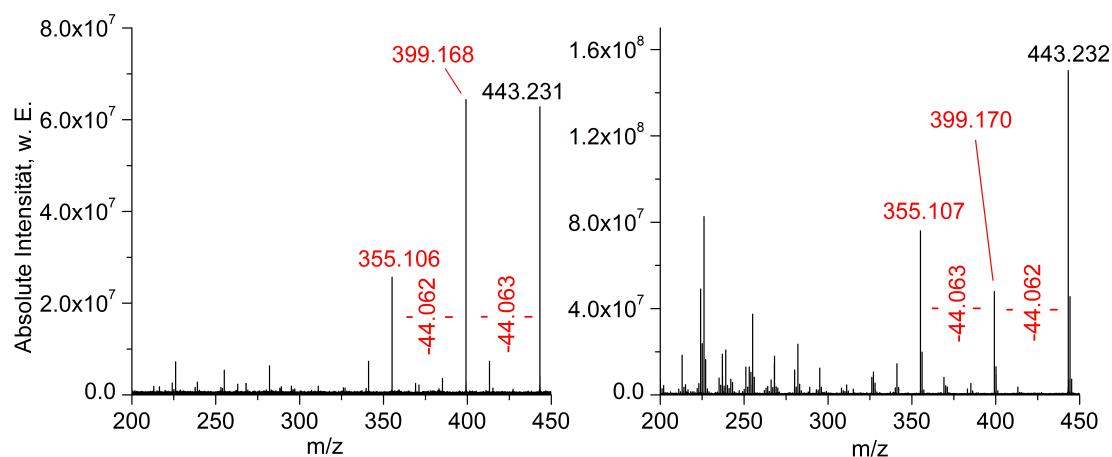


Abbildung 4.2: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Rhodamin B.

Um Einsicht in diesen Zerfallsprozess zu erhalten, wurde zunächst die Zusammensetzung der Abspaltungen identifiziert. Dazu wurden das hohe Auflösungsvermögen und die Genauigkeit des ICR-Massenspektrometers ausgenutzt. Dies ist nötig, da die Abspaltungen von CO_2 und C_3H_8 beide eine nominelle Masse von 44 Da haben. Bei der Elementarzusammensetzung von Rhodamin B kommen neben diesen zwei Möglichkeiten außerdem $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^\bullet$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ infrage. Für die Unterscheidung dieser Spezies reicht

diese Genauigkeit folglich nicht aus. Deshalb wurde von allen Spezies die exakte Masse berechnet: CO_2 ($M_{\text{theor}} = 43.990 \text{ Da}$), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ($M_{\text{theor}} = 44.026 \text{ Da}$), $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^\bullet$ ($M_{\text{theor}} = 44.050 \text{ Da}$) und C_3H_8 ($M_{\text{theor}} = 44.063 \text{ Da}$). Hier zeigen sich also deutliche Unterschiede im mDa-Bereich. Die exakten Massen der Hauptfragmente von Rhodamin B sind 44.062 bzw. 44.063 Da. Diese stimmen in beiden Fällen sehr gut mit der Masse von C_3H_8 überein. Um die anderen Möglichkeiten auszuschließen, wird das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit des Gerätes herangezogen (s. Experimententeil). Im betrachteten Massenbereich bedeutet das Auflösungsvermögen von im schlechtesten Falle 50000, dass die Halbwertsbreite eines Peaks etwa 8 mDa beträgt. Der Unterschied zwischen CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ beträgt 36 mDa, zwischen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^\bullet$ 24 mDa und zwischen $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^\bullet$ und C_3H_8 13 mDa. Mit den vorhandenen instrumentellen Parametern ist es also möglich, diese vier Signale zu unterscheiden. In Abb. 4.3 sind zwei Vergrößerungen des interessanten Bereichs des Laser-PD- bzw. SORI-CID-Spektrums dargestellt. Sie zeigen das $M^+ - 88 \text{ Da}$ - und das $M^+ - 44 \text{ Da}$ -Signal. In beiden Fällen ist deutlich zu sehen, dass nur die Abspaltungen von je C_3H_8 auftreten. Die Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^\bullet$ kann zwar unter der Basis der jeweiligen Peaks liegen, wäre dann aber so insignifikant, dass sie keinen nennenswert aktiven Zerfallskanal darstellt.

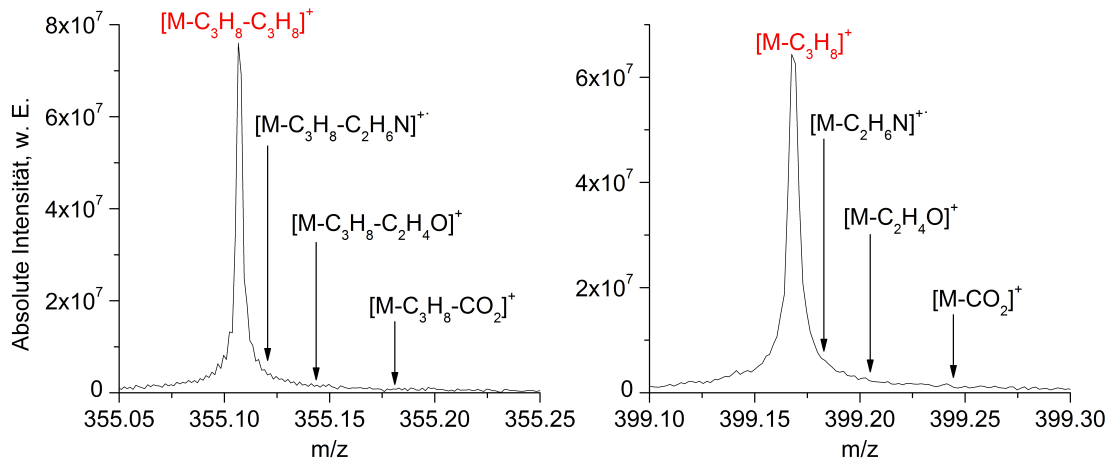


Abbildung 4.3: Links: Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B, Vergrößerung um den $M^+ - 88 \text{ Da}$ -Peak, rechts: SORI-CID-Spektrum von Rhodamin B, Vergrößerung um den $M^+ - 44 \text{ Da}$ -Peak.

Die in der Literatur beobachtete Decarboxylierung [10, 13] lässt sich nur in Kombination mit dem Verlust beider C_3H_8 -Gruppierungen nachweisen. Dieser dreifache 44 Da-Verlust führt in beiden Spektren nur zu einem kleinen Signal bei m/z 311.117 bzw. m/z 311.118.

Anhand der genannten Ergebnisse wurde die Elementarzusammensetzung der 44 Da-Abspaltung eindeutig geklärt. Unklar ist hingegen, welche neutrale Spezies bei einem C_3H_8 -Verlust entsteht bzw. entstehen. Eine Interpretation ist, dass es sich dabei um ein Propanmolekül handelt, das das Ion verlässt. Gleichzeitig können aber auch je ein Molekül Ethen (C_2H_4) und Methan (CH_4) oder ein Methyl- (CH_3^\bullet) und ein Ethylradikal ($C_2H_5^\bullet$) gebildet werden. Diese Möglichkeiten können an dieser Stelle nicht unterschieden werden, so dass im Folgenden nur von C_3H_8 als Gesamtabspaltung gesprochen wird.

4.1.2 Sulforhodamin B

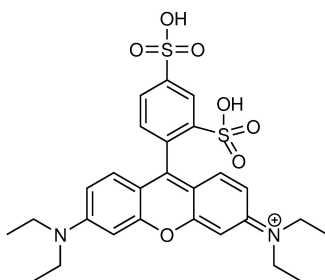


Abbildung 4.4: Sulforhodamin B.

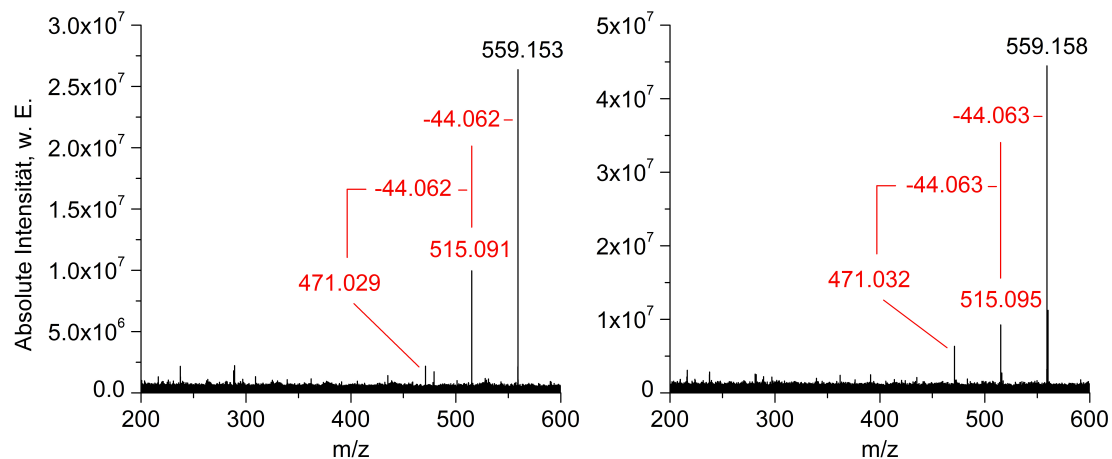


Abbildung 4.5: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Sulforhodamin B.

Sulforhodamin B (s. Abb. 4.4) trägt statt einer Carboxylgruppe zwei Sulfonylgruppen am Phenylring. Die MS/MS-Spektren sind in Abb. 4.5 dargestellt. Die intensivsten Frag-

mentionen in diesen Spektren entsprechen dem Verlust von 44.062 bzw. 44.063 Da. Diese können wie beim Rhodamin B nur aus der Eliminierung von C_3H_8 -Einheiten resultieren.

4.1.3 Rhodamin B-Isothiocyanat

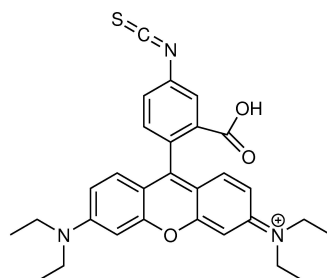


Abbildung 4.6: Rhodamin B-Isothiocyanat.

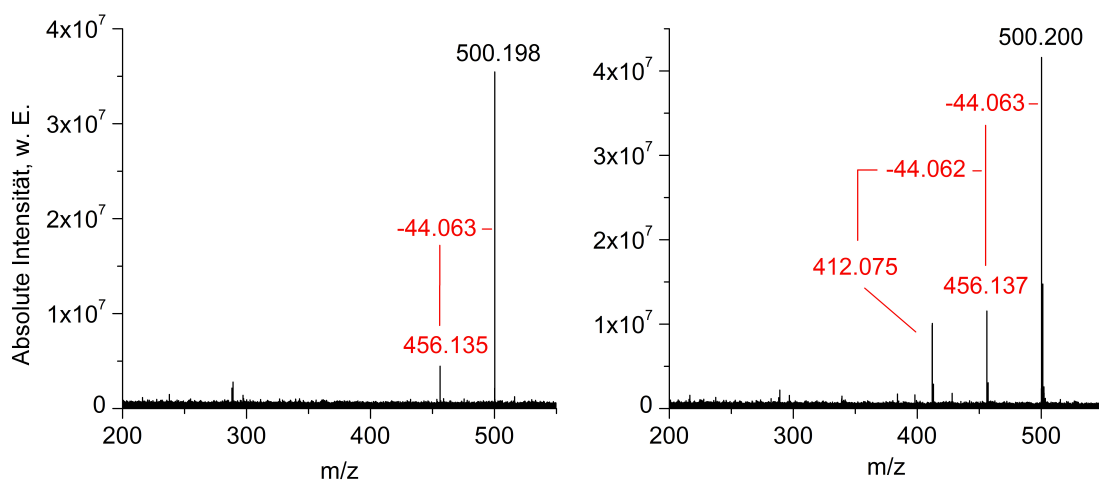


Abbildung 4.7: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B-Isothiocyanat.

Zusätzlich zu der bei Rhodamin B vorhandenen Carboxygruppe am Phenylring enthält Rhodamin B-Isothiocyanat (Abb. 4.6) eine Thiocyanat-Gruppe. Auch hier zeigen sich die 44 Da-Abspaltungen in den MS/MS-Spektren (s. Abb. 4.7). Im Laser-PD-Spektrum ist der Verlust von 44.062 und 44.063 Da zu sehen, im SORI-Spektrum lediglich der Verlust von einmal 44.063 Da. Somit haben die 44 Da-Verluste ebenfalls die Elementarzusammensetzung C_3H_8 . Im Fall der SORI-CID reichte die in dem durchgeführten Experiment

eingesetzte Energie wahrscheinlich nicht aus, um auch den zweiten Verlust von C_3H_8 zu induzieren.

4.1.4 Oxazin-1

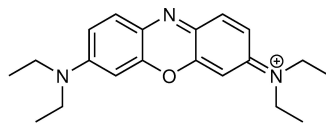


Abbildung 4.8: Oxazin-1.

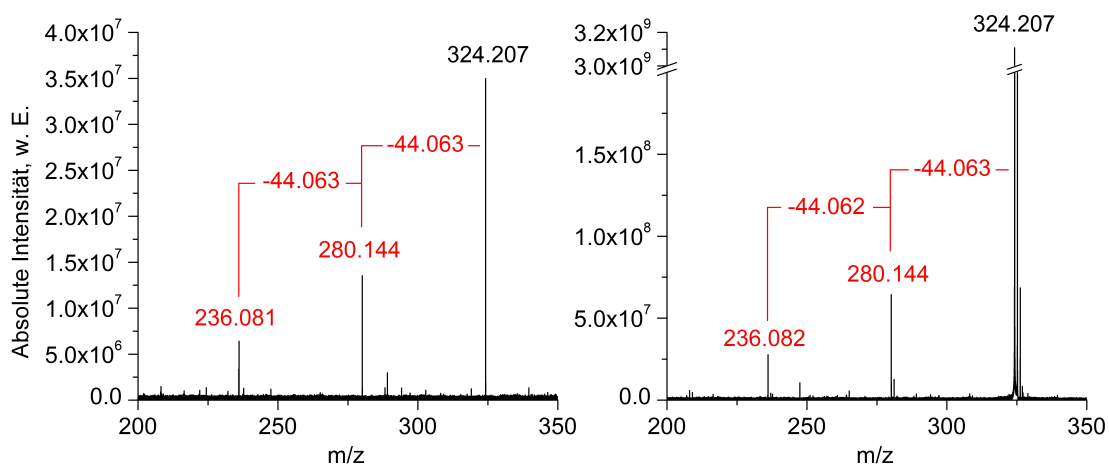


Abbildung 4.9: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Oxazin 1.

Bei Oxazin-1 (s. Abb. 4.8) handelt es sich um einen Stoff, dem die Phenylgruppe fehlt und der ein Stickstoffatom in der 9-Position des Xanthen-Grundgerüsts enthält. Auch hier sind die Stickstoffatome jeweils zweifach ethyliert. Beide Fragmentierungsarten erzeugten beim Oxazin-1 den zweifachen Verlust von 44.062 bzw. 44.063 Da (s. Abb. 4.9), was wiederum die Elementarzusammensetzung C_3H_8 anzeigt.

4.1.5 Zusammenfassung

Unter Zuhilfenahme des hohen Auflösungsvermögens des FT-ICR-Massenspektrometers wurde gezeigt, dass Rhodamin B und andere Stoffe mit einer Xanthen-Grundstruktur

und zwei Diethylaminosubstituenten unter den gegebenen Experimentbedingungen zwei⁷ C₃H₈-Abspaltungen als Hauptfragmentierungsprozesse besitzen. Somit kann dieses Fragmentmuster als Hinweis für die Identifikation dieses Strukturmotivs dienen.

Die Decarboxylierung tritt bei Rhodamin B nicht in Konkurrenz zu den Hauptverlusten. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Versuche die decarboxylierte Form des jeweiligen Rhodamins gewählt.

4.2 Bestimmung des Fragmentierungsorts: 3,6-Bis[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium

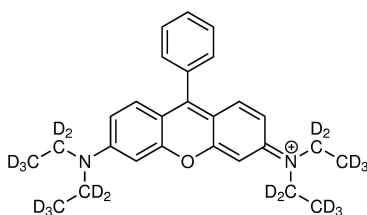


Abbildung 4.10: 3,6-Bis[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium
(Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄).

Aus der Struktur von Rhodamin B und den übrigen untersuchten Verbindungen ist nicht direkt ersichtlich, welcher Teil des Moleküls unter Abspaltung von C₃H₈ fragmentiert. Die Frage nach dem Fragmentierungsort lässt sich anhand einer Variante des decarboxylierten Rhodamin B beantworten, bei der alle Ethylgruppen vollständig deuteriert sind (Abb. 4.10, synthetisiert und gemessen im Rahmen von [94]). Die Bezeichnung nach CA ist 3,6-Bis[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium, im Folgenden wird von Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄ gesprochen. Findet die Abspaltung in den Substituenten an den Stickstoffatomen statt, sollte dies durch die Isotopenmarkierung sichtbar werden.

In den in Abb. 4.11 gezeigten Spektren sind zwei deutliche Abspaltungen von je 52 Da zu erkennen (52.113 bzw. 52.114 Da). Bei den m/z-Werten, bei denen die 44 Da-Abspaltungen auftreten würden, sind hingegen keine Signale zu beobachten. Die exakte Masse von C₃D₈ beträgt 52.113 Da, was sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Für die entstehende(n) neutrale(n) Spezies gilt dasselbe wie für C₃H₈: es sind

⁷Die Ausnahme bildet die SORI-CID-Untersuchung von Rhodamin B-Isothiocyanat.

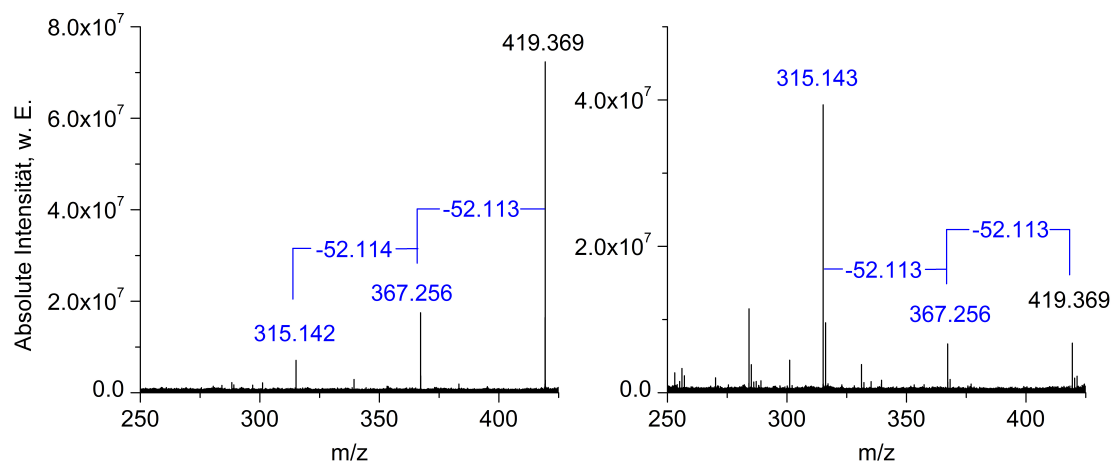


Abbildung 4.11: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄. Messdaten zur Verfügung gestellt aus [94].

sowohl die Bildung von Propan-d₈, als auch von Ethen-d₄ (C₂D₄) und Methan-d₄ (CD₄) bzw. je eines perdeuterierten Methyl- (CD₃[•]) und Ethylradikals (C₂D₅[•]) möglich. Weiterhin ist ersichtlich, dass neben der 52 Da-Abspaltung keine Mischfragmente auftreten, die sowohl Wasserstoff als auch Deuterium in der C₃-Spezies tragen. Ein Positionstausch von Wasserstoff- und Deuteriumatomen (*scrambling*) ist nicht festzustellen. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Abspaltung von C₃H₈ bzw. C₃D₈ in Rhodamin B und seinen Analoga bzw. der deuterierten Variante aus den Seitenketten stattfindet.

4.3 Änderung der Hauptfragmente bei Änderung der Struktur

Es wurden Moleküle mit anderen Substituenten an den Stickstoffatomen eingesetzt, um zu untersuchen, wie sich die Hauptfragmente in Art und Anzahl verändern, wenn die Substitutionsstruktur geändert wird. Dies beinhaltete die vollständige Methylierung und Propylierung und einfache Ethylierung jedes Stickstoffatoms, sowie Vermessung eines Stoffes, dessen Stickstoffsubstituenten mit dem Ringsystem verbunden sind.

4.3.1 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum

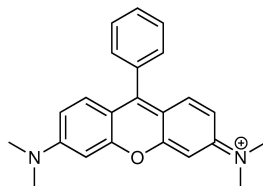


Abbildung 4.12: 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum
(Decarboxyrhodamin B-Me₄).

Die Struktur von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum, im Folgenden als Decarboxyrhodamin B-Me₄ bezeichnet, ist in Abb. 4.12 gezeigt, die aufgenommenen Spektren finden sich in Abb. 4.13. Neben dem Molekülion bei m/z 343.182 befinden sich zwei intensive Abspaltungen, die den Verlust von jeweils 16.032 bzw. 16.031 Da, also CH₄ ($M_{\text{theor}} = 16.031$ Da) darstellen. Diese formale CH₄-Spezies kann einerseits ein Methanmolekül sein und andererseits durch kombinierte Abspaltung eines Methylradikals (CH₃[•]) und eines Wasserstoffatoms zustande kommen. Somit wird im Folgenden weiterhin von CH₄ gesprochen.

Das Signal, das zur ersten CH₄-Abspaltung gehört, wird zu höherer Masse von einem kleinen Peak flankiert, der eine Differenz von 15.024 Da zum Molekülion aufweist. Dabei handelt es sich um die Abspaltung eines Methylradikals ($M_{\text{theor}} = 15.023$ Da). Dieser Verlust besitzt bei beiden Aktivierungsarten nur ca. 1 % der Signalintensität des Vorläuferions und stellt damit nur einen geringen Anteil an den Fragmenten dar. Bei den Laser-PD-Messungen wurde die Isolation im Quadrupol nicht isotonenrein durchgeführt, so dass viele Fragmente ebenfalls ein Isotopenmuster zeigen (s. Abschnitt 3.2.3). Die Insets in Abb. 4.13 zeigen eine Vergrößerung des Massenspektrums um die Region des Methylradikalverlusts. Dort ist zu sehen, dass das Laser-PD-Spektrum im Gegensatz zum isotonenrein isolierten SORI-CID-Spektrum sowohl das Signal des Methylradikalverlusts als auch das Signal des ersten Isotopenpeaks des CH₄-Verlusts zeigt. Die jeweiligen Signale sind aufgelöst. Dies zeigt, dass es sich bei dem im Laser-PD-Spektrum markierten 15 Da-Verlust nicht um den Isotopenpeak des 16 Da-Verlusts handelt.

Die Intensität der M⁺-15-Signale war zu niedrig, um die Spezies zu isolieren und MS³-Aufnahmen davon anzufertigen. Diese hätten zeigen können, ob die M⁺-15-Spezies unter Verlust eines Wasserstoffatoms zur M⁺-16-Spezies reagiert (s.o.), oder ob andere Zerfallskanäle begünstigt sind.

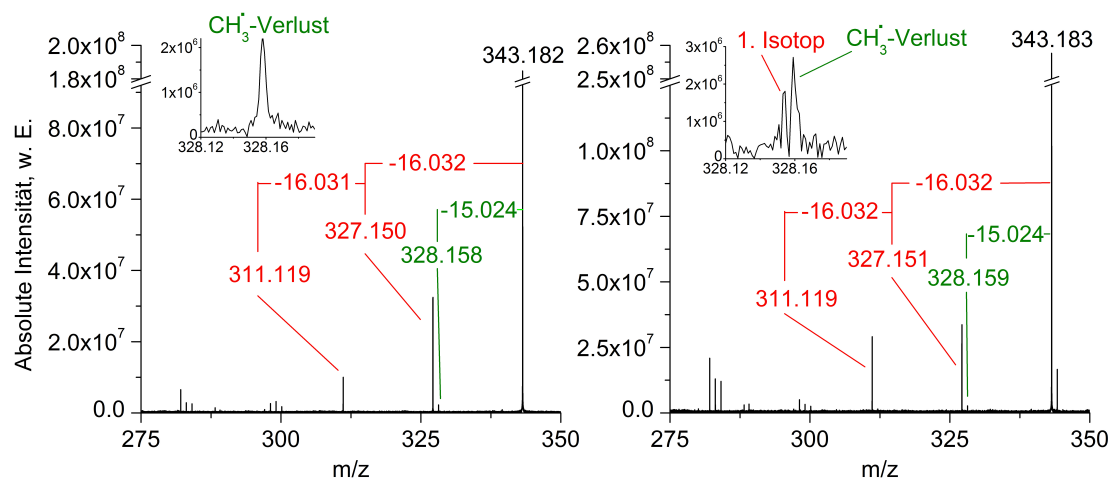


Abbildung 4.13: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B-Me₄, beide Insets: Vergrößerung des Bereichs um den Methylradikalverlust. Die Isolation bei den SORI-CID-Experimenten wurde isotopenrein durchgeführt, bei den Laser-PD-Messungen nicht.

4.3.2 Vorstufe von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylium

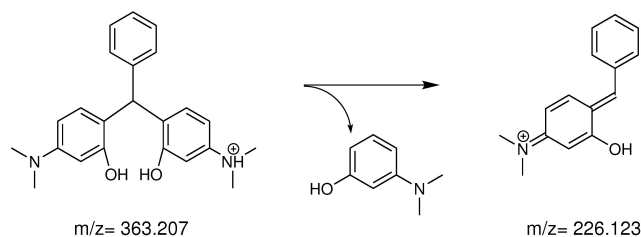


Abbildung 4.14: Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄ und Abspaltung eines Aminophenols.

Dieselben CH₃[•]- und CH₄-Verluste zeigen sich bei einem Zwischenprodukt der Synthese von Decarboxyrhodamin B-Me₄ (Abb. 4.14, links). Im Massenspektrum dieser Substanz liegt der Molekülionenpeak bei m/z 363.206. Die Differenz zur theoretischen Masse von Decarboxytetramethylrhodamin B beträgt 20.025 Da. Diese Synthese hatte ohne Zugabe von Schwefelsäure stattgefunden (s. Abschnitt 3.1.3). Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Substanz zwar die zweifache aromatische Substitution an das ehemalige Carbonyl-Kohlenstoffatom des Benzaldehyds stattgefunden hat, die Konden-

sation der beiden Anilin-Ringe und die Oxidation allerdings noch nicht. Die kombinierte Masse von H_2O (Kondensation), H^- (Oxidation) und dem ionisierenden Proton beträgt $M_{\text{theor}} = 20.026 \text{ Da}$. Dies entspricht der oben genannten Differenz. Die aus diesen Überlegungen resultierende Substanz ist im linken Teil von Abb. 4.14 gezeigt.

Von dieser Spezies wurde ein SORI-CID-Massenspektrum erhalten, unter Laserbestrah-

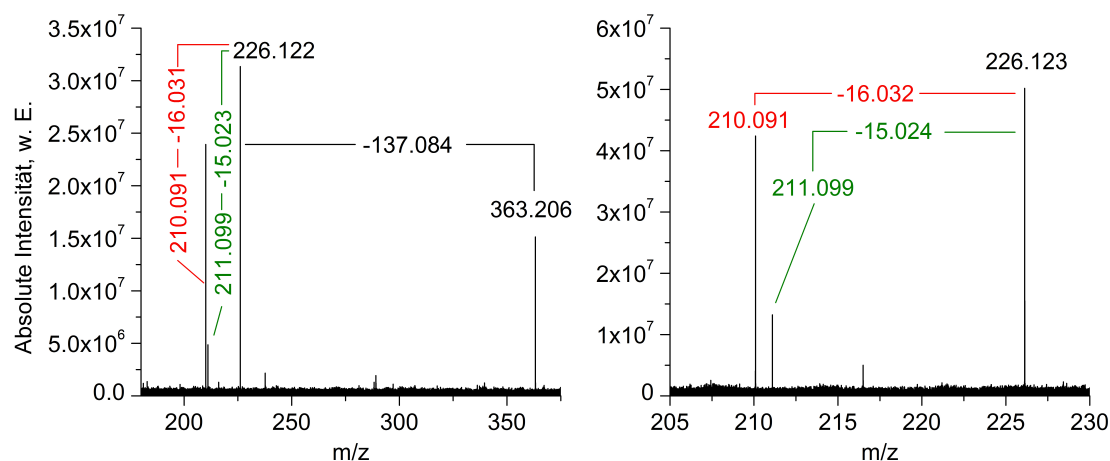


Abbildung 4.15: Links: SORI-CID-Spektrum der Decarboxyrhodamin B-Me₄-Vorstufe, rechts: MS^3 -Spektrum des Fragments bei m/z 226.

lung zeigte es keine Fragmentierung. Das stoßinduzierte Fragmentspektrum ist im linken Teil von Abb. 4.15 zu sehen, die Übersicht über die gefundenen Signale in Tab. D.7. Es fällt auf, dass die Fragmente mit den höchsten m/z -Werten nicht wie zuvor zu Verlusten von 15, 16 und 32 Da gehören. Stattdessen tritt das höchstmassige Fragmentensignal bei m/z 226.122 auf. Dieses Signal hat eine Differenz von 137 Da zum Quasimolekülion. Diese Differenz entspricht einem neutralen *N,N*-Dimethyl-*m*-aminophenolmolekül. Dass diese Einheit vor allen anderen abgespalten wird, lässt sich mit der Position erklären, über die sie mit dem Rest des Moleküls verbunden ist. Das entsprechende Kohlenstoffatom befindet sich in benzyllischer Lage zu zwei aromatischen Ringen, so dass die im ersten Schritt der Aminophenol-Abspaltung auftretende positive Ladung über zwei Systeme delokalisiert werden kann. Eine der möglichen Grenzstrukturen des Spaltprodukts ist im rechten Teil von Abb. 4.14 gezeigt. Im CID-Spektrum (s. Abb. 4.15, links) zeigt sich ausgehend von diesem Fragment die Abspaltung von CH_3^\bullet und CH_4 , was mit MS^3 -Messungen bestätigt wurde (s. Abb. 4.15, rechts). Hierbei entsteht das Methylradikal zu einem deutlich höheren Anteil als im kondensierten Xanthen-System. Dies kann be-

deuten, dass der Verlust von Alkyldradikalen in kleineren Ringsystemen begünstigt ist (s. Abschnitt 4.9).

4.3.3 3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylium

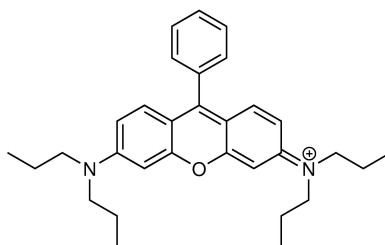


Abbildung 4.16: 3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylium (Decarboxyrhodamin B-Pr₄).

Abb. 4.16 zeigt die Struktur von 3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylium, das im Folgenden als Decarboxyrhodamin B-Pr₄ bezeichnet wird. Die MS/MS-Spektren sind in Abb. 4.17 zu finden. Die Fragmente mit der höchsten Signalintensität resultieren aus der Abspaltung von je ein- und zweimal C₅H₁₂ ($M_{theor} = 72.094$ Da), es handelt sich hierbei um die Hauptverluste. Die Elementarzusammensetzung kann bedeuten, dass ein Pentanmolekül abgespalten wird. Wie bei den ethylierten und methylierten Verbindungen ist es aber ebenso möglich, dass eine formale 72 Da-Spezies durch Verlust zweier Radikale, in diesem Fall eines Propyl- (C₃H₇[•]) und eines Ethylradikals (C₂H₅[•]) entsteht. Auch die Kombination aus Ethen (C₂H₄) und Propan (C₃H₈)⁸ oder Ethan (C₂H₆)⁹ und Propen (C₃H₆) zur Bildung von insgesamt C₅H₁₂ sind nicht auszuschließen.

Anders als bei Rhodamin B zeigen sich in den Seitenkettenverlusten zwei Radikalkationen. Sie entstehen aus dem Verlust von C₅H₁₁[•] aus dem Vorläuferion bzw. als Kombination von C₅H₁₁[•] und C₅H₁₂. Dies unterscheidet sich außerdem von der radikalischen Abspaltung, die bei Decarboxytetramethylrhodamin B beobachtet wurde. Der dort auftretende Methylradikalverlust lässt sich durch Homolyse der N-C-Bindung erklären. Im Falle von Decarboxytetrapropylrhodamin B würde ein derartige Spaltung zur Entstehung von C₃H₇[•], nicht aber C₅H₁₁[•] führen. Eine Überlegung, wie die C₅H₁₁[•]-Abspaltung entstehen kann, befindet sich in Abschnitt 4.6.

⁸Auch hier könnte C₃H₈ wiederum aus kleineren Molekülen zusammengesetzt sein, s. Abschnitt 4.1.1

⁹oder zweier Methylradikale

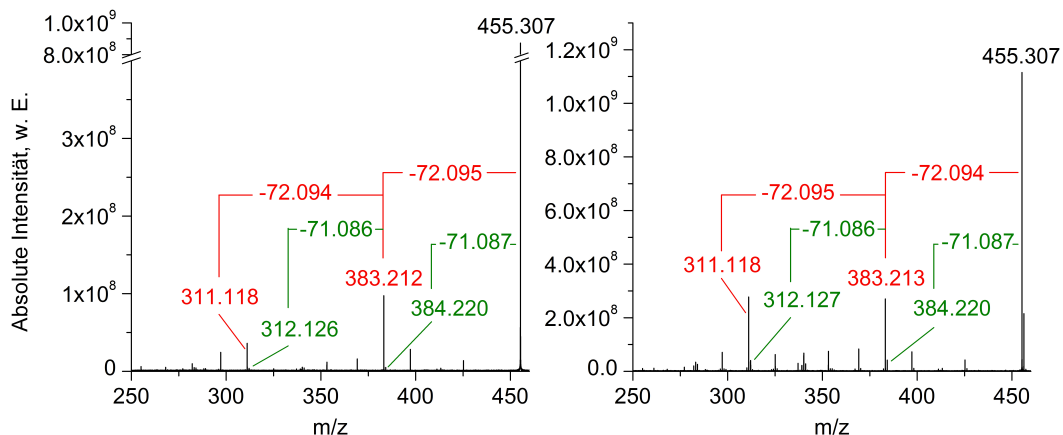


Abbildung 4.17: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsmassenspektrum von Decarboxyrhodamin B-Pr₄.

Die MS/MS-Spektren von Decarboxytetrapropylrhodamin B zeigen einen großen Bereich von Fragmenten aus den Seitenketten. Die zugeordneten Signale finden sich in Abb. E.1 und Abb. E.2. Es sind 14 reine Kohlenwasserstoffverluste vorhanden. Sie haben verschiedene Zusammensetzungen von C_nH_{2n} , z.B. der C_3H_6 -Verlust, bis C_nH_{2n+4} , z.B. der $C_{10}H_{24}$ -Verlust (s. Tab. D.9). Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem des Decarboxytetramethylrhodamin B und des Rhodamin B. Ersteres zeigt außer den Hauptfragmenten und dem Methylradikalverlust keine weiteren Seitenkettenverluste, letzteres lediglich sechs (s. Tab. D.1).

4.3.4 Rhodamin 101

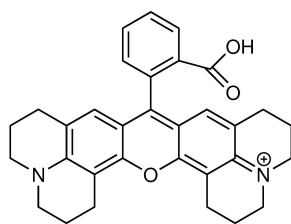


Abbildung 4.18: Rhodamin 101.

Bei Rhodamin 101 (Abb. 4.18) sind die Seitengruppen an den Stickstoffatomen mit den Xanthen-Ringen verbunden. Die Spektren in Abb. 4.19 zeigen deutliche Fragmenten-

te, die am wahrscheinlichsten durch Eliminierungen in den Seitensubstituenten gebildet werden. Das Hauptsignal bei beiden Aktivierungsarten (m/z 463.199) entspringt dem Verlust von C_2H_4 ($M_{\text{theor}} = 28.031$ Da). Weiterhin sind die Abspaltung von CO_2 ($M_{\text{theor}} = 43.990$ Da), einer Kombination aus C_2H_4 und CO_2 ($M_{\text{theor}} = 72.021$ Da), sowie einer Kombination aus zweimal C_2H_4 und einmal CO_2 ($M_{\text{theor}} = 100.052$ Da) zu beobachten. Schwach vorhanden ist zudem die Abspaltung von $C_2H_5^\bullet$ ($M_{\text{theor}} = 29.039$ Da). Das Photodissoziationspektrum enthält deutlich mehr Signale als das SORI-Spektrum.

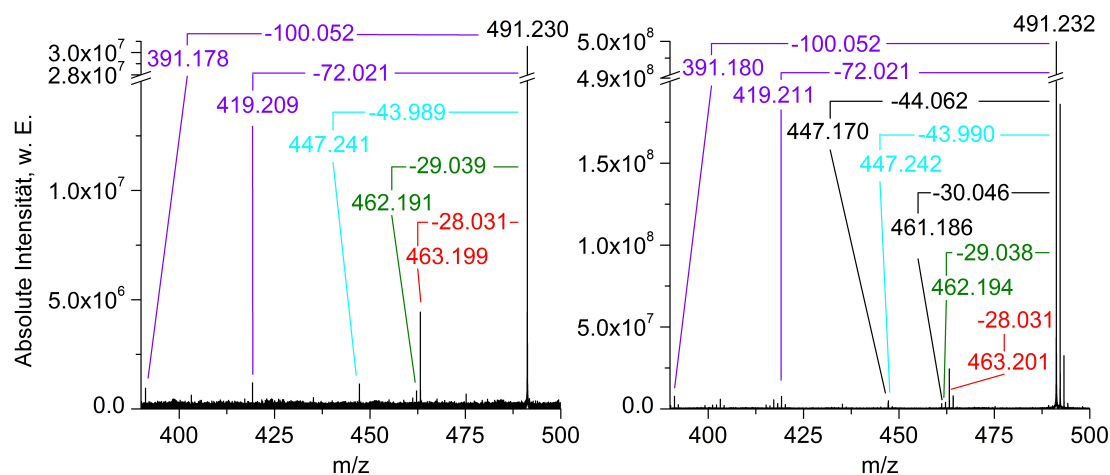


Abbildung 4.19: Links: SORI-CID-Spektrum und rechts: Photodissoziationspektrum von Rhodamin 101.

4.3.5 3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylium

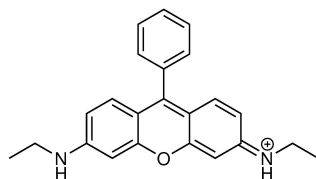


Abbildung 4.20: 3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylium (Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂).

Es wurde eine Variante des Rhodamin B untersucht, die an jedem Stickstoffatom eine Ethylgruppe und ein Wasserstoffatom trägt. Die Struktur von 3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylium, im Folgenden als Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂ benannt, ist in Abb. 4.20 gezeigt. Abb. 4.21 zeigt die Spektren, die mittels Stoß- und Laseraktivie-

rung erhalten wurden. Zur besseren Übersicht ist nur der Bereich direkt unterhalb des Vorläufer-Ions gezeigt. In diesem Bereich finden sich drei Peak-Gruppen. In der ersten tritt der Verlust einer CH_3^\bullet - ($M_{\text{theor}} = 15.023 \text{ Da}$) und einer CH_4 -Spezies ($M_{\text{theor}} = 16.031 \text{ Da}$) auf. Die Intensität des Radikalverlusts liegt dabei in der Größenordnung der geradeelektronischen CH_4 -Abspaltung. In der zweiten Peakgruppe erkennt man die schwache Abspaltung eines Ethens ($M_{\text{theor}} = 28.031 \text{ Da}$) und einen deutlich intensiveren Verlust von $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ($M_{\text{theor}} = 29.039 \text{ Da}$). Somit ist anhand der Radikalverluste auch hier das Auftreten radikalischer Farbstoffspezies zu erkennen.

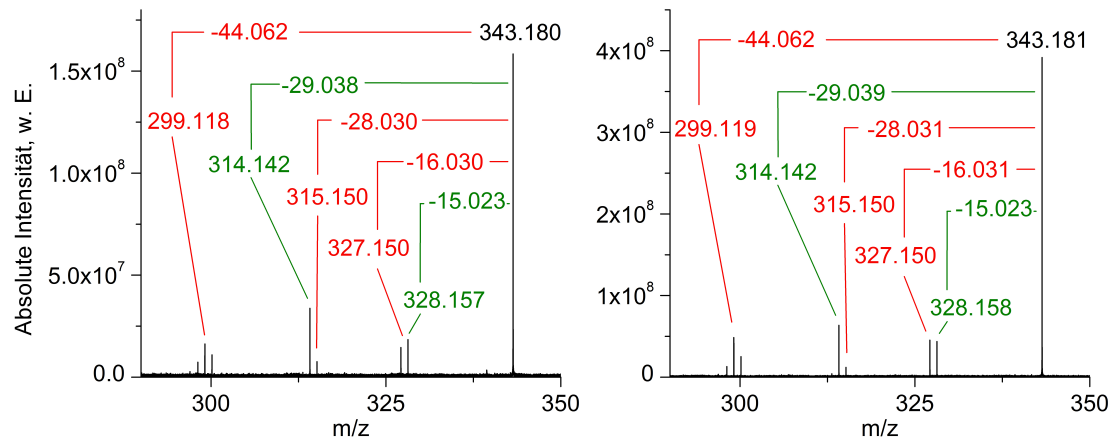


Abbildung 4.21: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂.

In der dritten Peakgruppe des Spektrums befindet sich neben mehreren stickstoffhaltigen Abspaltungen ein Peak, der zum Verlust von C_3H_8 ($M_{\text{theor}} = 44.063 \text{ Da}$) gehört. Abb. 4.22 zeigt den dazugehörigen Ausschnitt des SORI-CID-Spektrums. Diese Abspaltung, die auch bei Rhodamin B beobachtet wurde, kann nicht aus der Substitution an einem Stickstoffatom allein erfolgen, da die Elementarzusammensetzung der Substituenten eines Stickstoffatoms C_2H_6 ist. Das Molekül benötigt beide Seiten, um diesen Verlust zu erzeugen. Ob sich dieser Verlust aus den Kombinationen $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ oder $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$ zusammensetzt, ist ohne weitere Isotopenmarkierungsexperimente nicht zu klären.

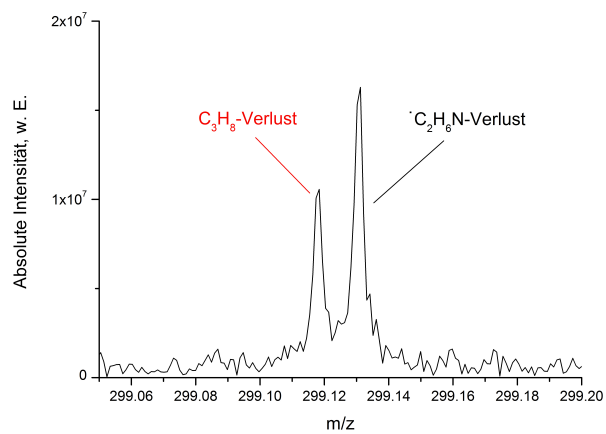


Abbildung 4.22: Ausschnitt des SORI-CID-Spektrums von Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂. Vergrößerung um m/z 299.12.

4.3.6 Zusammenfassung

Die Experimente zur Veränderung der Substitution an den Stickstoffatomen zeigen, dass sich die molare Masse der Hauptverluste erhöht, wenn die Substituenten vergrößert werden. Die Elementarzusammensetzung der intensivsten Abspaltung bei einer N,N,N',N' -Tetramethylsubstitution ist CH_4 , bei einer N,N,N',N' -Tetraethylsubstitution ist sie C_3H_8 und C_5H_{12} bei einer N,N,N',N' -Tetrapropylsubstitution. Diese Abspaltungen lassen daher einen ersten Rückschluss auf das Substitutionsmuster zu. Dass die Gruppen tatsächlich mit einem Stickstoffatom verbunden sind, lässt sich über die in Abschnitt 4.7 gezeigten Experimente prüfen. Zudem zeigte sich, dass die Gesamtanzahl der Seitenkettenverluste mit Größe der Substituenten zunimmt. Sind die Stickstoffsubstituenten wie bei Rhodamin 101 selbst Teil eines cyclischen Systems, weicht deren Fragmentierungscharakteristik deutlich von derjenigen mit freien Gruppen ab und leichtere Fragmente werden bevorzugt gebildet. Ist an jedem Stickstoffatom nur ein aliphatischer Rest vorhanden, unterscheiden sich die Fragmentierungseigenschaften ebenfalls deutlich von Spezies mit der jeweiligen doppelt alkylierten Stickstoffstruktur. Die Hauptabspaltung der Dialkylstruktur verliert an Bedeutung, während Radikalabspaltungen mit Intensitäten in der Größenordnung geradeelektronischer Verluste auftreten.

Eine weitere Beobachtung betrifft radikalische Abspaltungen. Bei Decarboxyrhodamin B-Pr₄ tritt ein $\text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ -Radikal ungeklärter Herkunft auf, während Decarboxyrhodamin B-Me₄ sowie dessen Vorstufe den direkten Verlust einer CH_3^\bullet -Einheit zeigt. Bei Rhodamin B hingegen sind keinerlei radikalische Seitenkettenverluste zu beobachten. Das Auftreten von Radikalen kann somit nicht direkt an der Vergrößerung der Substituenten festgemacht werden.

4.4 Zusammensetzung der Hauptfragmente

Es stellt sich die Frage, wie genau der C_3H_8 -Verlust zusammengesetzt ist. Dazu wird in diesem Abschnitt zum einen geklärt, ob sich diese Spezies allein aus den Substituenten eines Stickstoffatoms oder aus Verlusten beider Seiten zusammensetzt. Zum anderen wird geprüft, aus welchen Kohlenwasserstoffeinheiten diese Spezies besteht. Ersteres wird ebenfalls für eine Rhodaminstruktur mit zwei Dimethylaminoseitengruppen betrachtet. Für die jeweiligen Experimente wurden neben reinen Alkylgruppen auch deuterierte Al-

kylgruppen eingesetzt, so dass bei der Synthese partiell deuterierte Decarboxyrhodamin-derivate entstanden.

4.4.1 3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium

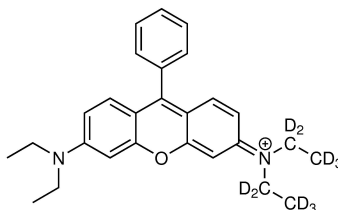


Abbildung 4.23: 3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium (Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂).

Abb. 4.23 zeigt die Struktur von 3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d₅)amino]-9-phenylxanthylium, das im Folgenden als Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ bezeichnet wird und Abb. 4.24 die MS/MS-Spektren (Synthese und Messung im Rahmen von [94]). Diese Spezies kombiniert die undeuterten Ethylgruppen von Rhodamin B und die deuterierten Ethylgruppen von Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄. Von Interesse sind an dieser Stelle drei Peaks in den MS/MS-Spektren. Die ersten beiden besitzen eine Massendifferenz von 44.063 (m/z 365.243) und 52.113 Da (m/z 357.193) zum Molekülion. Diese Verluste lassen sich den Spezies C₃H₈ und C₃D₈ zuordnen. Bei m/z 313.130 findet sich in beiden Spektren ein Peak, der eine Differenz von 96.176 Da (96 Da = 44 Da + 52 Da) zum Vorläuferion hat. Dieser Peak lässt sich durch die Abspaltung beider C₃-Gruppen erklären, also ein Verlust von C₃H₈ und C₃D₈.

Die Ergebnisse zeigen, dass jede Seite des Ions bei der Bildung von C₃X₈ (X = H, D) für sich alleine fragmentiert. Wären die Substituenten beider Stickstoffatome bei einer C₃H₈-Abspaltung involviert, sollten Spezies gebildet werden, die sowohl Wasserstoff- als auch Deuteriumatome enthalten. Dies würde zu Signalen führen, die in ihren m/z-Verhältnissen zwischen 365.243 und 357.193 liegen. Derartige Signale sind nicht vorhanden.

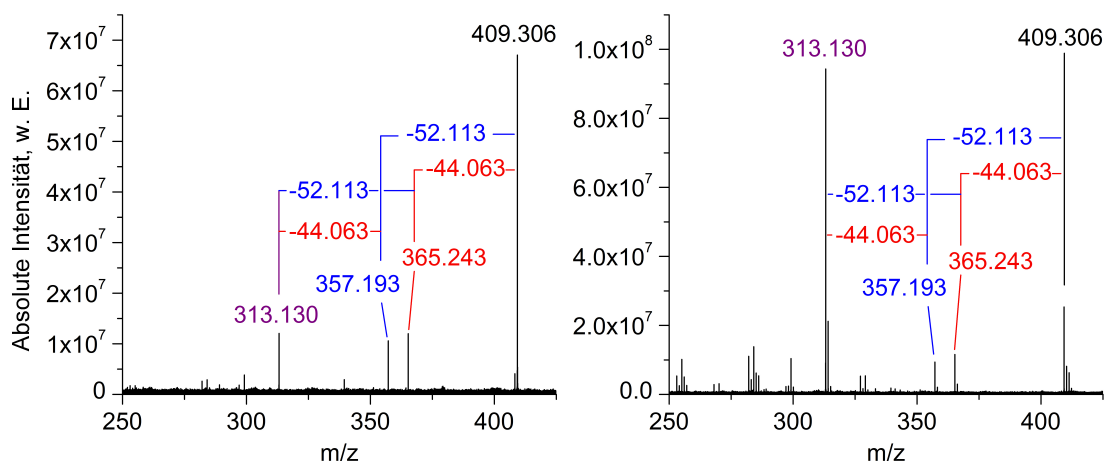


Abbildung 4.24: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂. Messdaten zur Verfügung gestellt aus [94].

4.4.2 3,6-Bis(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium

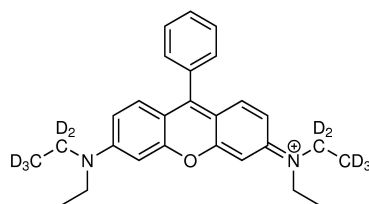


Abbildung 4.25: 3,6-Bis(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium (Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂).

In 3,6-Bis(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium, nachfolgend Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ genannt, trägt jedes Stickstoffatom eine deuterierte und eine nichtdeuterierte Ethylgruppe. Abb. 4.25 zeigt die Struktur dieses Stoffes und Abb. 4.26 die daraus erhaltenen MS/MS-Spektren. In den Spektren lassen sich zwei Peakgruppen erkennen, die hier näher behandelt werden. In der ersten Peak-Gruppe zeigen sich Verluste von 47 und 49 Da. Diese entsprechen den Abspaltungen von C₃H₅D₃ (M_{theor}= 47.081 Da) und C₃H₃D₅ (M_{theor}= 49.094 Da). Erwartungsgemäß können beide Ethylgruppen an einem Stickstoffatom den C₂-Teil des C₃-Verlustes darstellen. Wurde eine dieser beiden möglichen C₃-Gruppen auf der einen Seite des Moleküls abgespalten, kann die andere

Seite ebenfalls eine der beiden Möglichkeiten ausführen. Dies führt zu dem Triplett, das sich zwischen m/z 311 und m/z 315 befindet. Zwei Abspaltungen von $C_3H_5D_3$ ergeben den Verlust von 94 Da. Werden $C_3H_5D_3$ und $C_3H_3D_5$ eliminiert, summiert sich dies zu 96 Da. Bei Entfernung von zweimal $C_3H_3D_5$ findet sich das verbleibende Farbstoffion um 98 Da zu niedrigeren Massen verschoben. In den Intensitätsverhältnissen dieser drei Peaks ist die Anordnung 1:2:1 zu erkennen. Dies stimmt mit den Erwartungen aus der Betrachtung der Molekülstruktur überein. Es gibt jeweils nur eine Möglichkeit, wie das Molekül eine kombinierte 47- und 47 Da-Abspaltung, bzw. eine kombinierte 49- und 49 Da-Abspaltung durchführen kann. Für eine Abspaltung von 47 und 49 Da gibt es jedoch zwei Möglichkeiten.

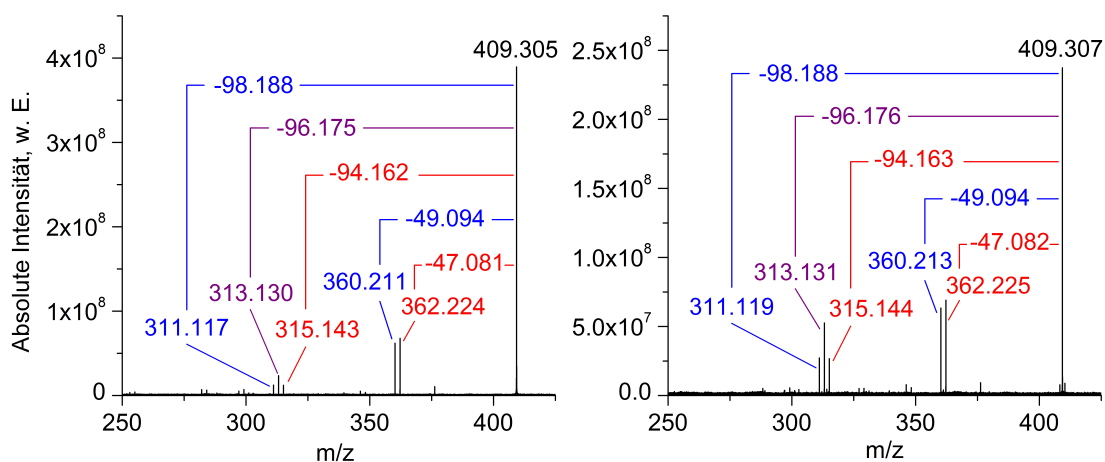


Abbildung 4.26: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der C_3H_8 -Verlust aus einer C_2H_5 -Einheit und einer CH_3 -Einheit zusammensetzt. Mögliche Abläufe, die zu diesem Verlust führen, werden ausführlicher in Abschnitt 4.6 diskutiert. Die Fragmentierung von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ bestätigt die im vorigen Abschnitt beschriebene Beobachtung, dass die Hauptverluste jeweils aus den Substituenten eines einzigen Stickstoffatoms gebildet werden. Wäre dies nicht der Fall, so würden sich in der ersten Peakgruppe neben den beobachteten 47 und 49 Da-Verlusten ebenfalls Signale zeigen, die zur Abspaltung von C_3H_8 (44 Da) und C_3D_8 (52 Da) gehören.

4.4.3 3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d₃)amino]-9-phenylxanthylium

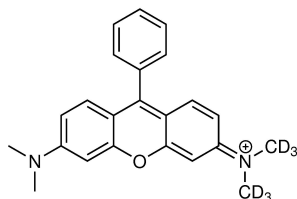


Abbildung 4.27: 3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d₃)amino]-9-phenylxanthylium (Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂).

Analog zu Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ wurde auch von Decarboxytetramethylrhodamin B eine partiell deuterierte Substanz hergestellt. Die Struktur der Substanz 3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d₃)amino]-9-phenylxanthylium, im Folgenden als Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂ bezeichnet, ist in Abb. 4.27 zu sehen, die Spektren in Abb. 4.28. Das Laser-PD-Spektrum enthält mehr Fragmente als das SORI-CID-Spektrum. Die gemeinsamen Verluste in beiden Experimenten sind CH₄, CHD₃ (M_{theor}= 19.050 Da) und CD₄ (M_{theor}= 20.056 Da), sowie die Summe aus CH₄ und CD₄-Verlust (M_{theor}= 36.088 Da). Die Abspaltungen von CH₄ und CD₄ bilden die Hauptverluste. Die Radikalverluste CH₃[•] und CD₃[•] (M_{theor}= 18.042 Da) deuten sich im SORI-CID-Spektrum nur an, sind aber im Laser-PD-Spektrum, wenn auch schwach, zu erkennen. Der Verlust von CHD₃ liegt in seiner Intensität bei etwa einem Sechstel (SORI-CID) bzw. einem Fünftel (Laser-PD) des jeweiligen CD₄-Verlusts. Die Abspaltung des komplementären Fragments CH₃D (M_{theor}= 17.038 Da) tritt nicht auf. Der Verlust der Spezies CH₂D₂ (M_{theor}= 18.044 Da) ist im SORI-CID-Spektrum nicht zu beobachten und kann für das Laser-PD-Spektrum nicht vollständig ausgeschlossen werden, da er im Falle sehr niedriger Intensität mit zum Signal des CD₃[•]-Verlustes gehören könnte. Im Laser-PD-Spektrum liegt zu niedrigeren m/z-Verhältnissen verschoben das Signal mit m/z 314.137 vor. Es lässt sich durch kombinierten Verlust von CH₄ und CHD₃ erklären und besitzt etwa ein Viertel der Intensität des (CH₄+CD₄)-Verlusts. Im SORI-CID-Spektrum deutet es sich lediglich an.

Die Signale, die im Laser-PD-Spektrum zu Abspaltungen von (CH₄+CHD₃), CHD₃ und CH₃[•] gehören, sind von nahe liegenden Isotopenpeaks unterscheidbar. Bei diesen Isotopenpeaks handelt es sich im ersten Fall um den ersten Isotopenpeak der (CH₄ + CD₄)-Abspaltung, im zweiten Fall um den ersten Isotopenpeak der CD₄-Abspaltung

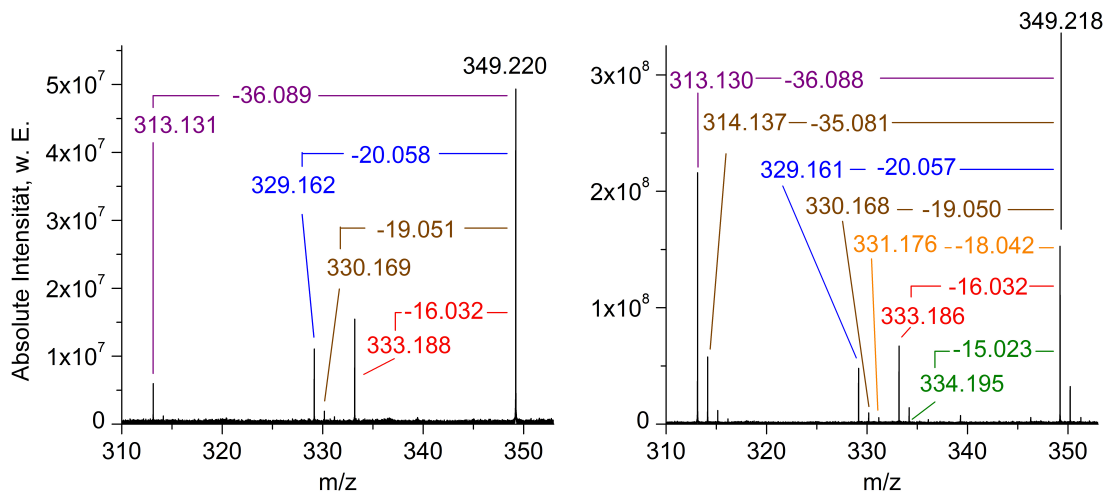


Abbildung 4.28: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂.

und im dritten Fall um den ersten Isotopenpeak der CH₄-Abspaltung. Abb. E.3 und E.4 zeigen Vergrößerungen um die entsprechenden Bereiche.

Die Frage, ob jede Seite für sich allein zu CH₄ bzw. CD₄ fragmentiert lässt sich auch bei dieser Spezies über das Auftreten und Fehlen von gemischten Verlusten betrachten. Es ist ersichtlich, dass CH₄ und CD₄ bzw. die Kombination daraus die Hauptpeaks der ersten bzw. zweiten Abspaltungsstufe bilden. Der Hauptanteil dieser Spezies wird daher jeweils unter Einsatz der Substituenten nur eines Stickstoffatoms gebildet. Anders als bei Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ tritt hier eine gemischte Abspaltung in Form von CHD₃ auf. Wenn diese Abspaltung jedoch als Kombination von CD₃[•] der einen Seite und H[•] der anderen Seite gebildet würde, sollte auch das komplementäre Fragment CH₃D auftreten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei CHD₃ um eine Abspaltung aus beiden Seiten handelt. Wahrscheinlicher ist, dass es über die Abspaltung von CD₃[•] und einem Ringwasserstoffatom entsteht. Da die Intensitäten der CHD₃-Verluste zwischen einem Viertel und einem Sechstel der jeweiligen CD₄ enthaltenen Abspaltung betragen, handelt es sich hierbei um einen untergeordneten Prozess. Eine tiefere Diskussion dieses Themas findet sich in Abschnitt 4.6.

4.4.4 Zusammenfassung

Die Experimente unter Einsatz partieller Deuterierung zeigen, dass bei den Spezies mit einer zweifachen Diethylaminosubstitution nur die Substituenten *eines* Stickstoffatoms für die Abspaltung einer C_3H_8 -Gruppierung verantwortlich sind. C_3H_8 setzt sich dabei aus einem kompletten Substituenten ($C_2H_5^\bullet$) und CH_3^\bullet aus dem benachbarten Substituenten zusammen. Die Interpretation der Ergebnisse für Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂ zeigen, dass der Großteil der hier auftretenden Hauptabspaltungen nur aus den Substituenten jeweils eines Stickstoffatoms gebildet wird. Sie zeigen außerdem, dass ein weiterer Prozess involviert ist, bei dem wahrscheinlich ein Wasserstoffatom des Ringsystems zusammen mit einem CH_3^\bullet - bzw. CD_3^\bullet -Substituenten zur Bildung von insgesamt CH_4 bzw. CHD_3 abgespalten wird.

4.5 Untersuchung der Energetik der Fragmentierung

Welche Fragmente bei der Dissoziation entstehen, hängt unter anderem davon ab, wieviel Energie dem Ion zur Fragmentierung zur Verfügung steht. In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, wie sich das Auftreten der Fragmente von Rhodamin B ändert, wenn die Anregungsenergie variiert wird. Dazu wurden Ionen dieser Spezies in der Hexapol-Kollisionszelle dissoziiert. Die kinetische Energie der Teilchen lässt sich über die Beschleunigungsspannung steuern, die vor dem Hexapol anliegt. Deren Betrag wurde von 0 bis 70 V variiert, um einen breiten Bereich an Kollisionsenergien abzubilden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4.29 gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung sind die jeweiligen Anteile der einzelnen Fragmente an der Summe der Intensitäten aller abgebildeter Fragmente gegen die Beschleunigungsspannung aufgetragen, während im unteren Teil die Abhängigkeit der absoluten Intensitäten gezeigt ist. Die Spektren wurden in 5 V-Schritten gemessen, die gezeigten Messpunkte sind die Mittelungen aus drei Messungen. Abb. E.5 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs kleiner Anteile bzw. Intensitäten. Die sehr großen Fehlerbereiche der Fragmentanteile von m/z 399 bei 15 V und m/z 355 bei 65 V resultieren daraus, dass die zugehörigen Messwerte nicht in allen Messungen detektiert werden konnten. Da bei den jeweiligen Spannungen keine anderen Signale auftreten, schwankt der Anteil für die genannten Ionen zwischen 0 und 100 %.

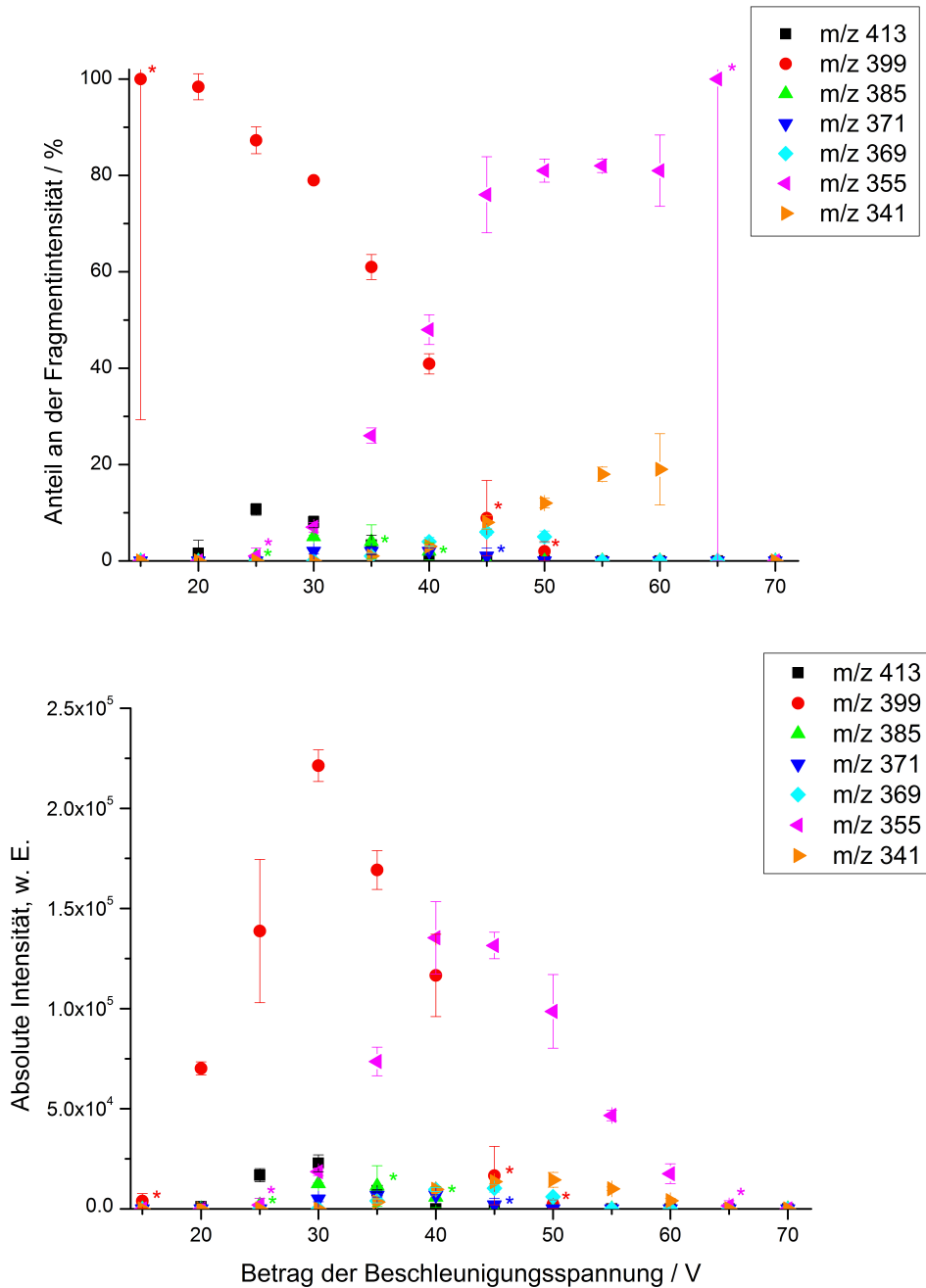


Abbildung 4.29: Anteil des jeweiligen Fragments an der Summe der Intensitäten aller abgebildeter Fragmente (oben) und absolute Intensitäten (unten) der Fragmentationen vs. Beschleunigungsspannung am Kollisions-Hexapol. Die Messpunkte sind Mittelwerte von drei Messungen. Die Fehlerbalken sind als $\pm \sigma$ angegeben. Bei den mit * gekennzeichneten Messwerten wurde das Fragment nur ein- oder zweimal detektiert. Somit beinhaltet der resultierende Mittelwert sowie der Fehler ein- oder zweimal die formale Intensität 0.

Es wurden die Verluste von C_2H_6 (m/z 413), C_3H_8 (m/z 399), $C_3H_8N^\bullet$ (m/z 385), $C_3H_8 + C_2H_4$ (m/z 371), $C_3H_8 + C_2H_6$ (m/z 369), $C_3H_8 + C_3H_8$ (m/z 355) und $C_3H_8 + C_3H_8N^\bullet$ (m/z 341) betrachtet. Das erste Fragment tritt bei einem Betrag der Beschleunigungsspannung von 15 V auf, bei 70 V ist keines der genannten Spaltprodukte mehr zu detektieren.

Zunächst werden die beiden Hauptabspaltungen von je C_3H_8 betrachtet. Das Signal bei m/z 399 ist der erste auftretende Fragmentpeak. Bei 15 V stellt es den alleinigen Anteil der Fragmente, bei 20 V noch 98 %. Danach folgt ein stetiger Abfall, bis es bei einer Spannung von 55 V komplett verschwunden ist. Ab dieser Beschleunigungsspannung werden alle auftretenden Fragmente, die 44 Da aus dem Molekülion verloren haben, weiter abgebaut. Werden die absoluten Intensitäten betrachtet (unterer Teil der Abbildung), zeigt sich ein Maximum im Bereich um 30 V herum, bevor das Fragment bei höheren Beträgen der Spannung vermehrt zerstört wird.

Ab einer Spannung von 25 V tritt der m/z 355-Peak auf, die zweite C_3H_8 -Abspaltung. Diese erreicht nicht die gleiche Intensität wie die erste Abspaltung, dominiert aber die Fragmente im Bereich ab 40 V. Ihr Maximum hat diese Abspaltung zwischen 40 und 45 V. Der sprunghafte Verlauf, den der Anteil des m/z 355-Peaks am Ende nimmt, lässt sich mit dem unteren Teil von Abb. 4.29 verstehen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 65 V liegt diese Spezies als einzige und mit sehr geringer Intensität vor. Der m/z 341-Peak, der bei 60 V noch knapp 20 % ausgemacht hat, ist bei 65 V nicht mehr zu detektieren, so dass der m/z 355-Peak auf 100 % steigt, bevor er bei 70 V bei 0 % liegt. Alle anderen Abspaltungen sind weit weniger intensiv als die beiden 44 Da-Verluste. Nach der ersten C_3H_8 -Abspaltung folgt zunächst der C_2H_6 -Verlust, der ab 20 V auftritt und sein Maximum bei etwa 30 V hat. Ab einer Spannung von 40 V ist er nicht mehr zu sehen. Anschließend folgt die Abspaltung von $C_3H_8N^\bullet$ bei m/z 385, die ab 25 V im Spektrum erscheint und ihr Maximum zwischen 30 und 35 V hat. Sie ist ab einer Beschleunigungsspannung von 45 V wieder verschwunden.

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.4 hatten gezeigt, dass jede Seite von Rhodamin B separat C_3H_8 bildet. Somit lassen sich die Ionen mit m/z 371, 369 und 341 als Verlust von C_3H_8 der einen Seite und jeweils C_2H_4 , C_2H_6 und $C_3H_8N^\bullet$ der anderen Seite darstellen. Es zeigt sich, dass die $C_3H_8 +$ Ethen-Abspaltung in einem Bereich zwischen 30 und 45 V von Bedeutung ist, während der $C_3H_8 +$ Ethan-Verlust nennenswerte Intensitäten zwischen 35 und 50 V hat. Der Verlust von C_3H_8 und $C_3H_8N^\bullet$ schließlich tritt über einen weiten Bereich von Beschleunigungsspannungen auf, beginnend bei 35 V bis hin zu 60 V.

Um das Fragmentierungsverhalten von Rhodamin B zu beschreiben, können formal zwei Abspaltungsstufen definiert werden. Die erste enthält die Ionen mit m/z 413, 399 und 385, die ohne eine parallele Abspaltung einer (weiteren) C_3H_8 -Gruppe von der anderen Seite des Moleküls ablaufen. Die zweite enthält die Ionen mit m/z 371, 369, 355 und 341, die zusammen mit der C_3H_8 -Gruppe der anderen Seite abgespalten werden. Die Verluste von ein- und zweimal C_3H_8 sind die Prozesse mit den niedrigsten Schwellenenergien der jeweiligen Stufen. Die erste 44 Da-Abspaltung beginnt bei 15 V Beschleunigungsspannung, während der 30 Da-Verlust als einzig weiterer der ersten Stufe bei 20 V beginnt. Das M^+ -88-Signal ist das erste Fragment, das in der zweiten Stufe auftritt. Es ist ab einer Beschleunigungsspannung von 25 V vorhanden, während das nächste Produkt der zweiten Stufe, das m/z 371-Signal, erst bei 30 V hinzukommt.

Gleichzeitig zeigt sich, dass die stickstoffhaltigen Abspaltungen von jeweils $C_3H_8N^\bullet$ (Signale bei m/z 385 und m/z 341, s. auch Abschnitt 4.7) relativ hohe energetische Ansprüche besitzen. Sie laufen erst bei Beschleunigungsspannungen ab, deren Beträge je 10 V über den entsprechenden Werten für die C_3H_8 -Abspaltungen liegen. Ebenso lassen sich die C_2H_4 - und die C_2H_6 -Abspaltung in der zweiten Stufe (Signale bei m/z 371 und m/z 369) vergleichen. Es fällt auf, dass der erstgenannte Verlust weniger Energie benötigt als der letztgenannte.

Die energieabhängigen Untersuchungen zeigen, dass die C_3H_8 -Abspaltungen verhältnismäßig niedrige energetische Ansprüche haben und dass sie über den gesamten Bereich der betrachteten Energie die dominanten Abspaltungen sind.

4.6 Mechanismen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Hauptverluste der untersuchten Rhodaminverbindungen besprochen. Im Folgenden wird diskutiert, welche Aussagen anhand der erhaltenen Daten in Bezug auf mögliche zugrunde liegende Mechanismen getroffen werden können.

4.6.1 Hauptabspaltungen der Stoffe mit freien Alkylaminosubstituenten

Die N,N,N',N' -Tetraethylverbindungen weisen je zwei C_3H_8 -Verluste auf. Die Untersuchungen an Decarboxyrhodamin B- $Et_2(Et-d_5)_2$ zeigen, dass jeder Verlust aus den Substituenten jeweils eines Stickstoffatoms stammt und beide Seiten somit getrennt von-

einander C_3H_8 bilden. Die Frage, wie genau sich ein derartiger Verlust aus den beiden Substituenten eines Stickstoffatoms zusammensetzt, wird durch die Fragmentierung von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ beantwortet. Diese zeigte, dass ein C_3H_8 -Verlust aus einer Ethylgruppe und einer Methylgruppe zusammengesetzt ist. Die Gesamtzusammensetzung der nichtaromatischen Substitution eines Stickstoffatoms ist C_4H_{10} , somit verbleibt nach der Fragmentierung eine CH_2 -Gruppe am Stickstoffatom. Dieses Muster wird beibehalten bei den Hauptverlusten der *N,N,N',N'*-Tetramethyl- und *N,N,N',N'*-Tetrapropylspezies. Erstere verliert CH_4 aus den Substituenten mit der Summenformel C_2H_6 und zweitere verliert C_5H_{12} aus insgesamt C_6H_{14} .

Ausgehend von diesen Beobachtungen werden zwei Vorschläge für den Ablauf der Abspaltung gemacht. Sie sind in Abb. 4.30 veranschaulicht. Es ist denkbar, dass die Abspaltung in einer Einschrittreaktion abläuft. Diese Variante ist im oberen Teil der Abbildung gezeigt. Hierbei handelt es sich um einen konzertierten Mechanismus. Das Ausgangssystem durchläuft dabei einen Übergangszustand, bei dem - im Falle von Rhodamin B ($R=CH_3$) - die Methylgruppe des einen Substituenten zur Ethylgruppe des benachbarten Substituenten umgelagert wird und sich eine Doppelbindung zwischen Stickstoffatom und der verbleibenden CH_2 -Gruppe ausbildet, während sich zwei Bindungen lösen. Ist dieser Übergangszustand überschritten, wird ein Propanmolekül aus dem Vorläufer entfernt und die $N=CH_2$ -Struktur verbleibt am Farbstoff. Dieser Ablauf ist übertragbar auf die Methyl- ($R=H$) und Propylsubstitution ($R=C_2H_5$).

Ein anderer möglicher Weg führt über einen zweistufigen Prozess, der unter Radikalbildung abläuft (unterer Teil von Abb. 4.30). Der erste Schritt ist hierbei ein homolytischer Bindungsbruch, bei dem - wieder bezogen auf Rhodamin B - ein Ethylradikal eliminiert wird. Die Abspaltung einer Methylgruppe im ersten Schritt ist ebenfalls möglich, favorisiert wird aber der Verlust der größten Alkylgruppe [4]. Das radikalische Farbstoffintermediat hat anschließend die Möglichkeit, eine α -Spaltung auszuführen, wobei eine Methylgruppe abgespalten und der gleiche Farbstoffrest wie im konzertierten Fall erzeugt wird. Auch für diesen zweiten Prozess ist der gleiche Ablauf für Decarboxytetramethyl- und -propylrhodamin B denkbar.

Beide vorgeschlagenen Mechanismen finden sich auch in der Literatur zur Fragmentierung von Ammonium- und Iminiumverbindungen [68, 95–100]. Die hierbei interessanten Verbindungen sind solche, die ein Stickstoffatom besitzen, das mit mindestens zwei Alkylgruppen substituiert ist. Dadurch liegt eine ähnliche Substitutionsstruktur wie im Rhodamin B vor. Für Ammonium-, Phenylammonium- (geladene Aniline) und Iminiumverbindungen, die mindestens zwei Ethylgruppen am Stickstoffatom besitzen, findet sich

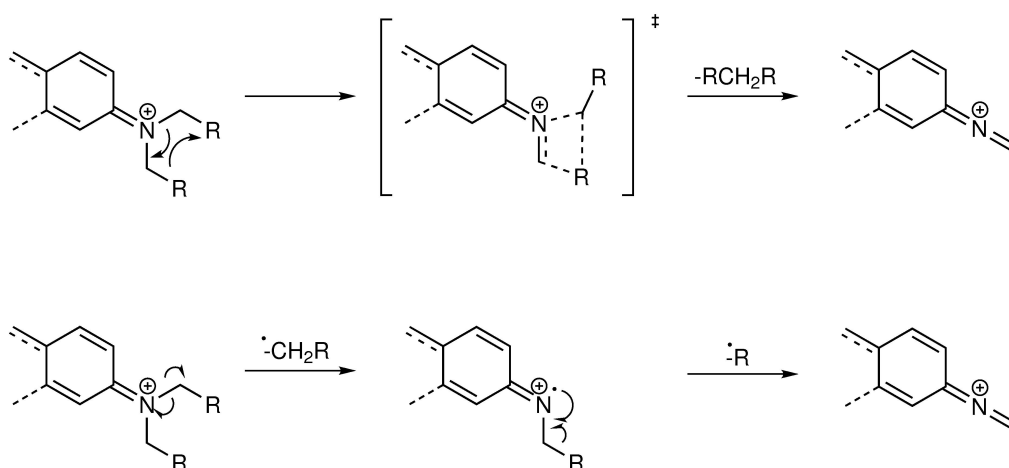


Abbildung 4.30: Oben: konzertierter Mechanismus, unten: radikalischer Mechanismus.

beispielsweise die C_3H_8 -Abspaltung in fast allen Untersuchungen¹⁰ unter metastabilen Bedingungen [95–98], niederenergetischer stoßinduzierter Dissoziation (bis 100 eV Stoßenergie) [96, 99] und hochenergetischen Stoßbedingungen (3–8 keV Stoßenergie) [68, 95, 97–100]. Es finden sich sowohl Befürwortungen eines konzertierten, vierzentrigen Ablaufs [97], einer sequentiellen Abspaltung von Alkylradikalen bei aromatischen Ammoniumverbindungen [96] als auch die Aussage, dass anhand der durchgeführten Experimente zwischen beiden Mechanismen nicht unterschieden werden kann [68].

Es stellt sich die Frage, ob im Rahmen der vorliegenden Arbeit einer dieser beiden Mechanismen bestätigt oder widerlegt werden kann. Im verwendeten ICR ist es nicht möglich, neutrale Reaktionsprodukte zu detektieren. Somit kann nicht unterschieden werden, ob zwei Radikale oder ein Molekül abgespalten werden. Der Übergangszustand des einstufigen Mechanismus wird sehr kurzlebig sein und unterscheidet sich zudem in der Masse nicht vom Ausgangsion. Folglich ist er im Massenspektrum nicht detektierbar. Beim radikalischen Mechanismus entsteht hingegen ein Intermediat, das im Spektrum detektiert werden könnte. Die Detektion dieses Intermediats würde auf eine Involvierung des radikalischen Mechanismus hindeuten, wenngleich dadurch weder dessen vollständiger Ablauf noch der Ausschluss des konzertierten Ablaufs bewiesen wäre. Somit kann anhand der vorliegenden Daten nicht unterschieden werden, ob einer oder beide der vorgeschlagenen Mechanismen aktiv sind.

¹⁰Die Ausnahme bildet Diethylmethyleniminium, das unter metastabilen Bedingungen ausschließlich C_2H_4 verliert [95].

Eine rein theoretische Betrachtung des Fragmentierungsmechanismus über die Quasi-Equilibrium-Theorie (s. Abschnitt 2.3.1, Gl. 2.9) ist nicht anwendbar. Diese würde für die niederenergetische Fragmentierungen klassisch die Umlagerungsfragmentierungen bevorzugen. Dies ist durch deren oft niedrigere Aktivierungsenergien gegenüber homolytischen Bindungsspaltungen begründet [57]. Wie diese Energien jedoch für die oben genannten Fragmentierungswege der Rhodamine sind, lässt sich *a priori* nicht sagen.

4.6.2 Radikalische Abspaltungen

Radikalische Abspaltungen, die den Intermediaten des zweistufigen Mechanismus entsprechen, sind in den Spektren nicht einheitlich zu erkennen. Aus diesem Grund wird im Folgenden deren Auftreten bzw. Fehlen im Hinblick auf die beiden vorgeschlagenen Mechanismen diskutiert. In den Spektren der an einem Stickstoffatom zweifach ethylierten Spezies sind solche Signale nicht zu beobachten. Im Falle von Decarboxytetramethylrhodamin B kann eine radikalische Eliminierung anhand des M^+ -15-Signal nachgewiesen werden. Decarboxytetrapropylrhodamin B zeigt das Intermediat des radikalischen Mechanismus wiederum nicht. Hier würde es zu einem Ion gehören, das eine $C_3H_7^\bullet$ -Gruppierung verloren hat. Beobachtet wurde jedoch eine Spezies, die dem Verlust von $C_5H_{11}^\bullet$ ($M_{\text{theor}} = 71.086 \text{ Da}$) entspricht, bzw. $C_5H_{11}^\bullet + C_5H_{12}$ ($M_{\text{theor}} = 143.180 \text{ Da}$) in der zweiten Stufe. Ohne Isotopensubstitutionsexperimente kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welche Reaktion der Ursprung für dieses Radikal ist. Weiter unten wird jedoch eine mögliche Erklärung für einen derartigen Verlust vorgestellt.

Das Auftreten von radikalischen Produkten widerspricht der *even electron rule*. Diese grundlegende Regel der Massenspektrometrie besagt, dass ein geradelektronisches Kation eher in ein weiteres geradelektronisches Kation und ein Neutrales zerfällt, als eine homolytische Bindungsspaltung einzugehen und Radikale zu erzeugen [4].

Die N,N,N',N' -Tetraethylverbindungen zeigen das Intermediat nicht. Fehlt dem Ion jedoch die Möglichkeit, über eine α -Spaltung weiter zu reagieren bzw. den Übergangszustand des konzertierten Mechanismus auszubilden, wie es bei Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂ der Fall ist, dann zeigt sich dieses radikalische Zwischenprodukt sehr deutlich. Es stellt sich die Frage, ob diese Beobachtung bedeutet, dass das Intermediat auch bei den N,N,N',N' -Tetraethylverbindungen vorhanden ist und aus einem bestimmten Grund nicht detektiert wird. Dazu ist zunächst zu klären, ob die Dissoziationsenergien der N-C-Bindungen (Bindungen zwischen Stickstoffatom und Ethylgruppe) in den

Spezies mit einer und mit zwei Ethylgruppen an einem Stickstoffatom miteinander vergleichbar sind. Ist dies der Fall, muss auch bei der Fragmentierung der N,N,N',N' -Tetraethylverbindungen genügend Energie vorhanden sein, um das Intermediat zu erzeugen.

Für die Rhodamine sind die jeweiligen Werte der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) nicht bekannt, somit kann diese Frage für die vorliegende Arbeit nicht eindeutig beantwortet werden. Um trotzdem eine Einschätzung vorzunehmen, werden dafür einige Annahmen gemacht. Es finden sich eingeschränkte BDE-Angaben in der Literatur für N-C-Bindungen in den einfacheren Systemen der Aniline und Amine. Diese lassen jedoch nur einen Vergleich zwischen Analyten zu, bei denen eine Methylgruppe gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht wurde. Die im Folgenden angegebenen Werte beziehen sich alle auf die N-C-Bindungen. Die Fehler aller im folgenden Abschnitt genannter Werte liegen im Bereich zwischen 4.2 und 10.5 kJ/mol. N-Methylanilin besitzt eine BDE von 298.7 kJ/mol [77] und N,N-Dimethylanilin eine BDE von 296.2 kJ/mol [77]. Diese Werte liegen sehr nahe beieinander und zeigen, dass es für die Dissoziation der N-C-Bindung der Methylaniline keinen nennenswerten Unterschied macht, ob an das Anilinstickstoffatom ein Wasserstoffatom oder eine weitere Methylgruppe gebunden ist. Dies unterscheidet sich von den Aminen. Dimethylamin hat eine BDE von 343.9 kJ/mol [78] und Trimethylamin eine BDE von 315.9 kJ/mol [78]. In diesem Fall liegt ein Unterschied von 28 kJ/mol zwischen einer Substitution des Stickstoffes mit einer Methylgruppe bzw. einem H-Atom. Durch den Austausch einer Methyl- gegen eine Phenylgruppe sinkt die BDE-Differenz für eine Methyl-/Wasserstoffsubstitution von 28 auf 2.5 kJ/mol. Wird das Ringsystem über eine Phenylgruppe hinaus erweitert, wie es in den Rhodaminen der Fall ist, ist zu erwarten, dass diese Differenz noch geringer wird oder zumindest keinen größeren Wert annimmt. Damit würde es in einem Rhodaminsystem energetisch keinen Unterschied machen, ob die N-C-Bindung eines einfach oder zweifach methylierten Stickstoffatoms gespalten wird. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den ethylsubstituierten Verbindungen genauso verhält. Auch hier sollte in den Arylsystemen der aromatische Substituent und *nicht* der Alkylsubstituent bzw. das Wasserstoffatom entscheidend für die BDE sein. Entsprechend sollte es energetisch keinen nennenswerten Unterschied darstellen, ob die N-C-Bindung eines einfach- oder zweifach ethylierten Rhodaminstickstoffatoms gespalten wird. Trifft diese Annahme zu, sollte auch bei den doppelt ethylierten Spezies unter SORI- und Laser-PD-Bedingungen ausreichend Energie für die Ethylradikalabspaltung zur Verfügung stehen.

Ausgehend von dieser Annahme kann das Fehlen der Ethylverlustsignale bei den untersuchten N,N,N',N' -Tetraethylverbindungen einerseits dafürsprechen, dass der Über-

gangszustand für die konzertierte Reaktion energetisch deutlich niedriger liegt als die Energie, die für die Homolyse der N-C-Bindung benötigt wird. Bei den gegebenen Energien würde dann die C_3H_8 -Bildung nur konzertiert erfolgen und das Intermediat gar nicht erst auftreten. Andererseits kann es auch bedeuten, dass die N-C-Homolyse stattfindet und das entstehende stickstoffzentrierte Radikal über die α -Spaltung deutlich schneller weiterreagiert als das Radikal in Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂. Somit würde es im ICR-MS-Spektrum nicht beobachtet werden. Im Verhältnis zu anderen massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden wie der EI-Sektorfeld- oder Flugzeit-MS¹¹ haben Ionen im ICR relativ lange Zeit, um zu reagieren. Die Gesamtdauer, während der die Teilchen angeregt werden, beträgt bei beiden Fragmentierungsmethoden in der Regel 0.1 s, teils länger (s. Tab. C.1)¹². Die Messung findet anschließend über einen Zeitraum von ca. 0.3 s statt. Dem Intermediat würde daher genügend Zeit bleiben, die α -Spaltung auszuführen und es würde, obwohl vorhanden, im Spektrum nicht auftauchen.

Bei Decarboxytetramethylrhodamin B tritt das Intermediat in den Spektren auf. Dies kann im Hinblick auf die oben beschriebenen Möglichkeiten folgendes bedeuten: Der Übergangszustand könnte hier deutlich näher an der für die N-C-Homolyse benötigten Energie liegen, so dass bei den vorhandenen Energien beide Reaktionen ablaufen. Alternativ kann die Ursache für die Detektion auch die Tatsache sein, dass die Bildungsenthalpie des Wasserstoffatoms (218 kJ/mol [78]) deutlich höher ist als diejenige der Methylgruppe (143 kJ/mol [101]), die im zweiten Schritt bei den ethylierten Verbindungen abgespalten würde. Bei einer reinen Radikalabspaltung wäre dann die für die Entfernung des H-Atoms benötigte Energie deutlich höher und die Abspaltung ausreichend verlangsamt, um eine Detektion im ICR zu ermöglichen.

Eine mögliche Erklärung für den $C_5H_{11}^\bullet$ -Verlust aus Decarboxytetrapropylrhodamin B ist im Folgenden dargestellt. Sie ist in Abb. 4.31 veranschaulicht. Darin entsteht zunächst mit der Abspaltung der $C_3H_7^\bullet$ -Spezies das radikalische Intermediat. Neben der α -Spaltung aus dieser Spezies, die zum Verlust von $C_2H_5^\bullet$ (insgesamt C_5H_{12}) führt, kann auch die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der endständigen Methylgruppe zum Stickstoff stattfinden. Dies könnte innerhalb eines fünfgliedrigen Rings realisiert werden. Das entstandene Kohlenstoffradikal kann wiederum eine α -Spaltung ausführen, was zum Verlust von C_2H_4 führt. Damit wäre insgesamt $C_5H_{11}^\bullet$ abgespalten worden.

¹¹Die Flugzeit der Ionen liegt in beiden Fällen im μ s-Bereich.

¹²Bei der SORI kommt noch ein kurzes Zeitfenster hinzu, in dem das Stoßgas vor der Messung wieder abgepumpt wird.

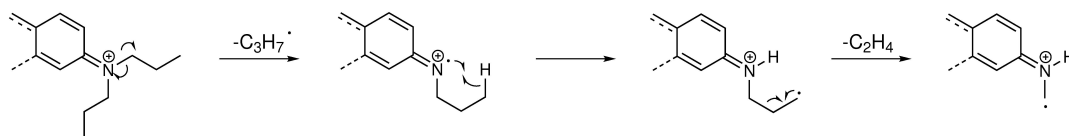


Abbildung 4.31: Möglicher Mechanismus für die Bildung des $C_5H_{11}^\bullet$ -Verlustes aus Decarboxy-rhodamin B-Pr₄.

4.6.3 Rhodamin 101

Die vorgeschlagenen Mechanismen lassen sich nicht direkt auf Rhodamin 101 übertragen. Dies liegt darin begründet, dass die Substituenten am Ring befestigt sind. Damit können sie zum einen nicht frei miteinander interagieren. Zum anderen würden beide Mechanismen Produkte erzeugen, die noch mit dem Ring verbunden sind und damit kein Verlustsignal im Massenspektrum erzeugen. Nichtsdestoweniger kann die dominante Abspaltung von C_2H_4 sowohl auf einem geradeelektronischen Wege als auch unter Radikalbildung ablaufen. Ein Vorschlag für die erste Variante ist in Abb. 4.32 gezeigt. Hier findet eine induktive Spaltung der Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Seitenketten- C_α -Atom statt, wobei zeitgleich oder verzögert die C_β - C_γ -Bindung gebrochen wird. Dies würde die Abspaltung von Ethen zur Folge haben und zu einer resonanzstabilisierten benzylicchen Position der Ladung führen.

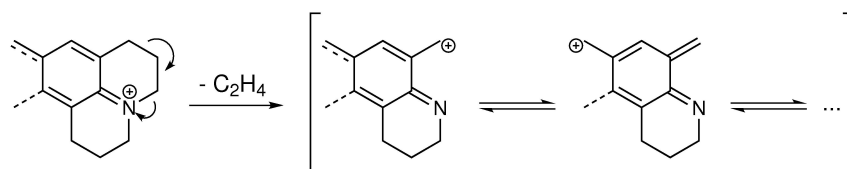


Abbildung 4.32: Möglicher Ablauf der C_2H_4 -Bildung aus Rhodamin 101 nach einem induktiven Mechanismus.

Für einen radikalischen Mechanismus ist der in Abb. 4.33 gezeigte Ablauf denkbar. Dabei würde zunächst eine homolytische Bindungsspaltung zwischen dem Stickstoff und dem benachbarten Seitenketten-Kohlenstoffatom stattfinden. Findet anschließend eine Spaltung ausgehend vom Kohlenstoffradikal statt, kann von dort die Eliminierung des Ethens ablaufen. Das Produkt dieser Abspaltung kann über das Stickstoffradikal weiterreagieren und das Elektron, das sich in benzylicher Position befindet, delokalisieren.

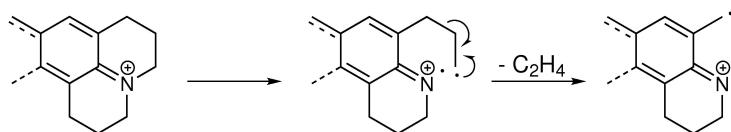


Abbildung 4.33: Möglicher Ablauf der C_2H_4 -Bildung aus Rhodamin 101 nach einem radikalischen Mechanismus.

Bis auf den schwachen Verlust von $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ zeigt das SORI-CID-Spektrum (s. Abb. 4.19) keine Radikale. Allerdings, und dies stellt einen deutlichen Unterschied zu Rhodamin B dar, treten im Laser-PD-Spektrum viele Verluste von Kohlenwasserstoffradikalen auf. Bis auf $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ handelt es sich um Abspaltungen, die zusammen mit der Decarboxylierung auftreten. Die einzelnen Spezies erstrecken sich über einen breiten Bereich von Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-Verhältnissen. So findet sich beispielsweise für die Abspaltungen von $\text{C}_5\text{H}_n\text{O}_2$ jede Spezies für $n=10$ bis $n=15$, womit in dieser Reihe drei gerade und drei ungeradelektronische Ionen enthalten sind. Zudem enthält eine Zielstruktur, wie sie in Abb. 4.32 und 4.33 zu sehen ist, eine ähnliche Substitutionsstruktur wie die Substanz Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂. Diese hatte gezeigt, dass bei einer Einfachsubstitution des Stickstoffatoms (zusätzlich zur Verbindung mit dem Ring) radikalische Verluste zu erwarten sind. Der erste Verlust von C_2H_4 kann also den Ausgangspunkt für weitere Radikalverluste darstellen. Für die Hauptabspaltung kann jedoch ebenfalls keine Unterscheidung zwischen einem geradelektronischen und einem radikalischen Mechanismus getroffen werden.

4.6.4 Weiterer Prozess bei methylierten Verbindungen

Das Auftreten der CHD_3 -Abspaltung aus Decarboxyrhodamin B- $\text{Me}_2(\text{Me-d}_3)_2$ und das gleichzeitige Fehlen der CH_2D_2 - und CH_3D -Verluste ist unerwartet. Eine Möglichkeit, wie CHD_3 entstehen kann, besteht in einer CD_3^\bullet -Abspaltung von einer Seite und einem Wasserstoffatomverlust von der anderen Seite. Dies wäre die oben beschriebene kombinierte Abspaltung aus beiden Seiten des Ions. In diesem Rahmen könnte die Intensität der komplementären CH_3D -Spezies durch einen primären kinetischen Isotopeneffekt verringert werden. Dieser würde den Wasserstoff- gegenüber dem Deuteriumatomverlust begünstigen [2]. Gleichzeitig würde aber ein sekundärer kinetischer Isotopeneffekt die Abspaltung von CH_3^\bullet gegenüber CD_3^\bullet begünstigen, so dass beide Effekte gegenläufig wären. Die genaue Ausprägung dieser Wirkungen bei den Rhodaminen ist nicht vorhersagbar, trotzdem sollten die Effekte eher in einer Verringerung der Intensität der CH_3D -Abspaltung und nicht in deren kompletten Ausbleiben resultieren.

Eine weitere denkbare Ursache für das Auftreten des CHD_3 -Verlustes ist ein vorgelagerter Austausch von Wasserstoff- und Deuteriumatomen, bevor die CX_4 -Abspaltung ($\text{X}=\text{H},\text{D}$) stattfindet. Dies ist aber ebenfalls unwahrscheinlich, da in dem Fall Verluste von CH_2D_2 und CH_3D zu erwarten sind.

Wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Ausbleiben der CH_3D -Abspaltung nicht um Konsequenzen eines Isotopeneffekts oder einen vorgelagerten H/D-Austausch handelt, weist diese Abspaltung darauf hin, dass ein weiterer Mechanismus - wenn auch zu einem sehr geringen Anteil - an der CH_4 -Bildung beteiligt ist. Diese Spezies würde sich zusammensetzen aus einer Methylgruppe der Stickstoffsubstituenten und einem Ring-Wasserstoffatom. Sie lässt sich nicht mit dem konzertierten Modell beschreiben. Auch der radikalische Mechanismus, wenn er vollständig abläuft, kann dieses Fragment nicht erklären. Denkbar ist aber, dass die Abspaltung der CH_3^\bullet -Gruppe als erster Schritt das Intermediat erzeugt, aus dem die Wasserstoffatomabspaltung aus dem Ring folgt. Eine genaue Erklärung ist beim derzeitigen Kenntnisstand noch nicht möglich.

Bei Decarboxyrhodamin B- $\text{Et}_2(\text{Et-d}_5)_2$ tritt kein entsprechender Verlust auf. Er würde sich dort als C_2HD_5 zeigen. Ebenso wenig zeigen Decarboxyrhodamin B- $(\text{Et},\text{Et-d}_5)_2$ und Decarboxyrhodamin B- $(\text{Et-d}_5)_4$ diesen Verlust.

4.6.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden zwei Vorschläge für den Fragmentierungsmechanismus von Rhodamin B und weiteren Stoffen mit zweifach alkylierten Stickstoffatomen gemacht. Es handelt sich dabei einerseits um einen konzertierten Mechanismus, der über einen vierzentrigen Übergangszustand abläuft, andererseits um einen sukzessiven Mechanismus, bei dem nacheinander zwei Alkylradikale abgespalten werden.

Vor diesem Hintergrund wurden sowohl das Auftreten der Radikalverluste von Decarboxyrhodamin B- $(\text{Et},\text{H})_2$, Decarboxyrhodamin B- $(\text{Me})_4$ und Decarboxyrhodamin B- $(\text{Pr})_4$ als auch das Fehlen dieser Intermediate in den Spektren von Rhodamin B diskutiert. Dabei wurde einerseits die energetische Lage der jeweiligen Zustände angeführt, andererseits die mögliche Auswirkung von der langen Detektionszeit im Vergleich zur Reaktionszeit. Für die Fragmentierung von Rhodamin 101 wurden schließlich zwei Vorschläge gemacht, welche die dort auftretende Hauptabspaltung von C_2H_4 erklären. Die Untersuchung von Decarboxyrhodamin B- $(\text{Me-d}_3)_4$ zeigt mit der Präsenz einer CHD_3 Abspaltung einen Nebenprozess für die Bildung von CH_4 aus Decarboxyrhodamin B- Me_4 abseits der oben genannten Vorschläge auf.

4.7 Stickstoffhaltige Abspaltungen

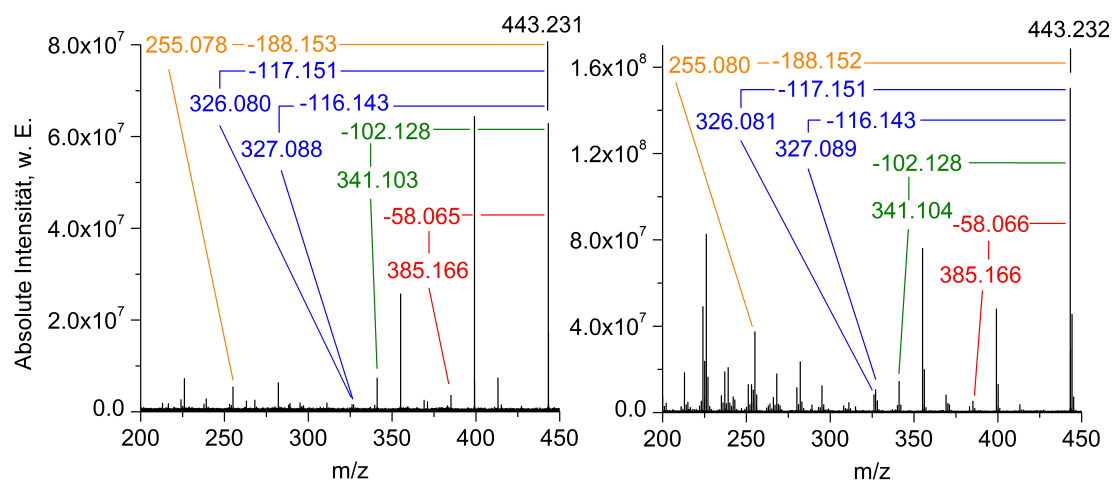


Abbildung 4.34: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Rhodamin B. Rot: N-haltiger C₃-Verlust, grün: N-haltiger C₃-Verlust + C₃-Verlust, blau: N-haltiger C₄-Verlust + C₃-Verlust, orange: N-haltige C₄-Verluste + Decarboxylierung.

Neben den bisher betrachteten Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Abspaltungen werden im Folgenden die wichtigsten stickstoffhaltigen Verluste besprochen. Sie sind in den meisten Fällen deutlich weniger intensiv als die C₃H₈- oder die CH₄-Verluste und zeigen ebenfalls ein interessantes Verhalten. Im Falle von Rhodamin B hat der stickstoffhaltige Verlust mit der niedrigsten Masse die Zusammensetzung C₃H₈N[•] (M_{theor} = 58.066 Da) (s. Abb. 4.34). Weitere Abspaltungen haben die Summenformel C₆H₁₆N[•] (M_{theor} = 102.128 Da), das sich vermutlich aus C₃H₈N[•] und C₃H₈ zusammensetzt, C₇H₁₈N[•] (M_{theor} = 116.144 Da, vermutlich C₄H₁₀N[•] und C₃H₈) sowie C₇H₁₉N (M_{theor} = 117.152 Da, kann durch Verlust von C₄H₁₁N und C₃H₈ erklärt werden). In Kombination mit der Decarboxylierung sind beide C₄H₁₀N[•]-Verluste zu beobachten. Die Zusammensetzung des entsprechenden Verlustes ist C₉H₂₀N₂O₂ (M_{theor} = 188.152 Da).

Betrachtet man zunächst die Abspaltung von C₃H₈N[•], so kann diese nicht durch eine einfache Spaltung in der Seitenkette erklärt werden. Eine stickstoffhaltige Abspaltung an dieser Position müsste C₄H₁₀N[•] und damit die gesamte Seitensubstitution enthalten. Um diesen Verlauf zu erreichen, muss eine CH₂-Gruppe aus einer der beiden Seitenketten an das Ringsystem angelagert werden, während oder bevor alle anderen beteiligten Atome entfernt werden.

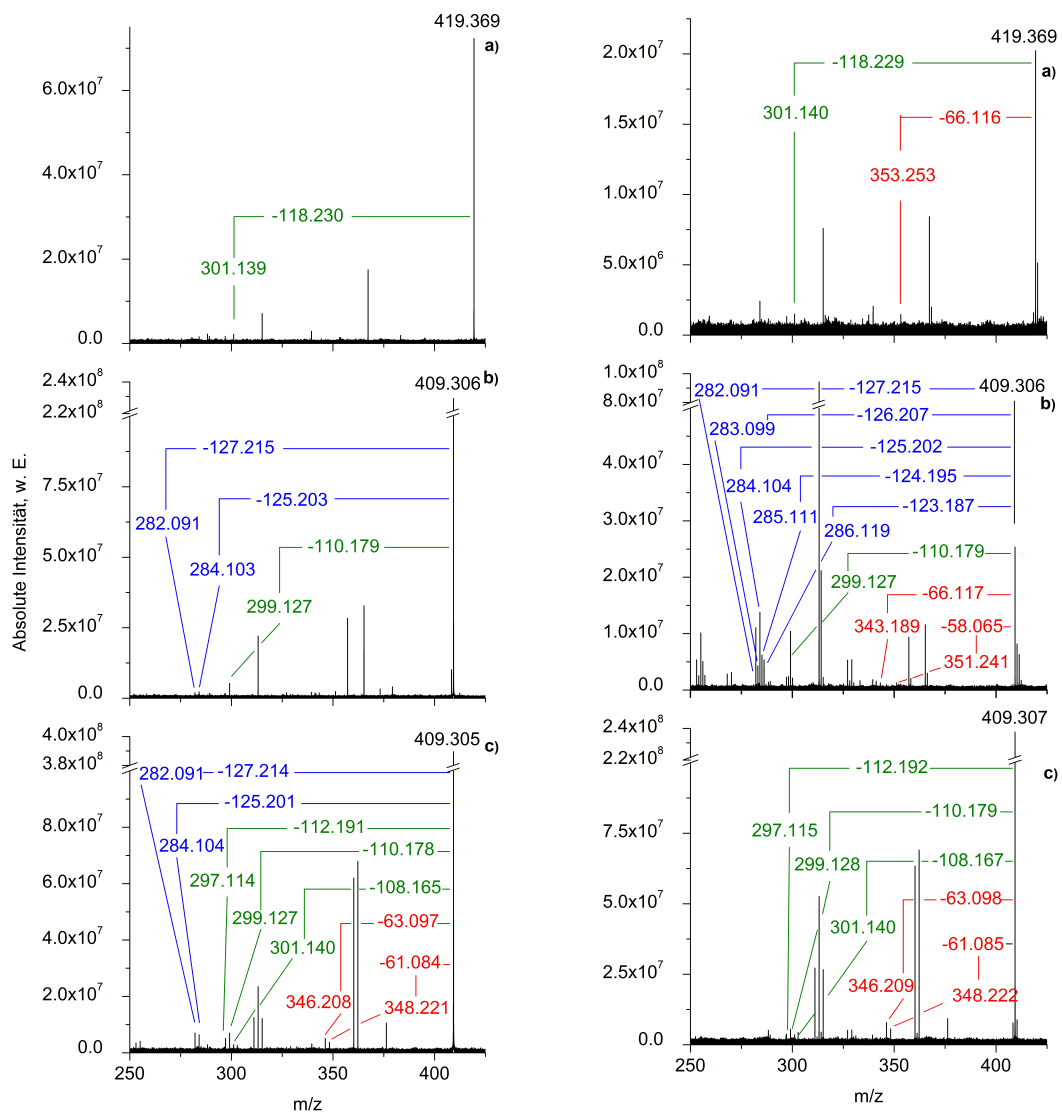


Abbildung 4.35: Links: SORI-CID-, rechts: Photodissoziationspektren von a) Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄, b) Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ und c) Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂. Rot: N-haltiger C₃-Verlust, grün: N-haltiger C₃-Verlust + C₃-Verlust, blau: N-haltiger C₄-Verlust + C₃-Verlust.

Die Ergebnisse der deuterierten Verbindungen (s. Abb. 4.35) sprechen dafür, dass nur die Seitengruppenatome an einem der beiden Stickstoffatome an einem derartigen Verlust involviert sind. Entsprechende gegenteilige Beobachtungen ließen sich nicht machen. Bei den Abspaltungen zeigen sich folgende Muster: Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄ (s. Abb. 4.10) verliert C₃D₈N[•] (M_{theor}= 66.116 Da, zusammen mit C₃D₈: M_{theor}= 118.229 Da), Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ (s. Abb. 4.23) verliert C₃H₈N[•] und C₃D₈N[•]¹³ und Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ (s. Abb. 4.25) verliert C₃H₅D₃N[•] (M_{theor}= 61.085 Da) sowie C₃H₃D₅N[•] (M_{theor}= 63.097 Da)¹⁴. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ethylgruppe der einen und eine Methylgruppe derselben Aminofunktion bei der Abspaltung involviert sind.

Werden die stickstoffhaltigen C₄-Verluste von Rhodamin B betrachtet (s. Abb. 4.34), so finden diese nicht separat statt, sondern zusammen mit anderen Verlusten. Ein Beispiel dafür ist die Kombination mit der C₃H₈-Abspaltung, die in Form eines C₇H_xN-Verlusts auftritt. Streng genommen wird in beiden Fällen eine Gesamtdifferenz zum Vorläuferion detektiert. Diese lässt sich formal aufteilen in eine C₃- und eine stickstoffhaltige C₄-Einheit. Diese formale Aufteilung ist sinnvoll, da in den Spektren keine C₄H₁₀-Verluste zu beobachten waren, die eine Zuordnung zu einer stickstoffhaltigen C₃-Einheit und einer C₄-Einheit rechtfertigen (s.o.). Dies wird zudem von 3-Amino-6(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylium bekräftigt (s.u. und Abb. 4.36 und 4.37). Bei dieser Substanz, die hier als Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅) bezeichnet wird, befinden sich an einem Stickstoffatom Alkylsubstituenten, am anderen Wasserstoffatome.

Es findet sich bei den C₄-Verlusten nicht nur der ungeradelektronische C₄H₁₀N[•]-Verlust, sondern auch die Abspaltung von C₄H₁₁N. Hier zeigt sich, dass zusätzlich zur gesamten Seitengruppierung ein Wasserstoffatom verloren wird. Dies lässt sich z.B. durch eine Wasserstoffatom-Übertragung auf die sich entfernende C₄H₁₀N[•]-Gruppe realisieren.

Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ zeigt in seinen Spektren (s. Abb. 4.35 b)) ebenfalls die kombinierten Verluste aus einer C₃- und einer stickstoffhaltigen C₄-Einheit. Zusammen mit der Abspaltung von C₃D₈ werden C₄H₉N, C₄H₁₀N[•] und C₄H₁₁N verloren (M_{theor} jeweils 123.186 Da, 124.194 Da und 125.202 Da). Wird auch C₃H₈ abgespalten, so zeigt sich der Verlust von C₄D₁₀N[•] (M_{theor} insgesamt 126.207 Da) und von C₄HD₁₀N (M_{theor} insgesamt 127.215 Da). Der Verlust beider Seitengruppen ist im Laser-PD-Spektrum bei m/z 255.080 zu beobachten und entspricht einem Verlust von

¹³Die Kombination aus C₃H₈N[•] und C₃D₈ einerseits oder C₃D₈N[•] und C₃H₈ andererseits ergibt den in beiden Spektren beobachteten Massenverlust von M_{theor}= 110.178 Da.

¹⁴Die Verluste von 108 bis 112 Da ergeben sich aus C₃H₅D₃N[•] + C₃H₅D₃ (M_{theor}= 108.166 Da), C₃H₈N[•] + C₃D₈ bzw. C₃D₈N[•] + C₃H₈ (M_{theor}= 110.178 Da) und C₃H₃D₅N[•] + C₃H₃D₅ (M_{theor}= 112.191 Da).

$C_8H_{10}D_{10}N_2$ ($M_{\text{exp}} = 154.226 \text{ Da}$, $M_{\text{theor}} = 154.225 \text{ Da}$)¹⁵. Wird das SORI-CID-Spektrum der isobaren Verbindung Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ (s. Abb. 4.35 c) betrachtet, zeigt dies Verluste von insgesamt $C_7H_{11}D_8N$ ($M_{\text{theor}} = 125.202 \text{ Da}$, vgl. oben) und $C_7H_9D_{10}N$ ($M_{\text{theor}} = 127.215 \text{ Da}$, vgl. oben). Zieht man von diesen Zusammensetzungen die bekannten $C_3H_5D_3$ - bzw. $C_3H_3D_5$ -Abspaltungen (s. Abschnitt 4.4.2) ab, so erhält man in beiden Fällen $C_4H_6D_5N$: den Verlust der gesamten Seitenkette plus Wasserstoffatom. Bei den beiden zuletzt besprochenen Verbindungen wird damit der Verlust einer gesamten Seitengruppe und eines Wasserstoffatoms beobachtet, während keine Abspaltungen einer Seitengruppe mit einem Deuteriumatom erkennbar sind. Dies spricht dafür, dass das Wasserstoffatom vom Ring übertragen wird und nicht aus der jeweils anderen Seitengruppierung stammt. Der Verlust beider kompletter Seitengruppen zeigt sich im SORI-CID-Spektrum bei m/z 255.080¹⁵. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung von $C_8H_{10}D_{10}N_2$ ($M_{\text{exp}} = 154.225 \text{ Da}$) für den neutralen Verlust.

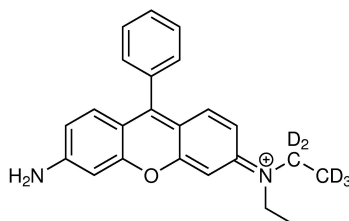


Abbildung 4.36: 3-Amino-6(ethylethyl-d₅-amino)-9-phenylxanthylum (Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅)).

Die MS/MS-Spektren der Substanz Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅) (Abb. 4.36) sind in Abb. 4.37 gezeigt. Hierin finden sich die C₃-Abspaltungen von $C_3H_5D_3N^{\bullet}$ ($M_{\text{theor}} = 61.085 \text{ Da}$) und $C_3H_3D_5N^{\bullet}$ ($M_{\text{theor}} = 63.098 \text{ Da}$) sowie die C₄-Verluste von $C_4H_5D_5N^{\bullet}$ ($M_{\text{theor}} = 77.113 \text{ Da}$) und $C_4H_6D_5N$ ($M_{\text{theor}} = 78.121 \text{ Da}$). Letztere waren in den zuvor betrachteten Substanzen nicht separat aufgetreten. Ihre Existenz legt nahe, dass in den genannten Untersuchungen die C₄- und nicht die C₃-Abspaltungen das Stickstoffatom enthalten.

Bei den Substanzen mit Methylgruppen in den Seitenketten finden folgende Fragmentierungen statt: Decarboxytetramethylrhodamin B (s. Abb. 4.12) verliert unter anderem C_2H_5N ($M_{\text{theor}} = 43.042 \text{ Da}$), $C_2H_6N^{\bullet}$ ($M_{\text{theor}} = 44.050 \text{ Da}$) und C_2H_7N ($M_{\text{theor}} = 45.057 \text{ Da}$) (Abb. 4.38 a)). Letztere Abspaltung kann nicht allein aus der Seitensubstitution stattfinden, da $C_2H_6N^{\bullet}$ deren Gesamtzusammensetzung darstellt. Das zusätzli-

¹⁵Aus Übersichtsgründen ist dieses Signal nicht im Spektrum eingetragen.

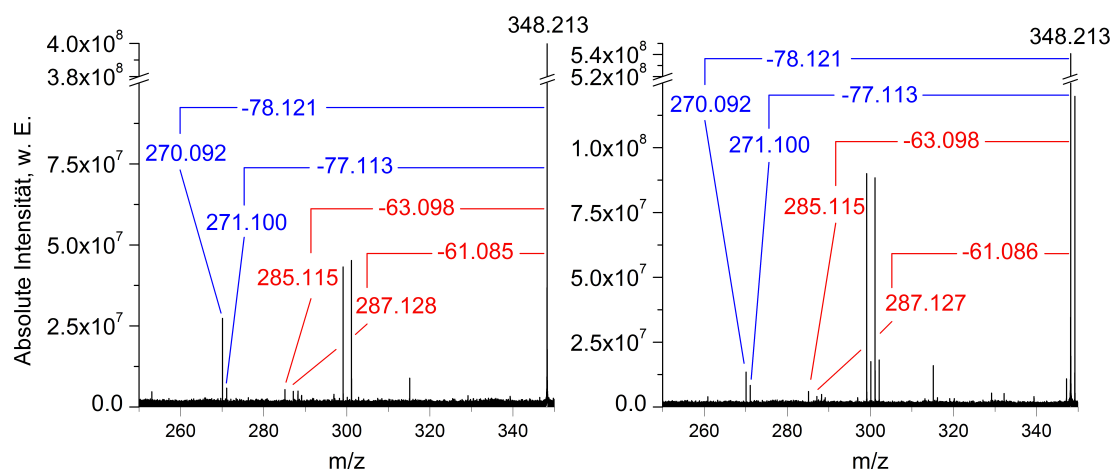


Abbildung 4.37: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationspektrum von Rhodamin B-H₂(Et,Et-d₅). Rot: N-haltiger C₃-Verlust, blau: N-haltiger C₄-Verlust.

che Wasserstoffatom stammt dabei wahrscheinlich vom Ring (s.o.). Die partiell deuterierte Variante Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂ (s. Abb. 4.27) zeigt die genannten drei Abspaltungen ebenfalls (s. Abb. 4.38 b)). Zudem treten aus der deuterierten Hälfte die Verluste von C₂D₆N[•] ($M_{\text{theor}} = 50.088$ Da) und C₂HD₆N ($M_{\text{theor}} = 51.096$ Da) auf. Das zusätzliche H-Atom der letztgenannten Verbindung könnte einerseits aus dem Ring stammen, andererseits von der Seitenkette auf der anderen Seite des Moleküls. Da aber keine Verbindung der Zusammensetzung C₂H₆DN ($M_{\text{theor}} = 46.064$ Da) abgespalten wird, legt dies eine Involvierung von Ring-Wasserstoffatomen in dem Verlust nahe. Außerdem zeigen die Beobachtungen, dass bei den C₂H_xN[•]-Abspaltungen beide Kohlenstoffatome von demselben Stickstoffatom stammen. Die Abspaltung beider kompletter Seitengruppen tritt bei Decarboxytetramethylrhodamin B als Verlust von C₄H₁₂N₂ ($M_{\text{theor}} = 88.100$ Da) und bei Decarboxyrhodamin B-Me₂,(Me-d₃)₂ als C₄H₆D₆N₂-Abspaltung ($M_{\text{theor}} = 96.138$ Da) auf. Decarboxytetramethylrhodamin B zeigt keine Abspaltung, bei der eine CH₂-Gruppe nach der Abspaltung am Ring verbleibt.

In der Verbindung, bei der jedes Stickstoffatom einfach ethyliert ist (s. Abb. 4.20), haben die stickstoffhaltigen Verluste mit der niedrigsten Molmasse die Zusammensetzungen C₂H₅N, C₂H₆N[•] und C₂H₇N (Abb. 4.38 c)). Der gesamte Verlust beider Seitengruppierungen ließ sich im SORI-CID-Spektrum als Abspaltung von C₄H₁₂N₂ beobachten. Damit finden sich dort die gleichen Verluste wie bei der N,N,N',N'-Tetramethylvariante. Ebenso wenig wie dort ist hier eine Abspaltung von CH₄N[•] vorhanden.

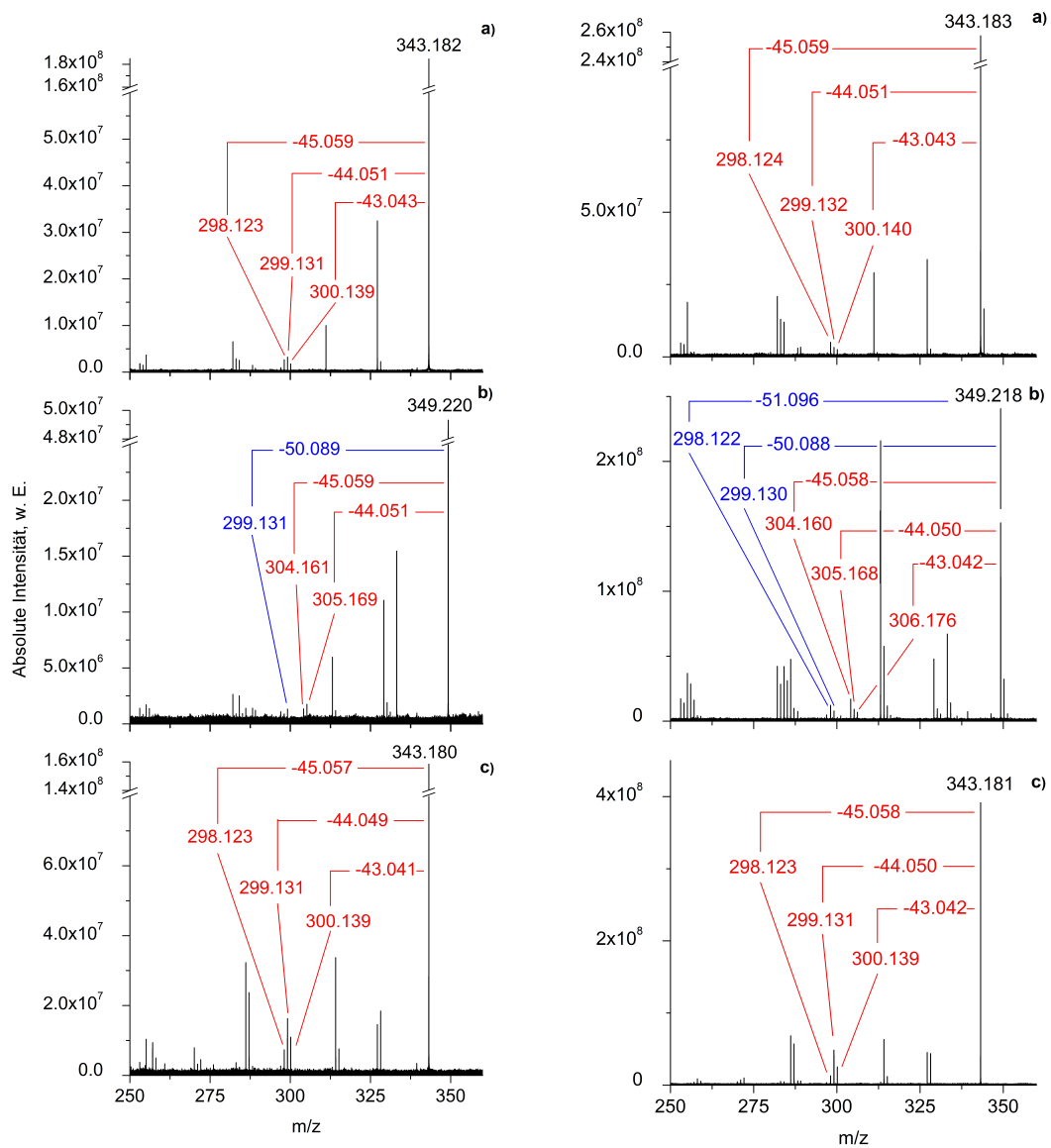


Abbildung 4.38: Links: SORI-CID-Spektren, rechts: Photodissoziationspektren von a) Decarboxyrhodamin B-Me₄, b) Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂ und c) Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂. Rot: N-haltiger C₂-Verlust (nicht deuterierter Substituent), blau: N-haltiger C₂-Verlust (deuterierter Substituent).

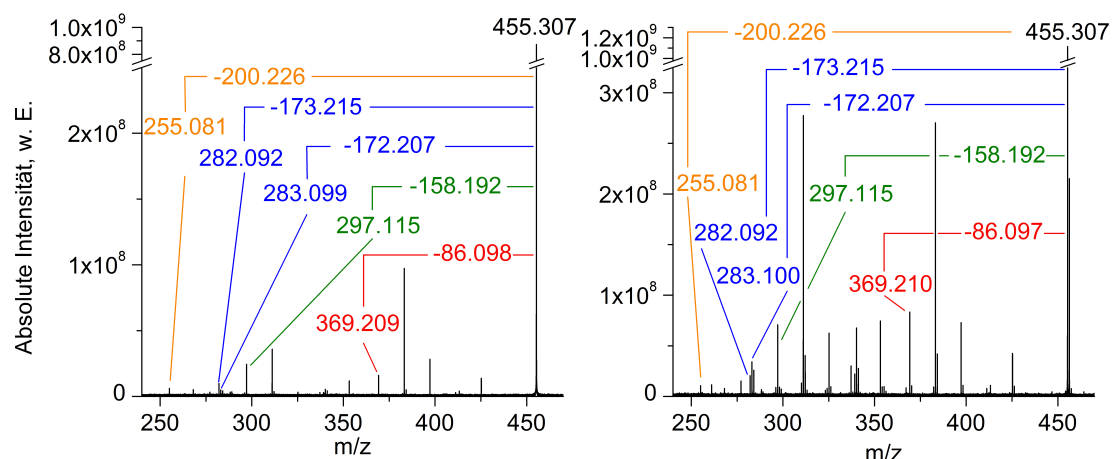


Abbildung 4.39: Links: SORI-CID-Spektrum, rechts: Photodissoziationsspektrum von Decarboxytetrapropylrhodamin B. Rot: N-haltiger C₅-Verlust, grün: N-haltiger C₅-Verlust + C₅-Verlust, blau: N-haltiger C₆-Verlust + C₅-Verlust, orange: N-haltiger C₆-Verluste.

Bei Decarboxytetrapropylrhodamin B (s. Abb. 4.16) beginnen die stickstoffhaltigen Abspaltungen bei C₅H₁₂N[•] ($M_{\text{theor}} = 86.097 \text{ Da}$) (s. Abb. 4.39). Die Substanz zeigt damit die gleiche Charakteristik wie Rhodamin B, da nach dem Verlust der genannten Gruppierung eine CH₂-Gruppe am Ring verbleibt¹⁶. Der neutrale Verlust mit der molaren Masse von 158.192 Da setzt sich wahrscheinlich aus C₅H₁₂N[•] und C₅H₁₂ ($M_{\text{theor}} = 158.191 \text{ Da}$) zusammen. Decarboxytetrapropylrhodamin B verliert seine komplette Seitengruppierung wie auch Rhodamin B nicht einzeln, sondern in Kombination mit einem C₅H₁₂-Verlust. So sind in den Spektren die Verluste von insgesamt C₁₁H₂₆N[•] ($M_{\text{theor}} = 172.207 \text{ Da}$) und C₁₁H₂₇N ($M_{\text{theor}} = 173.214 \text{ Da}$) zu beobachten. Der Verlust beider kompletter Seitengruppen führt zum Signal für die Abspaltung von C₁₂H₂₈N₂ ($M_{\text{theor}} = 200.225 \text{ Da}$).

Die gefundenen Ergebnisse zeigen zwei Fragmentierungswege auf. Zum einen findet bei allen untersuchten Stoffen die Abspaltung der gesamten Seitensubstituierung einschließlich des Stickstoffatoms statt. Zum anderen zeigen Rhodamin B und Decarboxyrhodamin B-Pr₄ den Verlust der gesamten Seitengruppierung bis auf eine CH₂-Einheit. Dies bedeutet, dass weder zwei eingliedrige noch eine zweigliedrige Kohlenstoffkette an einem Stickstoffatom ausreichen, um die Umlagerung der CH₂-Gruppe an das Ringgerüst zu ermöglichen, wobei anhand der durchgeführten Experimente nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch die Kombination aus einer zwei- und einer eingliedrigen Kette

¹⁶Die Summenformel der Substituenten eines Stickstoffatoms ist C₆H₁₄.

dies verursachen können. Die Ergebnisse der deuterierten Substanzen zeigen, dass jede Seite des Ions diesen Verlust eigenständig ausführt. Zudem bilden bei Rhodamin B eine Ethyl- und eine Methylgruppe die Kohlenwasserstoffbestandteile dieses Verlusts. Ein Mechanismus kann anhand der erhaltenen Ergebnisse jedoch nicht postuliert werden.

4.8 Fragmentierung von Rhodamin B im ZAB-MS

Neben der Fragmentierung von Rhodamin B im ICR wurden Untersuchungen mittels Elektronenionisation (s. Abschnitt 2.2.1) durchgeführt. Die vorherrschenden Bedingungen unterscheiden sich deutlich von denen im ICR, da es sich zum einen hier bei den Molekülonen um ungeradelektronische Spezies handelt und zum anderen die Aufenthaltszeit der Ionen im Spektrometer im μs -Bereich liegt. D.h. es werden im ZAB Reaktionen im μs - und Sub- μs -Zeitraum untersucht und nicht wie beim ICR im ms und s-Bereich. Zudem werden die Zerfälle nicht durch Stöße mit Gasteilchen oder Photonenabsorption induziert, sondern durch die Überschussenergie, die bei der Wechselwirkung der auf 70 eV beschleunigten Elektronen mit dem Molekül übertragen wird. Im Folgenden sind die Ergebnisse der EI-, MIKES- und Vorläuferionenscanuntersuchungen gezeigt.

4.8.1 EI-Spektrum

Abb. 4.40 zeigt das EI-Massenspektrum von Rhodamin B. Im Unterschied zum ESI-Spektrum zeigt sich das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des Vorläuferions bei m/z 442 und nicht bei m/z 443 (s. Abb. 1.1), obwohl der gleiche Stoff eingesetzt wurde. Für diese Tatsache sind mehrere Ursachen denkbar. Zum einen kann das Rhodamin B-Ion mit dem Chloridgegenion als Neutrales sublimieren. Dieses Ionenpaar kann durch die Wechselwirkung mit den beschleunigten Elektronen angeregt und ionisiert werden, wobei als schnellste Reaktion HCl abgespalten wird. Dadurch verbleibt das m/z 442 Radikalkation, das detektiert wird und aus dem die Fragmente entstehen. Andererseits wäre es auch denkbar, dass das gasförmige Ionenpaar durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl nur angeregt und nicht ionisiert wird. Durch die Anregung könnte dann das Chloridgegenion abgespalten werden. Dadurch würde ein geradeelektronisches m/z 443-Ion entstehen, das durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in die detektierte m/z 442-Spezies überführt würde. Bei den Signalen zwischen m/z 442 und m/z 226 handelt es sich um einfach geladene Spezies. Bei m/z 221 und niedriger treten zudem zweifach positiv geladene Spezies auf, was durch deren Isotopenmuster verifiziert wurde. In den meisten Fällen wird dies unter EI-Bedingungen nicht beobachtet [2]. Die bei m/z 221 auftretende Spezies entspricht derjenigen bei m/z 442 mit einer zusätzlichen Ladung. Unterhalb dieser Masse finden sich Fragmente, die im größten Teil denen des einfach geladenen Vorläufers entsprechen.

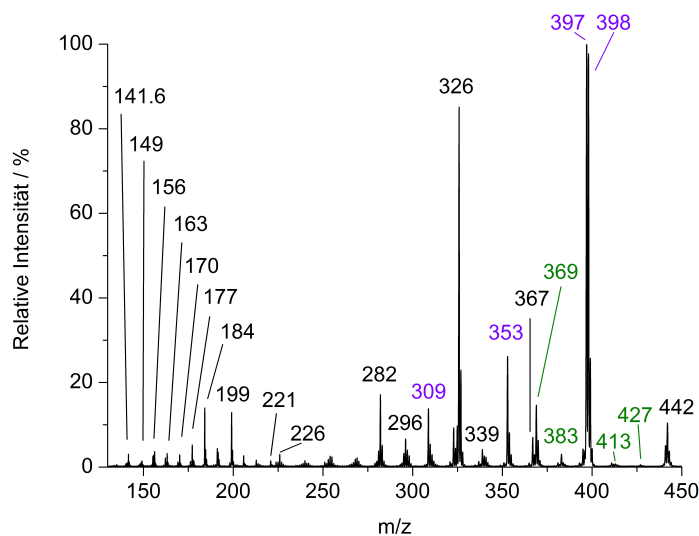


Abbildung 4.40: EI-Spektrum von Rhodamin B.

Im Folgenden wird das EI-Spektrum mit den Ergebnissen der ICR-Untersuchungen verglichen. Dabei handelt es sich um die 44 Da-Abspaltungen und eventuelle Methyl- und Ethylradikalabspaltungen. Unter EI-Bedingungen zeigt Rhodamin B drei Abspaltungen, die in die erste Kategorie fallen, bei m/z 398, m/z 353 und m/z 309. In diesem Falle kann aufgrund des nicht ausreichenden Auflösungsvermögens allerdings nicht festgestellt werden, um welche Abspaltung es sich handelt. Ein 44 Da-Verlust kann hier die Decarboxylierung oder den Verlust von C_3H_8 bedeuten. Da die Abspaltung einer Sauerstoffspezies des Ringsauerstoffatoms oder einer stickstoffhaltigen Spezies eine umfangreiche Reorganisation bedeuten würde, werden diese Möglichkeiten an dieser Stelle nicht berücksichtigt. Das Fragment bei m/z 398 bildet den zweitintensivsten Peak des Spektrums. Neben dieser Abspaltung tritt mit der höchsten Intensität bei m/z 397 die Abspaltung von 45 Da auf. Auch hier ist die Zusammensetzung nicht eindeutig. So kann es sich um beide der oben genannten Gruppen handeln, die zusammen mit einem Wasserstoffatom verloren wird. Betrachtet man bei niedrigeren Masse-zu-Ladungsverhältnissen den m/z 353-Peak, so zeigt dieser eine Differenz nicht von 89 Da, nicht von 88 Da zum Vorläuferion. In diesem Falle wird also der Verlust eines Wasserstoffatoms zusammen mit den zwei 44 Da-Verlusten beobachtet. Ein dreimaliger 44 Da-Verlust mit Wasserstoffatom-Abspaltung ist bei m/z 309 zu sehen. Dies bedeutet, dass die erste 44 Da-Abspaltung fast gleichwertig mit und ohne Abspaltung eines Wasserstoffatoms stattfindet. Treten zwei 44 Da-Abspaltungen auf, geschieht dies nur zusammen mit Abspaltung

eines Wasserstoffatoms. Das gleiche gilt für drei solcher Abspaltungen. Durch diesen zusätzlichen Verlust eines Wasserstoffatoms entsteht ein geradelektronisches System.

Direkte Verluste eines Methyl- (m/z 427) oder Ethylradikals (m/z 413) aus dem Vorläuferion sind nur sehr schwach vertreten. Etwas intensiver als diese beiden Peaks ist das Signal bei m/z 383, das durch einen zusammen mit einer 44-Da-Abspaltung auftretenden Methylradikalverlust erklärt werden kann. Dies wird bestätigt durch Vorläuferionenspektren (s. Abb. 4.46, links). Diese zeigen jedoch auch auf, dass das m/z 383-Ion als Kombination aus einem 29 und 30 Da-Verlust aus dem Molekülion gebildet werden kann. Der Peak bei m/z 369 lässt sich durch einen Ethylradikalverlust, der zusammen mit einer 44 Da-Abspaltung stattfindet, erklären. Dieser kann zwar über die Abspaltung einer gesamten Seitensubstitution mit Stickstoff und zusätzlichem Wasserstoffatom ($C_4H_{11}N$), wie sie bei den ICR-Spektren beobachtet wurde (s. Abschnitt 4.7), gebildet werden. Vorläuferionenscans zeigen jedoch, dass dieses Ion u.a. aus der m/z 398-Spezies gebildet wird (s. Abb. 4.46, rechts). Zusammenfassend sind im Gegensatz zu den ESI-ICR-Spektren Vertreter des sukzessiven Mechanismus vorhanden.

4.8.2 MIKES

Um zusätzlichen Einblick in das Zerfallsverhalten der Ionen zu erhalten, wurde die MIKE-Spektrometrie (s. Abschnitt 2.3.4) eingesetzt. In allen gezeigten Spektren ist nur der jeweilige Ausschnitt abgebildet, in dem Peaks detektiert wurden.

Zunächst ist das Spektrum von Rhodamin 110 (s. Abb. 4.41) gezeigt. Diese Substanz ist eine vereinfachte Form von Rhodamin B und trägt eine Carboxygruppe am oberen Ring, aber keine Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen. Das Spektrum zeigt einen Verlust von NH_3 (17 Da) und eine sehr intensive Abspaltung von 44 Da mit einer dish-topped-Form. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei letzterer um den Verlust von C_3H_8 handelt, ist sehr gering, weil dafür eine umfassende Reorganisation des Molekülgerüsts stattfinden müsste. Daher ist davon auszugehen, dass es sich dabei um die Decarboxylierung handelt.

Zusätzlich zu dieser vereinfachten Struktur wurden MIKE-Spektren von Rhodamin B (s. Abb. 4.42, links) und den wichtigsten Fragmenten $M^{+\bullet}-44$, $M^{+\bullet}-45$ und $M^{+\bullet}-89$ (s. Abb. 4.42, rechts und Abb. 4.43) aufgenommen. Zunächst wird das Spektrum des metastabilen m/z 442-Vorläuferions betrachtet. Das Spektrum wird dominiert durch den Verlust von 44 Da. Deutlich weniger intensiv sind die Abspaltungen, die zu Differenzen

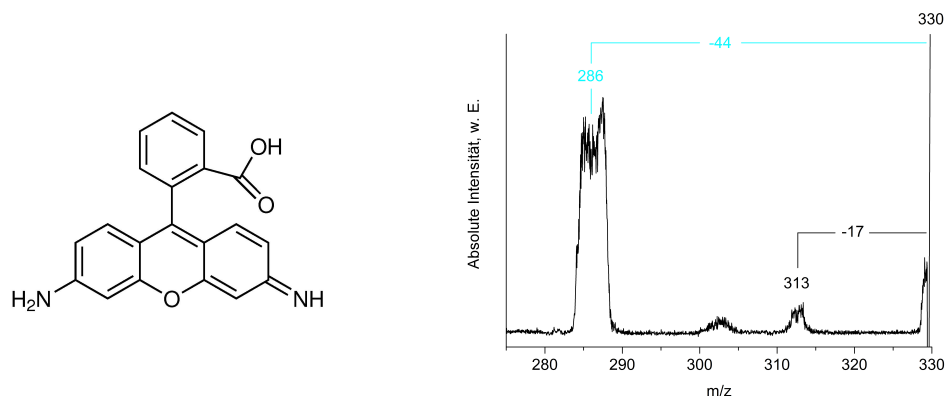


Abbildung 4.41: Links: Struktur von Rhodamin 110 und rechts: EI-MIKE-Spektrum von Rhodamin 110, m/z 330-Vorläuferion.

von 15, 29 und 55 Da führen. Bei den ersten beiden handelt es sich um den Methyl- und Ethyl-Verlust. Die 55 Da-Abspaltung lässt sich durch den Verlust von $C_4H_7^\bullet$ oder $C_3H_5N^\bullet$ erklären. Bei den metastabilen Zerfällen des Rhodamin B-Ions tritt die Abspaltung der 44 Da-Einheit also bevorzugt auf. Wie im EI-Spektrum kann dieser Verlust theoretisch durch mehrere Spezies erklärt werden. Wird das zum 44 Da-Verlust gehörende Signal im MIKE-Spektrum von Rhodamin B mit dem von Rhodamin 110 (s. Abb. 4.41, rechts) verglichen, zeigen beide eine ähnliche Dominanz. Bei Rhodamin B ist zudem die *dish-topped*-Form noch stärker ausgeprägt. Diese Beobachtungen legen nahe, dass das Signal bei Rhodamin B zum Großteil durch die Decarboxylierung hervorgerufen wird. Es kann jedoch möglich sein, dass unter der CO_2 -Abspaltung eine weniger intensive C_3H_8 -Abspaltung liegt und wegen der Dominanz der erstgenannten nicht zu erkennen ist. Würde es sich bei der ersten, intensiven 44 Da-Abspaltung um einen der C_3H_8 -Verluste handeln, wäre zudem zu erwarten, dass in einer der folgenden Stufen ein ähnlich ausgeprägter Peak auftritt. Die 44 Da-Abspaltungen der $M^{+\bullet}-44$, $M^{+\bullet}-45$ und $M^{+\bullet}-89$ -Vorläufer (Abb. 4.42, rechts und Abb. 4.43), zeigen deutlich geringere Intensitäten, die in der Größenordnung der übrigen Verluste im jeweiligen Spektrum liegen. Bei diesen anderen Verlusten handelt es sich in allen Fällen um Abspaltungen der Masse 15 und 29 Da. Bei der m/z 398-Spezies liegt außerdem eine 72 Da-Abspaltung, wahrscheinlich der Verlust von $C_4H_{10}N^\bullet$, also einer gesamten Seitengruppe, vor. Bei den 15 und 29 Da-Verlusten der m/z 397-Spezies liegen die Zentren der metastabilen Peaks reproduzierbar bei Werten, die ca. 15.5 und 29.5 Da vom Vorläuferion entfernt sind, während der M^+-44 -Peak besser mit dem ganzzahligen Wert übereinstimmt. Diese Beobachtun-

gen treten bei den anderen vorgestellten Spektren nicht auf. Dies spricht dafür, dass bei der m/z 397-Spezies sowohl 15 und 16 als auch 29 und 30 Da-Abspaltungen auftreten.

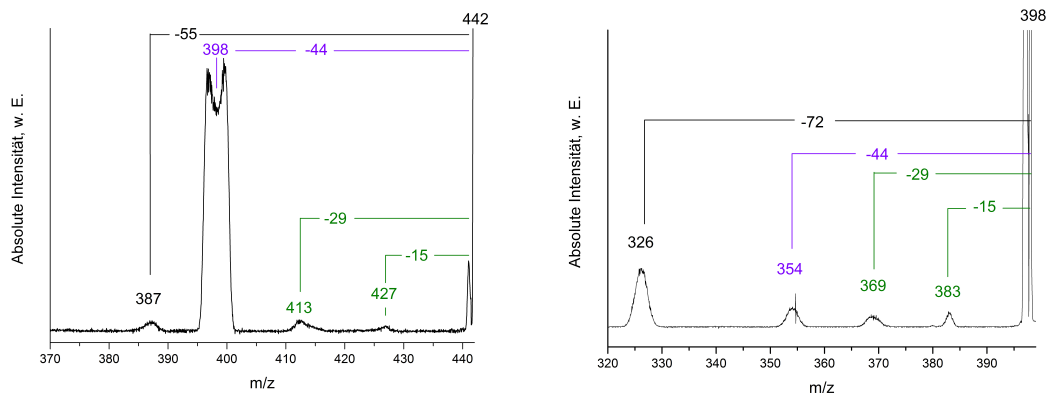


Abbildung 4.42: EI-MIKE-Spektren von Rhodamin B, links: m/z 442-Vorläuferion und rechts: m/z 398-Vorläuferion.

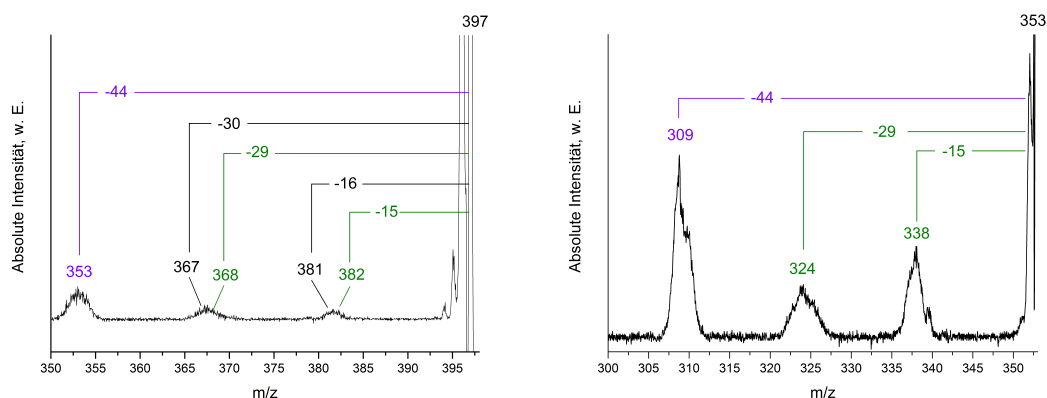


Abbildung 4.43: EI-MIKE-Spektren von Rhodamin B, links: m/z 397-Vorläuferion und rechts: m/z 353-Vorläuferion.

Die Bedingungen bei MIKES ähneln dahingehend dem ICR, dass niederenergetische Prozesse abgebildet werden. Die Einschränkung, dass es sich bei den hier untersuchten Ionen um ungeradelektronische Spezies handelt, gilt nicht bei allen betrachteten Ionen. So ist die m/z 397-Spezies als Produkt aus Decarboxylierung und Wasserstoffatomverlust eine geradelektronische. Dies gilt auch für die m/z 353-Spezies ebenso wie für das m/z 309-Produkt. Vergleicht man die MIKE-Spektren der m/z 398-, m/z 397- und m/z 353-Vorläuferionen, fällt auf, dass es in Bezug auf die 15, 29 und 44 Da-Verluste keinen nennenswerten Unterschied macht, ob das Vorläuferion gerad- oder ungeradelektronisch ist. Dies bedeutet, dass für die betrachteten Fragmente das Verhalten von Rhod-

amin B bei niedrigen Energien nicht davon abhängt, ob der Vorläufer nur gepaarte oder auch ungepaarte Elektronen besitzt.

4.8.3 Vorläuferionenscans

In Abb. 4.44 sind die Vorläuferionenspektren der m/z 398 und der m/z 397-Spezies gezeigt. In beiden Spektren ist zu erkennen, dass die m/z 442-Spezies der jeweilige Vorläufer ist. Es zeigen sich hier weder das aus den MIKE-Spektren bekannte m/z 413 noch das m/z 427-Signal, die einen sukzessiven Ablauf andeuten würden. Dieses Fehlen kann durch verschiedene Gründe erklärt werden. Zunächst liegt in Anbetracht der bisherigen Ergebnisse nahe, dass die Entstehung des m/z 398-Peak durch die Decarboxylierung dominiert wird, die des m/z 397-Signal durch Decarboxylierung und Wasserstoffatomverlust. Außerdem ist es möglich, dass die angeregten Intermediate in ausreichender Menge in den zweiten feldfreien Raum einfliegen, sie aber über einen anderen Zerfallsweg als die Radikalabspaltung fragmentieren. Von diesem einfachen Verhalten weichen die beiden

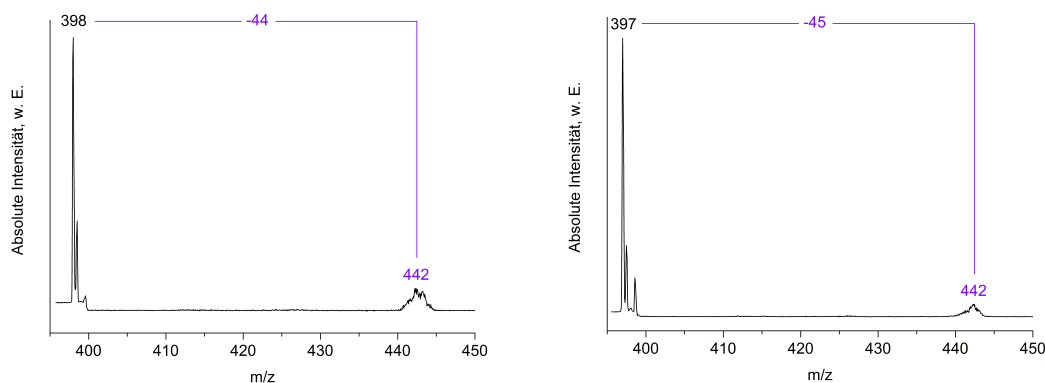


Abbildung 4.44: Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, links: m/z 398-Produktion und rechts: m/z 397-Produktion.

weiteren Spezies bei m/z 353 und m/z 309 ab. Abb. 4.45 zeigt die beiden zugehörigen Spektren. Bei dem m/z 353-Signal, zeigt sich als Hauptvorläufer das intensive Signal von m/z 397. Daneben ist auch die m/z 398-Spezies als Schulter des Peaks zu erkennen. Bei deutlich niedrigerer Intensität finden sich zwei Peakgruppen. Die erste zeigt eine sehr breite Basis, aus der bei m/z 383 ein Signal hervorsticht. In der Basis ist das Signal bei m/z 382 enthalten. Es zeigt sich nicht als klarer Peak, hebt sich aber deutlich von der Basislinie ab. In der zweiten Gruppe findet sich ein aufgespaltenes Signal, dessen Komponenten eine Differenz von 15 und 16 Da zum m/z 353-Signal besitzen.

Das Ion bei m/z 309 zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch hier sind drei Gruppen zu erkennen. Das intensivste Signal ist der m/z 353-Vorläufer. Die eine Masseneinheit schwerere Komponente ist schwach zu erkennen. In der nächst leichteren Gruppe finden sich mit den m/z 338- und m/z 339-Signalen Differenzen von 29 und 30 Da zum m/z 309-Signal. In diesem Falle sticht das 29 Da-Differenzsignal etwas stärker hervor als im vorherigen Spektrum. Auch die 15 und 16 Da-Differenzen sind hier wieder zu beobachten, sie befinden sich bei Werten von m/z 324 und m/z 325 wobei das 15 Da-Signal hier weniger deutlich ausgeprägt ist als zuvor.

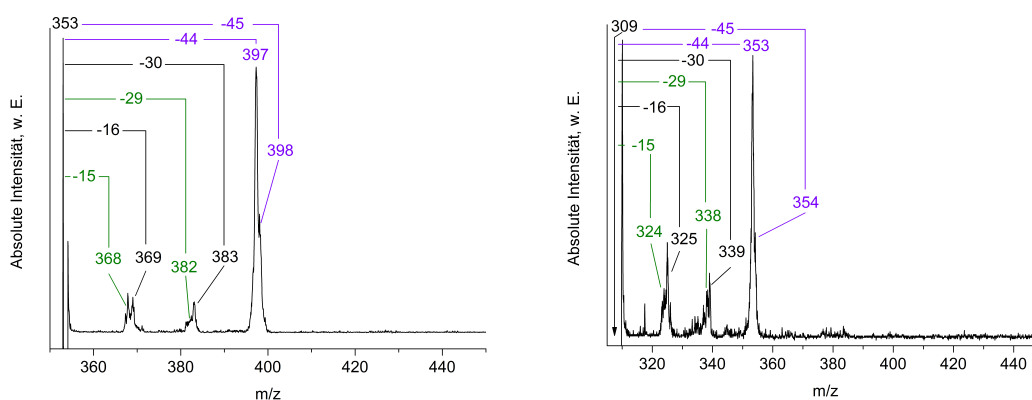


Abbildung 4.45: Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, links: m/z 353-Produktion und rechts: m/z 309-Produktion¹⁷.

Produkte, die im Massenspektrum detektiert werden, sind die Folge von kompetitiven und/oder konsekutiven Reaktionen des Molekülions. Die Spezies, die im EI-Spektrum bei m/z 309 und m/z 353 detektiert werden, müssen somit nicht notwendigerweise allein durch Decarboxylierung, einen oder zwei C_3H_8 -Verluste und Wasserstoffatomabspaltung gebildet werden. Abschließend sollen deshalb noch die weiteren gefundenen Vorläuferionen für die m/z 309 und m/z 353-Spezies betrachtet werden. Dabei handelt es sich um Zerfallsmechanismen, welche die genannten Ionen durch Verlust von 16 oder 30 Da bilden. Die Diskussion wird anhand der Vorläufer des m/z 353-Ions geführt. Als erstes Beispiel sei hier die m/z 383-Spezies genannt, die 30 Da oberhalb des m/z 353-Signals liegt. In diesem Vorläuferionenspektrum (Abb. 4.46, links) zeigt sich, dass ein Vorläufer die m/z 398-Spezies ($\Delta M= 15$ Da) ist, ein weiterer die m/z 413-Spezies ($\Delta M= 30$ Da)

¹⁷In einigen Vorläuferionenspektren sind die Signale der Ausgangsspezies im Spektrum nicht zu sehen, sondern durch einen Pfeil angedeutet. Dies liegt darin begründet, dass die Signale in vielen Fällen verstärkt werden müssen, um die Vorläuferionen zu detektieren. Beim Übergang in den Verstärkungsbereich verschiebt sich die Basislinie des Spektrums, so dass diese über dem unverstärkten Signal des Ausgangsions liegt.

und ein dritter die m/z 427-Spezies ($\Delta M = 44$ Da). Somit sind mögliche Bildungswege für das m/z 353-Ion a) (-44-15-30) Da, b) (-29-30-30) Da und c) (-15-44-30) Da. Der Bildungsweg b) führt dabei nicht über eine 44 Da-Abspaltung.

Ein weiteres Beispiel für einen Reaktionsweg ist derjenige, der über das m/z 369-Ion und 16 Da-Verlust zur m/z 353-Spezies führt. Das Vorläuferionenspektrum der m/z 369-Spezies ist im rechten Teil der Abbildung 4.46 gezeigt. Es hat folgende Spezies als Vorläufer: m/z 384 ($\Delta M = 15$ Da), m/z 397 ($\Delta M = 28$ Da), m/z 398 ($\Delta M = 29$ Da), m/z 413 ($\Delta M = 44$ Da) und m/z 414 ($\Delta M = 45$ Da). Hier ergeben sich also fünf Bildungswege für das m/z 353-Ion, wenn diese über das m/z 369-Produkt laufen. Es handelt sich um die folgenden Verlustkombinationen ausgehend vom Molekülion: a) (-58-15-16) Da, b) (-45-28-16) Da, c) (-44-29-16) Da, d) (-29-44-16) Da und e) (-28-45-16) Da. Von diesen fünf Wegen ist der erste ohne Involvierung des 44 Da-Verlustes.

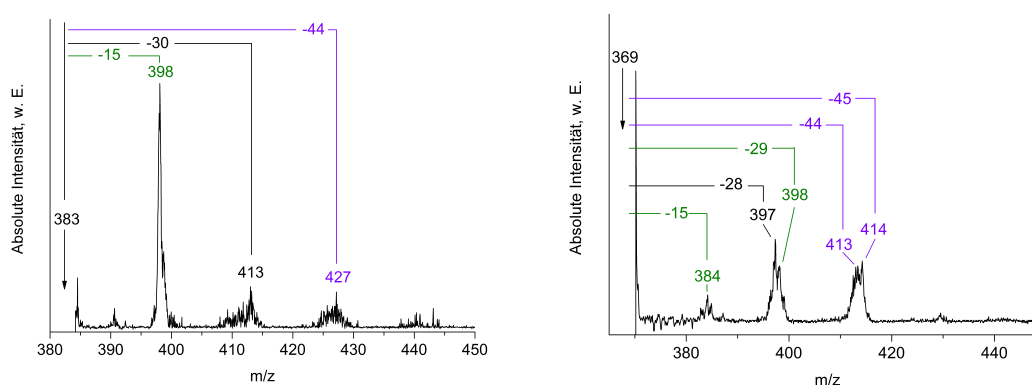


Abbildung 4.46: Vorläuferionenscan-Spektren von Rhodamin B, links: m/z 383-Produktion, rechts: m/z 369-Produktion (s. auch Fußnote 17).

4.8.4 Zusammenfassung

Das EI-Spektrum zeigt für Rhodamin B Verluste von CO_2 und zweimal C_3H_8 , die teilweise von einem Wasserstoffatomverlust begleitet werden. Desweiteren sind radikalische Zwischenstufen in Form von Methyl- und Ethylradikalverlusten vorhanden.

Unter metastabilen Bedingungen zeigt die Spezies ebenfalls Abspaltungen, die sich durch den Verlust von CO_2 , Methyl- und Ethylradikalen sowie C_3H_8 erklären lassen. Damit sind auch hier die bei den ICR-Untersuchungen nicht gefundenen Intermediate für den radikalischen Mechanismus vorhanden. Sie liegen in ihren Intensitäten in der gleichen Größenordnung bzw. etwas unterhalb der 44 Da-Abspaltung und stellen dementsprechend einen wichtigen Prozess dar.

Die Vorläuferionenscan-Untersuchungen zeigen in Kombination mit den MIKE-Spektren, dass ein niederenergetischer Bildungsweg zum Verlust von insgesamt C_3H_8 sukzessiver Art ist. So ist beispielsweise im MIKE-Spektrum der m/z 353-Spezies (s. Abb. 4.43, rechts) zu erkennen, dass sich aus ihr 15 und 29 Da-Neutrale abspalten und zu Signalen bei m/z 338 und m/z 324 führen. Anhand des Vorläuferionenspektrums des m/z 309-Signals (s. Abb. 4.45, rechts) lässt sich wiederum feststellen, dass die beiden m/z 338 und m/z 324-Spezies 29 bzw. 15 Da verlieren und dadurch den m/z 309-Peak bilden. Entsprechend verhalten sich das MIKE-Spektrum des m/z 397-Vorläuferions und das Vorläuferionenspektrum der m/z 353-Spezies. Da diese radikalischen Verluste in den metastabilen Spektren auftreten, gehören sie zu den Zerfallswegen, für die am wenigsten Energie benötigt wird.

Gleichzeitig ist aber zu beachten, dass nicht abzugrenzen ist, ob das eigentliche Signal, das als C_3H_8 -Verlust in den Metastabilen-Ionen-Spektren auftritt, durch eine konzertierte, sukzessive oder durch beide Reaktionen erzeugt wird. Prinzipiell kann ein Signal, das im Metastabilen Ionen-Spektrum auftritt, sowohl zu einem einstufigen als auch einem mehrstufigen Prozess gehören. Um beispielsweise als Produkt eines zweistufigen Reaktionswegs detektiert zu werden, muss der erste Schritt langsam ablaufen und der zweite sehr schnell [67]. Somit dringt das angeregte Ion in den zweiten feldfreien Raum ein, fragmentiert dort im ersten Schritt und führt den zweiten aus, bevor es das elektrostatische Sektorfeld erreicht. Ob ein zweistufiger Prozess metastabil konkurrenzfähig zu einem konzertierten ist, kann für die Rhodamine ohne weiteres nicht beantwortet werden.

4.9 Abschließende Betrachtung und Ausblick

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde die die Hauptabspaltungen von Rhodamin B und verschiedener Varianten charakterisiert. Die genaue Zusammensetzung der ersten beiden 44 Da-Abspaltungen bei Rhodamin B und Strukturanaloga im FT-ICR-MS wurde zu C_3H_8 bestimmt. Es fanden sich keine Hinweise darauf, dass der Verlust von CO_2 , $C_2H_6N^\bullet$ oder C_2H_4O daran beteiligt ist. Damit unterscheiden sich die Beobachtungen von denen, die unter anderen Bedingungen (z.B. EI-ZAB-Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, FAB-Ionisierung und metastabile Ionen-Untersuchungen [13]) aufgenommen wurden und die eine parallele Abspaltung von C_3H_8 und CO_2 beobachtet haben. Anhand von Deuterierungsexperimenten ist sowohl gezeigt worden, dass der C_3H_8 -Verlust aus den Seitengruppen stammt, als auch dass dieser aus den Substituenten eines einzigen Stickstoffatoms abgespalten wird. Zusammen mit den Untersuchungen an den mit Rhod-

amin B strukturverwandten Stoffen zeigt dies, dass diese Abspaltung generell mit dem Strukturmotiv der Diethylaminosubstitution verknüpft ist und damit die Grundlage für deren Nachweis bilden kann. Gleichzeitig war ersichtlich, dass das Fehlen von Ethylradikalverlusten kein Ausschlusskriterium für diese Zuordnung ist. Durch die Betrachtung der stickstoffhaltigen Verluste konnte schließlich gezeigt werden, dass die Ethylgruppen tatsächlich an einem Stickstoffatom lokalisiert sind und damit eine Aminosubstitution bilden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten die Bedeutung der hochauflösenden Massenspektrometrie für die Identifikation von unbekanntem Stoffen auf. Würde beispielsweise für einen Analyten mit einer Diethylaminosubstitution durch MS/MS-Methoden eine 44 Da-Abspaltung detektiert, so könnte dieser Stoff ohne ein ausreichendes Auflösungsvermögen fälschlicherweise als eine Spezies mit einer Carboxygruppe identifiziert werden [12]. Über die exakten Massen lassen sich jedoch die Elementarzusammensetzung von Molekülion und Fragmenten bestimmen und die Zerfallswege eindeutig nachvollziehen. Die Auswirkungen der Strukturänderung innerhalb der Stickstoffsubstituenten auf die Fragmenteneigenschaften lassen sich in einige klare Trends zusammenfassen. Werden die Substituenten verkleinert, verringert sich auch die Masse der Hauptabspaltungen. Werden sie vergrößert, erhöht sich deren Masse. Dieselbe Beobachtung gilt für die Anzahl der übrigen Seitenkettenfragmente. Die Fixierung der Substituenten innerhalb eines Ringsystems verändert die Fragmentierungseigenschaften deutlich und eine Monoethylaminosubstitution erzeugt u.a. intensive Ethylradikalverluste. Mithilfe dieser Ergebnisse und den stickstoffhaltigen Abspaltungen lassen sich die verschiedenen Substitutionsmuster gut im Massenspektrum erkennen. Das Auftreten von Alkylradikalverlusten ließ sich hingegen nicht an der Größe der Substituenten festmachen. Zudem deutete die Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄ darauf hin, dass in einem kleineren Ringsystem Alkylradikalabspaltungen zu einem höheren Anteil detektiert werden können als in größeren Systemen.

Für den Abspaltungsmechanismus der Stoffe mit dialkylierten Stickstoffatomen wurden basierend auf den gefundenen Ergebnissen zwei Vorschläge gemacht. Zum einen ist ein konzertierter Mechanismus denkbar, der über einen vierzentrigen Übergangszustand abläuft. Dieser Mechanismus würde zur Bildung eines Propanmoleküls führen. Zum anderen ist ein sukzessiver Ablauf möglich. Dabei würden ein Ethyl- und ein Methylradikal separat abgespalten werden. Beide Verläufe konnten weder vollständig bestätigt noch widerlegt werden. Somit ist noch unklar, welcher Natur die abgespaltenen Spezies sind. Zusätzlich zu dieser Betrachtung wurde das Auftreten des CHD₃-Verlustes und das

Fehlen der komplementären CH_3D -Abspaltung aus Decarboxyrhodamin B- $\text{Me}_2(\text{Me-d}_3)_2$ als Hinweis auf einen weiteren Mechanismus für die CH_4 -Bildung in den N,N,N',N' -Tetramethylsystemen interpretiert.

Die im EI-ZAB-MS durchgeführten Experimente an Rhodamin B, das dort als m/z 442 Radikalkation vorlag, zeigten CO_2 und C_3H_8 als Hauptabspaltungen. Für die niedereenergetischen Metastabilen-Ionen-Fragmentierungen legten die Ergebnisse nahe, dass das Molekülion zunächst hauptsächlich CO_2 verliert und C_3H_8 in zwei weiteren Stufen abgespalten wird. Dies unterscheidet sich von den Ergebnissen im FT-ICR-MS, bei denen die Decarboxylierung weder parallel zur ersten noch zur zweiten C_3H_8 -Abspaltung, sondern nur mit beiden zusammen stattfindet. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass Rhodamin B im ZAB-MS die im FT-ICR-MS nicht detektierten Methyl- und Ethylradikalverluste des vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus zeigt. Über die metastabilen Ionen konnte die Existenz von niedereenergetischen Zerfallswegen nachgewiesen werden, die vom Vorläuferion über ein durch Methyl- oder Ethylradikalverlust erzeugtes Intermediat zur 44 Da leichteren Spezies führen. Dies kann dafürsprechen, dass die Intermediate zu kurzlebig für eine Detektion im FT-ICR-MS sind, während sie auf der μs -Zeitskala der EI-ZAB-Messung auftreten. Zusammenfassend glichen sich beide MS-Methoden darin, dass beide die C_3H_8 -Hauptabspaltungen - wenn auch in unterschiedlicher Reihenfolge in Bezug auf die Decarboxylierung - zeigten. Der Einsatz des EI-ZAB-MS bot zudem die Möglichkeit, einen niedereenergetischen Zerfallsweg im Sinne des sukzessiven Mechanismus nachzuvollziehen.

Abschließend sind im Folgenden einige Vorschläge für weitere Untersuchungen genannt, welche die gefundenen Ergebnisse vertiefen können. Ein Anknüpfungspunkt ist die weiterführende Untersuchung des Mechanismus, welcher der Bildung der Hauptfragmente zugrunde liegt. Dazu ist beispielsweise die Synthese und Vermessung der Systeme 3-[Di(ethyl- d_5)amino]-6-(ethylamino)-9-phenylxanthylium (vereinfacht: Decarboxyrhodamin B-(Et,H)(Et- d_5) $_2$) und 3-(Diethylamino)-6-(ethyl- d_5 -amino)-9-phenylxanthylium (vereinfacht: Decarboxyrhodamin B-(Et- d_5 ,H)Et $_2$) sinnvoll (s. Abb. 4.47). Diese Systeme kombinieren die Diethylaminosubstitution, die im ICR keine Ethylradikale zeigte und die Monoethylaminosubstitution, bei der Ethylradikalverluste im Massenspektrum auftraten. Durch energieabhängige Messungen lässt sich prüfen, in welcher energetischen Reihenfolge der Ethylradikalverlust aus der einzelnen Ethylgruppe und die Bildung von C_3H_8 aus der Diethylsubstitution stattfinden. Würde sich z.B. zeigen, dass der Ethylradikalverlust aus der Monoethylsubstitution bei deutlich höheren Energien auftritt als

der C_3H_8 -Verlust der Diethylsubstitution, würde dies darauf hindeuten, dass C_3H_8 nicht nach einem Mechanismus abläuft, bei dem nacheinander zwei Radikale das Ion verlassen.

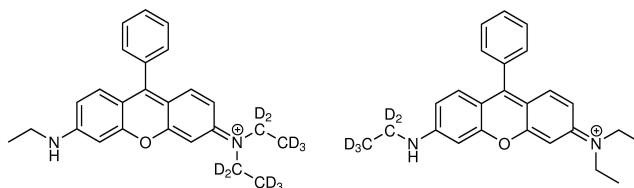


Abbildung 4.47: Links: Decarboxyrhodamin B-(Et,H)(Et-d₅)₂, rechts: Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅,H)Et₂.

Außerdem ist es sinnvoll, zu prüfen, ob die Alkylradikalverluste aus kleineren Ringssystemen (s. Abschnitt 4.3.2) im ICR auch bei ethylierten und propylierten Stoffen auftreten. Dies würde eine klare Tendenz für das Auftreten von Radikalabspaltungen in Abhängigkeit von der Ringgröße aufzeigen. Zudem bieten intensive Radikalverluste die Möglichkeit, MS³-Spektren von den jeweiligen Signalen aufzunehmen. Tritt in kleineren Systemen ein M⁺-C₂H₅[•]-Signal aus einer Diethylaminogruppe auf, kann durch Nachaktivierung geprüft werden, ob der niederenergetischste Zerfallsweg der Verlust der Methylgruppe ist.

EI-ZAB-Messungen von Rhodamin B, dessen Ethylsubstituenten vollständig deuteriert sind, können zeigen, ob die Decarboxylierung die hauptsächliche Reaktion ist, die zu den ersten 44 und 45 Da-Verlusten führt.

Weiterhin kann eine partielle Deuterierung der Propylsubstituenten in Decarboxytetrapropylrhodamin B durchgeführt werden. Es kann dann geprüft werden, ob die Spektren zum postulierten Mechanismus für die C₅H₁₁[•]-Bildung passen.

Um eindeutig zu klären, dass das H-Atom in CHD₃ vom Ring stammt, kann für die Synthese des Rhodamins deuteriertes Aminophenol und nichtdeuteriertes Methyljodid eingesetzt werden. Aus dem so dargestellten Molekül sollte der Verlust von CH₃D auftreten.

Schließlich ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht zu sagen, welches der Kohlenstoffatome bei den stickstoffhaltigen C₃-Abspaltungen am Ring verbleibt. Dieser Frage kann nachgegangen werden, indem partiell ¹³C-markierte Ethylsubstituenten in das Rhodamin-System eingeführt werden.

5 Synthesen

Als Vorstufen für die Synthesen der Farbstoffe wurden zunächst die ein- und zweifach alkylierten *m*-Aminophenole hergestellt. Eine säulenchromatographische Auftrennung der Alkylierungsprodukte wurde nur für die *N*-Ethyl-*m*-aminophenol-Vorstufe des *N,N*-(Ethylethyl- d_5)-*m*-aminophenol durchgeführt, da es hierbei entscheidend war, dass nur die monoethylierte Spezies weiterverwendet wurde. In den anderen Fällen wurden die unterschiedlich stark alkylierten Aminophenole komplett mit Benzaldehyd zu den jeweiligen Farbstoffen umgesetzt, so dass auch diese aus einer Mischung unterschiedlich substituierter Verbindungen bestanden. Eine Aufreinigung der Produkte war aufgrund der MS/MS-Techniken des ICRs nicht nötig. Außerdem wurden aus diesem Grund in den meisten Fällen keine Ausbeuten für die Synthesen angegeben.

Alle dargestellten Farbstoffe zeigten die Bildung eines ausgedehnten aromatischen Systems durch violette Färbung an. Über die exakte Masse wurde die elementare Zusammensetzung verifiziert. Der Verlust der gesamten Seitensubstitution der Farbstoffe, wie er im Abschnitt 4.7 beschrieben wurde, verifizierte zudem den Alkylierungszustand der Stickstoffatome.

Nicht gezielt hergestellt wurde die Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄ und Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂. Diese Verbindungen waren als Nebenprodukte anderer Synthesen vorhanden.

Synthese von *N*-Ethyl-*m*-aminophenol

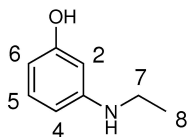
Es wurden 2 g (18.5 mmol) *m*-Aminophenol, 1.5 mL (18.5 mmol) Ethyliodid und 2.56 g (18.5 mmol) K₂CO₃ in 10 mL DMF gelöst bzw. suspendiert und die Mischung für 2 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in H₂O aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde entfernt. Es wurden 2.4 g eines dunkelbraunen Öls erhalten. 45 % davon wurden mittels Säulenchromatographie über Kieselgel getrennt und das Produkt isoliert (Laufmittel:

n-Hexan:Essigsäureethylester 3:2, $R_f = 0.36$).

Ausbeute: 516 mg (= 45.8 %, Lit: 85 %).

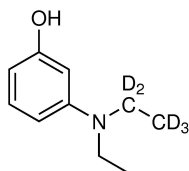
MS (EI): m/z (%) 137 (95) $[M]^{+\bullet}$.

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.01$ (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, 5-*H*), 6.20 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, 6-*H*), 6.16 (ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, 4-*H*), 6.10 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, 2-*H*), 3.13 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, 7-*H*), 1.24 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, 8-*H*) ppm.



Synthese von *N,N*-(Ethylethyl- d_5)-*m*-aminophenol

Es wurden 137 mg (1 mmol) *N*-Ethyl-*m*-Aminophenol, 80 μL (1 mmol) Ethyliodid- d_5 und 135 mg (1 mmol) K_2CO_3 in 0.5 mL DMF gelöst bzw. suspendiert und die Mischung für 2 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in H_2O aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde entfernt. Es wurden 143 mg eines dunkelbraunen Öls erhalten.

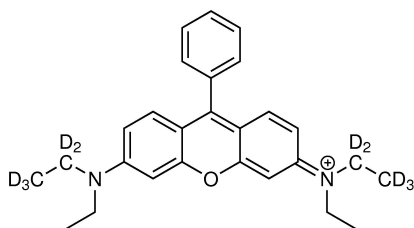


Synthese von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et- d_5)₂

Es wurden 70 mg (0.4 mmol) *N,N*-(Ethylethyl- d_5)-*m*-aminophenol mit 20.9 μL (0.2 mmol) Benzaldehyd und einer Mischung aus 311 μL 96 % Schwefelsäure und 209 μL Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei 140 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 90 % KOH neutralisiert, der Rückstand filtriert und dreimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt hatte eine Masse von 20 mg und lag

als violetter Feststoff vor.

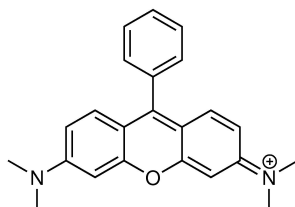
MS (ESI): m/z 409.305 $[M]^+$.



Synthese von Decarboxyrhodamin B-Me₄

Es wurden 500 mg (3.6 mmol) *N,N*-Dimethyl-*m*-aminophenol mit 184 μ L (1.8 mmol) Benzaldehyd und einer Mischung aus 2.76 mL 96 % Schwefelsäure und 1.84 mL Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei 140 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 90 % KOH neutralisiert, der Rückstand filtriert und dreimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt hatte eine Masse von 90 mg und lag als violetter Feststoff vor.

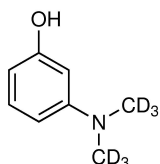
MS (ESI): m/z 343.182 $[M]^+$.



Synthese von *N,N*-[Di(methyl-d₃)]-*m*-aminophenol

Es wurden 676 mg (6.25 mmol) *m*-Aminophenol, 796.5 μ L (12.5 mmol) Methyljodid-d₃ und 1.69 g (18.5 mmol) K₂CO₃ in 7 mL DMF gelöst bzw. suspendiert und die Mischung

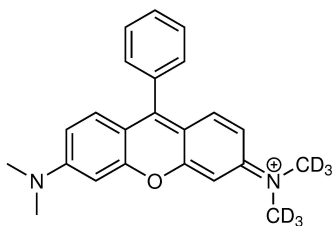
für 2 h bei 100°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in H₂O aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde entfernt. Es wurden 1.1 g eines dunkelbraunen Öls erhalten. Dieser Wert würde allerdings für mehr als 100 % Ausbeute sprechen, was wahrscheinlich auf noch enthaltendes Lösungsmittel zurück zu führen ist.



Synthese von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂

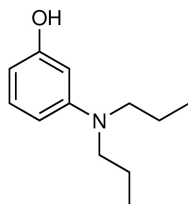
Es wurden 287 mg (2.1 mmol) *N,N*-Dimethyl-*m*-aminophenol mit 300 mg (2.1 mmol) *N,N*-[Di(methyl-d₃)]-*m*-aminophenol, 215 µL (2.1 mmol) Benzaldehyd und einer Mischung aus 3.2 mL 96 % Schwefelsäure und 2.1 mL Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei 140 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 90 % KOH neutralisiert, der Rückstand filtriert und dreimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt hatte eine Masse von 55 mg und lag als schwarz-violetter Feststoff vor. Das ESI-Massenspektrum zeigte, dass es sich dabei um eine Mischung aus Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂, Decarboxyrhodamin B-Me₄ und Decarboxyrhodamin B-(Me-d₃)₄ handelte.

MS (ESI): m/z 349.220 [M]⁺.



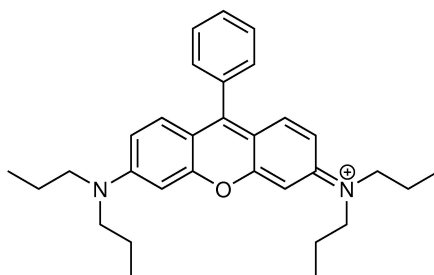
Synthese von *N,N*-Dipropyl-*m*-aminophenol

Es wurden 1 g (9.25 mmol) *m*-Aminophenol, 1.8 mL (18.5 mmol) Propyliodid und 2.56 g (18.5 mmol) K_2CO_3 in 5 mL DMF gelöst bzw. suspendiert und die Mischung für 2 h bei 100°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in H_2O aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde entfernt. Es wurden 1.7 g eines dunkelbraunen Öls erhalten.



Synthese von Decarboxyrhodamin B-Pr₄

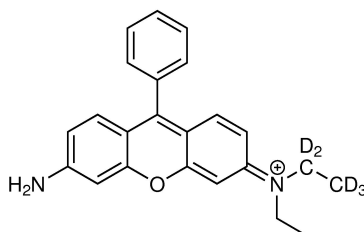
Es wurden 1.7 g (8.8 mmol) *N,N*-Dipropyl-*m*-aminophenol mit 448 μ L (4.4 mmol) Benzaldehyd und einer Mischung aus 6.7 mL 96 % Schwefelsäure und 4.47 mL Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei 140 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 90 % KOH neutralisiert, der Rückstand filtriert und dreimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt hatte eine Masse von 25 mg und lag als violetter Feststoff vor. Das ESI-Spektrum zeigte, dass es aus einer Mischung aus Decarboxyrhodamin B-Pr₄, Decarboxyrhodamin B-Pr₃ und Decarboxyrhodamin B-Pr₂ bestand. MS (ESI): m/z 455.307 $[M]^+$.



Synthese von Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅)

Es wurden 65 mg (0.4 mmol) *N,N*-(Ethylethyl-d₅)-*m*-aminophenol mit 42 mg (0.4 mmol) *m*-Aminophenol, 39 μ L (0.4 mmol) Benzaldehyd und einer Mischung aus 578 μ L 96 % Schwefelsäure und 389 μ L Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei 140 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 90 % KOH neutralisiert, der Rückstand filtriert und dreimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt hatte eine Masse von 129 mg und lag als dunkel-violetter Feststoff vor. Das ESI-Spektrum zeigte, dass es sich dabei um eine Mischung aus Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅), Decarboxyrhodamin B-H₄ und Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂ handelte.

MS (ESI): m/z 348.213 [M]⁺.



Anhang A

Gleichungen

Die reduzierte Zyklotron-Bewegung errechnet sich nach der Formel

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}}, \quad (\text{A.1})$$

die Magnetronumlauffrequenz erhält man nach

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}}. \quad (\text{A.2})$$

und die Trapping-Oszillationsbewegung lässt sich durch Anwendung von Gl. A.3 berechnen:

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2qV_{trap}\alpha}{ma^2}}. \quad (\text{A.3})$$

Die Parameter a und α hängen dabei von der Zell-Geometrie ab.

Die für die Beschreibung des magnetischen Sektorfelds benötigte Teilchengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung U erhält man aus:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = qU \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}. \quad (\text{A.4})$$

Anhang B

Bezeichnungen der Rhodamine

Tabelle B.1: Bezeichnungen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit und [94] synthetisierten Rhodamine und die dazugehörigen Namen nach den Richtlinien des Chemical Abstract Service.

Name in dieser Arbeit	Name nach CA
Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅) ₄	3,6-Bis[di(ethyl-d ₅)amino]-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-Me ₄	3,6-Bis(dimethylamino)-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	3,6-Bis(dipropylamino)-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂	3,6-Bis(ethylamino)-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-Et ₂ (Et-d ₅) ₂	3-(Diethylamino)-6-[di(ethyl-d ₅)amino]-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d ₅) ₂	3,6-Bis(ethylethyl-d ₅ -amino)-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂	3-(Dimethylamino)-6-[di(methyl-d ₃)amino]-9-phenylxanthylum
Decarboxyrhodamin B-H ₂ (Et,Et-d ₅)	3-Amino-6(ethylethyl-d ₅ -amino)-9-phenylxanthylum

Anhang C

Messparameter der SORI-CID und Photodissoziationsmessungen

Tabelle C.1: MS/MS-Parameter der SORI-CID- und Laser-PD-Messungen.

Substanz	SORI-CID			Laser-PD	
	Power/%	Pulsdauer/s	Leistung/W	Pulsdauer/s	λ /nm
Rhodamin B	4	0.2	1	0.1	multiline
Sulforhodamin B	4	0.3	0.5	0.15	multiline
Rhodamin B-Isothiocyanat	3	0.2	0.5	0.1	multiline
Oxazin-1	4	0.1	1.5	0.1	514.5
Decarboxyrhodamin B-(Et-d ₅) ₄	4	0.1	0.75	0.1	514.5
Decarboxyrhodamin B-Me ₄	3.75	0.1	1	0.1	multiline
Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me ₄ ^{a,b}	3	0.1	–	–	–
Decarboxyrhodamin B-Pr ₄	4	0.1	0.5	0.1	514.5
Decarboxyrhodamin B-(Et,H) ₂	4	0.1	1	0.1	488
Rhodamin 101	4	0.3	1	0.1	multiline
Decarboxyrhodamin B-Et ₂ (Et-d ₅) ₂	4.5	0.1	0.75	0.1	514.5
Decarboxyrhodamin B-Me ₂ (Me-d ₃) ₂	3.5	0.1	1	– ^c	514.5
Decarboxyrhodamin B-H ₂ (Et,Et-d ₅)	3.5	0.1	0.5	0.1	514.5

^a Für diese Substanz wurde kein Laser-PD-Spektrum aufgenommen.

^b Bei der MS³-Messung der Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄ wurde das Quasimolekülion im Quadrupol isoliert, die m/z=226-Spezies durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von -15 V an den Kollisionsextrapol erzeugt und diese in der Zelle mit den SORI-Parametern 2% und 0.1 s weiter fragmentiert.

^c Bei dieser Messung wurde der Shutter nicht eingesetzt, sondern der Laser dauerhaft in die Zelle eingestrahlt.

Anhang D

Tabellen zur Fragmentierung der Rhodamine

Tabelle D.1: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
443.231	443.232	443.233	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ ⁺	–	–	–
427.198	427.202	427.202	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ O ₃ ⁺	16.033 / 16.030	CH ₄	CH ₄
415.200	415.201	415.202	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ₃ ⁺	28.031 / 28.031	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄
413.184	413.185	413.186	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ O ₃ ⁺	30.047 / 30.047	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆
399.168	399.170	399.170	C ₂₅ H ₂₃ N ₂ O ₃ ⁺	44.063 / 44.062	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
385.166	385.166	385.167	C ₂₅ H ₂₃ NO ₃ ⁺ •	58.065 / 58.066	C ₃ H ₈ N•	C ₃ H ₈ N•
383.137	383.139	383.139	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O ₃ ⁺	60.094 / 60.093	C ₃ H ₈ + CH ₄	C ₃ H ₈ + CH ₄
371.137	371.138	371.139	C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ₃ ⁺	72.094 / 72.094	C ₃ H ₈ + C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ + C ₂ H ₄
369.122	369.123	369.123	C ₂₃ H ₁₇ N ₂ O ₃ ⁺	74.109 / 72.109	C ₃ H ₈ + C ₂ H ₆	C ₃ H ₈ + C ₂ H ₆
355.106	355.107	355.108	C ₂₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺	88.125 / 88.125	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈
341.103	341.104	341.105	C ₂₂ H ₁₅ NO ₃ ⁺ •	102.128 / 102.128	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈ N•	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈ N•
327.088	327.089	327.089	C ₂₁ H ₁₃ NO ₃ ⁺ •	116.143 / 116.143	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀ N•	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀ N•
326.080	326.081	326.081	C ₂₁ H ₁₂ NO ₃ ⁺ •	117.151 / 117.151	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₁ N	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₁ N
311.117	311.118	311.118	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ⁺	132.114 / 132.114	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈ + CO ₂	C ₃ H ₈ + C ₃ H ₈ + CO ₂
–	309.102	309.102	C ₂₁ H ₁₃ N ₂ O ⁺	– / 134.130	C ₇ H ₁₈ O ₂	C ₇ H ₁₈ O ₂
–	308.070	308.071	C ₂₁ H ₁₀ NO ₂ ⁺	– / 135.162	C ₇ H ₂₁ NO	C ₇ H ₂₁ NO
–	296.107	296.107	C ₂₁ H ₁₄ NO ⁺	– / 147.125	C ₇ H ₁₇ NO ₂	C ₇ H ₁₇ NO ₂
295.098	295.099	295.099	C ₂₁ H ₁₃ NO ⁺ •	148.133 / 148.133	C ₇ H ₁₈ NO ₂ •	C ₇ H ₁₈ NO ₂ •
–	294.091	294.091	C ₂₁ H ₁₂ NO ⁺	– / 149.141	C ₇ H ₁₉ NO ₂	C ₇ H ₁₉ NO ₂
–	293.083	293.083	C ₂₁ H ₁₁ NO ⁺ •	– / 150.149	C ₇ H ₂₀ NO ₂ •	C ₇ H ₂₀ NO ₂ •
282.091	282.091	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	161.140 / 161.141	C ₈ H ₁₉ NO ₂ •	C ₈ H ₁₉ NO ₂ •

Tabelle D.1: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
-	280.076	280.076	C ₂₀ H ₁₀ NO ⁺	- / 163.156		C ₈ H ₂₁ NO ₂
268.088	268.088	268.088	C ₂₀ H ₁₂ O ⁺	175.143 / 175.144		C ₈ H ₁₅ NO ₃ [•]
-	267.080	267.080	C ₂₀ H ₁₁ O ⁺	- / 176.152		C ₈ H ₂₀ N ₂ O ₂
-	267.068	267.068	C ₁₉ H ₉ NO ⁺	- / 176.164		C ₉ H ₂₂ NO ₂ [•]
-	266.072	266.073	C ₂₀ H ₁₀ O ⁺	- / 177.160		C ₈ H ₂₁ N ₂ O ₂ [•]
-	264.081	264.081	C ₂₀ H ₁₀ N ⁺	- / 179.151		C ₈ H ₂₁ NO ₃
263.117	263.118	263.118	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ⁺	180.114 / 180.114		C ₁₁ H ₁₆ O ₂
-	262.065	262.065	C ₂₀ H ₈ N ⁺	- / 181.167		C ₈ H ₂₃ NO ₃
255.078	255.080	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	188.153 / 188.152		C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂
-	254.096	254.096	C ₁₉ H ₁₂ N ⁺	- / 189.136		C ₉ H ₁₉ NO ₃
-	254.073	254.073	C ₁₉ H ₁₀ O ⁺	- / 189.159		C ₉ H ₂₁ N ₂ O ₂ [•]
-	253.089	253.089	C ₁₉ H ₁₁ N ⁺	- / 190.143		C ₉ H ₂₀ NO ₃ [•]
-	253.065	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	- / 190.167		C ₉ H ₂₂ N ₂ O ₂
-	252.081	252.081	C ₁₉ H ₁₀ N ⁺	- / 191.151		C ₉ H ₂₁ NO ₃
-	251.073	251.073	C ₁₉ H ₉ N ⁺	- / 192.159		C ₉ H ₂₂ NO ₃ [•]
-	250.078	250.078	C ₂₀ H ₁₀ ⁺	- / 193.154		C ₈ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]
-	250.065	250.065	C ₁₉ H ₈ N ⁺	- / 193.167		C ₉ H ₂₃ NO ₃ [•]
-	249.057	249.057	C ₁₉ H ₇ N ⁺	- / 194.175		C ₉ H ₂₄ NO ₃ [•]
-	247.086	247.087	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ⁺	- / 196.146		C ₁₂ H ₂₀ O ₂
-	243.080	243.080	C ₁₈ H ₁₁ O ⁺	- / 200.152		C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂
-	242.073	242.073	C ₁₈ H ₁₀ ⁺	- / 201.159		C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]

Tabelle D.1: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
-	241.089	241.089	C ₁₈ H ₁₁ N ⁺	- / 202.143		C ₁₀ H ₂₀ NO ₃ [•]
-	240.081	240.081	C ₁₈ H ₁₀ N ⁺	- / 203.151		C ₁₀ H ₂₁ NO ₃
239.085	239.085	239.086	C ₁₉ H ₁₁ ⁺	204.146 / 204.147		C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₃
-	238.078	238.078	C ₁₉ H ₁₀ [•]	- / 205.154		C ₉ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]
-	238.065	238.065	C ₁₈ H ₈ N ⁺	- / 205.167		C ₁₀ H ₂₃ NO ₃
-	237.070	237.070	C ₁₉ H ₉ ⁺	- / 206.162		C ₉ H ₂₂ N ₂ O ₃
-	236.062	236.062	C ₁₉ H ₈ [•]	- / 207.170		C ₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
-	235.054	235.054	C ₁₉ H ₇ ⁺	- / 208.178		C ₉ H ₂₄ N ₂ O ₃
-	229.065	229.065	C ₁₇ H ₉ O ⁺	- / 214.167		C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₂
-	228.093	228.093	C ₁₈ H ₁₂ [•]	- / 215.139		C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₃ [•]
-	227.081	227.082	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺	- / 216.151		C ₁₅ H ₂₀ O
226.077	226.078	226.078	C ₁₈ H ₁₀ [•]	217.154 / 217.154		C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]
-	225.070	225.070	C ₁₈ H ₉ ⁺	- / 218.162		C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₃
224.062	224.062	224.062	C ₁₈ H ₈ [•]	219.169 / 219.170		C ₁₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
-	223.054	223.054	C ₁₈ H ₇ ⁺	- / 220.178		C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₃
-	222.046	222.046	C ₁₈ H ₆ [•]	- / 221.186		C ₁₀ H ₂₅ N ₂ O ₃ [•]
-	220.076	220.076	C ₁₅ H ₁₀ NO ⁺	- / 223.156		C ₁₃ H ₂₁ NO ₂
-	218.060	218.060	C ₁₅ H ₈ NO ⁺	- / 225.172		C ₁₃ H ₂₃ NO ₂
-	215.086	215.086	C ₁₇ H ₁₁ [•]	- / 228.146		C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₃ [•]
-	214.078	214.078	C ₁₇ H ₁₀ [•]	- / 229.154		C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]
-	214.065	214.065	C ₁₆ H ₈ N ⁺	- / 229.167		C ₁₂ H ₂₃ NO ₃

Tabelle D.1: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
213.070	213.070	213.070	C ₁₇ H ₉ ⁺	230.161 / 230.162	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃
–	212.062	212.062	C ₁₇ H ₈ ^{+•}	– / 231.170	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
–	211.054	211.054	C ₁₇ H ₇ ⁺	– / 232.178	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₃
–	202.078	200.078	C ₁₆ H ₁₀ ^{+•}	– / 241.154	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ [•]
–	201.070	200.070	C ₁₆ H ₉ ⁺	– / 242.162	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₃
–	200.062	200.062	C ₁₆ H ₈ ^{+•}	– / 243.170	C ₁₂ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
–	199.054	199.054	C ₁₆ H ₇ ⁺	– / 244.178	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃
–	191.073	191.073	C ₁₄ H ₉ N ^{+•}	– / 252.159	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ [•]
–	190.065	190.065	C ₁₄ H ₈ N ⁺	– / 253.167	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃
–	189.070	189.070	C ₁₅ H ₉ ⁺	– / 254.162	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₃
–	188.062	188.062	C ₁₅ H ₈ ^{+•}	– / 255.170	C ₁₃ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
–	187.054	187.054	C ₁₅ H ₇ ⁺	– / 256.178	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₃
–	165.070	165.070	C ₁₃ H ₉ ⁺	– / 278.162	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ O ₃
–	164.062	164.062	C ₁₃ H ₈ ^{+•}	– / 279.170	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
–	163.054	163.054	C ₁₃ H ₇ ⁺	– / 280.178	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃
–	152.062	152.062	C ₁₂ H ₈ ^{+•}	– / 291.170	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₃ [•]
–	151.054	151.054	C ₁₂ H ₇ ⁺	– / 292.178	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₃

Tabelle D.2: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Sulforhodamin B.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
559.153	559.158	559.157	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ O ₇ S ₂ ⁺	–	–
529.106	–	529.110	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O ₇ S ₂ ⁺	30.047 / –	C ₂ H ₆
515.091	515.095	515.094	C ₂₄ H ₂₃ N ₂ O ₇ S ₂ ⁺	44.062 / 44.063	C ₃ H ₈
479.197	–	479.200	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ O ₄ S ⁺	79.956 / –	SO ₃
471.029	471.032	515.094	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ₇ S ₂ ⁺	88.124 / 88.126	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈
435.135	–	435.137	C ₂₄ H ₂₃ N ₂ O ₄ S ⁺	124.018 / –	C ₃ H ₈ +SO ₃
406.109	–	406.111	C ₂₃ H ₂₀ NO ₄ S ⁺	153.044 / –	C ₄ H ₁₁ N+SO ₃
391.072	391.076	391.075	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ₄ S ⁺	168.081 / 168.082	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈ +SO ₃
362.047	362.048	362.048	C ₂₀ H ₁₂ NO ₄ S ⁺	197.106 / 197.110	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₁ N+SO ₃
282.090	282.091	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	277.063 / 277.067	C ₇ H ₁₉ NO ₆ S ₂
281.083	281.089	281.083	C ₂₀ H ₁₁ NO ^{+•}	278.070 / 278.075	C ₇ H ₂₀ NO ₆ S ₂ [•]
226.077	–	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	333.076 / –	C ₉ H ₂₁ N ₂ O ₇ S ₂ [•]

Tabelle D.3: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin B-Isothiocyanat.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
500.198	500.200	500.201	C ₂₉ H ₃₀ N ₃ O ₃ S ⁺	–	–
456.135	456.137	456.138	C ₂₆ H ₂₂ N ₃ O ₃ S ⁺	44.063 / 44.063	C ₃ H ₈
–	428.106	428.106	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ O ₃ S ⁺	– / 72.094	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄
–	412.075	412.075	C ₂₃ H ₁₄ N ₃ O ₃ S ⁺	– / 88.125	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈
–	398.072	398.072	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ^{+•}	– / 88.125	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈ N [•]
–	384.056	384.056	C ₂₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ^{+•}	– / 116.144	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ N [•]

Tabelle D.4: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Oxazin-1.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
324.207	324.207	324.207	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ⁺	–	–	–
309.184	309.183	309.184	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ⁺	15.023 / 15.024	CH ₃ [•]	CH ₃ [•]
308.175	308.176	308.176	C ₁₉ H ₂₂ N ₃ O ⁺	16.032 / 16.031	CH ₄	CH ₄
294.160	294.161	294.160	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O ⁺	30.047 / 30.046	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆
280.144	280.144	280.144	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ⁺	44.063 / 44.063	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
266.141	–	266.141	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ⁺	58.066 / –	C ₃ H ₈ N [•]	C ₃ H ₈ N [•]
265.120	265.121	265.121	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ⁺	59.087 / 59.086	C ₃ H ₈ +CH ₃ [•]	C ₃ H ₈ +CH ₃ [•]
264.113	264.113	264.113	C ₁₆ H ₁₄ N ₃ O ⁺	60.094 / 60.094	C ₃ H ₈ +CH ₄	C ₃ H ₈ +CH ₄
252.126	–	252.126	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ⁺	72.081 / –	C ₄ H ₁₀ N [•]	C ₄ H ₁₀ N [•]
252.113	252.113	252.113	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ⁺	72.094 / 72.094	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₄
251.117	251.118	251.118	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ O ⁺	73.090 / 73.089	C ₄ H ₁₁ N	C ₄ H ₁₁ N
250.097	–	250.098	C ₁₅ H ₁₂ N ₃ O ⁺	74.110 / –	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈ +C ₂ H ₆
236.081	236.082	236.082	C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O ⁺	88.126 / 88.125	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈
222.078	–	222.079	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ⁺	102.129 / –	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈ N [•]	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₈ N [•]
209.071	209.071	209.071	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ⁺	115.136 / 115.136	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₉ N	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₉ N
208.063	208.063	208.063	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ⁺	116.144 / 116.144	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ N [•]	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ N [•]
207.055	207.055	207.055	C ₁₃ H ₇ N ₂ O ⁺	117.152 / 117.152	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₁ N	C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₁ N
182.060	–	182.060	C ₁₂ H ₈ NO ⁺	142.147 / –	C ₄ H ₉ N+C ₄ H ₉ N	C ₄ H ₉ N+C ₄ H ₉ N
181.052	–	181.052	C ₁₂ H ₇ NO ⁺	143.155 / –	C ₄ H ₁₀ N+C ₄ H ₉ N	C ₄ H ₁₀ N+C ₄ H ₉ N
180.068	180.068	180.068	C ₁₂ H ₈ N ₂ ⁺	144.139 / 144.139	C ₈ H ₁₆ NO	C ₈ H ₁₆ NO
180.044	180.044	180.044	C ₁₂ H ₆ NO ⁺	144.163 / 144.163	C ₄ H ₁₀ N+C ₄ H ₁₀ N	C ₄ H ₁₀ N+C ₄ H ₁₀ N

Tabelle D.4: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Oxazin-1, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
179.060	179.060	179.060	C ₁₂ H ₇ N ₂ ⁺	145.147 / 145.147	C ₈ H ₁₉ NO
166.065	–	166.065	C ₁₂ H ₈ N ⁺	158.142 / –	C ₈ H ₁₈ N ₂ O
154.065	–	154.065	C ₁₁ H ₈ N ⁺	170.142 / –	C ₉ H ₁₈ N ₂ O
153.057	–	153.057	C ₁₁ H ₇ N ^{+•}	171.150 / –	C ₉ H ₁₉ N ₂ O [•]
152.049	–	152.050	C ₁₁ H ₆ N ⁺	172.158 / –	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
140.049	–	140.050	C ₁₀ H ₆ N ⁺	184.158 / –	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O
139.054	–	139.054	C ₁₁ H ₇ ⁺	185.153 / –	C ₉ H ₁₉ N ₃ O
128.050	–	128.050	C ₉ H ₆ N ⁺	196.157 / –	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O
127.054	–	127.054	C ₁₀ H ₇ ⁺	197.153 / –	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O
126.046	–	126.046	C ₁₀ H ₆ ^{+•}	198.161 / –	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ O [•]
125.039	–	125.039	C ₁₀ H ₅ ⁺	199.168 / –	C ₁₀ H ₂₁ N ₃ O

Tabelle D.5: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
419.369	419.369	419.369	C ₂₇ H ₁₁ D ₂₀ N ₂ O ⁺	–	–
383.282	–	383.284	C ₂₅ H ₁₁ D ₁₄ N ₂ O ⁺	36.087 / –	C ₂ D ₆
367.256	367.256	367.256	C ₂₄ H ₁₁ D ₁₂ N ₂ O ⁺	52.113 / 52.113	C ₃ D ₈
–	353.253	353.253	C ₂₄ H ₁₁ D ₁₂ NO ^{+•}	– / 66.116	C ₃ D ₈ N [•]
315.142	315.143		C ₂₁ H ₁₁ D ₄ N ₂ O ⁺	104.227 / 104.226	C ₃ D ₈ +C ₃ D ₈
301.139	301.140	301.140	C ₂₁ H ₁₁ D ₄ NO ^{+•}	118.230 / 118.229	C ₃ D ₈ N [•] +C ₃ D ₈
–	284.104	284.104	C ₂₀ H ₁₀ D ₂ NO ⁺	– / 135.265	C ₄ HD ₁₀ N+C ₃ D ₈

Tabelle D.6: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Me₄.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
343.182	343.183	343.181	C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ⁺	–	–
328.158	328.159	328.157	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ^{+•}	15.024 / 15.024	CH ₃ [•]
327.150	327.151	327.149	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ⁺	16.032 / 16.032	CH ₄
311.119	311.119	311.118	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ⁺	32.063 / 32.064	CH ₄ +CH ₄
300.139	300.140	300.138	C ₂₁ H ₁₈ NO ⁺	43.043 / 43.043	C ₂ H ₅ N
299.131	299.132	299.130	C ₂₁ H ₁₇ NO ^{+•}	44.051 / 44.051	C ₂ H ₆ N [•]
298.123	298.124	298.123	C ₂₁ H ₁₆ NO ⁺	45.059 / 45.059	C ₂ H ₇ N
284.108	284.108	284.107	C ₂₀ H ₁₄ NO ⁺	59.074 / 59.075	C ₃ H ₉ N
283.099	283.101	283.100	C ₂₀ H ₁₃ NO ^{+•}	60.083 / 60.082	C ₃ H ₁₀ N [•]
282.092	282.093	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	61.090 / 61.090	C ₃ H ₁₁ N
255.081	255.081	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	88.101 / 88.102	C ₄ H ₁₂ N ₂
–	254.097	254.096	C ₁₉ H ₁₂ N ⁺	– / 89.086	C ₄ H ₁₁ NO
254.073	254.074	254.073	C ₁₉ H ₁₀ O ^{+•}	89.109 / 89.109	C ₄ H ₁₃ N ₂ [•]
253.134	–	253.134	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ⁺	90.048 / –	C ₇ H ₆
253.065	253.066	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	90.117 / 90.117	C ₄ H ₁₄ N ₂
–	228.094	228.093	C ₁₈ H ₁₂ ^{+•}	– / 115.089	C ₅ H ₁₁ N ₂ O [•]
–	226.079	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	– / 117.104	C ₅ H ₁₃ N ₂ O [•]
–	225.071	225.070	C ₁₈ H ₉ ⁺	– / 118.112	C ₅ H ₁₄ N ₂ O

Tabelle D.7: SORI-CID-Fragmente der Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄

m/z(epx)	m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M⁺/Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD			Verlust
363.206	363.207	C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₂ ⁺	–	–
226.122	226.123	C ₁₅ H ₁₆ NO ⁺	137.084 /	C ₁₂ H ₁₃ NO
211.099	211.099	C ₁₄ H ₁₃ NO ^{+•}	152.107 /	C ₁₂ H ₁₃ NO + CH ₃ [•]
210.091	210.091	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺	153.115 /	C ₁₂ H ₁₃ NO + CH ₄
152.062	152.062	C ₁₂ H ₈ ^{+•}	211.144 /	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ [•]
139.054	139.054	C ₁₁ H ₇ ⁺	224.152 /	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂

Tabelle D.8: MS³-Spektrum vom m/z=226.122-Produktion aus der Vorstufe von Decarboxyrhodamin B-Me₄

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
226.123		226.123	C ₁₅ H ₁₆ NO ⁺	– /	C ₁₂ H ₁₃ NO
211.099		211.099	C ₁₄ H ₁₃ NO ^{+•}	15.024 /	CH ₃ [•]
210.091		210.091	C ₁₄ H ₁₂ NO ⁺	16.032 /	CH ₄
168.057		168.057	C ₁₂ H ₈ O ^{+•}	58.066 /	C ₃ H ₈ N [•]
152.062		152.062	C ₁₂ H ₈ ^{+•}	211.144 /	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ [•]
139.054		139.054	C ₁₁ H ₇ ⁺	224.152 /	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂

Tabelle D.9: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Pr₄.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
455.307	455.307	455.306	C ₃₁ H ₃₉ N ₂ O ⁺	–	–	–
425.259	425.260	425.259	C ₂₉ H ₃₃ N ₂ O ⁺	30.048 / 30.047	C ₂ H ₆	
413.259	413.260	413.259	C ₂₈ H ₃₃ N ₂ O ⁺	42.048 / 42.047	C ₃ H ₆	
411.244	411.244	411.243	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ⁺	44.063 / 44.063	C ₃ H ₈	
397.228	397.228	397.227	C ₂₇ H ₂₉ N ₂ O ⁺	58.079 / 58.079	C ₄ H ₁₀	
384.220	384.220	384.220	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ^{•+}	71.087 / 71.087	C ₅ H ₁₁	
383.212	383.213	382.212	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ⁺	72.095 / 72.094	C ₅ H ₁₂	
369.209	369.210	369.209	C ₂₆ H ₂₇ NO ^{•+}	86.098 / 86.097	C ₅ H ₁₂ N [•]	
–	367.181	367.180	C ₂₅ H ₂₃ N ₂ O ⁺	– / 88.126	C ₆ H ₁₆	
353.165	353.166	353.165	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ O ⁺	102.142 / 102.141	C ₇ H ₁₈	
341.165	341.166	341.165	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ O ⁺	114.142 / 114.141	C ₈ H ₁₈	
340.170	340.170	340.170	C ₂₄ H ₂₂ NO ⁺	115.137 / 115.137	C ₇ H ₁₇ N	
339.149	339.150	339.149	C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ⁺	116.158 / 116.157	C ₈ H ₂₀	
337.134	337.134	337.134	C ₂₃ H ₁₇ N ₂ O ⁺	118.173 / 118.173	C ₈ H ₂₂	
325.134	325.134	325.134	C ₂₂ H ₁₇ N ₂ O ⁺	130.173 / 130.173	C ₉ H ₂₂	
312.175	312.175	312.175	C ₂₃ H ₂₂ N ⁺	143.132 / 143.132	C ₈ H ₁₇ NO	
312.139	312.139	312.138	C ₂₂ H ₁₈ NO ⁺	143.168 / 143.168	C ₉ H ₂₁ N	
312.126	312.127	312.126	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ^{•+}	143.181 / 143.180	C ₁₀ H ₂₃	
311.118	311.118	311.118	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ⁺	144.189 / 144.189	C ₁₀ H ₂₄	
–	310.123	310.122	C ₂₂ H ₁₆ NO ⁺	– / 145.184	C ₉ H ₂₃ N	
–	298.123	298.123	C ₂₁ H ₁₆ NO ⁺	– / 157.184	C ₁₀ H ₂₃ N	

Tabelle D.9: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Pr₄, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
297.115	297.115	297.115	C ₂₁ H ₁₅ NO ^{+•}	158.192 / 158.192	C ₁₀ H ₂₄ N [•]
–	296.108	296.108	C ₂₁ H ₁₄ NO ⁺	– / 159.199	C ₁₀ H ₂₅ N
284.107	284.107	284.107	C ₂₀ H ₁₄ NO ⁺	171.200 / 171.200	C ₁₁ H ₂₅ N
283.099	283.100	283.099	C ₂₀ H ₁₃ NO ^{+•}	172.208 / 172.207	C ₁₁ H ₂₆ N [•]
282.092	282.092	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	173.215 / 173.215	C ₁₁ H ₂₇ N
277.134	277.134	277.134	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ O ⁺	178.173 / 178.173	C ₁₃ H ₂₂
268.089	268.089	268.088	C ₂₀ H ₁₂ O ^{+•}	187.218 / 187.218	C ₁₁ H ₂₇ N ₂ [•]
–	261.103	261.102	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O ⁺	– / 194.204	C ₁₄ H ₂₆
255.081	255.081	255.081	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	200.226 / 200.226	C ₁₂ H ₂₈ N ₂
226.078	–	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	229.229 / –	C ₁₃ H ₂₉ N ₂ O [•]

Tabelle D.10: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin 101.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
491.230	491.232	491.233	C ₃₂ H ₃₁ N ₂ O ₃ ⁺	–	–	–
–	475.202	475.202	C ₃₁ H ₂₇ N ₂ O ₃ ⁺	– / 16.030	CH ₄	CH ₄
463.199	463.201	463.202	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₃ ⁺	28.031 / 28.031	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄
462.191	462.194	462.194	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ ^{+•}	29.039 / 29.038	C ₂ H ₅ [•]	C ₂ H ₅ [•]
–	461.186	461.186	C ₃₀ H ₂₅ N ₂ O ₃ ⁺	– / 30.046	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆
447.241	447.242	447.243	C ₃₁ H ₃₁ N ₂ O ⁺	43.989 / 43.990	CO ₂	CO ₂
–	447.170	447.170	C ₂₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ ⁺	– / 44.062	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
–	435.169	435.170	C ₂₈ H ₂₃ N ₂ O ₃ ⁺	– / 56.063	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈
419.209	419.211	419.212	C ₂₉ H ₂₇ N ₂ O ⁺	72.021 / 72.021	C ₂ H ₄ +CO ₂	C ₂ H ₄ +CO ₂
–	418.204	418.204	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ^{+•}	– / 73.028	C ₂ H ₅ [•] +CO ₂	C ₂ H ₅ [•] +CO ₂
–	417.196	417.196	C ₂₉ H ₂₅ N ₂ O ⁺	– / 74.036	C ₂ H ₆ +CO ₂	C ₂ H ₆ +CO ₂
–	416.189	416.188	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ^{+•}	– / 75.043	C ₃ H ₇ O ₂ [•]	C ₃ H ₇ O ₂ [•]
–	415.180	415.181	C ₂₉ H ₂₃ N ₂ O ⁺	– / 76.052	C ₃ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O ₂
–	403.180	403.181	C ₂₈ H ₂₃ N ₂ O ⁺	– / 88.052	C ₄ H ₈ O ₂	C ₄ H ₈ O ₂
–	402.172	402.173	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ^{+•}	– / 89.060	C ₄ H ₉ O ₂ [•]	C ₄ H ₉ O ₂ [•]
–	401.164	401.165	C ₂₈ H ₂₁ N ₂ O ⁺	– / 90.068	C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₂
–	399.149	399.149	C ₂₈ H ₁₉ N ₂ O ⁺	– / 92.083	C ₄ H ₁₂ O ₂	C ₄ H ₁₂ O ₂
391.178	391.180	391.180	C ₂₇ H ₂₃ N ₂ O ⁺	100.052 / 100.052	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₄ +CO ₂	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₄ +CO ₂
–	389.165	389.165	C ₂₇ H ₂₁ N ₂ O ⁺	– / 102.067	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂
–	388.157	388.157	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ^{+•}	– / 103.075	C ₅ H ₁₁ O ₂ [•]	C ₅ H ₁₁ O ₂ [•]
–	387.149	387.149	C ₂₇ H ₁₉ N ₂ O ⁺	– / 104.083	C ₅ H ₁₂ O ₂	C ₅ H ₁₂ O ₂

Tabelle D.10: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin 101, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
-	386.141	386.141	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O ^{+•}	- / 105.091		C ₅ H ₁₃ O ₂ [•]
-	385.134	385.134	C ₂₇ H ₁₇ N ₂ O ⁺	- / 106.098		C ₅ H ₁₄ O ₂
-	384.126	384.126	C ₂₇ H ₁₆ N ₂ O ^{+•}	- / 107.106		C ₅ H ₁₅ O ₂ [•]
-	377.177	377.177	C ₂₇ H ₂₃ NO ^{+•}	- / 114.055		C ₅ H ₈ NO ₂ [•]
-	376.169	376.170	C ₂₇ H ₂₂ NO ⁺	- / 115.063		C ₅ H ₉ NO ₂
-	375.149	375.149	C ₂₆ H ₁₉ N ₂ O ⁺	- / 116.083		C ₆ H ₁₂ O ₂
-	374.141	374.141	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ^{+•}	- / 117.091		C ₆ H ₁₃ O ₂ [•]
-	373.133	373.134	C ₂₆ H ₁₇ N ₂ O ⁺	- / 118.099		C ₆ H ₁₄ O ₂
-	372.125	372.126	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ^{+•}	- / 119.107		C ₆ H ₁₅ O ₂ [•]
-	371.118	371.118	C ₂₆ H ₁₅ N ₂ O ⁺	- / 120.114		C ₆ H ₁₆ O ₂
-	370.110	370.110	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ O ^{+•}	- / 121.122		C ₆ H ₁₇ O ₂ [•]
-	369.102	369.102	C ₂₆ H ₁₃ N ₂ O ⁺	- / 120.114		C ₆ H ₁₈ O ₂
-	363.149	363.149	C ₂₅ H ₁₉ N ₂ O ⁺	- / 128.083		C ₇ H ₁₂ O ₂
-	362.154	362.154	C ₂₆ H ₂₀ NO ⁺	- / 129.078		C ₆ H ₁₂ NO ₂
-	361.145	361.146	C ₂₆ H ₁₉ NO ^{+•}	- / 130.086		C ₆ H ₁₃ NO ₂ [•]
-	361.133	361.134	C ₂₅ H ₁₇ N ₂ O ⁺	- / 130.099		C ₇ H ₁₄ O ₂
-	360.138	362.138	C ₂₆ H ₁₈ NO ⁺	- / 131.094		C ₆ H ₁₃ NO ₂
-	360.126	360.126	C ₂₅ H ₁₆ N ₂ O ^{+•}	- / 131.106		C ₇ H ₁₅ O ₂ [•]
-	359.118	359.118	C ₂₅ H ₁₅ N ₂ O ⁺	- / 132.114		C ₇ H ₁₆ O ₂
-	358.110	358.110	C ₂₅ H ₁₄ N ₂ O ^{+•}	- / 133.122		C ₇ H ₁₇ O ₂ [•]
-	357.102	357.102	C ₂₅ H ₁₃ N ₂ O ⁺	- / 134.130		C ₇ H ₁₈ O ₂

Tabelle D.10: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Rhodamin 101, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
–	348.138	348.138	C ₂₅ H ₁₈ NO ⁺	– / 143.094	C ₇ H ₁₃ NO ₂

Tabelle D.11: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
343.180	343.181	343.181	C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ⁺	–	–	–
328.157	328.158	328.157	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ⁺	15.023 / 15.023	CH ₃ [•]	CH ₃ [•]
327.150	327.150	327.149	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ⁺	16.030 / 16.031	CH ₄	CH ₄
315.150	315.150	315.149	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ⁺	28.030 / 28.031	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄
314.142	314.142	314.141	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ⁺	29.038 / 29.039	C ₂ H ₅ [•]	C ₂ H ₅ [•]
300.139	300.139	300.138	C ₂₁ H ₁₈ NO ⁺	43.041 / 43.042	C ₂ H ₅ N	C ₂ H ₅ N
299.131	299.131	299.130	C ₂₁ H ₁₇ NO ⁺	44.049 / 44.050	C ₂ H ₆ N [•]	C ₂ H ₆ N [•]
299.118	299.119	299.118	C ₂₀ H ₁₅ N ₂ O ⁺	44.062 / 44.062	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
298.123	298.123	298.123	C ₂₁ H ₁₆ NO ⁺	45.057 / 45.058	C ₂ H ₇ N	C ₂ H ₇ N
287.131	287.131	287.130	C ₂₀ H ₁₇ NO ⁺	56.049 / 56.050	C ₃ H ₆ N [•]	C ₃ H ₆ N [•]
286.123	286.123	286.123	C ₂₀ H ₁₆ NO ⁺	57.057 / 57.058	C ₃ H ₇ N	C ₃ H ₇ N
283.100	283.100	283.099	C ₂₀ H ₁₃ NO ⁺	60.080 / 60.081	C ₃ H ₁₀ N [•]	C ₃ H ₁₀ N [•]
272.107	272.108	272.107	C ₁₉ H ₁₄ NO ⁺	71.073 / 71.073	C ₄ H ₉ N	C ₄ H ₉ N
271.099	271.100	271.099	C ₁₉ H ₁₃ NO ⁺	72.081 / 72.081	C ₄ H ₁₀ N [•]	C ₄ H ₁₀ N [•]
270.092	270.092	270.091	C ₁₉ H ₁₂ NO ⁺	73.088 / 73.089	C ₄ H ₁₁ N	C ₄ H ₁₁ N
258.092	258.092	258.091	C ₁₈ H ₁₂ NO ⁺	85.088 / 85.089	C ₅ H ₁₁ N	C ₅ H ₁₁ N
255.081	–	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	88.099 / –	C ₄ H ₁₂ N ₂	C ₄ H ₁₂ N ₂
253.065	–	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	90.115 / –	C ₄ H ₁₄ N ₂	C ₄ H ₁₄ N ₂
243.081	243.081	243.080	C ₁₈ H ₁₁ O ⁺	100.099 / 100.100	C ₅ H ₁₂ N ₂	C ₅ H ₁₂ N ₂
242.073	–	242.073	C ₁₈ H ₁₀ O ⁺	101.107 / –	C ₅ H ₁₃ N ₂ [•]	C ₅ H ₁₃ N ₂ [•]
241.089	–	241.089	C ₁₈ H ₁₁ N ⁺	102.091 / –	C ₅ H ₁₂ NO [•]	C ₅ H ₁₂ NO [•]

Tabelle D.11: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
240.081	-	240.081	C ₁₈ H ₁₀ N ⁺	103.099 / -		C ₅ H ₁₃ NO
228.081	-	228.081	C ₁₇ H ₁₀ N ⁺	115.099 / -		C ₆ H ₁₃ NO
227.073	-	227.073	C ₁₇ H ₉ N ⁺ •	116.107 / -		C ₆ H ₁₄ NO•
226.078	-	226.078	C ₁₈ H ₁₀ •	117.102 / -		C ₅ H ₁₃ N ₂ O•
225.070	-	225.070	C ₁₈ H ₉ ⁺	118.110 / -		C ₅ H ₁₄ N ₂ O
224.062	-	224.062	C ₁₈ H ₈ •	119.118 / -		C ₅ H ₁₅ N ₂ O•
215.086	-	215.086	C ₁₇ H ₁₁ ⁺	128.094 / -		C ₆ H ₁₂ N ₂ O
214.078	-	214.078	C ₁₇ H ₁₀ •	129.102 / -		C ₆ H ₁₃ N ₂ O•
214.065	-	214.065	C ₁₆ H ₈ N ⁺	129.115 / -		C ₇ H ₁₅ NO
213.070	-	213.070	C ₁₇ H ₉ ⁺	130.110 / -		C ₆ H ₁₄ N ₂ O
211.054	-	211.054	C ₁₇ H ₇ ⁺	132.126 / -		C ₆ H ₁₆ N ₂ O
202.078	-	202.078	C ₁₆ H ₁₀ •	141.102 / -		C ₇ H ₁₃ N ₂ O•
201.070	-	201.070	C ₁₆ H ₉ ⁺	142.110 / -		C ₇ H ₁₄ N ₂ O
200.062	-	200.062	C ₁₆ H ₈ •	143.118 / -		C ₇ H ₁₅ N ₂ O•
199.055	-	199.054	C ₁₆ H ₇ ⁺	144.125 / -		C ₇ H ₁₆ N ₂ O
189.070	-	189.070	C ₁₅ H ₉ ⁺	154.110 / -		C ₈ H ₁₄ N ₂ O
188.062	-	188.062	C ₁₅ H ₈ •	155.118 / -		C ₈ H ₁₅ N ₂ O•
187.054	-	187.054	C ₁₅ H ₇ ⁺	156.126 / -		C ₈ H ₁₆ N ₂ O
176.062	-	176.062	C ₁₄ H ₈ •	167.118 / -		C ₉ H ₁₅ N ₂ O•
174.047	-	174.047	C ₁₄ H ₆ •	169.133 / -		C ₉ H ₁₇ N ₂ O•
163.054	-	163.054	C ₁₃ H ₇ ⁺	180.126 / -		C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O

Tabelle D.11: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,H)₂, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
161.039	–	161.039	C ₁₃ H ₅ ⁺	182.141 /–	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O
152.062	–	152.062	C ₁₂ H ₈ ^{+•}	191.118 / –	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O [•]
151.054	–	154.054	C ₁₂ H ₇ ⁺	192.126 / –	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O
150.047	–	150.046	C ₁₂ H ₆ ^{+•}	193.133 / –	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O [•]
139.054	–	139.054	C ₁₁ H ₇ ⁺	204.126 /–	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O

Tabelle D.12: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
409.306	409.306	409.306	C ₂₇ H ₂₁ D ₁₀ N ₂ O ⁺	–	–	–
365.243	365.243	365.243	C ₂₄ H ₁₃ D ₁₀ N ₂ O ⁺	44.063 / 44.063	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
357.193	357.193	357.193	C ₂₄ H ₂₁ D ₂ N ₂ O ⁺	52.113 / 52.113	C ₃ D ₈	C ₃ D ₈
–	351.241	351.240	C ₂₄ H ₁₃ D ₁₀ NO ⁺	– / 58.065	C ₃ H ₈ N [•]	C ₃ H ₈ N [•]
–	343.189	343.190	C ₂₄ H ₂₁ D ₂ NO ⁺	– / 66.117	C ₃ D ₈ N [•]	C ₃ D ₈ N [•]
–	341.162	341.162	C ₂₃ H ₁₇ D ₂ N ₂ O ⁺	– / 68.144	C ₃ D ₈ +CH ₄	C ₃ D ₈ +CH ₄
–	333.198	333.198	C ₂₃ H ₁₃ D ₇ NO ⁺	– / 76.108	C ₃ H ₈ +CD ₃ N	C ₃ H ₈ +CD ₃ N
–	329.158	329.159	C ₂₂ H ₁₃ D ₄ N ₂ O ⁺	– / 80.148	C ₃ H ₈ +C ₂ D ₆	C ₃ H ₈ +C ₂ D ₆
–	327.146	327.146	C ₂₂ H ₁₅ D ₂ N ₂ O ⁺	– / 82.160	C ₃ D ₈ +C ₂ H ₆	C ₃ D ₈ +C ₂ H ₆
313.130	313.130	313.130	C ₂₁ H ₁₃ D ₂ N ₂ O ⁺	– / 96.176	C ₃ H ₈ +C ₃ D ₈	C ₃ H ₈ +C ₃ D ₈
299.127	299.127	299.127	C ₂₁ H ₁₃ D ₂ NO ⁺	110.179 / 110.179	C ₆ H ₈ D ₈ N [•]	C ₆ H ₈ D ₈ N [•]
–	286.119	286.120	C ₂₀ H ₁₂ D ₂ NO ⁺	– / 123.187	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₉ N	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₉ N
–	285.111	285.111	C ₂₀ H ₁₁ D ₂ NO ⁺	– / 124.195	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₁₀ N [•]	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₁₀ N [•]
284.103	284.104	284.104	C ₂₀ H ₁₀ D ₂ NO ⁺	125.203 / 125.202	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₁₁ N	C ₃ D ₈ +C ₄ H ₁₁ N
–	283.099	283.099	C ₂₀ H ₁₃ NO ⁺	– / 126.207	C ₃ H ₈ +C ₄ D ₁₀ N [•]	C ₃ H ₈ +C ₄ D ₁₀ N [•]
282.091	282.091	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	127.215 / 127.215	C ₃ H ₈ +C ₄ HD ₁₀ N	C ₃ H ₈ +C ₄ HD ₁₀ N
–	270.101	270.101	C ₂₀ H ₁₀ D ₂ O ⁺	– / 139.205	C ₃ D ₈ N [•] +C ₄ H ₁₁ N	C ₃ D ₈ N [•] +C ₄ H ₁₁ N
–	268.088	268.088	C ₂₀ H ₁₂ O ⁺	– / 141.218	C ₃ H ₈ N [•] +C ₄ HD ₁₀ N	C ₃ H ₈ N [•] +C ₄ HD ₁₀ N
–	257.093	257.093	C ₁₉ H ₉ D ₂ O ⁺	– / 152.213	C ₈ H ₁₂ D ₈ N ₂	C ₈ H ₁₂ D ₈ N ₂
–	256.086	256.087	C ₁₉ H ₁₀ DO ⁺	– / 153.220	C ₈ H ₁₀ D ₉ N ₂ [•]	C ₈ H ₁₀ D ₉ N ₂ [•]
–	255.080	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	– / 154.226	C ₈ H ₁₀ D ₁₀ N ₂	C ₈ H ₁₀ D ₁₀ N ₂

Tabelle D.12: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
–	254.072	254.073	C ₁₉ H ₁₀ O ^{+•}	– / 155.234	C ₈ H ₁₁ D ₁₀ N ₂ [•]
253.064	253.064	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	156.242 / 156.242	C ₄ H ₁₁ N+C ₄ HD ₁₀ N
–	243.080	243.080	C ₁₈ H ₁₁ O ⁺	– / 166.226	C ₉ H ₁₀ D ₁₀ N ₂
–	241.098	241.098	C ₁₉ H ₉ D ₂ ⁺	– / 168.208	C ₈ H ₁₂ D ₈ N ₂ O
–	239.086	239.086	C ₁₉ H ₁₁ ⁺	– / 170.220	C ₈ H ₁₀ D ₁₀ N ₂ O
–	228.090	228.090	C ₁₈ H ₈ D ₂ ^{+•}	– / 181.216	C ₉ H ₁₃ D ₈ N ₂ O [•]
–	227.083	227.084	C ₁₈ H ₉ D ^{+•}	– / 182.223	C ₉ H ₁₂ D ₉ N ₂ O [•]
226.077	226.077	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	183.229 / 183.229	C ₉ H ₁₁ D ₁₀ N ₂ O [•]
–	225.069	225.070	C ₁₈ H ₉ ⁺	– / 184.237	C ₉ H ₁₂ D ₁₀ N ₂ O
224.061	224.061	224.062	C ₁₈ H ₈ ^{+•}	185.245 / 185.245	C ₉ H ₁₃ D ₁₀ N ₂ O [•]

Tabelle D.13: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-(Et,Et-d₅)₂.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
409.305	409.307	409.306	C ₂₇ H ₂₁ D ₁₀ N ₂ O ⁺	–	–
376.240	376.241	376.240	C ₂₅ H ₁₈ D ₇ N ₂ O ⁺	33.065 / 33.066	C ₂ H ₃ D ₃
362.224	362.225	362.224	C ₂₄ H ₁₆ D ₇ N ₂ O ⁺	47.081 / 47.082	C ₃ H ₅ D ₃
360.211	360.213	362.212	C ₂₄ H ₁₈ D ₅ N ₂ O ⁺	49.094 / 49.094	C ₃ H ₃ D ₅
348.221	348.222	348.221	C ₂₄ H ₁₆ D ₇ NO ^{+•}	61.084 / 61.085	C ₃ H ₅ D ₃ N [•]
346.208	346.209	348.209	C ₂₄ H ₁₈ D ₅ NO ^{+•}	63.097 / 63.098	C ₃ H ₃ D ₅ N [•]
–	329.159	329.159	C ₂₂ H ₁₃ D ₄ N ₂ O ⁺	– / 80.146	C ₃ H ₅ D ₃ +C ₂ H ₃ D ₃ ?
315.143	315.144	315.143	C ₂₁ H ₁₁ D ₄ N ₂ O ⁺	94.162 / 94.163	C ₃ H ₅ D ₃ +C ₃ H ₅ D ₃
313.130	313.131	315.143	C ₂₁ H ₁₃ D ₂ N ₂ O ⁺	96.175 / 96.176	C ₃ H ₅ D ₃ +C ₃ H ₃ D ₅
311.117	311.119	311.118	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ⁺	98.188 / 96.188	C ₃ H ₃ D ₅ +C ₃ H ₃ D ₅
301.140	301.140	301.140	C ₂₁ H ₁₁ D ₄ NO ^{+•}	108.165 / 108.167	C ₃ H ₅ D ₃ N [•] +C ₃ H ₅ D ₃
299.127	299.128	299.127	C ₂₁ H ₁₃ D ₂ NO ^{+•}	110.178 / 110.179	C ₆ H ₈ D ₈ N [•]
297.114	297.115	297.115	C ₂₁ H ₁₅ NO ^{+•}	112.191 / 112.192	C ₃ H ₃ D ₅ N [•] +C ₃ H ₃ D ₅
284.104	–	284.104	C ₂₀ H ₁₀ D ₂ NO ⁺	125.201 / –	C ₇ H ₁₁ D ₈ N
282.091	–	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	127.214 / –	C ₇ H ₉ D ₁₀ N
255.080	–	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	154.225 / –	C ₈ H ₁₀ D ₁₀ N ₂
253.064	–	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	156.241 / –	C ₈ H ₁₂ D ₁₀ N ₂
226.078	–	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	183.227 / –	C ₉ H ₁₁ D ₁₀ N ₂ O [•]

Tabelle D.14: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel	Verlust
SORI-CID	Laser-PD					
349.220	349.218	349.218	C ₂₃ H ₁₇ D ₆ N ₂ O ⁺	–	–	–
–	334.195	334.195	C ₂₂ H ₁₄ D ₆ N ₂ O ^{+•}	– / 15.023	–	CH ₃ [•]
333.188	333.186	333.187	C ₂₂ H ₁₃ D ₆ N ₂ O ⁺	16.032 / 16.032	16.032	CH ₄
–	331.176	331.176	C ₂₂ H ₁₇ D ₃ N ₂ O ^{+•}	– / 18.042	–	CD ₃ [•]
330.169	330.168	330.168	C ₂₂ H ₁₆ D ₃ N ₂ O ⁺	19.051 / 19.050	19.051	CHD ₃
329.162	329.161	329.162	C ₂₂ H ₁₇ D ₂ N ₂ O ⁺	20.058 / 20.057	20.058	CD ₄
–	314.137	314.137	C ₂₁ H ₁₄ D ₂ N ₂ O ⁺	– / 35.081	–	CHD ₃ +CH ₄
313.131	313.130	313.130	C ₂₁ H ₁₃ D ₂ N ₂ O ⁺	36.089 / 36.088	36.089	CH ₄ +CD ₄
–	306.176	306.176	C ₂₁ H ₁₂ D ₆ NO ⁺	– / 43.042	–	C ₂ H ₅ N
305.169	305.168	305.168	C ₂₁ H ₁₁ D ₆ NO ^{+•}	44.051 / 44.050	44.051	C ₂ H ₆ N [•]
304.161	304.160	304.160	C ₂₁ H ₁₀ D ₆ NO ⁺	45.059 / 45.058	45.059	C ₂ H ₇ N
–	298.122	298.123	C ₂₁ H ₁₆ NO	– / 51.096	–	C ₂ HD ₆ N
299.131	299.130	299.130	C ₂₁ H ₁₇ NO ^{+•}	50.089 / 50.088	50.089	C ₂ D ₆ N [•]
–	287.126	287.126	C ₂₀ H ₁₁ D ₃ NO ⁺	– / 62.092	–	C ₃ H ₆ D ₃ N
–	286.120	286.120	C ₂₀ H ₁₂ D ₂ NO ⁺	– / 63.098	–	C ₃ H ₅ D ₄ N
–	285.111	285.112	C ₂₀ H ₁₁ D ₂ NO ^{+•}	– / 64.107	–	C ₃ H ₆ D ₄ NO [•]
284.104	284.103	284.104	C ₂₀ H ₁₀ D ₂ NO ⁺	65.116 / 65.115	65.116	C ₂ H ₇ N+CD ₄
–	283.099	283.099	C ₂₀ H ₁₃ NO ^{+•}	– / 66.119	–	C ₃ H ₄ D ₆ NO [•]
282.092	282.091	282.091	C ₂₀ H ₁₂ NO ⁺	67.128 / 67.127	67.128	C ₃ H ₅ D ₆ N
–	257.093	257.093	C ₁₉ H ₉ D ₂ O ⁺	– / 92.125	–	C ₄ H ₈ D ₄ N ₂
–	256.087	256.087	C ₁₉ H ₁₀ DO ⁺	– / 93.131	–	C ₄ H ₇ D ₅ N ₂

Tabelle D.14: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂, Fortsetzung.

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel Verlust
SORI-CID	Laser-PD				
255.081	255.080	255.080	C ₁₉ H ₁₁ O ⁺	94.139 / 94.138	C ₄ H ₆ D ₆ N ₂
–	254.073	254.073	C ₁₉ H ₁₀ O ^{+•}	– / 95.145	C ₅ H ₇ D ₆ N ₂ O [•]
253.066	253.065	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	96.154 / 96.153	C ₄ H ₈ D ₆ N ₂
226.078	–	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	123.142 / –	C ₅ H ₇ D ₆ N ₂ O [•]
–	225.070	225.070	C ₁₈ H ₉	– / 124.148	C ₅ H ₈ D ₆ N ₂ O
224.063	224.062	224.062	C ₁₈ H ₈ ^{+•}	125.157 / –	C ₅ H ₉ D ₆ N ₂ O [•]

Tabelle D.15: SORI-CID- und Photodissoziationsfragmente von Decarboxyrhodamin B-H₂(Et,Et-d₅).

m/z(epx)		m/z(theo)	Summenformel	Verlust zum M ⁺ /Da	Summenformel
SORI-CID	Laser-PD				Verlust
348.213	348.213	348.212	C ₂₃ H ₁₈ D ₅ N ₂ O ⁺	–	–
–	332.181	332.181	C ₂₂ H ₁₄ D ₅ N ₂ O ⁺	– / 16.032	CH ₄
–	329.162	329.162	C ₂₂ H ₁₇ D ₂ N ₂ O ⁺	– / 19.051	CHD ₃
315.147	315.147	315.146	C ₂₁ H ₁₅ D ₂ N ₂ O ⁺	33.066 / 33.034	C ₂ H ₃ D ₃
301.131	301.131	301.130	C ₂₀ H ₁₃ D ₂ N ₂ O ⁺	47.082 / 47.050	C ₃ H ₅ D ₃
299.118	299.119	299.118	C ₂₀ H ₁₅ N ₂ O ⁺	49.095 / 49.094	C ₃ H ₃ D ₅
287.128	287.127	287.127	C ₂₀ H ₁₃ D ₂ NO ^{+•}	61.085 / 61.086	C ₃ H ₅ D ₃ N [•]
285.115	285.115	285.115	C ₂₀ H ₁₅ NO ^{+•}	63.098 / 63.098	C ₃ H ₃ D ₅ N [•]
271.100	271.100	271.099	C ₁₉ H ₁₃ NO ^{+•}	77.113 / 77.113	C ₄ H ₅ D ₅ N [•]
270.092	270.092	27.091	C ₁₉ H ₁₂ NO ⁺	78.121 / 78.121	C ₄ H ₆ D ₅ N
253.065	–	253.065	C ₁₉ H ₉ O ⁺	95.148 / –	C ₄ H ₉ D ₅ N ₂
241.089	–	241.089	C ₁₈ H ₁₁ N ^{+•}	107.124 / –	C ₅ H ₇ D ₅ NO [•]
226.078	–	226.078	C ₁₈ H ₁₀ ^{+•}	122.135 / –	C ₅ H ₈ D ₅ N ₂ O [•]
224.062	–	224.062	C ₁₈ H ₈ ^{+•}	124.151 / –	C ₅ H ₁₀ D ₅ N ₂ O [•]
213.070	–	213.070	C ₁₇ H ₉ ⁺	135.143 / –	C ₆ H ₉ D ₅ N ₂ O
189.070	–	189.070	C ₁₅ H ₉ ⁺	159.143 / –	C ₈ H ₉ D ₅ N ₂ O

Tabelle D.16: EI-Fragmente von Rhodamin B

$m/z(\text{epx})^1$	Verlust zum M^+ /Da	Summenformel Verlust ²
442	–	–
441	1	H^\bullet
427	15	CH_3^\bullet
413	29	$C_2H_5^\bullet$
411	31	$C_2H_7^\bullet$
398	44	CO_2 / C_3H_8
397	45	s. 44. + H^\bullet
383	59	s. 44 + CH_3^\bullet
369	73	s. 44 + $C_2H_5^\bullet / C_4H_{11}N$
367	75	44 + $C_2H_7^\bullet / C_4H_{13}N$
353	89	s. 44(2x) + H^\bullet
339	103	s. 44 + $C_3H_8N^\bullet$
326	116	s. 44 + $C_4H_{10}N^\bullet$
309	133	$CO_2 + 2x C_3H_8 + H^\bullet$
296	146	$CO_2 + C_3H_8 + C_3H_8N^\bullet$
282	160	$CO_2 + 2x C_3H_8N^\bullet$
226	216	$C_{10}H_{20}N_2O_3$
221 (2+) \Rightarrow 442	1	s.o.
213 (2+) \Rightarrow 426	17	$CH_4 + H^\bullet / CH_3^\bullet + H_2$
199 (2+) \Rightarrow 398	45	s.o.
184 (2+) \Rightarrow 368	75	s.o.
177 (2+) \Rightarrow 254	89	s.o.
170 (2+) \Rightarrow 340	103	s.o.
163 (2+) \Rightarrow 326	117	s. 116 + H^\bullet
156 (2+) \Rightarrow 312	131	s. 132 - H^\bullet
149 (2+) \Rightarrow 298	145	s. 146 - H^\bullet
141.6 (2+) \Rightarrow 283	160	s. 160 + H^\bullet

¹ Bei den zweifach positiv geladenen Ionen ist nach dem \Rightarrow -Symbol der umgerechnete Wert für die entsprechende einfach positiv geladene Spezies angegeben.

² Ein separat angegebenes H-Atom muss nicht notwendigerweise bedeuten, dass es separat abgespalten wird. Die Angabe bezieht sich auf die Summenformel des gesamten Verlustes.

Anhang E

Abbildungen

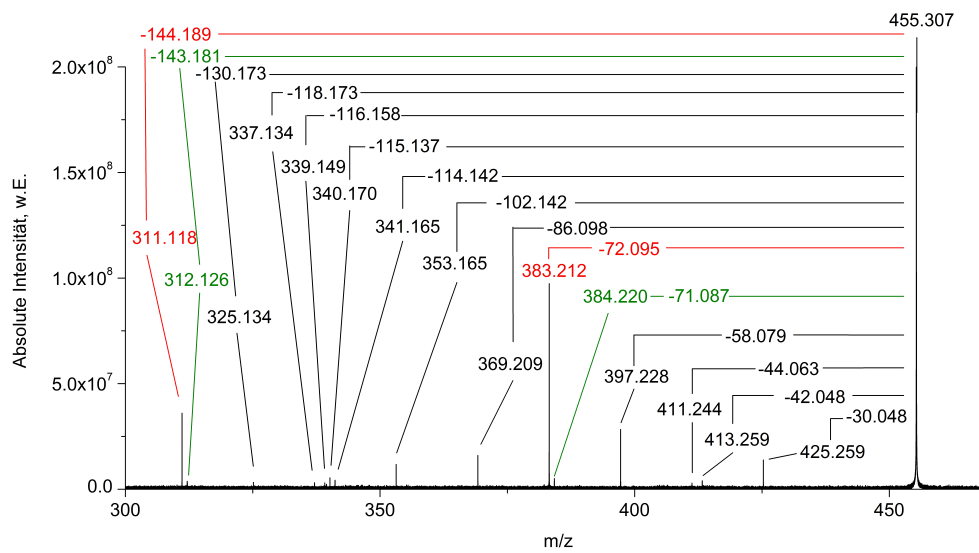


Abbildung E.1: SORI-CID-Spektrum von Decarboxyrhodamin B-Pr₄.

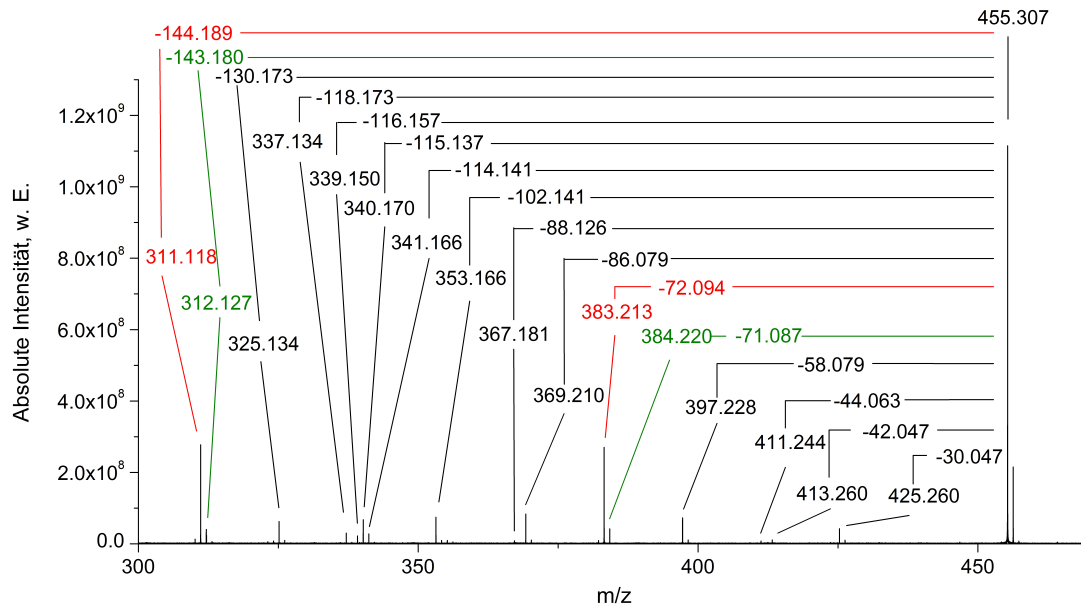


Abbildung E.2: Photodissoziationspektrum von Decarboxyrhodamin B-Pr₄.

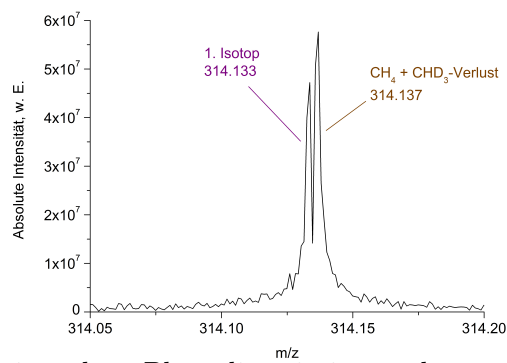


Abbildung E.3: Ausschnitt des Photodissoziationspektrums von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂: Vergrößerung um das M⁺-35-Signal.

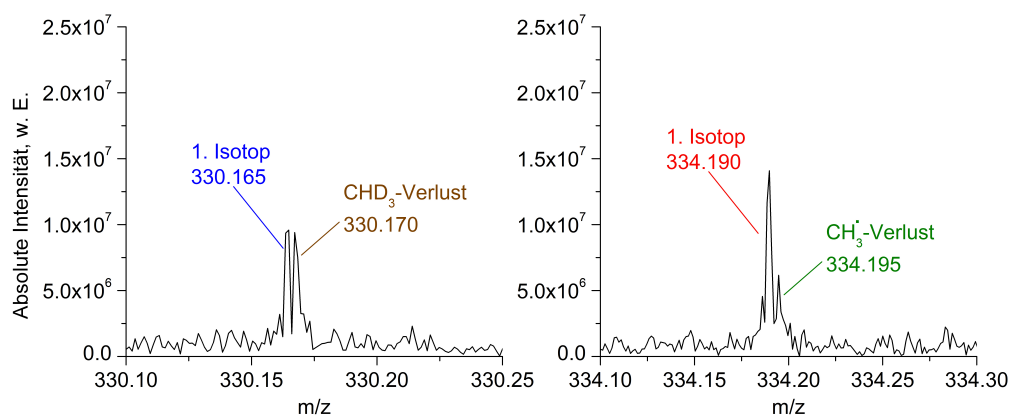


Abbildung E.4: Ausschnitte des Photodissoziationsspektrums von Decarboxyrhodamin B-Me₂(Me-d₃)₂, links: Vergrößerung um das M⁺-19-Signal, rechts: Vergrößerung um das M⁺-15-Signal.

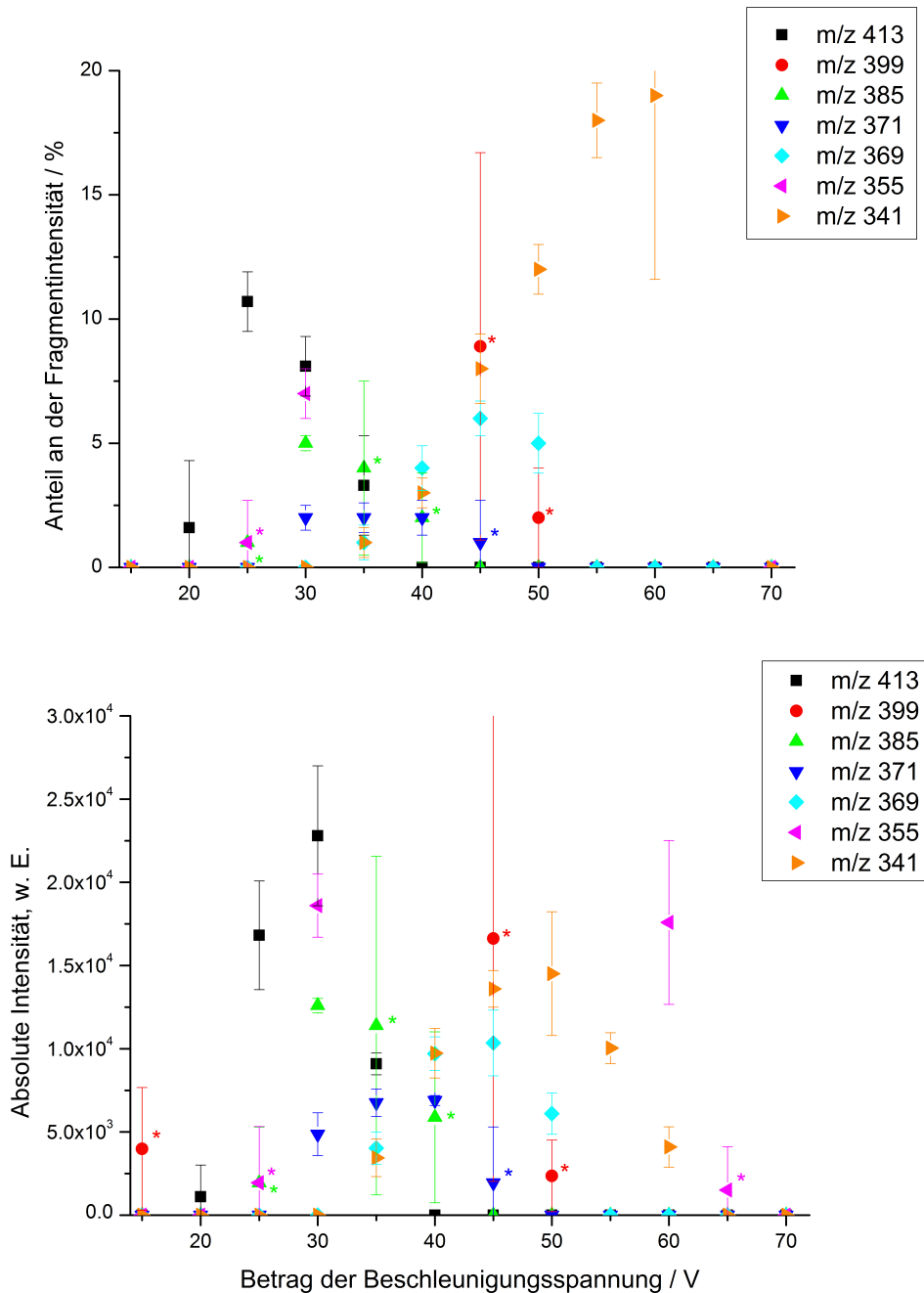


Abbildung E.5: Anteil des jeweiligen Fragments an der Summe der Intensitäten aller abgebildeter Fragmente (oben) und absolute Intensitäten der Fragmentationen (unten) vs. Beschleunigungsspannung am Kollisions-Hexapol; Vergrößerung der niedrigen Intensitäten. Die Messpunkte sind Mittelwerte von drei Messungen. Die Fehlerbalken sind als $\pm \sigma$ angegeben. Bei den mit * gekennzeichneten Messwerten wurde das Fragment nur ein- oder zweimal detektiert. Somit beinhaltet der resultierende Mittelwert sowie der Fehler ein- oder zweimal die formale Intensität 0.

Literatur

- [1] W. D. Lehmann, *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 1. Auflage, **1996**.
- [2] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer-Verlag, Berlin, 1. Auflage, **2004**.
- [3] M. L. Martins, O. D. Prestes, M. B. Adaime, R. Zanella, *Anal. Methods*, **2014**, *6*, 5020–5027.
- [4] F. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, University Science Books, Sausalito, California, 4. Auflage, **1993**.
- [5] L. M. F. de Godoy, J. V. Olsen, J. Cox, M. L. Nielsen, N. C. Hubner, F. Fröhlich, T. C. Walther, M. Mann, *Nature*, **2008**, *455*, 1251–1255.
- [6] J. T. Watson, O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, 4. Auflage, **2007**.
- [7] *Dye Laser Principles With Applications*, (Hrsg.: P. F. Liao, P. L. Kelley), Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1. Auflage, **1990**.
- [8] W. Luttmann, K. Bratke, M. Küpper, D. Myrtek, *Der Experimentator Immunologie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4. Auflage, **2014**.
- [9] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. E. Darnell, *Molecular Cell Biology*, W. H. Freeman und Company, New York, New York, 4. Auflage, **2000**.
- [10] J. M. Ballard, L. D. Betowski, *Org. Mass Spectrom.* **1986**, *21*, 575–588.
- [11] Persönliche Mitteilung Dr. A. Hahn, **2014**.
- [12] K. Lech, E. Wilicka, J. Witowska-Jarosz, M. Jarosz, *J. Mass Spectrom.* **2013**, *48*, 141–147.
- [13] R. M. Brown, C. S. Creaser, H. J. Wright, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 311–314.

- [14] H. Beyer, W. Francke, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [15] P. Y. Bruice, *Organische Chemie*, Pearson Studium, München, 1. Auflage, **2011**.
- [16] M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit*, **1978**, *12*, 1–11.
- [17] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 327–334.
- [18] R. F. Kubin, A. N. Fletcher, *J. Lumin.* **1982**, *27*, 455–462.
- [19] R. W. Houghton, R. J. Chant, A. Rice, C. Tilburg, *J. Mar. Res.* **2009**, *67*, 731–756.
- [20] D. T. Ho, P. Schlosser, R. W. Houghton, T. Caplow, *J. Environ. Eng.* **2006**, *132*, 1664–1669.
- [21] B. Luef, T. R. Neu, P. Peduzzi, *FEMS Microbiol. Ecol.* **2009**, *68*, 372–380.
- [22] D. Yeheskely-Hayon, R. Regev, H. Katzir, G. D. Eytan, *FEBS Journal*, **2009**, *276*, 637–648.
- [23] <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/037.html>, **22.11.2012**.
- [24] <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/083.html>, **22.11.2012**.
- [25] <http://www.exciton.com/pdfs/R610.pdf>, **22.11.2012**.
- [26] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.
- [27] J. B. Fenn, M. Mann, C. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, **1989**, *246*, 64–71.
- [28] P. Kebarle, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 804–817.
- [29] G. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1964**, *280*, 383–397.
- [30] J. B. Fenn, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 524–535.
- [31] P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972 A–986 A.
- [32] G. Schmelzeisen-Redeker, L. Bütfering, F. W. Röllgen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1989**, *90*, 139–150.
- [33] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287–2294.
- [34] B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4451–4463.
- [35] P. Kebarle, M. Peschke, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *406*, 11–35.
- [36] J. F. de la Mora, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *406*, 93–104.
- [37] N. Felitsyn, M. Peschke, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 39–62.

- [38] E. Schröder, *Massenspektrometrie Begriffe und Definitionen*, Springer-Verlag, Berlin, 1. Auflage, **1991**.
- [39] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 1–35.
- [40] L. G. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, *22*, 115–116.
- [41] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282–283.
- [42] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 489–490.
- [43] E. Nikolaev, I. A. Boldin, R. Jertz, G. Baykut, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 1125–1133.
- [44] J. W. Gauthier, T. R. Trautman, D. B. Jacobson, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 211–225.
- [45] R. L. Woodin, D. S. Bomse, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3248–3250.
- [46] Z. Guan, N. L. Kelleher, P. B. O'Connor, D. J. Aaserud, D. P. Little, F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1996**, *157/158*, 357–364.
- [47] R. A. Zubarev, N. L. Kelleher, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3265–3266.
- [48] J. E. Syka, J. J. Coon, M. J. Schroeder, J. Shabanowitz, D. F. Hunt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, 9528–9533.
- [49] D. Thölmann, D. S. Tonner, T. B. McMahon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2002–2004.
- [50] W. Schrader, H.-W. Klein, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 1013–1024.
- [51] www.fischer-analytics.com/wp-content/uploads/2012/05/LTQ_FT.pdf, **05.01.2015**.
- [52] A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 215A–229A.
- [53] <http://ir.bruker.com/investors/press-releases/press-release-details/2014/Worlds-Highest-Field-21-Tesla-Magnet-for-FT-ICR-Mass-Spectrometry-Installed-at-National-High-Magnetic-Field-Laboratory-NHMFL/default.aspx>, **27.10.2014**.
- [54] S. Guan, A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1996**, *157/158*, 5–37.
- [55] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *215*, 59–75.

- [56] L. Schweikhard, J. Ziegler, H. Bopp, Lützenkirchen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1995**, *141*, 77–90.
- [57] I. Howe, D. H. Williams, R. D. Bowen, *Mass Spectrometry - Principles and Applications*, McGraw-Hill Inc., 2. Auflage, **1981**.
- [58] J. Mattauch, R. Herzog, *Z. Physik*, **1934**, *89*, 786–795.
- [59] A. J. Dempster, *Phys. Rev.* **1918**, *11*, 316–325.
- [60] E. G. Johnson, A. O. Nier, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 10–17.
- [61] R. P. Morgan, J. H. Beynon, R. H. Bateman, B. N. Green, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1978**, *28*, 171–191.
- [62] J. S. Allen, *Phys. Rev.* **1939**, *55*, 966–971.
- [63] J. S. Allen, *Rev. Sci. Instrum.* **1947**, *18*, 739–749.
- [64] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 359–364.
- [65] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1952**, *38*, 667–678.
- [66] F. W. McLafferty, T. Wachs, C. Lifshitz, G. Innorta, P. Irving, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6867–6880.
- [67] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1973**.
- [68] H. H. Gierlich, F. W. Röllgen, F. Borchers, K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.* **1977**, *12*, 387–390.
- [69] M. W. Senko, J. P. Speir, F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2801–2808.
- [70] J. L. P. Benesch, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 341–348.
- [71] K Tseng, H. Wang, C. B. Lebrilla, B. Bonnell, J. Hedrick, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3556–3561.
- [72] E. Pittenauer, G. Allmaier, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1037–1047.
- [73] E. E. Kingston, J. H. Beynon, R. P. Newton, *Biomed. Mass Spectrom.* **1984**, *11*, 367–374.
- [74] L. Sleno, D. A. Volmer, *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 1091–1112.
- [75] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [76] S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502–518.
- [77] A. J. Colussi, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10*, 1139–1149.

- [78] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493–532.
- [79] H. Yamaoka, P. Đông, J. Durup, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3465–3476.
- [80] S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 461–474.
- [81] X. Guo, M. C. Duursma, A. Al-Khalili, R. M. A. Heeren, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *225*, 71–82.
- [82] H. Y. So, R. C. Dunbar, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2192–2200.
- [83] N. A. Sassin, S. C. Everhart, J. I. Cline, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 234305.
- [84] M. W. Forbes, R. A. Jockusch, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 93–109.
- [85] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage, **1998**.
- [86] I. Howe, D. H. Williams, *Chem. Commun. (London)*, **1968**, 220–221.
- [87] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 191–211.
- [88] J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1023A–1031A.
- [89] R. K. Boyd, C. J. Porter, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* **1981**, *16*, 490–494.
- [90] R. Hirayama, M. Kawase, T. Kimachi, K. Tanaka, F. Yoneda, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1255–1259.
- [91] Y.-Z. Zhang, R. Haugland, *Pat.*, US5686261, **1997**.
- [92] *Fourier Transform Mass Spectrometry A Training Course FT-ICR MS APEX IV and APEX IV-Q*, Bruker Daltonics, Bremen.
- [93] P. Caravatti, M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 514–518.
- [94] M. Clemen, Bachelorarbeit, *Synthese und Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens von Amido-Pyrylium Verbindungen unter ESI-Bedingungen im ICR-Massenspektrometer*, Universität Kiel, **2010**.
- [95] H. J. Veith, J. H. Gross, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 1061–1064.
- [96] A. G. Harrison, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 1253–1273.
- [97] M. L. Sigsby, R. J. Day, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **1979**, *14*, 556–561.
- [98] S. Beranová, C. Wesdemiotis, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1994**, *134*, 83–102.
- [99] E. J. Reiner, A. G. Harrison, R. D. Bowen, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 2081–2088.

- [100] H. J. Veith, *Mass Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 419–446.
- [101] D. M. Golden, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 125–134.

Publikationen, Poster und Vorträge

2013

M. Clemen, C. Gernert, J. Peters, J. Grotemeyer, Fragmentation reactions of labeled and unlabeled Rhodamine B in a high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2013**, *19*, 135–139.

J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation of deuterated rhodamine B derivatives by laser and collisional activation in an FT-ICR mass spectrometer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 7061–7069.

2012

J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation Behaviour of Xanthene Dyes in an FT-ICR-Mass Spectrometer, *Gemeinsame Tagung der Polnischen Gesellschaft für Massenspektrometrie mit der 45. DGMS-Jahrestagung*, Poznań.

J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation of Methyl Substituted Rhodamines by Laser Activation and Collision-Induced Dissociation on a High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, *60th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Vancouver.

2011

J. Peters, J. Grotemeyer, Fragmentation of xanthene dyes by laser activation and collision-induced dissociation on a high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2011**, *25*, 1169–1172.

J. Peters, J. Grotemeyer, Fragmentierungsverhalten von Xanthen-Farbstoffen im FT-ICR-Massenspektrometer, *FT-MS-Fachgruppentreffen*, Kiel.

J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation of Xanthene Dyes by Laser Activation and Collision-Induced Dissociation on a High-Resolution Fourier Transform Ion

Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, *59th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Denver.

J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentierung von Xanthen-Farbstoffen unter Laser- und Stoßaktivierung in einem FTICR-Massenspektrometer, *44. DGMS-Jahrestagung*, Dortmund.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Grotemeyer dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen ebenso wie für sein Verständnis und seine Unterstützung in den letzten Zügen der Arbeit.

Außerdem gebührt Tassilo ein großer Dank, insbesondere für seinen unermüdlichen Einsatz, wenn es darum ging, für die Probleme, die am ICR auftraten, eine Lösung zu finden. Weiterhin für die fachlichen Diskussionen sowie für seine Unterstützung beim Aufbau und der Einkopplung des Lasers. Und nicht zu vergessen für das eine oder andere Duckstein-Festival.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die gute Zeit. Darunter Hannes, Nils, Heinke und Heiko für die gute Büro- und Andrea und Christoph für die Laborzeit. Außerdem vielen Dank an alle, die mit den hilfreichen Gesprächen, Anregungen und ihrer Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Uwe Eggers und Klaus Warns danke ich für die Konstruktion des Shutters. Außerdem ein Dank an die Mitglieder der Institutswerkstatt für die Anfertigung des Lasertisches. Im Falle von PC-Fragen hatten Carsten Grun und Uwe Eggers immer ein offenes Ohr, Michael Karstens bei Fragen zur Vakuum-Technik des ICRs. Ein Dank auch an Frauke Kutscha für ihre Unterstützung bei den organisatorischen Dingen der Doktorarbeit. Ihnen allen außerdem vielen Dank für die vielen freundlichen Worte und aufmunternde Lächeln.

Für die EI-ZAB-Messungen bedanke ich mich bei Heiko, für die Nutzung der Messdaten von Decarboxyrhodamin B-(Et-d₅)₄ und Decarboxyrhodamin B-Et₂(Et-d₅)₂ bei Martin und für die Hilfe bei der Isolierung des *N*-Ethyl-*m*-aminophenol sowie die Anfertigung der dazugehörigen GC-MS-Messung bei Jens. Vielen Dank außerdem an die NMR-Abteilung für das Aufnehmen des NMR-Spektrums.

Für unsere sehr kreativen Arbeitspausen im Form der Tanzkursvorbereitungen bedanke ich mich bei Mayra.

Für das Korrekturlesen gebührt Heinke, Martin, Tassilo, Heiko, Claus und Andrea ein großer Dank.

Abschließend ein riesiger Dank an meine Familie: danke, dass Ihr da seid und für Eure Unterstützung.

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Februar 2015 am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer bearbeitet.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Die Arbeit wurde in ihrer Gesamtheit weder veröffentlicht noch zur Veröffentlichung eingereicht. Sie ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den 24.02.2015,

(Jonathan Peters)